

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. R. Abegg-Breslau, Prof. Dr. E. Baur-München, Dr. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. E. Donath-Brünn, Dr. K. Drucker-Leipzig, Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Dr. W. Herz-Breslau, Prof. Dr. J. H. van 't Hoff-Berlin, Prof. Freiherr H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. Julius Meyer-Breslau, Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Dr. G. Rohde-München, Dr. G. Rudolf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. E. Wedekind-Tübingen, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von Professor Dr. FELIX B. AHRENS.

*XI. Band. * 12. Heft.*

Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs.

Von

Prof. Dr. M. SCHOLTZ,

Greifswald.

Mit 1 Abbildung.



STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1907.

III/40

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Herausgegeben von Prof. Dr. F. B. Ahrens, Breslau.

Band I—III je 12 Hefte à M. 1.—.

Erster Band. 1896. 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reihhefe in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

Zweiter Band. 1897. 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus. — 8/9: Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. — 10/11: Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. — 12: Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen.

Dritter Band. 1898. 1/3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe von Dr. Fr. Goose. — 4: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von Prof. Ed. Donath und Dr. K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. — 5: Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898) von Dr. Walter Roth. — 6: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Ed. Jensch. — 7/8: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Dr. W. Herz. — 9/10: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. J. Ephraim. — 11/12: Ueber langsame Verbrennung. Von Prof. Dr. G. Bodländer.

Von Band IV an je 12 Hefte im Abonnement 12 M., einzeln 1 M. 20 Pf.

Vierter Band. 1899. 1/3: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Von Prof. Dr. M. Dennstedt. Mit 14 Abbildungen. — 4: Ueber die Pyrazolgruppe. Von Prof. Dr. J. Schmidt. — 5: Ueber Aluminium und seine Verwendung. Von E. Milde. — 6: Das Acetylen in der Technik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 25 Abbildungen. — 7/8: Ueber den Raum der Atome. Von Prof. Dr. J. Traube. — 9: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 10: Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Von Dr. W. Herz. — 11/12: Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. Von Prof. Dr. J. Schmidt.

Fünfter Band. 1900. 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Verwendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

Sechster Band. 1901. 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Prof. Ed. Donath und Dr. B. M. Margosches. Mit 14 Abbildungen. — 5/6: Ueber anorganische Kolloide. Von Prof. Dr. Alfred Lottermoser. — 7/8: Das Chromylechlorid und die Etardsche Reaktion. Von Dr. Georg Rohde. — 9/11: Die Chemie des Thoriums. Von Dr. J. Koppel. — 12: Ueber feste Lösungen. Von Dr. Giuseppe Bruni. Mit 4 Abbildungen.

Siebenter Band. 1902. 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. Karl Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. ... Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Von Dr. Julius Schmidt. — 6/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. — 9/10: Ueber den Einfluss der Valenz auf die Eigenschaften der Verbindungen. Von Prof. Dr. ... Wiedergewinnung des Zinns

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000300659

setzung auf Seite 3 des Umschlages.



~~III 19572~~



SAMMLUNG

II - 307142

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. Abegg-Breslau, Prof. Dr. E. Baur-München, Dr. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Donath-Brünn, Dr. Drucker-Leipzig, Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. Hantzsch-Leipzig, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Dr. W. Herz-Breslau, Prof. Dr. J. H. van't Hoff-Berlin, Prof. Freih. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Prof. Dr. Marcwald-Berlin, Dr. Margosches-Brünn, Dr. Julius Meyer-München, Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. Nietzki-Basel, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Dr. G. Rohde-München, Dr. G. Rudolf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. Wedekind-Tübingen, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

XI. BAND.

MIT 14 ABBILDUNGEN UND 1 KURVE.



B2
28

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1907.

Akc. Nr.

~~3280~~ 51

III/40

BPK-12 166/2018

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer

Vorträge

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann, Stuttgart. Mit 1 Kurve	1
Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Dr. W. Herz, Privatdozent an der Universität Breslau	103
Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen	145
Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen	175
Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genußmittel. Von Dr. H. Rühle, Stettin	223
Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. Von Dr. Fr. N. Schulz, a. o. Prof. in Jena	275
Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt, Stuttgart	359
Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz, Greifswald. Mit 1 Abbildung	441

Berichtigung:

In Heft 1/2, Seite 3, Zeile 6 von oben lies „geringerer“ statt „größerer“.

In Heft 1/2, Seite 64, Zeile 11 von oben lies „6-Methoxychinolin“ statt „6-Dimethoxychinolin“.

Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs.

Von

Prof. Dr. M. Scholtz, Greifswald.

Mit 1 Abbildung.

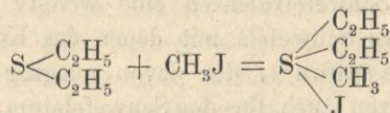
Die große Mannigfaltigkeit der optisch-aktiven Kohlenstoffverbindungen hat durch die Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, die durch das Tetraedermodell veranschaulicht wird, eine einleuchtende und zufriedenstellende Erklärung gefunden. Die Fähigkeit, in optisch-aktiven Formen aufzutreten, kommt hiernach nur solchen Verbindungen zu, deren Molekel sich nicht in zwei Hälften zerlegen läßt, die sich miteinander zur Deckung bringen lassen, oder mit anderen Worten, deren Molekel keine Symmetrieebene besitzt, denn nur von solchen Verbindungen sind zwei Formen möglich, die symmetrisch gebauten Verbindungen gegenüber eine völlige Gleichheit aller chemischen Eigenschaften zeigen. Will man diese Verhältnisse vom Kohlenstoffatom auf andere Elemente übertragen, so wird man auch hier optische Aktivität nur dort erwarten können, wo Asymmetrie der Molekel vorhanden ist. Hier ergibt sich indessen von vornherein ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom und denjenigen, deren Asymmetrie auf ein anderes Element zurückzuführen ist. Das Studium der Verbindungen, die die Ebene des polarisierten Lichts zu drehen vermögen, ergab sich aus dem häufigen Vorkommen solcher Verbindungen in der Natur. Aetherische Oele, Kohlenhydrate, Eiweißstoffe, Alkaloide zeigen optische Aktivität, eine Verbindung hingegen, deren Asymmetrie nicht auf die verschiedenartig gesättigten Valenzen eines Kohlenstoffatoms, sondern eines anderen Elements zurückzuführen wäre, ist in der Natur niemals aufgefunden worden, so daß man es hier nur mit künstlich dargestellten Verbindungen zu tun hat. Am ehesten dürfte man erwarten, die Verhältnisse des Kohlenstoffs bei anderen vierwertigen Elementen wieder zu finden. Unter allen Elementen steht das Silizium dem Kohlenstoff am nächsten, nicht nur weil es, wie dieser,

