

sich recht gut übereinstimmen, so lässt doch einerseits die grosse Differenz zwischen meinen Acetonbestimmungszahlen und denen von Denigès, andererseits die verschiedenen Angaben über das Verhalten des Körpers beim Trocknen, schliesslich die Unmöglichkeit, bei dem grossen Molekül aus den Analysen eine richtige Formel abzuleiten, die Möglichkeit sehr nahe gerückt erscheinen, dass das Fällungsproduct nicht einheitlich ist, und damit bei der Benutzung der Methode grosse Vorsicht nöthig erscheint. Ich werde mich mit der Frage nach der Constitution des fraglichen Körpers noch näher beschäftigen, um zu sehen, ob spätere Ergebnisse mit diesen vorläufigen übereinstimmen.

I. Chem. Universitäts-Laboratorium, Berlin.

---

**141. Ossian Aschan: Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, sowie einige Bemerkungen über das vierwerthige Schwefelatom.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. März.)

Im letzten Hefte dieser Berichte sind zwei bemerkenswerthe Publicationen von E. Wedekind<sup>1)</sup> und von Mareckwald und Drost-Huelshoff<sup>2)</sup> enthalten, welche das pentavalente Stickstoffatom betreffen. Da ich ebenfalls seit einigen Monaten mit einer Untersuchung beschäftigt bin, welche zum Theil dasselbe Ziel verfolgt, bin ich zur Vermeidung unliebsamer Collisionen genöthigt, schon jetzt den Gedankengang der noch nicht beendigten Versuche anzudeuten.

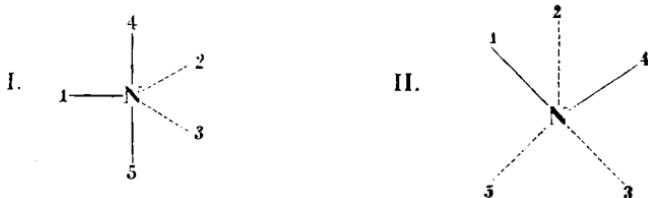
Die Arbeit wurde begonnen, um womöglich über die gegenseitige Lage der fünf Stickstoffvalenzrichtungen Aufschluss zu gewinnen.

Geht man vom trivalenten Stickstoff aus, so ist bei Gleichheit der Substituenten die Annahme aus rein mechanischen Gründen die wahrscheinlichste, dass sich die mittleren Richtungen der drei Valenzeinheiten in einer Ebene, symmetrisch um das Stickstoffatom angeordnet, befinden. Sind die Substituenten ungleich, so bewirkt dies wahrscheinlich nur eine Annäherung der Valenzrichtungen zu, resp. Abstossung von einander, wogegen ihre Verrückung aus der gemeinsamen Ebene wenig wahrscheinlich ist.

Treten zwei weitere Atome resp. Gruppen additionell hinzu, so können sich letztere entweder diagonal zu dieser Ebene anordnen (Fall I), oder in der Weise, dass sich nunmehr sämmtliche fünf Valenzen mehr oder weniger symmetrisch um das Stickstoffatom

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 511, 517. <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 560.

anordnen (Fall II); die beiden Fälle sollen durch folgende Formelbilder veranschaulicht werden, worin die punktierten Valenzstriche schräg gegen die Ebene des Papiers, die unpunktierten in der Ebene des Papiers liegend gedacht werden:



Im Falle I sind, wenn ausserdem die Annahme gemacht wird, dass zwei von den Valenzen, z. B. 2 und 3 des ursprünglichen trivalenten Stickstoffs, gleich sind, die einzig darstellbaren zwei Combinationen



identisch, während im Falle II wenigstens zwei stereomere Formen<sup>1)</sup> auftreten können (deren graphische Wiedergabe auf dem Papier nicht gut gelingt). In dem gegebenen Falle würde also eine Möglichkeit zur experimentellen Entscheidung der Frage, ob die Valenzrichtungen des pentavalenten Stickstoffs im Sinne der Formel I angeordnet sind oder nicht, vorliegen. vorausgesetzt, dass die zu erwartenden Formen genügende Stabilität aufweisen würden.

