

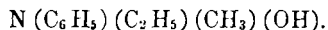
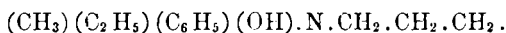
82. E. Wedekind und Th. Goost: Über Stereoisomerie bei Verbindungen mit zwei unter sich ungleichen asymmetrischen Stickstoffatomen.

Über das asymmetrische Stickstoffatom. 50.

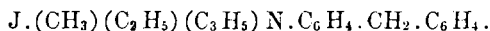
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 11. März 1916.)

Zwischen den bis jetzt dargestellten Verbindungen des fünfwertigen asymmetrischen Stickstoffs und denen des vierwertigen asymmetrischen Kohlenstoffs besteht eine weitgehende Ähnlichkeit. Verbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom treten nur in einer einzigen inaktiven Form auf; in einer Reihe von Fällen ist diese in die beiden optisch-aktiven Antipoden gespalten worden¹⁾. In den letzten Jahren hat man auch diquartäre Ammoniumsalze aufgebaut, die zwei asymmetrische Atome enthalten. Man kann hier zwei Möglichkeiten unterscheiden. Zunächst mögen die beiden asymmetrischen Atome identisch sein: in diesem Falle hat man Analoga der Wein- und Traubensäuren bzw. der Dialkyl-bernsteinsäuren zu erwarten. Es sollten also zwei inaktive Isomere auftreten, die sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. unterscheiden; eines dieser Isomeren sollte, wie die Traubensäure in zwei, das polarisierte Licht entgegengesetzt drehende Isomere spaltbar sein. Bisher hat man nur zwei diquartäre Ammoniumverbindungen erhalten, welche diese Erwartungen wenigstens zum Teil erfüllen: es handelte sich um Salze des Trimethylen-bis-(methyl-äthyl-phenyl-ammoniumhydroxydes)²⁾,



Diese existieren in zwei Isomeren, deren Aktivierung jedoch nicht gelungen ist. Bei einer anderen diquartären Ammoniumverbindung, dem *p, p*-Methylen-bis-phenylen-bis-(methyl-äthyl-allyl-ammoniumjodid),



hat man zwar die erwarteten inaktiven Stereoisomeren nicht gefunden,

¹⁾ Vergl. E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes, zweite Auflage, Leipzig 1907, S. 14 ff. und S. 24 ff.

²⁾ E. und O. Wedekind, B. 43, 3707 [1910].

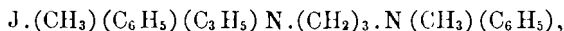
aber hier ist die Spaltung des anscheinend einheitlichen Salzes in die optischen Komponenten gelungen¹⁾.

Bei den erwähnten Ammoniumsalzen sind beide asymmetrischen Atome gleich. Eine größere Wahrscheinlichkeit für das Auffinden von Stereoisomeren ist bei einer Gesamtasymmetrie der Molekel vorhanden, wenn also zwei unter sich verschiedene asymmetrische Stickstoffatome darin vorkommen. Die Prüfung dieser Möglichkeit ist Gegenstand vorliegender Arbeit.

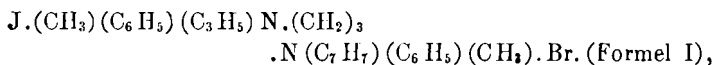
Der Aufbau derartiger Verbindungen stößt insofern auf Schwierigkeiten, als man als Ausgangsstoffe nur gemischte Ditertiärbasen von symmetrischer Gesamtstruktur — $(R_1)(R_2)N.(CH_2)_x.N(R_1)(R_2)$, zur Verfügung hat, die Gesamtasymmetrie also erst bei der Überführung in die diquartären Salze hergestellt werden kann. Hierbei treten aber im allgemeinen die Halogenalkyle — auch wenn zunächst nur ein Mol. zur Einwirkung gebracht wird — an beide tertiären Stickstoffatome heran (vergl. vorst. Mitteilung S. 936), oder es bleibt überhaupt jede Reaktion aus, wie zwischen Äthyl-phenyl-methyl-[äthyl-phenyl-amino-äthyl-ammoniumjodid] und Benzyljodid.