vierwertig ist, sondern es haben die Verbindungen des Siliziums mit kohlenstoffhaltigen Radikalen auch große Aehnlichkeit mit den gleich konstituierten Kohlenstoffverbindungen. Die Darstellung einer asymmetrischen Siliziumverbindung, die sich in optisch aktive Formen spalten läßt, ist auch in allerneuester Zeit geglückt. Von anderen Elementen, die vierwertig aufzutreten vermögen, ist der Schwefel, das Selen und das Zinn auf die Fähigkeit zur Bildung optisch-aktiver Verbindungen mit Erfolg untersucht worden. Zeitlich vor diesen Untersuchungen liegen aber diejenigen über die Möglichkeit der Existenz asymmetrischer und spaltbarer Stickstoffverbindungen. Auch sie waren von Erfolg, so daß wir heute außer dem Kohlenstoff noch fünf Elemente kennen, die zu asymmetrischer Anordnung der mit ihnen verbundenen Elemente oder Atomgruppen im Raume und damit zur Bildung sogenannter Spiegelbildformen Anlaß geben können. Hier ist indessen darauf hinzuweisen, daß alle diese Verbindungen, gleichviel ob die Asymmetrie auf der Anordnung um das Schwefel-, Selen-, Zinn-, Silizium- oder Stickstoffatom zurückzuführen ist, kohlenstoffhaltig sind. Noch kennen wir keine anorganische, in gelöstem Zustande optisch-aktive Verbindung, doch unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß dieser Umstand keine für die theoretischen Erwägungen über die Ursache der Aktivität in Betracht kommende Bedeutung besitzt, sondern lediglich auf der technischen Schwierigkeit der Herstellung und Spaltung solcher Verbindungen beruht. Allerdings sind die organischen Verbindungen gegenüber den anorganischen durch die Langsamkeit ihrer Reaktionen ausgezeichnet, was eine größere Beständigkeit solcher Verbindungen bewirken wird, die durch einfache Umlagerung in ein stabileres System überzugehen vermögen. Da es sich in zahlreichen Fällen gezeigt hat, daß die optisch-aktiven Verbindungen durch hohe Temperatur razemisiert werden, so ist anzunehmen, daß die Neigung zur Herstellung eines Gleichgewichts zwischen den beiden enantiomorphen Formen auch bei gewöhnlicher Temperatur vorhanden ist. Bei den bisher bekannten optisch-aktiven Schwefel-, Selen- und Zinnverbindungen ist die Neigung zur Razemisierung bei weitem größer, wie bei den Kohlenstoffverbindungen; wenn es daher gelänge, eine gänzlich kohlenstofffreie aktive Verbindung herzustellen, so würde sie vermutlich eine sehr große Neigung zur Herstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden Antipoden besitzen. Diese Erwägungen lassen die Aussicht für die Möglichkeit der Isolierung solcher Verbindungen sehr gering erscheinen.

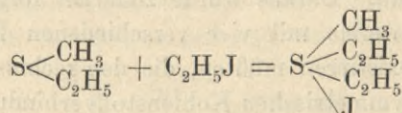
Als die Gleichwertigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen längst an-

erkannt war, wurde diejenige der Valenzen des vierwertigen Schwefels noch in Frage gestellt. Die erste organische Verbindung des vierwertigen Schwefels, die erste Sulfinverbindung, entdeckte Oefele im Jahre 1864¹⁾, der durch Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylsulfid das Triäthylsulfinjodid, $S(C_2H_5)_3J$, erhielt. Später setzte Dehn²⁾ diese Untersuchungen fort, indem er vergebens versuchte, mehrwertige Alkoholradikale, wie Aethylen, in die Sulfinverbindungen einzuführen. Er beobachtete auch zuerst die leichte Verdrängung eines Alkyls durch ein anderes, eine Erscheinung, die erst in jüngster Zeit auch bei den organischen Ammoniumverbindungen festgestellt worden ist. Dehn fand, daß Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$, nicht nur durch Addition von Jodmethyl an Dimethylsulfid, sondern auch bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Dimethylsulfid entsteht. Dieselbe leichte Bildung des Trimethylsulfinjodids beobachtete auch Cahours³⁾ bei der Einwirkung der verschiedensten Halogenalkyle auf Dimethylsulfid. Offenbar ist unter den verschiedenen Verbindungen, die durch Austausch der Radikale zwischen dem Sulfid und dem Halogenalkyl und Anlagerung eines Halogenalkyls entstehen können, die Trimethylverbindung die beständigste und erscheint daher stets als Endprodukt der Reaktion.

Von einem anderen Gesichtspunkte ausgehend nahm Krüger⁴⁾ diese Untersuchungen auf. Ihm war darum zu tun, die für die Isomerieverhältnisse der Sulfinverbindungen entscheidende Frage zu beantworten, ob die vier Schwefelvalenzen gleichwertig oder verschieden sind, was sich aus der Identität oder Verschiedenheit der Verbindungen ergeben muß, die durch die beiden Reaktionen:



und



entstehen.

