

67. Edgar Wedekind: Ueber das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom.

II. Fälle inactiver Stereoisomerie.

[Zweite vorläufige Mittheil. aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Isomerien am fünfwerthigen Stickstoff sind gelegentlich von verschiedenen Forschern beobachtet worden, ohne dass es gelang, die Bedingungen für das Auftreten derselben im Allgemeinen festzulegen; es handelte sich meistens auch um die Chlorplatinate der quaternären Basen und nicht um die direct darstellbaren Salze.

So fand Le Bel¹⁾, dass das Chlorplatinat des Trimethylisobutylammoniums in zwei Formen auftritt, und zwar in stark doppelbrechenden Nadeln, die sich später in Octaëder umwandeln, welche sich ihrerseits unter bestimmten Bedingungen in das nadelförmige Salz zurückverwandeln können.

Schryver und Collie²⁾ stellten das Chlorplatinat des Diäthylmethylisoamylammoniumchlorids auf drei verschiedenen Wegen her und fanden, dass bei der Darstellung in der Wärme identische, rhombische Krystalle entstehen, während beim Verdampfen der Lösungen, welche nach den ersten beiden Methoden erhalten werden, im Vacuum sich monokline, ausserordentlich labile Nadeln bilden; nach der dritten Methode, nämlich durch Addition von Jodäthyl an Aethylmethylisoamylamin werden nur rhombische Krystalle erhalten.

Später will Le Bel³⁾ das Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid in einer activen⁴⁾ Modification erhalten haben, ohne jedoch genauere experimentelle Angaben zu machen.

In neuerer Zeit sind auch Versuche zur Darstellung von inactiven Isomeren in der Piperidinreihe angestellt worden, und zwar von Menschutkin⁵⁾ und von C. de Brereton Evans⁶⁾; Letztere fand, dass sowohl die Combination von Methylpiperidin mit Propyljodid, als auch diejenige von Propylpiperidin mit Aethyljodid ein Gemenge von enantiomorphen Krystallen des monosymmetrischen Systems lieferte, welche denselben Schmelzpunkt (276°) besaßen und somit auch die analogen Resultate Menschutkin's⁷⁾ bestätigten.

¹⁾ Compt. rend. 110, 140.

²⁾ Chem. News 63, 174.

³⁾ Compt. rend. 112, 725.

⁴⁾ Ueber die Frage nach der Activität des asymmetrischen Stickstoffs soll später besonders berichtet werden.

⁵⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 17, 226. Vergl. V. Meyer und Lecco, Ann. d. Chem. 180, 173.

⁶⁾ Journal of the chemical Society 71, 522.

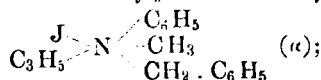
⁷⁾ S. vorige Mittheilung.

Bei Betrachtung der bisherigen Ergebnisse in der Stereochemie des Stickstoffs boten somit die rein aromatischen¹⁾ Vertreter der Ammoniumbasen die günstigste Aussicht, einen Beitrag zur Lösung dieses Problems zu liefern, wenn auch die durch den Phenylrest stark herabgesetzte Additionsfähigkeit der tertiären Basen eine geringe Auswahl in den anzulagernden Radicalen liess.

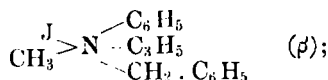
Zufällig erwies sich das System Benzylallylmethylphenylammoniumjodid für diesen Zweck besonders geeignet, da es einerseits noch gerade an der Bildungsgrenze steht, andererseits zwei grosse Radicale enthält, welche nicht durch Platzwechsel etwa auftretende Isomerie wieder zum Verschwinden bringen konnten; ausserdem zeichnete es sich durch besondere Neigung zum Krystallisiren aus.

Dieses vollständig asymmetrische Salz wurde auf drei verschiedenen Wegen dargestellt:

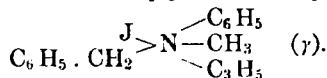
1. durch Addition von Allyljodid an Methylbenzylanilin:



2. durch Addition von Methyljodid an Benzylallylanilin:



3. durch Addition von Benzyljodid an Allylmethylanilin:



Das Ergebniss der vergleichenden Darstellung war, dass die Producte nach 1. und 3. chemisch und krystallographisch identisch sind, während der nach der zweiten Methode gewonnene Körper zwar dieselbe chemische Zusammensetzung hat, aber sich physikalisch durch Schmelzpunkt, specif. Gewicht u. s. w., vor allen aber durch die