Erst die Auffindung²⁾ der sog. Amin-ammoniumsalze, $(R_1)(R_2)(R_3)Hlg.N.(CH_2)_x.N(R_1)(R_2)$, in welchen nur das eine Stickstoffatom quartär ist, und des speziellen, in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Falles, in welchem das tertiäre Stickstoffatom noch zur Aufnahme eines anderen Halogenalkyls befähigt ist, ermöglichte es, an die Lösung der Aufgabe heranzutreten.

Das Methyl-phenyl-allyl-[(methyl-phenyl-amino)-propyl]-ammoniumjodid (vergl. S. 937),



bildet nun ein zu einer näheren Untersuchung geeignetes, kristallisiertes, diquartäres Salz nur mit Benzylbromid. Bei dieser Einwirkung lag allerdings die Gefahr vor, daß die am ersten quartären Stickstoffatom haftende Allylgruppe durch den Benzylrest ganz oder teilweise verdrängt wird; derartige Reaktionen sind schon öfter beobachtet worden und haben zu Täuschungen geführt. In diesem Falle erhält man aber das erwartete Salz³⁾ mit zwei unter sich verschiedenen asymmetrischen Stickstoffatomen von der Formel:



¹⁾ E. Fröhlich, B. 42, 1059 [1909].

²⁾ E. Wedekind und W. Mayer, B. 42, 303 ff. [1909].

³⁾ Vergl. B. 42, 307 [1909].

in welchem sich an Stelle von Allyl und Jod am zweiten Stickstoffatom Benzyl und Brom befinden¹⁾).

Die nähere Untersuchung des Rohsalzes auf Isomere bereitete zunächst Schwierigkeiten wegen der Zersetzlichkeit und der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse des Salzes. Durch ein besonderes Fraktionierverfahren gelang es schließlich, zwei Salze zu isolieren, die sich durch Analyse und Untersuchung ihrer Eigenschaften als Isomere erwiesen, von denen das schwerer lösliche als α -Salz, das leichter lösliche als β -Salz bezeichnet wurden; ihre Zersetzungspunkte liegen 15° aus einander, und ihre Löslichkeiten in absolutem Alkohol verhalten sich wie 1:5.5. Die Verschiedenheit zeigte sich ferner bei der Überführung in Salze anderer Säuren.

Von der β -Base konnte nur ein Perchlorat erhalten werden, dessen Zersetzungspunkt um rund 19° tiefer liegt, wie der des isomeren α -Perchlorates; andere Salze der β -Reihe konnten nicht zum Krystallisieren gebracht werden; meistens erfolgte schon nach der Umsetzung eine schnelle, weitgehende Zersetzung. Das β -Jodid ist so wenig beständig, daß es nicht in ganz reinem Zustande dargestellt werden konnte. Die α -Base liefert hingegen verschiedene feste Salze: abgesehen von dem erwähnten Perchlorat ein Dijodid, ein *d*-Camphersulfonat und ein *d*-Bromcamphersulfonat; das *d*-Tartrat ist sirupös und konnte einstweilen nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Camphersulfonat und Bromcamphersulfonat wurden der üblichen fraktionierten Krystallisation unterworfen, um event. eine Spaltung in die optischen Komponenten zu erzielen; die einzelnen Fraktionen zeigten indessen meistens keine Abweichungen in den polarimetrischen Konstanten, die einen Schluß auf erfolgte Spaltung gestatteten; einzelne Fraktionen erlaubten auch infolge ihrer Beschaffenheit keine einwandfreie Untersuchung. In den Fällen, bei denen die Differenzdrehung (gegenüber der Molekulardrehung des aktiven Anions) eine erfolgte oder beginnende Spaltung vermuten lassen konnte, erwiesen sich die zugehörigen Salze mit inaktiven Anionen als nichtdrehend. Da mit der β -Base überhaupt keine Spaltungsversuche angestellt werden konnten, bleibt das Problem der Aktivierung der beiden isomeren Basen einstweilen ungelöst. Nach der stereochemischen Theorie müßte das Trimethylen-bis-ammonium-(methyl-phenyl-allyl)-jodid-(methyl-phenyl-benzyl)-bromid als Analogon der Camphersäure in der Stickstoffreihe (zwei unter sich verschiedene asymmetrische Zentren) in zwei inaktiven und vier aktiven Modifikationen auftreten, von denen die beiden ersteren nunmehr nachgewiesen sind.