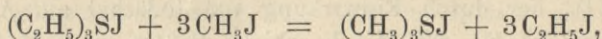
1) Ann. d. Chem. **132**, 82 [1864].

2) Ann. d. Chem., Suppl. IV, 83.

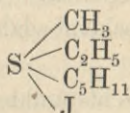
3) Ann. d. Chem. **135**, 354 [1865] u. Compt. rend. **60**, 620 u. 1144 [1865]; **80**, 1317 [1875].

4) Journ. f. prakt. Chem. (II) **14**, 193 [1876].

Auch er beobachtete die leichte Wanderung der Methylgruppe. Es gelang ihm sogar die Umwandlung von Triäthylsulfinjodid in Trimethylsulfinjodid durch Erhitzen mit Jodmethyl:



während der umgekehrte Versuch, durch Einwirkung von überschüssigem Aethyljodid auf Trimethylsulfinjodid Triäthylsulfinjodid zu erhalten, nicht gelang. Der leichte Austausch der Radikale ließ auch anfangs die Meinung aufkommen, daß die aus Dimethylsulfid und Aethyljodid und die aus Aethylmethylsulfid und Methyljodid entstehenden Verbindungen verschieden wären, bis Klinger und Massen¹⁾ zeigten, daß diese Verschiedenheit eben auf dem Austausch der Alkylgruppe bei höherer Temperatur beruht, während bei niedriger Temperatur identische Produkte entstehen. Auf andere Weise versuchte Brjuchonenko²⁾ die Identität der vier Schwefelvalenzen zu beweisen, indem er sowohl aus Jodmethyl und optisch-aktivem Amyläthylsulfid wie aus Jodäthyl und aktivem Amylmethylsulfid die Verbindung



darstellte. In beiden Fällen zeigte die entstandene Sulfinverbindung dieselbe optische Aktivität, woraus auf ihre Identität geschlossen werden kann.

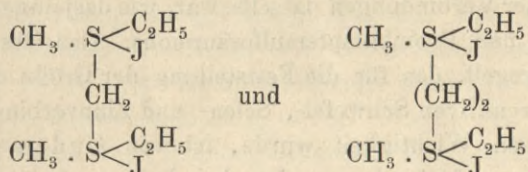
Den ersten Versuch, auf Grund der nunmehr festgestellten Gleichwertigkeit der vier Schwefelvalenzen eine weitere Uebereinstimmung der Verbindungen des Schwefels mit denen des Kohlenstoffs nachzuweisen, unternahm Aschan³⁾, der davon ausging, daß die Gleichwertigkeit der Valenzen auch für das Schwefelatom die Tetraederform wahrscheinlich mache. Daraus würde zunächst folgen, daß die Verbindungen des Schwefels mit vier verschiedenen Radikalen in zwei Spiegelbildformen existieren müßten, die den rechts- und linksdrehenden Formen der asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen entsprechen. Da aber die Sulfinverbindungen wegen ihrer Unbeständigkeit für die bei den Kohlenstoffverbindungen gebräuchlichen Spaltungsmethoden wenig geeignet erscheinen, so suchte er durch Einführung zweier

¹⁾ Ann. d. Chem. **243**, 193 [1888].

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3176 [1898].

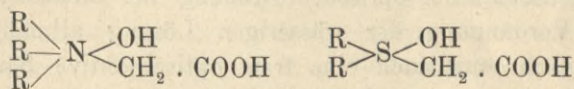
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 994 [1899].

asymmetrischen Sulfinokomplexe in dieselbe Molekel zu Verbindungen zu gelangen, die, wenn die Analogie mit dem Kohlenstoff zutrifft, in zwei inaktiven Formen existieren sollten. Dieses Ziel suchte er durch Kombination von Methylen-, bezw. Aethylenjodid mit Methyläthylsulfid zu erreichen, was zu den folgenden Verbindungen führt, bei denen sich die Isomerieverhältnisse der Weinsäure wiederholen sollten:

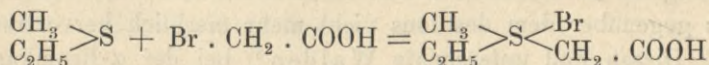


Die ölige Natur dieser Produkte verhinderte aber eine genaue Untersuchung.

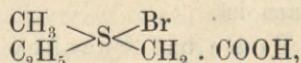
So weit waren die Untersuchungen über die organischen Verbindungen des vierwertigen Schwefels gekommen, als zum ersten Male der Versuch der Spaltung einer solchen Verbindung in optisch-aktive Formen gemacht wurde. Vanzetti¹⁾ wählte hierzu ihrer größeren Beständigkeit wegen die analog den Betaïnen zusammengesetzten Thetine:



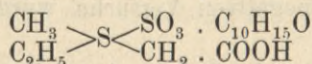
die durch Anlagerung von Monobromessigsäure an Dialkylsulfid:



und Ersatz des Broms durch Hydroxyl entstehen. Die Spaltungsversuche, die mit Hilfe von Pilzen (*Penicillium glaucum*, *Mucor mucedo*, *Beggiatoa*) vorgenommen wurden, blieben indessen erfolglos. Ebenso die ersten Versuche der englischen Chemiker Pope und Peachey²⁾, die Thetinverbindungen durch optisch-aktive Säuren zu spalten. Bei der Behandlung der wässrigen Lösung von Methyläthylthetinbromid,



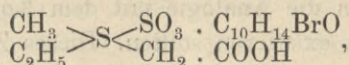
mit d-kampfersulfosaurem bezw. d-bromkampfersulfosaurem Silber entstanden zwar Methyläthylthetin-d-kampfersulfonat:



¹⁾ Gaz. chim. ital. **30** I, 175 [1899].