Mehrere Forscher haben Repräsentanten dieses Typus  $RRR_1R_2NCl$  dargestellt; derselbe liegt z. B. in den Alkylhalogenadditionsprodukten der *N*-Alkylpiperidine vor, welche von Menschutkin<sup>2)</sup>, de Brereton-Evans<sup>3)</sup> und jüngst von Wedekind<sup>4)</sup> untersucht worden sind. In keinem Falle ist die Bildung stereomerer Formen nachgewiesen worden, auch wenn unter Vermeidung hydroxylhaltiger Lösungsmittel gearbeitet wurde (Wedekind). Nur in der aliphatischen Reihe liegt eine Beobachtung vor, welche als Stereoisomerie gedeutet werden könnte. Schryver<sup>5)</sup> hat nämlich, einerseits durch Behandlung von Methyläthylisoamylamin mit Aethyljodid, andererseits durch Combination von Diäthylisoamylamin mit Methyljodid oder von Methyl-

<sup>1)</sup> Ich behalte mir vor, in der künftigen, ausführlichen Publication näher auf diesen Punkt einzugehen.

<sup>2)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 17, 226. <sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 71, 522.

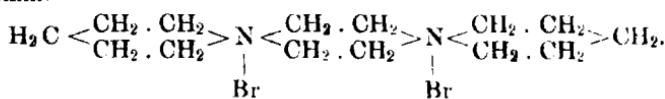
<sup>4)</sup> Diese Berichte 32, 527.

<sup>5)</sup> Chem. News 63, 174.

diäthylamin mit Isoamyljodid verschiedene Produkte erhalten, was durch Ueberführung in die Platinsalze constatirt wurde. Die eine Form, welche monokline Krystalle bildet, ist nur in der Kälte stabil und verwandelt sich beim Erwärmen in die andere, rhombisch ausgebildete um.

Die früheren Versuche haben also keine sichere Entscheidung über den Fall gebracht und deuten eher darauf, dass die Addition im Sinne der Formel 1 stattfindet. Es war also erwünscht, weiteres Material herbeizuschaffen. Da mir die Piperidinverbindungen hierfür besonders geeignet erschienenen, weil die beiden gleich substituierten, dem Piperidinring angehörigen Valenzen<sup>1)</sup> in unverrückbarer Lage vorhanden sind, habe ich dieselben zum Ausgangsmaterial gewählt. Und da der negative Ausfall der Versuche von Menschutkin, de Brereton-Evans und Wedekind auf eine Umlagerung innerhalb des Moleküles im Entstehungsmomente beruhen könnte, suchte ich mir eine Combination aus, worin ausserdem zwei weitere, am Stickstoffatome gebundene Radicale einem zweiten Ringssystem angehörig und deshalb ebenfalls unverrückbar sind. Eine solche wurde in folgender Weise erhalten.

Wie Brühl gefunden hat<sup>2)</sup>), lässt sich das von ihm dargestellte *N*-*N*-Aethylendipiperidid, ( $C_5H_{10}$ ) $N$ .  $CH_2$ .  $CH_2$ .  $N$  ( $C_5H_{10}$ ), durch Combination mit noch einem Mol. Aethylenbromid in ein quaternäres Bromid überführen, welchem also folgende Constitution zukommt:

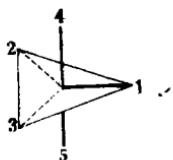


Es enthält also einen eigenthümlich zusammengesetzten Kern, welcher aus zwei Piperidiuringen in Combination mit einem Piperazin-