¹⁾ Die Allylgruppe war bei dem Nitrat bzw. Camphersulfonat durch die Permanganat-Reaktion nachweisbar.

Experimentelles.

Äthyl-phenyl-methyl-[(äthyl-phenyl-amino)-äthyl]-ammoniumjodid und Benzyljodid¹⁾.

1 Mol. Amin-ammoniumjodid wurde mit etwas mehr als 1 Mol. Benzyljodid innig vermengt, bis zum Schmelzen des letzteren vorsichtig erwärmt und dann längere Zeit sich selbst überlassen. Eine weitere Portion des Gemisches wurde zwei Stunden in einem zugeschmolzenen Rohr erwärmt und dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Aufarbeiten der Schmelzen wurden stets die unveränderten Ausgangsmaterialien (das Benzyljodid in mehr oder weniger zersetztem Zustande) wiedergewonnen; ein diquartäres Salz hatte sich nicht gebildet.

Trimethylen-bis-ammonium-(methyl-phenyl-allyl)-jodid-(methyl-phenyl-benzyl)-bromid. (Formel I.)

Äquimolekulare Mengen Methyl-phenyl-allyl-[(methyl-phenyl-amino)-propyl]-ammoniumjodid und Benzylbromid werden in der Reibschale auf das Innigste verrieben; die Schale wird dann sofort in einen Exsiccator gebracht. Es tritt bald Erhärtung zu einer hellbraunen, harten Masse ein. Diese wird, so gut es geht, zerrieben und mit Äther von unverändertem Benzylbromid befreit.

Trennung der isomeren Salze.

Das exsiccatorrockne Rohsalz wird äußerst fein gepulvert und mit dem 5—6-fachen Gewicht kalten, absoluten Methylalkohols längere Zeit digeriert. Nach einiger Zeit ist das leichter lösliche β -Salz in Lösung gegangen, während das schwerer lösliche α -Salz bereits in ziemlich reinem Zustande zurückbleibt. Diese Portion wird wiederholt aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Das in dem ersten methylalkoholischen Auszuge befindliche β -Salz kann durch vorsichtiges Ausfällen mit Äther in leidlich reinem Zustande erhalten werden; hierbei erhält man durchweg kein krystallinisches Produkt, sondern Flocken, die erst beim Stehen unter Äther zu festen Krusten werden. Absaugen verbietet sich, da die Poren des Filters sofort verstopft würden; man muß dekantieren, dann auf ein Faltenfilter gießen, wiederholt mit Äther decken und endlich das Filter mit Inhalt in einen Vakuumexsiccator bringen. Nach dem völligen Trocknen läßt sich das erhärtete Salz ohne Schwierigkeit vom Filter abheben.

¹⁾ Versuche von Wold. Mayer.

α -Jodid-Bromid.

Durch Krystallisation aus Methylalkohol (s. o.) erhält man farblose, glänzende Schüppchen, die sich an der Luft zunächst allmählich bräunen, dann aber wieder farblos werden. In braunen Gläsern hält sich das Salz gut. Der Zersetzungspunkt liegt bei 143° und ist durchaus konstant; nur nach längerem Aufbewahren geht er um einige Grade zurück.

0.2150 g Sbst.: 0.4269 g CO_2 , 0.1180 g H_2O . — 0.2335 g Sbst.: 0.1668 g $\text{AgJ} + \text{AgBr}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{BrJ}$. Ber. C 54.61, H 5.79, J + Br 34.88.