¹⁾ Die erste asymmetrische Stickstoffverbindung der aromatischen Reihe, das Methyläthylamylphenylammoniumchlorid, ist von A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. 79, 14) dargestellt, und zwar in Form eines amorphen Chloroplatinats. Später versuchten A. Claus und H. Hirzel einen Beitrag zur Isomeriefrage zu liefern durch verschiedenartige Darstellung des Methylpropyläthylphenylammoniumjodids: da aber auf jedem Wege nur nichtkrystallisirbare Syrupe erhalten wurden, so sind die daraus gezogenen Schlussfolgerungen unbegründet, denn die Erkennung der Isomeren beruht im Wesentlichen auf den Unterschieden im Schmelzpunkt, Krystallsystem u. s. w. Diese Berichte 19, 2790.

Dass auch bei dreiwertigem Stickstoff drei verschiedene Radicale je nach ihrer Stellung Isomerie hervorrufen können, haben von Miller und Plöchl gezeigt. (Diese Berichte 29, 1466.)

charakteristischen krystallographischen Eigenschaften von den anderen beiden unterscheidet.

Dass hier zum ersten Mal nicht labile Isomere vorliegen, geht daraus hervor, dass es bis jetzt nicht gelang, das eine in das andere umzulagern.

Zur bequemerem Orientirung sind die drei Producte vorläufig als α -, β - und γ -Salz bezeichnet.

Vor der Beschreibung der einzelnen Modificationen seien kurz Angaben über die Darstellungsmethoden der Ausgangsmaterialien gemacht.

α -Benzylallylmethylphenylammoniumjodid, $C_{17}H_{20}NJ$.

Das zur Gewinnung dieses Salzes erforderliche Methylbenzylanilin¹⁾ wird am bequemsten durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Methylanilin dargestellt.

32.1 g Methylanilin werden mit 37.9 g Benzylchlorid $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das gebildete Chlorhydrat mit concentrirter Natronlauge zerlegt, das entstandene Oel abgeschoben und nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vacuum destillirt. Bei 41 mm Druck enthielten zwei Fractionen bis 170° geringe Mengen des Vorlaufs, drei Fractionen von $170-190^{\circ}$, von $190-198^{\circ}$, von $198-203^{\circ}$ bildeten die Hauptmenge (29.9 g). Diese vereinigt noch einmal bei einem Druck von 60 mm rectificirt, ergaben folgende weitere Fractionen:

I.	--	205°	Vorlauf.
II.	$205-210^{\circ}$	}	24.4 g.
III.	$210-212^{\circ}$		

Das so erhaltene, fast farblose Oel ist frei von Dibenzylanilin²⁾, dessen Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Benzylanilin sich nicht vermeiden lässt.

Je 20 g Benzylmethylanilin werden mit 17 g Allyljodid durchgeschüttelt und etwa 24 Stunden sich selbst überlassen. Es hat sich ein fester, braungelber Krystallkuchen gebildet, der nach dem Zerschlagen des Gefässes auf Thon ausgepresst wird.

Die Krystallisation kann aus den verschiedensten Lösungsmitteln vorgenommen werden, aus siedendem Alkohol oder Wasser, am besten aber aus 50-procentigem Alkohol unter Vermeidung eines Ueberschusses von Lösungsmitteln; schwer löslich in Chloroform, Ligroin, Aether und Aceton, in der Kälte auch in den übrigen Lösungsmitteln. Die Dämpfe der heissen Lösungen wirken in der heftigsten Weise zu Thränen reizend, wahrscheinlich in Folge partieller Abspaltung von

¹⁾ Vergl. Noelting, Jahresbericht für Chemie 1883, 702.

²⁾ Siehe vorige Mittheilung.

Benzyljodid. Beim Erkalten bilden sich farblose, mitunter etwas gelblich gefärbte, scharfkantige Spiesse, die bei $140-142^{\circ}$ unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, jedoch ist der Schmelzpunkt nicht immer scharf, da er mit der Dissociationstemperatur zusammenfällt.

Zur Analyse wurden die aus Alkohol-Aether sich in federförmigen Aggregaten abscheidenden farblosen Krystalle bei 100° getrocknet.

0.1254 g Sbst.: 0.2548 g CO_2 , 0.062 g H_2O .

0.170 g Sbst.: 6 ccm N (21° , 760 mm).