²⁾ Proc. Chem. Soc. **16**, 12 [1900].

und Methyläthylthetin-d-bromkampfersulfonat :



daß aber eine Spaltung des Thetins in optisch-aktive Formen nicht stattgefunden hatte, ergab sich daraus, daß das molekulare Drehungsvermögen dieser Verbindungen dasselbe war, wie dasjenige des Kampfersulfosäureions und Bromkampfersulfosäureions. Das Gesetz, das diese Beziehungen regelt, das für die Feststellung der Größe des Drehungsvermögens der aktiven Schwefel-, Selen- und Zinnverbindungen später von der größten Wichtigkeit wurde, ist von Oudemans¹⁾ an den Chinaalkaloiden aufgefunden worden, bei denen er feststellte, daß verschiedene Salze derselben optisch-aktiven Base mit inaktiven Säuren unter gleichen Konzentrationsbedingungen dasselbe Rotationsvermögen besitzen, daß dieses also durch die Natur der Säure nicht beeinflußt wird. Dieselbe Gesetzmäßigkeit zeigen auch die Salze optisch-aktiver Säuren mit inaktiven Basen, und Hädrich²⁾ wies darauf hin, daß diese Erscheinung als eine notwendige Folge der elektrolytischen Dissoziationstheorie zu betrachten ist, welche verlangt, daß die konstitutive Eigenschaft der optischen Drehung bei Elektrolyten mit zunehmender Verdünnung der wässrigen Lösung allmählich additiv wird. Demnach muß auch eine freie optisch-aktive Säure dieselbe Drehung aufweisen, wie eine ihr äquivalente Salzlösung, wofern sie nur genügend dissoziiert ist, um die Rotation des nicht dissoziierten Anteils gegenüber dem des Ions nicht mehr merklich hervortreten zu lassen. Diesen Fall untersuchte Walden³⁾ bei der α -Bromkampfersulfosäure, bei der eine genügend weitgehende Dissoziation erwartet werden konnte, da die Sulfosäuren zu den stärksten Säuren gehören. Es ergab sich, daß sowohl bei der freien Säure, wie bei ihren Salzen das molekulare Drehungsvermögen dasselbe ist, nämlich $[M]_D = + 270^\circ$. Es ließ sich ferner zeigen, daß das molekulare Drehungsvermögen bei aktivem Kation und aktivem Anion gleich der Summe der molekularen Drehung der beiden Ionen ist.

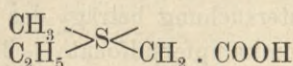
Da nun die von Pope und Peachey dargestellten Verbindungen das molekulare Drehungsvermögen der Säureionen aufwiesen, so ist die mit den aktiven Säureionen verbundene Thetingruppe inaktiv. Durch diese negativen Versuche wurde die Frage nach der

¹⁾ Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 4, 166 [1885].

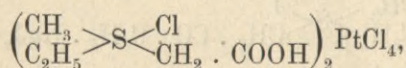
²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 476 [1893].

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 196 [1894].

Konfiguration der asymmetrischen Schwefelverbindungen von neuem aufgeworfen, doch gelang es kurze Zeit darauf denselben beiden Chemikern, durch fortgesetztes, 40—50maliges Umkristallisieren des Methyläthylthetinkampfersulfonats und -bromkampfersulfonats Verbindungen von anderem Schmelzpunkt und stärkerem Drehungsvermögen, aber derselben Zusammensetzung zu erhalten¹⁾. In diesen lagen offenbar das d-Methyläthylthetin-d-kampfersulfonat und das d-Methyläthylthetin-d-bromkampfersulfonat vor. Das molekulare Drehungsvermögen des so isolierten Kampfersulfonats betrug $= + 68^\circ$, da nun für das Kampfersulfosäureion $[M]_D = 51,7^\circ$, so ist die Differenz von $16,3^\circ$ als das molekulare Drehungsvermögen des Kations



zu betrachten. Beinahe derselbe Wert berechnet sich aus der Rotationskraft des durch wiederholte fraktionierte Kristallisation isolierten Bromkampfersulfonats. Für diese Verbindung ist $[M]_D = + 290^\circ$, und da Pope und Peachey das molekulare Drehungsvermögen der Bromkampfersulfosäure zu $+ 275^\circ$ fanden (nahe dem oben angegebenen Werte von Walden), so beträgt $[M]_D$ für das Kation $+ 15^\circ$. Schließlich gelang es auch, die aktiven Thetinverbindungen von den Säuren zu trennen und so zu Verbindungen zu gelangen, deren optische Aktivität nur dem asymmetrischen Schwefel zu verdanken ist. Aus der wässrigen Lösung des Kampfersulfonats fällt Platinchlorid ein Salz von der Zusammensetzung



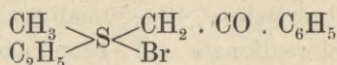
dessen molekulares Drehungsvermögen $= + 30,5^\circ$ beträgt, also doppelt so viel, wie für das Thetinion, was der Zusammensetzung des Platinsalzes entspricht.

War somit durch diese Versuche auch der Beweis geliefert, daß der Schwefel als das Zentrum eines asymmetrischen Systems aufzutreten vermag, so war immerhin erst die eine optisch aktive Komponente isoliert worden. Die Isolierung beider Antipoden gelang zuerst Smiles²⁾, der durch Vereinigung des Schwefels mit Radikalen von hohem Molekulargewicht zu beständigen Verbindungen zu gelangen

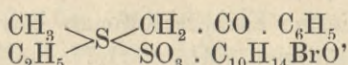
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 1072 [1900].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 1174 [1900].