Gef. » 54.15, » 6.14, » 34.96.

Löslichkeit: 100 ccm Äthylalkohol lösen bei Zimmertemperatur 2.2 g α -Salz.

d-Bromcamphersulfonat der α -Base.

10 g des α -Salzes (1 Mol.) werden in Methylalkohol gelöst und mit 14.4 g bromcamphersulfosaurem Silber (2 Mol.) versetzt und geschüttelt. Der Austausch geht in wenigen Minuten vonstatten. Das Halogensilber wird abfiltriert. Es entsprach dem Gewicht nach ungefähr der erwarteten Menge. Das Filtrat ist gelblich. Es wird mit gereinigter Tierkohle geschüttelt, wieder filtriert und dann unter vermindertem Druck bei $30\text{--}40^{\circ}$ im Wasserstoffstrom eingeeengt. Es hinterbleibt ein zäher, roter Sirup, aus dem der Rest des Lösungsmittels im evakuierten Exsiccator entfernt wurde. Beim Anreiben mit Aceton wurde der Sirup krystallinisch¹⁾. Zur fraktionierten Krystallisation wurde das Bromcamphersulfonat in Aceton von 40° gelöst. Die Lösung war rot und nahm beim Stehen im Exsiccator an Farbtiefe zu. Aus der abgekühlten acetonischen Lösung schieden sich bald sehr feine, weiße verfilzte Nadelchen ab. Sie wurden schnell abgesaugt und mit Aceton (nicht mit Äther) gedeckt und dann in einen Exsiccator gebracht. Hierbei nahm das Salz eine schwachrote Färbung an. Die Krystalle lösten sich in Wasser leicht, aber unter Trübung. Die Lösung mußte wiederholt filtriert werden. Die stark rotgefärbte acetonische Mutterlauge gab im Exsiccator noch eine zweite Krystallisation, aber diese war wesentlich tiefer gefärbt als die erste und dazu noch klebrig. Von der ersten Fraktion wurden 0.2208 g in 10 ccm Wasser gelöst und im 1-dm-Rohr auf Drehvermögen geprüft²⁾.

¹⁾ Das Aceton wurde stets durch mehrstündiges Sieden mit Kaliumpermanganat und nachheriges Destillieren über trocknes Kaliumcarbonat gereinigt.

²⁾ Bei allen polarimetrischen Messungen wurde die angegebene Substanzmenge in 10 ccm Wasser gelöst und im 1-dm-Rohr bei Zimmertemperatur untersucht.

α (im Mittel von 10 Werten) = + 1.17°, wonach $[M]_D = + 536.5^\circ$.

Die zweite Fraktion wurde durch Lösen in Aceton und vorsichtiges Fällen mit Äther ziemlich rein gewonnen:

0.1623 g Sbst.: $\alpha = + 0.91^\circ$, wonach $[M]_D = + 567.6^\circ$.

Beide Fraktionen wurden noch zweimal umkrystallisiert. Die erste ergab dann folgende Werte:

0.1734 g Sbst.: $\alpha = + 0.91^\circ$, wonach $[M]_D = + 531.3^\circ$.

Die zweite Fraktion ergab:

0.1053 g Sbst.: $\alpha = + 0.59^\circ$, wonach $[M]_D = + 567.2^\circ$.

Da das molekulare Drehvermögen der beiden *d*-Bromcamphersulfosäure-Ionen ($[M]_D = + 270^\circ$) 540° ausmacht, so ist keine Spaltung eingetreten¹⁾.

d-Camphersulfonat der α -Base.

8 g α -Salz wurden in alkoholischer Lösung mit 9.2 g *d*-camphersulfosaurem Silber umgesetzt und, wie oben, verarbeitet: man erhält Krystallnadelchen, die aus heißem Aceton umkrystallisiert und fraktioniert werden können. Die erste Fraktion ergab²⁾:

0.1712 g Sbst.: $\alpha = + 0.23^\circ$, wonach $[M]_D = + 115.2^\circ$.