0.2544 g Sbst.: 6.85 ccm $\frac{1}{10}\text{-N.-AgNO}_3$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N.J.}$ Ber. C 55.89, H 5.48, N 3.82, J 34.8.

Gef. » 55.43, » 5.50, » 4.01, » 34.2, 35.0.

Die krystallographische Untersuchung des » α -Jodids« verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. A. Fock, welcher mir darüber Folgendes mittheilt:

Krystallsystem: rhombisch.

$a:b:c = 0.8915:1:0.6637$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \propto P$ und $r = \{101\} P \propto$.

Die trüben Krystalle sind kurz prismatisch und zwar meist nach der Achse b , bisweilen auch wohl nach der Verticalachse, und zeigen Dimensionen bis zu etwa 2 mm. Sämmtliche Flächen geben schlechte Spiegelbilder, sodass die Messungsergebnisse mit einem Fehler bis zu ca. $\frac{1}{12}$ Grad behaftet sein können. Anzeichen für Hemiëdrie oder Hemimorphie waren nicht aufzufinden:

Beob. Ber.

$m:m = (110):(1\bar{1}0) = 83^{\circ} 26'$ —

$r:r = (101):(\bar{1}01) = 73^{\circ} 20'$ —

$m:r = (110):(101) = 62^{\circ} 32' \quad 63^{\circ} 43'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $b \{010\}$.

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

Erste Mittellinie = Axe b .

$2E = \text{ca. } 95^{\circ}$ (nach Schätzung).

Dispersion der Axen gering und bei der Unvollkommenheit des Materials nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

Dem » α -Jodid« lässt sich in heisser, wässriger Lösung mittels Silberoxyd das Jod entziehen, die entstandene asymmetrische Base reagirt stark alkalisch; mit Salzsäure neutralisirt, entsteht ein krystallinisches Chlorid, dessen wässrige Lösung ein gelbliches, amorphes Chloroplatinat liefert.

Die freie Ammoniumbase giebt mit je einem Molekül d -Weinsäure bzw. d -Camphersäure saure Salze, die bis jetzt allen Versuchen, sie aus dem syrupösen in den krystallinischen Zustand überzuführen, widerstanden.

β -Benzylallylmethylphenylammoniumjodid.

Dieses stereoisomere Jodid wurde durch Addition von Jodmethyl an Benzylallylanilin dargestellt; diese bisher noch nicht beschriebene Base wurde ihrerseits aus Allylanilin und Benzylchlorid gewonnen. Das von Schiff¹⁾ zuerst dargestellte Allylanilin entsteht durch Einwirkung von Allyljodid auf Anilin in der Kälte; die Destillation der an der Luft sich bald braun färbenden Base geschieht zweckmässig bei vermindertem Druck; die Ausbeute ist nicht befriedigend.

Benzylallylanilin. $(C_3H_5)(C_6H_5)N(CH_2.C_6H_5)$.

20 g Allylanilin werden mit 15 g Benzylchlorid 1½ Stunden auf 100° erwärmt, das gebildete Chlorhydrat mit Natronlauge zerlegt, die Base abgehoben und der wässrige Theil zweimal mit möglichst wenig Aether ausgeschüttelt. Der mit dem Oel vereinigte Extract wird über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck destillirt. Es bildet sich meistens nur eine geringe Menge Vorlauf, aus unverändertem Allylanilin und Benzylchlorid bestehend. Die Hauptmenge siedet unter 5 mm Druck von 180–210°; von 210–240° geht ein dickes Oel über, das bald erstarrt und sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als Dibenzylanilin vom Schmp. 71–72° erweist. Die Hauptfraction ist nach abermaliger Rectification unter 42 mm Druck reines, von 215–225° siedendes Benzylallylanilin. Die Ausbeute leidet sehr unter den wechselnden Mengen von Dibenzylanilin, die sich als Nebenproduct bilden.

0.0997 g Sbst.: 5.4 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{16}H_{17}N$. Ber. N 6.29. Gef. N 6.46.

Das Benzylallylanilin ist in frischem Zustande ein fast farbloses, schwer bewegliches, eigenthümlich riechendes Oel, das sich mit Mineralsäuren unter Erwärmung zu gut krystallisirenden Salzen verbindet. Zur Charakterisirung der Base wurde durch Lösen in alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Aether das Chlorhydrat dargestellt; dasselbe krystallisirt aus Alkoholäther in zarten, farblosen Blättchen vom Schmp. 220–221°.