1) Nachschrift zur Correctur: In einer späteren Publication, die sich in dem inzwischen erschienenen 5. Hefte dieser Berichte befindet, behauptet Wedekind (S. 723, Fussnote 4), dass der Piperidinring nicht in einer Ebene gelegen sei, und dass die Asymmetrie bei dem Piperidiniumessigsäureoxyhydrat hierauf beruhe. Es scheint mir nicht nöthig, zu dieser, den Thatsachen wenig entsprechenden Annahme zu greifen, um die betreffende Asymmetrie erklären zu können. Falls man keine andere Vorstellungen über die gegenseitige Lage der fünf Valenzrichtungen macht, als dass sie nicht in einer Ebene liegen, so tritt die Asymmetrie einer Piperidinverbindung  $N(RR)R_1R_2R_3$ , schon ohne Anwendung von Modellen, durch Vergleichung mit dem asymmetrischen Kohlenstoffsystem  $CCR_1R_2R_3$  hervor. Man braucht im letzteren nur C mit N, und R mit den im Piperidinring in gegenseitig unverrückbarer Lage vorhandenen Complex (RR) zu ersetzen, um zu dieser Erkenntniß zu gelangen (vergl. hierüber ferner van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raume. II. Aufl., S. 135 u. 136).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 4, 739.

ring mit gemeinsamen Stickstoffatomen besteht. Falls man das System des fünfwerthigen Stickstoffatoms graphisch in folgender Weise bezeichnet:



so ist aus der folgenden Fig. 1 ersichtlich, dass, wenn die drei Ammoniakvalenzrichtungen in einer Ebene, die Richtungslinien der beiden additionellen Valenzen diagonal gegen diese Ebene liegen, nur eine einzige Form des quaternären Bromids möglich ist. Wird der Piperazinkern durch Eintritt eines Substituenten unsymmetrisch (Fig. 2), so ändert sich das Verhältniss nicht. Es sind wohl zwei optisch active Formen zu erwarten, aber nur eine inactive Form kann auftreten.

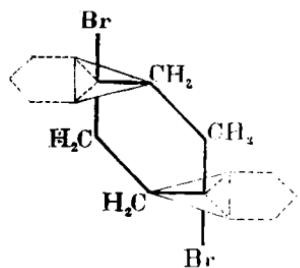


Fig. 1.

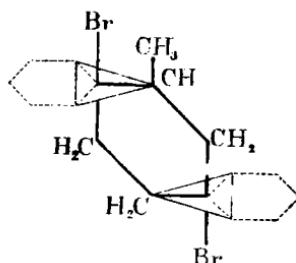
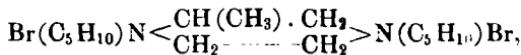


Fig. 2.

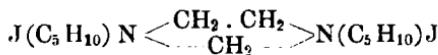
Thatsächlich ist weder von Brühl bei dem quaternären Bromid, soweit aus jener Publication hervorgeht, noch von mir selbst bei dem aus Methylenjodid und *N*-*N*-Aethylendipiperidid dargestellten quaternären Jodid,  $J(C_5H_{10})N(C_2H_5)_2N(C_5H_{10})J$ , welches aus Wasser in bräunlich gefärbten, glänzenden Blättern vom Schmp. 295° krystallisiert, mehr als eine Form beobachtet worden. Es ist zu bemerken, dass der erhaltene Körper kein weiteres Methyliodid aufzunehmen vermag, welcher Umstand beweist, dass er in der That das quaternäre Piperazinjodid und nicht etwa den isomeren Körper  $J(C_5H_{10})N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{10}) \\ CH_2 \cdot CH_2 J \end{matrix}$ , welcher noch tertiären Stickstoff enthält, darstellt. Dasselbe geht auch aus der Arbeit von Brühl für das entsprechende Bromid mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor.