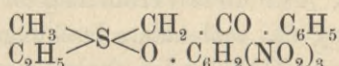
suchte. Er fand, daß sich ω -Bromacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$, mit Methyläthylsulfid leicht zu der Verbindung



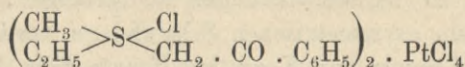
vereinigt, die sich zur Auflösung in ihre optischen Komponenten durch Bromkampfersulfosäure sehr geeignet erwies. Aus dem Methyläthylphenacylsulfenbromid und bromkampfersulfosaurem Silber entstanden zwei Salze:



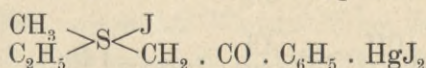
deren Drehungsvermögen von Pope und Neville¹⁾ genau ermittelt wurde. Nach ihrer Untersuchung beträgt das molekulare Drehungsvermögen der beiden Bromkampfersulfonate $+210^\circ$ und $+333^\circ$. Nach Abzug der Molekulardrehung des Bromkampfersulfosäureions ergibt sich somit für das Methyläthylphenacylthetionin $[M]_D = \pm 61^\circ$. Beide Bromkampfersulfonate ließen sich auch in optisch-aktive Pikrate



umwandeln, für die $[M]_D$ in Acetonlösung $= \pm 41^\circ$ beträgt. Auch ein aktives, und zwar linksdrehendes Methyläthylphenacylthetionplatinchlorid



wurde erhalten, während bei der Darstellung des Merkurijodids



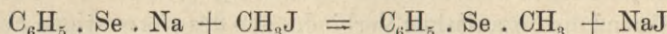
Razemisierung eintrat.

Diese Erfolge mußten den Anlaß geben, weitere Elemente, die vierwertig aufzutreten vermögen, in derselben Richtung zu untersuchen. Eine Analogie mit den stereochemischen Verhältnissen des Schwefels ließ sich bei dem ihm so nahe verwandten Selen erwarten. Von diesem Element waren wohl schon einige Alkylverbindungen bekannt, auch wußte man, daß sie sich mit Alkyljodiden zu Verbindungen des vierwertigen Selens zu vereinigen vermögen, noch lag aber kein Beispiel einer Verbindung des Selens mit zwei verschiedenen Alkylen vor. Pope und Neville²⁾ wählten als Ausgangsmaterial zur Darstellung einer asymmetrischen Selenverbindung das Phenylmethyl-

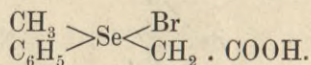
¹⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 1557 [1902].

²⁾ Proc. Chem. Soc. **18**, 198 [1902].

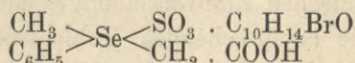
selenid, $C_6H_5 \cdot Se \cdot CH_3$, das sie aus Jodmethyl und Natriumphenylselenid:



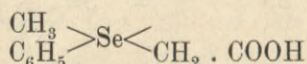
als gelbes bei 200° siedendes Oel erhalten. Diese Verbindung vereinigt sich unter lebhafter Reaktion mit organischen Halogenverbindungen, so gibt sie mit Bromessigsäure das kristallisierte Methylphenylselenetinbromid:



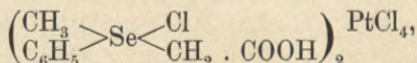
Dies ist der erste Repräsentant einer asymmetrischen Verbindung des vierwertigen Selens. Ihre Spaltung gelang auf demselben Wege, wie die der asymmetrischen Schwefelverbindungen. Durch d-Bromkampfersulfosaures Silber wurde sie in Methylphenylselenetin-d-bromkampfersulfonat:



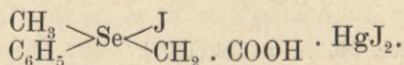
umgewandelt, das durch fraktionierte Kristallisation aus absolutem Alkohol in zwei Salze verschiedener Löslichkeit getrennt werden konnte. Das weniger lösliche vom Schmelzpunkt 168° besaß in wässriger Lösung das molekulare Drehungsvermögen $+330,8^\circ$, für das leichter lösliche vom Schmelzpunkt 151° betrug $[M]_D = +209,6^\circ$. Wird nun für das d-Bromkampfersulfosaureion $[M] = +270^\circ$ angenommen, so ergibt sich aus den bei den Schwefelverbindungen erörterten Gründen für das d-Methylphenylselenetinion



$[M]_D = +60,8^\circ$ und für das l-Methylphenylselenetinion der sehr nahe liegende Wert $[M]_D = -60,4^\circ$. Auch das Methylphenylselenetinchlorid-platinchlorid

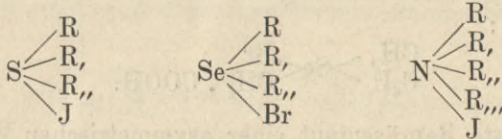


aus den Bromkampfersulfonaten durch Platinchlorwasserstoffsäure gefällt, existiert in zwei aktiven Formen, für die in Acetonlösung $[M]_D = +55^\circ$ bzw. $-54,3^\circ$ gefunden wurde. Wie bei den Schwefelverbindungen schwindet aber auch bei den Selenderivaten die Aktivität durch Ueberführung in das Merkurijodid

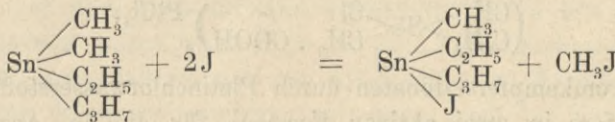
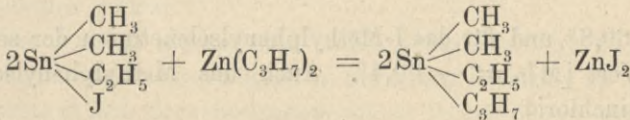
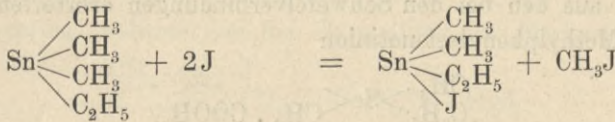
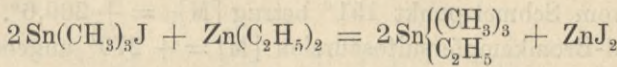