0.5481 g Sbst. verbrauchten 23.15 ccm $^{10}_{10}$ -N.-Silbernitrat.

$C_{16}H_{17}NCl$. Ber. Cl 14.46. Gef. Cl 14.97.

Löslich in heissem Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Aether und Ligroin; die wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid charakteristische Niederschläge.

Versucht man das Benzylallylanilin auf dem umgekehrten Wege durch Einwirkung von Allylbromid (26.4 g) auf Benzylanilin (40 g)

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl.-Bd. 3, 364.

darzustellen, so erhält man nur ganz geringe Mengen des gewünschten Productes: Bei einem Druck von 52 mm enthalten die Fractionen von 190—225° 13.6 g unverändertes Benzylanilin, von 225—230° 3 g Benzylallylanilin; der Rest von 230—270° ist Dibenzylanilin, das, aus 96-proc. Alkohol einmal krystallisirt, bei 71° schmilzt¹⁾ und fast rein ist:

0.1202 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

Dibenzylanilin. C₂₀H₁₉N. Ber. C 87.91, H 6.36.

Gef. » 87.18, » 6.67.

Das Pikrat zeigte die von Matjudaira²⁾ angegebenen Eigenschaften.

Zur Darstellung des

α -Jodids

werden 17.6 g Benzylallylanilin mit 13.6 g Jodmethyl 3—4 Tage stehen gelassen: es hat sich dann eine gelbliche, durchsichtige und äusserst zähflüssige Masse gebildet, die nur noch schwach nach Methyljodid riecht. Es gelingt selbst unter den grössten Vorsichtsmaassregeln, nur einen geringen Theil des Reactionsproductes in krystallisirtem Zustande zu gewinnen; dies geschieht durch Lösen in siedendem Alkohol, Abkühlen der erhaltenen Lösung auf 0° und vorsichtiges Einträufeln von Aether unter beständigem Kratzen mit dem Glasstabe. Sowie man bemerkt, dass die ausfallenden Krystallfitter anfangen, sich mit öligen Tropfen zu überziehen, hört man mit dem Zusatz von Aether auf, saugt schnell ab und wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol aus. Das mit Alkohol verdünnte Filtrat liefert, in derselben Weise behandelt, noch eine kleine Menge Krystalle, der Rest bleibt meistens selbst bei monatelangem Stehen syrupös. Einmal im festen Zustande gewonnen, erhält man das Salz aus jedem Lösungsmittel in schönen, rhombischen Prismen, die namentlich durch vorsichtige Krystallisation aus heissem Wasser oder 50-proc. Alkohol zu fast centimeterlangen Individuen auswachsen. Das neue Jodid unterscheidet sich durch Habitus, Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. von dem α -Jodid, besitzt aber dieselbe chemische Zusammensetzung, wie schon aus der einfachen Synthese zu erwarten ist; zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0.2058 g Sbst.: 8.2 ccm N (23°, 770 mm).

0.2225 g Sbst.: 0.1442 g AgJ.

C₁₇H₂₀NJ. Ber. N 3.82, J 34.8.

Gef. » 4.22, » 35.01.

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

²⁾ Diese Berichte 20, 1613.

Der Schmelz- bzw. Dissociations-Punkt¹⁾ ist ebenso wie beim α -Jodid von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig und liegt bei 158—159° (α -Jodid 140—142°) unter Bildung einer durch Ausscheidung von Jod braungefärbten Flüssigkeit. Für die definitive Unterscheidung vom α -Jodid war die krystallographische Untersuchung des β -Jodids maassgebend; trotzdem beide Jodide dem rhombischen System angehören, sind sie krystallographisch ganz verschieden, sowohl in Hinsicht auf die Axenverhältnisse, als auf das optische Verhalten: Hr. Dr. Fock theilt darüber Folgendes mit:

β -Jodid.

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.6779 : 1 : 1.0392$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $b = \{001\} \infty \check{P} \infty$, $q = \{011\} \check{P} \infty$
und $l = \{013\} \frac{1}{3} \check{P} \infty$.

Die etwas stengeligen, im Uebrigen aber glänzenden Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu 8 mm lang und $1\frac{1}{2}$ mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrscht zumeist $m \{110\}$, von den Endformen dagegen $l \{013\}$ vor. Irgend welche Merkmale für Hemimorphie bzw. Hemiëdrie konnten in der äusseren Form nicht aufgefunden werden; auch die Spiegelbilder gaben in dieser Hinsicht keinen bestimmten Anhalt (vgl. u.).

