

Mittheilungen.

514. W. Marckwald: Die Stereochemie des Stickstoffes.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 4. December.)

Unter dem obigen Titel hat Le Bel¹⁾ vor Kurzem eine Ergänzung zu seiner früheren Untersuchung über das optisch-active Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorid mitgetheilt. In Gemeinschaft mit Alb. Frhr. v. Droste-Huelshoff²⁾ hatte ich kürzlich die Darstellung und Eigenschaften der inactiven Verbindung beschrieben und über die Misserfolge unserer Versuche, daraus nach den Angaben Le Bel's durch Pilze eine optisch-active Verbindung zu gewinnen, berichtet. Obwohl es uns auch in Folge mangelnder Krystallisationsfähigkeit der Salze nicht gelang, die Ammoniumbase durch Combination mit optisch-activen Säuren zu spalten, so haben wir doch die Zerlegbarkeit keineswegs bestritten, im Gegentheil für »höchst wahrscheinlich« erklärt. Bestritten haben wir aber, dass in den im Vergleich zu der Wichtigkeit des Gegenstandes sehr dürftigen und unsicheren Angaben Le Bel's der Beweis geliefert sei, dass der selbe die optisch-active Ammoniumbase in Händen gehabt hat.

Auch durch die neue Publication Le Bel's wird in dieser Hinsicht nichts geändert. Le Bel führt unsere Misserfolge im Wesentlichen darauf zurück, dass wir die Alkylreste in anderer Reihenfolge in das Ammoniumradical eingeführt haben, als er. Es wäre für ihn eine leichte Aufgabe gewesen, die Behauptung, dass wir in Folge dessen eine andere Verbindung als die von ihm zur Spaltung benutzte in Händen gehabt hätten, eine Thatsache, die doch gewiss für die noch so dürftige Kenntniss der Stereochemie des Stickstoffs von grosser Bedeutung wäre, dadurch zu beweisen, dass er der eingehenden Beschreibung unserer Salze die Beschreibung und analytischen Befunde seiner Verbindungen gegenübergestellt hätte. Aber auch in der neuen Mittheilung Le Bel's vermisst man jede nähere Beschreibung der Ammoniumsalze, wie auch der zu ihr führenden Zwischenproducte. Auch nimmt Le Bel an, dass seine Ammoniumsalze Gemenge zweier, als α und β unterschiedener, inaktiver Isomeren seien, die sich trennen lassen, ohne dass er auch diese interessante Beobachtung durch Beweise, d. h. durch Mittheilung der analytischen Befunde und Charakterisirung der Verbindungen, belegt.

¹⁾ Compt. rend. 129, 548.

²⁾ Diese Berichte 32, 560.

Ich hatte daher bereits damit begonnen, die von Le Bel ange- regten Fragen einer Prüfung zu unterziehen, als die interessante Mittheilung von Pope und Peachey¹⁾, dass es ihnen gelungen ist das Methyl-allyl-benzyl-aniliniumhydroxyd in die optisch-activen Componen- ten zu zerlegen, erschien. Dadurch ist der Beweis für die Asymmetrie des fünfwerthigen Stickstoffatoms geliefert, und es ist von untergeordneter Bedeutung, ob man in den früheren Untersuchungen Le Bel's diesen Beweis bereits erbracht sehen will oder nicht. Dass Le Bel der Ruhm gebührt, die Anregung zur Lösung dieser wichtigen Frage gegeben zu haben, wird sicherlich allseitig rück- hältlos anerkannt werden.

Unter diesen Umständen habe ich die Untersuchung abgebrochen. Da ich aber mit der Darstellung des Isobutylpropylamins bereits be- gonnen hatte, so sei im Folgenden diese Verbindung kurz beschrieben.

Das Ausgangsmaterial bildete

p-Toluolsulfopropylamid,

welches man nach der Hinsberg'schen Methode aus Propylamin, *p*-Toluolsulfochlorid und Alkali glatt erhält. Es ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer aber in kaltem, mässig in heissem Ligroin, aus dem es in weissen, bei 52° schmelzenden Krystallen anschiesst.

$C_{10}H_{15}NSO_2$. Ber. N 6.6. Gef. N 6.7.

Aus dieser Verbindung erhält man durch etwa 10-stündigtes Er- hitzen mit äquivalenten Mengen Alkali und Isobutylbromid in alkoho- lischer Lösung auf 100° das

p-Toluolsulfopropylisobutylamid.

Dieses wird durch Abdampfen der alkoholischen Lösung, Ver- reiben des Rückstandes mit Wasser, dem zur Lösung etwa unver- änderten *p*-Toluolsulfopropylamids etwas Alkali zugesetzt ist, und Auswaschen mit Wasser fast völlig rein gewonnen.

Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht, in Ligroin aber nur in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich und wird daraus in weissen, bei 59—60° schmelzenden Krystallen gewonnen.

$C_{14}H_{23}NSO_2$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.4.

Dieses Sulfamid wird mit Schwefelsäurechlorhydrin²⁾ gespalten und aus dem Reactionsproduct nach dem Abfiltriren vom *p*-Toluol-

¹⁾ Compt. rend. 129, 767.

²⁾ Vergl. W. Marckwald und Frhr. v. Droste-Huelshoff, diese Berichte 31, 3261.

sulfochlorid die Base auf Zusatz von Alkali mit Wasserdampf abgeblasen. Dabei geht das

Isobutylpropylamin

sehr leicht als helles, auf dem Wasser schwimmendes, darin wenig lösliches Öl über. Es wird vom Wasser, nachdem dieses durch Zusatz von Pottasche von aufgelöster Base befreit ist, getrennt, mit Kali getrocknet und destilliert. Nach geringem Vorlauf siedet die Base constant bei 123° (768 mm). Sie ist wenig kaustisch und riecht zugleich basisch und nach Fuselöl.

Die Reinheit wurde durch Titration gegen $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure — Methylorange als Indicator — festgestellt.

0.2542 g Sbst. verbrauchten 22.15 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl.

Ber. für $C_7H_{17}N$ 22.10 " "

Das salzaure Salz der Base bildet weisse, luftbeständige, in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Aceton schwer, in heissem mässig lösliche Krystalle. Es schmilzt bei 275°, schon vorher stark sublimirend.

$C_7H_{18}NCl$. Ber. Cl 24.1. Gef. Cl 24.4.

Das Platindoppelsalz wird in orangefarbenen, in kaltem Wasser mässig, in heissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslichen Krystallen erhalten, die bei 187—188° schmelzen.

$(C_7H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.5. Gef. Pt 30.6.

Das Golddoppelsalz fällt in gelben Krystallchen aus, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 187—188° schmelzen.

$C_7H_{17}N \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 43.3. Gef. Au 43.3.

515. P. Melikoff und S. Lordkipanidze: Fluorhyperborate.

(Eingegangen am 7. December.)

In der vorigen Notiz¹⁾ über die Fluorhyperborsäure haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf fluorborsaures Kalium sich eine Verbindung bildet, deren empirische Zusammensetzung durch die Formel $B_4K_4F_4O_{11}$ ausgedrückt wird. Wenn man das Salz von dieser Zusammensetzung in einem Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd löst und auf diese Lösung Alkohol einwirken lässt, so bildet sich ein klebriger Niederschlag, welcher rasch zu einem krystallinischen Pulver erstarrt. Diese Krystalle haben

¹⁾ Diese Berichte 82, 3349.