Beide Bromkampfersulfonate gaben bei der Behandlung mit Jodkalium-quecksilberjodid dieselbe inaktive Verbindung

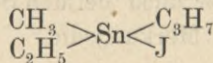
Während die organischen Verbindungen des vierwertigen Schwefels und Selens den organischen Ammoniumverbindungen darin gleichen, daß eine Valenz durch ein negatives Radikal, ein Säureion, abgesättigt sein muß, wie das durch die Formeln



zum Ausdruck kommt, vermag das Zinn vier Alkyle zu binden, wie im Zinntetramethyl $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ und Zinntetraäthyl $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Die Eigenschaften des Zinnatoms nähern sich also viel mehr denen des Kohlenstoffs, wenn die organischen Zinnverbindungen auch viel weniger beständig sind, wie die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen. Als Pope und Peachey¹⁾ ihre Untersuchungen über das Zinn begannen, waren noch keine asymmetrischen Verbindungen des vierwertigen Zinns bekannt. Eine solche Verbindung wurde von ihnen aus Trimethylzinnjodid durch abwechselnde Einwirkung von Zinkalkyl und Jod gewonnen:

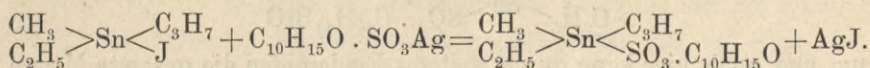


Das Methyläthylpropylzinnjodid

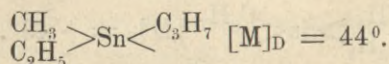


¹⁾ Proc. Chem. Soc. 16, 42 u. 116. [1900].

wurde so als ein gelbes Oel vom Siedepunkt 270° erhalten. Die Spaltung dieser Verbindung gelang wiederum durch d-Kampfersulfosäure, indessen gelang es nur, die rechtsdrehende Modifikation zu isolieren, und zwar wurde die Gesamtmenge der überhaupt vorhandenen Zinnverbindung in rechtsdrehender Form erhalten, was durch folgende Erwägung seine Erklärung finden kann. Durch d-kampfersulfosaures Silber wurde das Jodid in das d-Kampfersulfonat übergeführt:



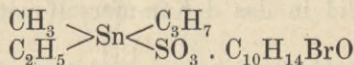
Beim Eindampfen der Lösung kristallisiert ein Kampfersulfonat aus, dessen molekulares Drehungsvermögen in verdünnter wässriger Lösung + 95° beträgt. Da nun für das d-Kampfersulfosäureion $[\text{M}]_{\text{D}} = + 51^\circ$, so ergibt sich für das Ion



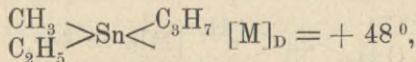
Hier liegt also das d-Methyläthylpropylzinn-d-Kampfersulfonat vor, während das l-Methyläthylpropylzinn-d-Kampfersulfonat in der Mutterlauge zu erwarten ist. Diese Verbindung schied sich aber nicht bei weiterem Eindampfen aus, sondern es wurden hierbei stets neue Mengen der ersten Verbindung erhalten. Es muß also angenommen werden, daß in der Lösung eine fortwährende Razemisierung des l-Methyläthylpropylzinnions stattfindet, und daß aus der Razemverbindung nur die Kombination der Rechtsform mit der d-Kampfersulfosäure zur Abscheidung gelangt. Diese Erscheinung wird erklärlich, wenn die leichte Razemisierung des aktiven Ions mit der schwereren Löslichkeit des Kampfersulfonats des d-Ions zusammenwirkt. Es wird sich dann das l-Methyläthylpropylzinn-d-Kampfersulfonat in das d-Kampfersulfonat der Razemverbindung umwandeln, da aber das d-Methyläthylpropylzinn-d-Kampfersulfonat infolge seiner geringeren Löslichkeit beim Eindampfen stets aus der Lösung entfernt wird, so wird das Gleichgewicht zwischen beiden Formen fortdauernd gestört und zu seiner Wiederherstellung ist die Umwandlung neuer Mengen der linksdrehenden Gruppe $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Sn}$ — in die rechtsdrehende erforderlich. Der durch die Ausscheidung der Rechtsform entstandene Ueberschuß der Linksverbindung razemisiert sich also von neuem, und auf diese Weise wird schließlich die ganze Zinnverbindung als Kampfersulfonat der d-Form abgeschieden.

Diese hier zum ersten Male beobachtete schnelle Umwandlung der gesamten Menge einer razemischen Verbindung in die eine aktive

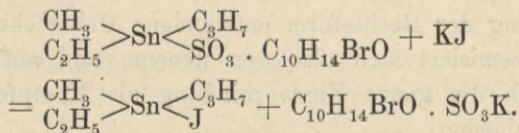
Form durch Ausscheidung dieser Form und fortgesetzte Razemisierung des in Lösung bleibenden Antipoden findet beim d-Bromkampfersulfonat derselben Zinnverbindung ebenfalls statt. Wird das Methyläthylpropylzinnjodid in wässriger Lösung mit d-bromkampfersulfosaurem Silber behandelt, so scheidet sich beim Eindampfen d-Methyläthylpropylzinn-d-Bromkampfersulfonat



aus und auch hier kann durch weiteres Eindampfen die gesamte Menge der Zinnverbindung in diese Form übergeführt werden. Das d-Methyläthylpropylzinn-d-Bromkampfersulfonat zeigt in verdünnter wässriger Lösung das molekulare Drehungsvermögen $+318^\circ$. Da nun für das Bromkampfersulfosäureion $[\text{M}]_{\text{D}} = +270^\circ$, so ergibt sich für das Ion