Beobachtet Berechnet

$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 68^\circ 16'$	—
$b : q = (010) : (011) = 43^\circ 54'$	—
$l : l = (013) : (0\bar{1}3) = 38^\circ 3'$	$38^\circ 13'$
$m : q = (110) : (011) = 66^\circ 6'$	$66^\circ 9'$
$l : m = (013) : (110) = 79^\circ 29'$	$79^\circ 25'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $b \{010\}$.

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

Erste Mittellinie = Axe b .

Die Spaltungslamellen nach $b \{010\}$ zeigen im Polarisationsinstrument allgemein ein gestörtes Interferenzbild; scheinbar lagern sich verschiedene Axenpaare mit den Winkeln $2E$ von ca. 50° und 70° über einander. Die Substanz besitzt also hiernach ein inhomogenes Gefüge und der Axenaustritt ist an verschiedenen Stellen ein verschiedener. Mit dem Mikroskop konnten indessen bei starker Vergrösserung einzelne homogene Stellen aufgefunden werden, welche dann auch eine normale Interferenzfigur gaben. Möglicherweise — wenn nicht wahrscheinlich, liegen hiernach in den Krystallen aus-

¹⁾ Charakteristisch ist beim Schmelzen die Bildung zweier Schichten, einer oberen hellen und einer unteren dunklen.

nahmslos Durchwachsungszwillinge zweier monokliner (hemimorpher?) Individuen nach der Spaltungsfläche $b\{010\}$ vor, und die geringe regelmässige Störung in dem optischen Verhalten resultirt deshalb, weil die erste Mittellinie der monoklinen Individuen etwa 10° gegen die Normale zur Spaltungsfläche (die dann als Querfläche zu betrachten) geneigt ist. Die Dispersion der Axen ist zu gering, um in dieser Hinsicht einen sicheren Schluss zu gestatten, und das Gleiche gilt auch von der Abweichung der ersten Mittellinie von der Normalen in den mikroskopischen Interferenzbildern, zumal bei der Unsicherheit der Auflagerung. Immerhin ist hier ein Fall von lamellarer Zwillingbildung und somit von Pseudoracemie stark zu vermuthen.

Das » β -Jodid« giebt mit Silberoxyd die freie asymmetrische Ammoniumbase, aus welcher mittels Salzsäure ein » β -Chlorid« erhalten werden kann; dieser giebt mit Platinchlorid ein charakteristisches Chloroplatinat. Leider sind, wie aus dem oben Dargelegten erhellt, die Ausbeuten so schlecht, dass die Derivate der β -Reihe nicht eingehend studirt werden konnten. Das β -Jodid ist spezifisch schwerer, als das α -Jodid.

γ -Benzylallylmethylphenylammoniumjodid.

Ein Versuch, auf dem dritten möglichen Wege ein weiteres stereoisomeres (γ -) Jodid darzustellen, nämlich durch Addition von Benzyljodid an Allylmethylanilin, ergab die zweifellose Identität des gewonnenen Productes mit dem oben beschriebenen » α -Jodid« aus Benzylmethylanilin und Allyljodid. Die Isomerie tritt also nur in einem solchen Systeme auf, welches einem Austausch der Radicale in der gegebenen Reihenfolge ungünstig ist; das ist offenbar aber nur im » β -System« der Fall, wo die zwei Radicale, deren gegenseitiger Austausch zur Identität führen würde, durch ein drittes getrennt sind; im α - und γ -System sind hingegen die in Betracht kommenden Radicale benachbart.

Als Material zur Darstellung des γ -(α -)Jodids diene das

Allylmethylanilin, $C_{10}H_{13}N$,

welches durch vorsichtiges Zusammenbringen von 21.4 g Methylanilin und 24.2 g Allylbromid und darauf folgendes $\frac{1}{2}$ -ständiges Erwärmen auf 100° in Form seines Bromhydrates erhalten wurde. Nach dem Zerlegen mit Aetzkali und dem Trocknen des abgeschiedenen Oels geht die reine Base bei 213° (755 mm) über. Wasserklare Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die sich bei längerem Stehen bräunt.

0.1408 g Sbst.: 0.4183 g CO_2 , 0.1128 g H_2O .

0.1544 g Sbst.: 12.5 ccm N (766 mm, 16°).