Zwei weitere Fraktionen gaben $[M]_D = + 117.6^\circ$ bzw. + 126°; durch weiteres Umkrystallisieren wurden folgende Zahlen erhalten: $[M]_D = + 130^\circ$, 124.7°, 131.9° und + 123.4°.

Zieht man von diesen Zahlen den doppelten Wert der Molekulardrehung des *d*-Camphersulfosäure-Ions (+ 51.7°) ab, so ergeben sich für das Kation molekulare Drehwerte von + 11.8° bis 28.5°. Wenn wirklich Spaltung eingetreten war, mußte in der Mutterlauge der ersten Fraktion der optische Antipode enthalten sein, der sich durch entsprechende kleinere Molekulardrehungen (unter $[M]_D = + 103.4^\circ$) verraten mußte. Diese Mutterlauge war ziemlich stark rot gefärbt und lieferte nur einige rötliche, klebrige Krystallnadeln, die durch Umkrystallisieren aus heißem Essigester einigermaßen gereinigt werden konnten und folgende optische Werte ergaben:

0.1239 g Sbst.: $\alpha = + 0.15^\circ$, wonach $[M]_D = + 103.01^\circ$.

Das ist praktisch der molekulare Drehwert der beiden Camphersulfosäure-Ionen; eine Aktivierung der zugrundeliegenden Base ist also nicht erfolgt; auch erwies sich das aus dem Camphersulfonat dargestellte Jodid als

¹⁾ Die Differenzen sind lediglich durch Fehlerquellen zu erklären, die auf schwache Färbung bzw. Trübung der Lösungen zurückzuführen sind und sich bei der Umrechnung auf Molekulardrehungen wegen der hohen Molekulargewichte der Camphersulfonate bzw. Bromcamphersulfonate (848.8 bzw. 1012.4) besonders fühlbar machen.

²⁾ Bei allen polarimetrischen Messungen wurde die angegebene Substanzmenge in 10 ccm Wasser gelöst und im 1-dm-Rohr bei Zimmertemperatur untersucht.

inaktiv. Das anscheinend positive Ergebnis, das sich mit der ersten Hauptfraktion (s. o.) herausstellte, steht hiermit im Widerspruch, der sich aber einstweilen nicht aufklären ließ.

Das *d*-Tartrat der α -Base wurde aus dem α -Salz durch Umsetzung mit *d*-weinsäurem Silber in alkoholischer Lösung gewonnen; es bildet einen farblosen, zähen Sirup, der sich an der Luft nicht verändert, aber auch allen Versuchen, ihn zum Krystallisieren zu bringen, widerstand. Das Tartrat ist löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, aber schwer löslich in Chloroform.

Das Dijodid der α -Base

wird erhalten durch vorsichtige Fällung einer wäßrigen Camphersulfonatlösung mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung. Bei genügender Kühlung erhält man farblose, glänzende Schüppchen, welche mit Wasser gründlich gewaschen werden. Dieses Jodid ist im Gegensatze zu dem Bromid-jodid außerordentlich zersetzlich: schon beim Trocknen im Vakuumexsiccator — unter Lichtabschluß — tritt meistens nach kurzer Zeit Gelbfärbung und Geruch nach Benzyljodid auf. Infolgedessey schlugen alle Versuche, das Jodid durch Umkrystallisieren in reinem Zustande zu gewinnen, fehl: außerdem ist es sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Solvenzien: eine etwa 1-prozentige alkoholische Lösung kann z. B. nur durch Zugabe von Chloralhydrat erhalten werden, welches die Löslichkeit merklich erhöht. Natürlich ist auch der Zersetzungspunkt sehr unscharf; er liegt ungefähr bei 143°. Dementsprechend waren die Analysenresultate ebenfalls schwankend¹⁾.