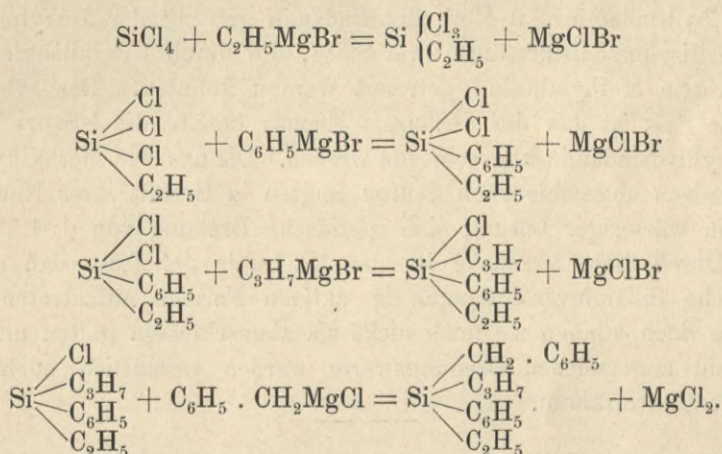
nahe dem aus dem Kampfersulfonat berechneten Wert $+45^\circ$. Wenn die Anschauung richtig ist, daß das l-Methyläthylpropylzinnion in wässriger Lösung eine so leichte Razemisierung erfährt, so muß das auch für das d-Ion zutreffen, wofern nur dafür gesorgt wird, daß sich kein festes Salz ausscheiden kann. Dies ließ sich auch nachweisen, indem eine verdünnte wässrige Lösung des Bromkampfersulfonats der d-Verbindung mit der molekularen Drehung $+318^\circ$ nach 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in geschlossenem Gefäß nur noch ein molekulares Drehungsvermögen von $+273^\circ$ aufwies. Das entspricht aber nahezu dem Werte für Bromkampfersulfosäureion (270°), die Zinnverbindung hatte also ihr Drehungsvermögen fast völlig eingebüßt. Wurde diese Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand wieder in Wasser gelöst, so betrug $[\text{M}] = +315^\circ$, so daß also durch die allmähliche Ausscheidung der d-Base wiederum die gesamte Linksbase zur Inversion gebracht worden war. Wie zu erwarten, gibt das Salz mit der Molekulardrehung $+318^\circ$ bei der Behandlung mit Jodkalium ein rechtsdrehendes, das mit der Molekulardrehung $+273^\circ$ ein inaktives Methyläthylpropylzinnjodid:



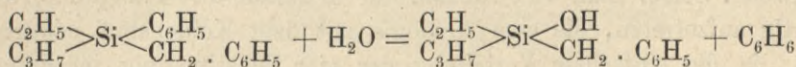
Das aktive Jodid zeigt dieselbe starke Neigung zur Razemisierung wie das Kampfersulfonat und Bromkampfersulfonat. Es stellt ein gelbes

Oel von sehr wechselndem Drehungsvermögen dar, und zuweilen wird unter noch unaufgeklärten Bedingungen kein aktives, sondern ein razemisches Jodid erhalten.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß das Zinn dem Kohlenstoff viel näher steht als Schwefel und Selen. Beide gehören derselben Gruppe des periodischen Systems an, und zwar bildet der Kohlenstoff das erste, das Zinn eines der letzten Glieder der vierten Gruppe. Da die Erscheinung der optischen Aktivität den asymmetrischen Verbindungen beider Elemente gemeinsam ist, so wird man daraus schließen dürfen, daß sich dieselbe Erscheinung auch bei den zwischen ihnen stehenden Elementen wiederfinden wird. Bei dem dem Kohlenstoff am nächsten stehenden, dem Silizium, ist die Auffindung optisch-aktiver Formen vor ganz kurzer Zeit auch gelungen. Kipping¹⁾ benutzte zur Darstellung einer asymmetrischen Siliziumverbindung die Grignardsche Reaktion und gelangte durch folgende Reaktionsfolge zum Aethyl-Propyl-Phenyl-Benzylsilizium:

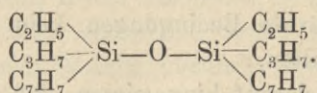


Bei dem Versuche, das Aethyl-Propyl-Phenyl-Benzylsilizium durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure überzuführen, die sodann durch aktive Basen gespalten werden könnte, trat jedoch Hydrolyse ein, und es entstand unter Abspaltung von Benzol Benzylpropyl-äthylsiliziumalkohol:

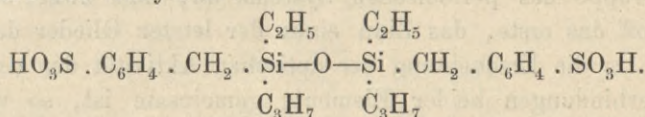


¹⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 209 [1907]. Ueber frühere Versuche s. Kipping u. Lloyd, Journ. Chem. Soc. **79**, 449 [1901] u. Kipping u. Hunter, Proc. Chem. Soc. **21**, 85 [1905].

und dessen Anhydrid:



Bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure bei 100° entsteht die Disulfosäure des Anhydrids:



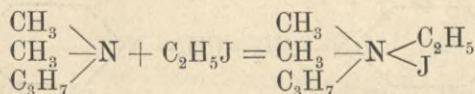
Diese Verbindung enthält zwei asymmetrische Siliziumatome und sollte in zwei inaktiven Formen, einer spaltbaren und einer nicht spaltbaren (Traubensäure- und Mesoweinsäuretypus), existieren. Tatsächlich entsteht auch ein Gemisch, aber nur eine Säure wurde isoliert, und zwar, wie ihre Spaltbarkeit zeigt, die äußerlich kompensierte. Spaltungsversuche mit den verschiedensten Alkaloïden verliefen ergebnislos, schließlich gelang aber die Spaltung mit Hilfe des optisch-aktiven Methylhydrindamins. d-Methylhydrindamin gab mit der Aethylpropylbenzylsilizyloxyddisulfosäure zwei Salze, die durch Kristallisation aus wässrigem Methylalkohol getrennt werden konnten. Das schwerer lösliche Salz ist das der d-Säure. Ebenso konnte die l-Säure durch l-Methylhydrindamin abgeschieden werden. Die aus den Methylhydrindaminsalzen abgeschiedenen Säuren zeigten in Gestalt ihrer Natriumsalze in wässriger Lösung eine spezifische Drehung von + 4,5°.