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.72.

Gef. » 81.05, » 8.90, » 9.51.

Aequimolekulare Mengen Methylallylanilin und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammengebracht scheiden das Pikrat zunächst

als Oel ab, das, aus einer grösseren Menge Alkohol langsam krystallisiert, in prächtigen, schwefelgelben Prismen ausschiesst. Chloroplatinat und Chloraurat sind in Wasser verhältnissmässig leicht löslich. Das Allylmethylanilin ist das niedere Homologe des von Schiff¹⁾ durch längere Einwirkung von Aethyljodid auf Allylanilin erhaltenen Aethylallylanilins.

Zur Darstellung des

γ - Jodids

werden äquimolekulare Mengen Allylmethylanilin und Benzyljodid circa 1 Tag sich selbst überlassen. Der gebildete krystallinische Krystallkuchen wird in der beim α -Jodid angegebenen Weise aufgearbeitet. Chemische und physikalische Eigenschaften sind diejenigen der α -Verbindung; der Schmelz- bezw. Dissociations-Punkt liegt zwischen $139 - 141^\circ$, die Dämpfe der heissen, wässrigen Lösung reizen heftig zu Thränen; aus 50-procentigem Alkohol erhält man trübe, farblose Spiesse.

0.203 g Subst.: 5.5 ccm, $\frac{1}{10}$ -Normal-AgNO₃.

C₁₇H₂₀NJ. Ber. J 34.8. Gef. J 34.4.

Die krystallographische Untersuchung des γ -Jodids hat auch in dieser Richtung die völlige Identität mit der α -Verbindung ergeben: Krystallsystem rhombisch, $a : b : c = 0.8915 : 1 : 0.6637$.

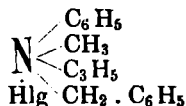
Da die weitere experimentelle Beschreibung von Stickstoffisomeren aus äusseren Gründen einer ausführlichen Mittheilung an anderem Orte vorbehalten ist, so sei hier nur eine kurze Uebersicht der Versuche gegeben, die Bedingungen des Auftretens der Stereoisomerie am fünfwerthigen Stickstoff aufzuklären.

Zunächst gelang es noch, ein zweites Paar isomerer Salze der oben beschriebenen Art zu fassen, nämlich die zugehörigen Bromide, das $\alpha(\gamma)$ -Bromid durch Addition von Allylbromid an Benzylmethylanilin bezw. von Benzylbromid an Allylmethylanilin, und das β -Bromid durch Addition von Methylbromid an Benzylallylanilin. Das $\alpha(\gamma)$ -Bromid krystallisiert in Prismen des rhombischen Systems, während das β -Bromid in Tafeln des monoklinen Systems erhalten wurde, die wahrscheinlich hemiëdrisch ausgebildet sind. Das α -Jodid ist völlig isomorph mit dem α -Bromid, während β -Jodid und Bromid keine Isomorphie²⁾ zeigen. Charakteristische Unterschiede im Schmelzpunkt und im spec. Gewicht liegen in der Bromidreihe ebenfalls vor.

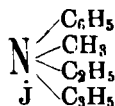
¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 3, 365.

²⁾ Bezüglich der wahrscheinlichen Gründe des Ausbleibens der Isomorphie muss auf die spätere ausführliche Mittheilung verwiesen werden.

Um zu erfahren, um wie viel in dem System



das grösste Radical verringert werden muss, um die Isomerie entweder durch directe Permutation oder durch indirecte, d. h. durch Umlagerung, zum Verschwinden zu bringen, wurde das Radical $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ersetzt. Das Ergebniss war, dass in dem System



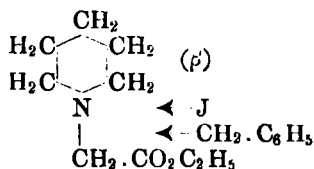
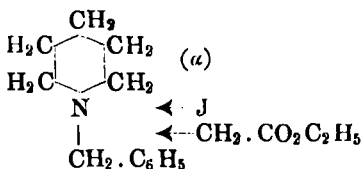
eine direct krystallisirte Combination: Methyläthylanilin + Allyljodid die räumlich begünstigte ist; in diese gehen die beiden anderen (ölgigen) Combinationen durch geringe mechanische Einflüsse über.