Perchlorat der α -Base. Eine alkoholische Lösung des α -Salzes wird solange mit einer Auflösung von Silberperchlorat versetzt, bis alles Halogensilber niedergeschlagen ist. Nach dem Filtrieren und Einengen krystallisiert das Diammoniumperchlorat in farblosen Blättchen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wird der konstante Zersetzungspunkt 163—164° erreicht: erhitzt man noch weiter, so tritt Verpuffung ein: deswegen mißlangen Verbrennungen des Salzes nach Dennstedt. Aber selbst Analysen nach Liebig bereiteten Schwierigkeiten, auch wenn die Substanz auf eine 10 cm lange Schicht von Kupferoxyd verteilt wurde.

0.2268 g Sbst.: 0.4553 g CO₂, 0.1162 g H₂O. — 0.3471 g Sbst.: 0.1698 g AgCl. — 0.2972 g Sbst.: 0.1437 g AgCl.

C₂₇H₃₄N₂O₈Cl₂. Ber. C 55.36, H 5.86, Cl 12.11.

Gef. » 54.70, » 5.73, » 12.10, 11.96.

β -Jodid-bromid.

Dieses Salz wurde erhalten durch Füllen des methylalkoholischen Auszuges des Rohsalzes mit Äther; es läßt sich wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht aus heißen Lösungsmitteln umkrystallisieren. Die Reinigung bereitete auch wegen der großen Löslichkeit in allen in

¹⁾ Ein frisch hergestelltes Präparat ergab 38.8 % J (ber. 39.65 %), 49.92 % C (ber. 50.61 %) und 5.53 % H (ber. 5.36 %).

Betracht kommenden Solvenzien große Schwierigkeiten. Das β -Jodidbromid ist stets etwas gelblich gefärbt und färbt sich allmählich bläulich. Deswegen führten die Analysen auch nicht zu ganz befriedigenden Ergebnissen:

0.1959 g Sbst.: 0.8860 g CO_2 , 0.1091 g H_2O . — 0.1986 g Sbst.: 0.1382 g $\text{AgBr} + \text{AgJ}$. — 0.2075 g Sbst.: 0.1454 g $\text{AgBr} + \text{AgJ}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{BrJ}$. Ber. C 54.61, H 5.79, Br + J 34.88.

Gef. » 53.73, » 6.23, » 34.06, 34.29.

Der Zersetzungspunkt des β -Salzes liegt bei 128° (Zersetzungspunkt des α -Salzes: 143°). Die Allylgruppe ließ sich auch hier an einer Lösung des entsprechenden Nitrates durch die Entfärbung einer verdünnten Permanganatlösung nachweisen.

Löslichkeit: 100 ccm Äthylalkohol lösen bei Zimmertemperatur 12 g β -Salz (dagegen nur 2.2 g α -Salz).

Perchlorat der β -Base. Die Darstellung erfolgte wie in der α -Reihe. Das Perchlorat bildet farblose Krystallblättchen, die sich aber schnell blau färben. Der Zersetzungspunkt liegt unscharf und schwankend zwischen 142 – 149° .

0.1219 g Sbst.: 0.0610 g AgCl . — 0.2664 g Sbst.: 0.1325 g AgCl .

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$. Ber. Cl 12.11. Gef. Cl 12.37, 12.29.

Zahlreiche Versuche, andre krystallisierbare Salze der β -Base darzustellen, führten nicht zum Ziele. Das Dijodid fiel aus der Lösung des Camphersulfonates als Öl aus, das nicht fest werden wollte und sich auch bald zersetzte. Auch das Chloroplatinat zeigte keine Neigung zum Krystallisieren. Bromcamphersulfonat und Nitrat zersetzten sich schnell unter Bildung von roten Harzen.

Im Felde, März 1916.

83. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Salze und Estersalze der unterschwefligen Säure (Thioschwefelsäure).

(Eingegangen am 24. März 1916.)

Nach Friedrich Keßler¹⁾ verläuft die Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Natrium-thiosulfat, -trithionat, -tetrathionat und -pentathionat unter Bildung von Natriumsulfat, Cyanwasserstoff, Quecksilbersulfid und Schwefel gemäß den Gleichungen:

¹⁾ Pogg. Ann. **74**, 269 [1849].