Combinirt man aber einerseits *N*-*N*-Aethylendipiperidid mit Propylenbromid und andererseits das durch Einwirkung von Propylen-

bromid auf Piperidin von mir dargestellte, bei 265—266° siedende *N-N*-Propylen-dipiperidid,  $(C_5H_{10})N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{10})$ , mit Aethylenbromid, so entstehen zwei verschiedene quaternäre Bromide von der gemeinsamen Formel

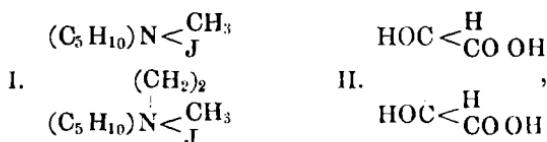


von denen das nach der ersten Methode gebildete viel niedriger schmilzt. Bisher ist es nicht gelungen, dieselben in einander überzuführen, doch werden die Versuche fortgesetzt. Sie sollen ausserdem auf die beiden Verbindungen von der Formel



ausgedehnt werden, von denen die eine aus Aethylendipiperidid und Methylenjodid und die andere aus Methylendipiperidid und Aethylenjodid dargestellt werden könnte; auch in diesem Falle ist der mittlere Kern unsymmetrisch gebaut.

Noch in einer anderen Richtung habe ich die Untersuchung des pentavalenten Stickstoffs in Angriff genommen. Bekanntlich lassen sich zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, z. B. in der Weinsäure, durch das Auftreten zweier inaktiver Formen diagnosticiren. Ich habe nun versucht, eine weinsäureartig zusammengesetzte Verbindung mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen aufzubauen. Da man nicht zwei fünfwerthige Stickstoffatome an einander binden kann<sup>1)</sup>, muss ihre Bindung durch Kohlenstoffatome vermittelt werden, was indess auf die Symmetrieverhältnisse keine Einwirkung ausübt. Zu einem derartigen Körper gelangt man von dem *N-N*-Aethylendipiperidid, wenn demselben 2 Mol. eines Alkyljodides hinzugefügt werden. Bei Anwendung von Methyljodid bildet sich der Körper I.,



dessen Analogie mit der nebenan abgebildeten Weinsäure (II.) hervortritt, wenn man von den verbindenden Methylengruppen absieht und ferner die beiden an Piperidinkohlenstoff gebundenen Valenzeinheiten des asymmetrischen Stickstoffatoms z. B. mit dem Hydroxyl, das Methyl mit dem Wasserstoff und das Carboxyl mit dem Jodatom vergleicht.

<sup>1)</sup> Lachmann, Amer. chem. Journ. 18, 372; vergl. diese Berichte 32, 516.

Methyljodid verbindet sich unter starker Erwärmung mit dem Aethylendipiperidid zu einer festen Krystallmasse. Da die Temperatur ziemlich hoch steigt, sodass die Möglichkeit zur Umlagerung nicht ausgeschlossen ist, wurde die Einwirkung in methylalkolischer Lösung unter Erwärmung auf dem Wasserbade vorgenommen. Nach dem Erkalten scheidet sich eine reichliche Krystallmasse ab, welche, aus etwa 2 Theilen heissem Wasser umkristallisiert, in grossen, kompakten, flächenreichen Krystallen abgeschieden wird. Wird diese Krystallfraction entfernt, so treten nachher von Neuem stark lichtbrechende, ebenfalls körnige Krystalle von anscheinend anderem Habitus<sup>1)</sup> und einem um drei Grade höheren Schmelzpunkt auf. Beide zeigen den Jodgehalt des oben abgebildeten Jodmethylats,  $(C_5H_{10})N(CH_3.J) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_3.J)N(C_5H_{10})$ . In der letzten Mutterlauge bleibt ein dritter, in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslicher Körper vom Schmp. 155.5°, dessen Jodgehalt der Formel  $(C_5H_{10})N(CH_3.J) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{10})$  entspricht, und der demgemäss als tertiäres Amin noch stark alkalische Reaction zeigt.