Die Krystalle des Methyläthylallylphenylammoniumjodids gehören dem rhombischen System an und weisen Anzeichen von sphenoidischer Hemiëdrie auf; ob unter gewissen Cautelen die » β -Combination« in einer besonderen, krystallisirten Form gewonnen werden kann, liess sich bisher nicht mit Sicherheit entscheiden. Die zugehörigen Chloride liefern schön krystallisirende Chloroplatinate.

Nach diesen Ergebnissen lag es nahe, die Isomeriefrage auf die ringförmigen Verbindungen zu übertragen, und zwar zunächst auf Piperidiniumsalze, da in dieser Richtung bereits Versuche vorliegen.

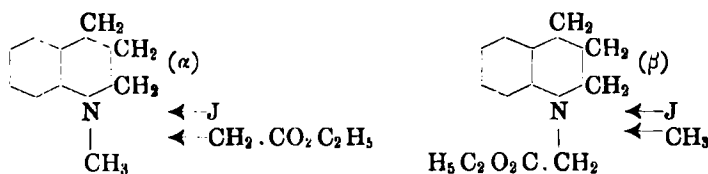
Es war denkbar, dass das Methylpropylpiperidiniumjodid, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{J} \end{array}$,

de Brereton Evans' (s. o.) noch zu kleine, der Permutation fähige Radicale besitzt, welche etwa auftretende Isomerie beim Umkrystallisiren wieder zum Verschwinden bringen. Es wurden daher möglichst grosse, der Art nach ganz verschiedene Radicale in wechselnder Reihenfolge eingeführt und zwar auf Grund der in der vorigen Mittheilung beschriebenen Methode: durch Addition von Halogenessigestern an *N*-Alkylpiperidine. Das Additionsproduct von Jodessigsäureäthylester an Benzylpiperidin wurde mit α , dasjenige von Benzyljodid an Piperidoessigester mit β berechnet:



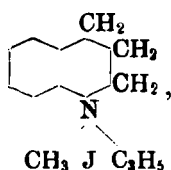
Der Vergleich der beiden Combinationen ergab, dass, trotzdem alle Operationen in der Kälte und unter Ausschluss von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln vorgenommen wurden, der Schmelzpunkt derselbe ist. Der äussere Habitus erscheint zwar auf den ersten Anblick verschieden, da einerseits Tafeln, andererseits Prismen beobachtet werden können. Die krystallographische Untersuchung Dr. Fock's ergab aber, dass in beiden Fällen identische Krystalle des monoklinen Systems vorliegen. Aehnlich verhielten sich die Bromide, die Methylester und die Isopropylderivate.

Man wird nicht fehl gehen, wenn man den Grund des Ausbleibens der Stereoisomerie in der symmetrischen Constitution des Piperidinringes sucht; letzterer wurde daher durch den unsymmetrischen, aber sonst analogen Tetrahydrochinolinring ersetzt. Da aber das *N*-Benzyltetrahydrochinolin eine bedeutend geringere Additionsfähigkeit besitzt, als das entsprechende Piperidinderivat, musste ich mich vorläufig mit den Methylabkömmlingen begnügen: es wurde combinirt einerseits *N*-Methyltetrahydrochinolin mit Jodessigsäureäthylester (α), andererseits Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäureäthylester mit Methyljodid (β):



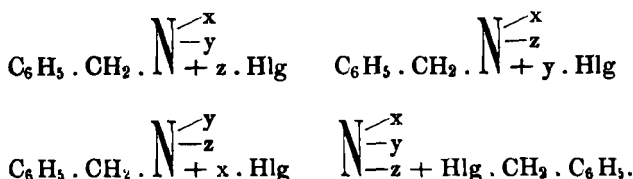
Vergleichende Beobachtungen ergaben, dass die nunmehr wiederhergestellte Asymmetrie des Moleküls auch die erwartete Stereoisomerie wieder hervorruft: die Schmelzpunkte der Isomeren differiren um mehr als 40° , das α -Tetrahydrochinolinium-*N*-methylelessigsäureesterjodid krystallisirt im monoklinen System ($\beta = 75^\circ 24'$), das isomere Jodid gehört zwar demselben Krystallsystem an, hat aber $\beta = 85^\circ 32'$, ersteres bildet Krystalle von rhomboëdrischem, letzteres solche von rhombischem Habitus.

Die Isomeren unterscheiden sich von den oben beschriebenen durch die grosse Labilität der α -Verbindung, welche häufig beim Umkrystallisiren — mitunter schon theilweise während der Darstellung — sich in die stabile β -Modification umlagert. Die genauen Bedingungen, eine Umwandlung des α -Jodids zu verhüten, müssen noch ermittelt werden. Frühere Versuche haben nämlich gezeigt, dass hydroxylhaltige Lösungsmittel, namentlich Wasser, beim Umkrystallisiren derartig labiler Combinationen vermieden werden müssen: als z. B. das Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid,



einerseits durch Addition von Methyljodid an Allyltetrahydrochinolin, andererseits durch Addition von Allyljodid an Methyltetrahydrochinolin dargestellt wurde, erhielt ich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser identische Krystalle vom Schmp. 143°, welche dem monoklinen System ($\beta = 70^\circ 28\frac{1}{2}'$) angehören und sich nur durch den Habitus — einerseits Prismen, andererseits Tafeln — von einander unterscheiden. Würde es noch gelingen, in dem zuerst beschriebenen Tetrahydrochinolinsalz Methyl durch ein grösseres Radical zu ersetzen, so wäre eine dem entsprechend grössere Stabilität des α -Typus vorauszusagen.

Schliesslich sei erwähnt, dass auch tertiäre Benzylaminbasen in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, da sie einerseits eine grössere Additionsfähigkeit als die bisher beschriebenen Basen besitzen, andererseits eine grössere Variation in der Einführung von Radicalen erlauben, z. B.:



Es können aber unter besonders günstigen Bedingungen 3, vielleicht sogar 4 Stereoisomere erwartet werden. Auch hier wurde das Radical — COOR mit Vorthail zur Verwendung gebracht. Durch Einwirkung von Chloressigester auf Isobutylbenzylamin wurde z. B. der Isobutylbenzylaminoessigsäuremethylester ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$) (C_4H_9) $\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ als wasserklares Oel vom Sdp. 150—160° bei 62 mm Druck erhalten; dieser tertiäre Aminester addirt Allylbromid unter Bildung eines krystallinischen, asymmetrischen Bromids.

Es erübrigt noch, der Frage näher zu treten, ob auch doppelt gebundener Stickstoff, der nicht an einem Ringsystem Theil nimmt, die Fähigkeit besitzt, Stereoisomerie hervorzurufen, entsprechend dem Schema:



Die genauere Beschreibung der im zweiten Theil dieser Mittheilung erwähnten Isomeren, sowie die theoretische Verwerthung der gemachten Beobachtungen, namentlich die Aufstellung eines Modells des fünfwerthigen Stickstoffs, behalte ich mir für eine besondere Veröffentlichung vor.

68. Edv. Hjelt: Ueber Isobutylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In einem vor Kurzem erschienenen Hefte der Annalen der Chemie hat Fittig gemeinschaftlich mit Burwell und Thron¹⁾ die Isobutylbernsteinsäure beschrieben. Da ich schon vor einiger Zeit die Säure synthetisch dargestellt und untersucht habe, benutze ich die Gelegenheit, einige ergänzende Notizen über dieselbe mitzutheilen.

Die Darstellung geschah aus Isobutyläthanthricarbonsäure, welche aus Aethantricarbonsäureester und Isobutylbromid und Verseifen des Esters erhalten wurde. Die aus Benzol umkrystallisirte Isobutylbernsteinsäure schmolz bei 105°, während aus Wasser Krystalle erhalten wurden, die sich erst bei 107° verflüssigten. Die Analysen bestätigten die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_4$. Das Baryumsalz der Säure, $C_8H_{12}O_4Ba$, ist leicht, das Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4Ca$, schwer löslich. Das Anhydrid ist flüssig. Wird es in Benzollösung mit *p*-Toluidin versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit die *p*-Tolilsäure, $C_6H_{12}(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, aus.

$C_{18}H_{21}O_3N$. Ber. N 5.33. Gef. N 5.68.

Die Tolilsäure löst sich leicht in Alkohol und Chloroform; sie ist unlöslich in Benzol und Ligroin. Mit warmem Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie kleine blättrige Krystalle, die bei 135—136° schmelzen. Mit Acetylchlorid erwärmt, geht sie in das *p*-Tolil, $C_6H_{13}(CO)_2N \cdot C_7H_7$, über.

$C_{18}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.95.

Diese in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin schwer lösliche Verbindung krystallisirt aus heissem Ligroin in kleinen Blättern, die sich unscharf zwischen 104 und 108° verflüssigen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 304, 271 und 285.