Es scheinen also zwei verschiedene Dijodmethylate des Aethylendipiperidids zu existiren. Doch betrachte ich die oben mitgetheilten Daten für die Ungleichheit der beiden Producte noch nicht für entscheidend, sondern will sie durch weitere Versuche, besonders Löslichkeitsbestimmungen, Umwandlungsversuche etc. ergänzen. Ausserdem soll eine andere Reihe von Versuchen mit dem ähnlich constituirten Additionsproduct von Methyljodid und *N-N*-Methylenjodid von der Formel  $(C_5H_{10})N(CH_3.J) \cdot CH_2 \cdot (CH_3.J)N(C_5H_{10})$  ausgeführt werden.

Durch Anwendung desselben Principles habe ich ferner der Frage über die gegenseitige Lage der Valenzrichtungen beim vierwertigen Schwefel näher zu treten versucht. Im Schwefelwasserstoff, den einfacheren Alkylsulfiden etc. befinden sich die beiden Valenzaxen des Schwefels wohl in einer geraden Linie. Bei der Bildung von Alkylsulfinverbindungen aus einem Alkylsulfid können nun die additionellen Gruppen entweder diagonal zu den beiden im Sulfid vorhandenen Valenzen treten, oder aber, wie bei einer Methanverbindung, in der Weise, dass ein tetraedervermögenes Gebilde entsteht. Durch die schönen Untersuchungen von Klinger und Maassen<sup>2)</sup>, denen sich eine spätere Publication von Brjuchonenko<sup>3)</sup> anreihet, ist wohl die

<sup>1)</sup> Nach einer vorläufigen Messung, die ich Hrn. Magister J. G. Sundell verdanke, sind die beiden Krystallarten triklin mit resp.  $a:b:c = 1.887:1:0.429$  ( $\alpha = 88^\circ 42'$ ;  $\beta = 88^\circ 55\frac{1}{2}'$ ;  $\gamma = 100^\circ 45\frac{1}{2}'$ ) und  $a:b:c = 1.012:1:0.809$  ( $\alpha = 80^\circ 22\frac{1}{2}'$ ;  $\beta = 79^\circ 49'$ ;  $\gamma = 95^\circ 41'$ ).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 243, 193; 252, 243.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 3176.

ältere Ansicht, dass zwei verschiedene Sulfinverbindungen des Typus  $RR_1R_2SJ$  existenzfähig sind, nicht mehr haltbar. Damit fällt auch die vom mechanischen Gesichtspunkte aus schon ziemlich unwahrscheinliche Configurationsformel fort, in welcher die vier Valenzrichtungen in einer Ebene angenommen werden, und die tetraädrische Anordnung wird plausibler.

Falls nun eine solche vorhanden ist, so muss, aus gleichen Gründen wie bei den asymmetrischen Methanverbindungen, optische Aktivität auftreten können. Für darauf zielsehende Spaltungsversuche sind die Sulfinverbindungen wegen ihrer Unbeständigkeit wenig geeignet. Leichter würde man aber durch Einführung zweier Sulfin-complexe in ein und dasselbe Molekül zum Ziele gelangen. Ist nämlich in einem solchen Körper Asymmetrie vorhanden, so würden, wie bei der Weinsäure, zwei inactive, physikalisch leicht zu unterscheidende Formen auftreten.

Das Ziel habe ich durch Combination von Methylen- resp. Aethylen-Jodid mit Methyläthylsulfid zu erreichen versucht, wobei die Sulfinverbindungen



zu erwarten wären. Vorläufig ist das Ziel nicht erreicht worden. Es tritt wohl bei Zimmerwärme Addition der Componenten ein, das Additionsproduct ist aber ölig und bei Anwendung von Aethylenjodid ausserdem leicht zersetzblich, indem die Bildung von Perjodiden, unter Entziehung von Jod aus dem Aethylenjodid, gleichzeitig eintritt. Bei Anwendung von Aethylenbromid erhält man aber eine ungefärbte, krystallinische Masse; leider verläuft hier die Addition bei gewöhnlicher Temperatur so träge, dass es wahrscheinlich noch einige Monate dauern wird, bevor ich im Besitz einer zur Untersuchung genügenden Menge des Productes bin.

Helsingfors, Universitäts-Laboratorium.