Durch diese Versuche ist der Nachweis geliefert, daß asymmetrische Siliziumverbindungen in aktiven Formen aufzutreten vermögen, doch können sie noch nicht als abgeschlossen gelten und die vorläufig angegebenen Drehungswerte werden vermutlich noch eine Modifikation erfahren.

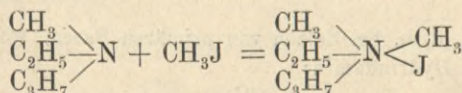
Viel früher bekannt und viel leichter zugänglich wie die asymmetrischen Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns und Siliziums waren diejenigen des asymmetrischen fünfwertigen Stickstoffs, und es war daher der Stickstoff dasjenige Element, auf das man zuerst die beim Kohlenstoff gemachten Erfahrungen zu übertragen suchte. Beim Schwefel, Selen, Zinn und Silizium war es gerade ihre Fähigkeit, vierwertig aufzutreten, die eine Analogie mit dem Kohlenstoff erwarten ließ, da die einfachste Verteilung der vier Substituenten im Raume durch die Tetraederform gegeben wird. Beim Stickstoff konnte man zu einer so einfachen Auffassung seines Atommodells nicht gelangen, und es ist daher eine größere Zahl von Raumformeln für dieses

Element aufgestellt worden, die sich mit den beobachteten Erscheinungen mehr oder weniger gut in Einklang bringen lassen.

Trotz der leichten Zugänglichkeit der asymmetrischen Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs kann die Frage nach der Möglichkeit des Existenz von Verbindungen, deren optische Aktivität auf das asymmetrische Stickstoffatom zurückzuführen ist, doch erst seit wenigen Jahren als einwandfrei beantwortet gelten. Eine Zeitlang schien es, als ob das fünfwertige Stickstoffatom zu einer viel größeren Zahl von Stereoisomeren Veranlassung gäbe wie das Kohlenstoffatom, da von verschiedenen Seiten die Existenz inaktiver Isomeren, und zwar nicht nur beim asymmetrischen Stickstoff, beobachtet worden war. Die Eigenschaft des Stickstoffs, drei- und fünfwertig aufzutreten, ließ die Anschauung aufkommen, daß zwischen den drei „Ammoniakvalenzen“ und der vierten und fünften Valenz, die erst bei der Bildung der Ammoniumverbindungen zur Geltung kommen, in Bezug auf die räumliche Anordnung um das Stickstoffatom ein prinzipieller Unterschied besteht, so daß bei der Bildung einer Ammoniumverbindung eine verschiedene Reihenfolge in der Einführung der Radikale zu verschiedenen Verbindungen führen könnte. Auch bei Gleichheit von zwei oder drei Radikalen wären unter diesen Umständen schon verschiedene Produkte zu erwarten, z. B.:

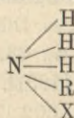


und

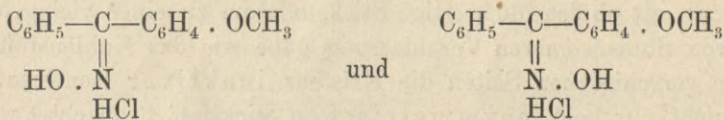


Mit wenigen Ausnahmen haben sich alle Beobachtungen solcher Isomeriefälle entweder als irrtümlich erwiesen¹⁾, oder sie beruhen

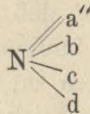
¹⁾ Der erste Fall des Vorkommens inaktiver Isomere wurde von Ladenburg u. Struve (Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 43, 561, 1152, 1634 [1877]) beim Triäthylbenzylammoniumjodid beobachtet, von v. Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 309, 966, 978, 1291 [1897]) aber bestritten. Wedekind glaubte durch Einführung der Radikale in verschiedener Reihenfolge zwei verschiedene Benzylphenylallylmethylammoniumjodide erhalten zu haben, doch stellte sich heraus, daß die eine Verbindung aus Benzylphenyldimethylammoniumjodid bestand (Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 481 [1906]). Eine Isomerie vom Typus



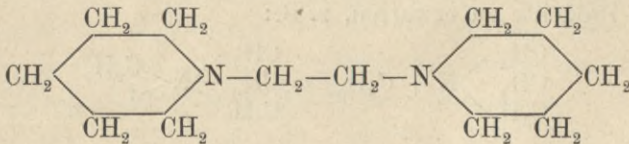
lediglich auf der Verschiedenheit der Kristallformen der beiden Produkte, die sich auf Dimorphismus zurückführen läßt und zur Annahme stereoisomerer Verbindungen keinen Anlaß gibt¹⁾. Hingegen ist die Möglichkeit der Existenz inaktiver stereoisomerer Ammoniumverbindungen längst erwiesen durch die Verschiedenheit der Salze stereoisomerer Oxime. So stellte Hantzsch²⁾ die Chlorhydrate der beiden stereoisomeren Methoxybenzophenonoxime



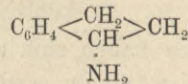
dar, die als stereoisomere Ammoniumverbindungen vom Typus



zu betrachten sind. Einem ähnlichen Typus gehören die von Aschan³⁾ aufgefundenen Stereoisomeren an, der hierbei von einem Vergleich des Systems Na_2bcd mit Cabcd ausging. Trifft dieser Vergleich zu, so sollte das Aethylendipiperidid



(X = Säureradikal), d. h. bei Salzen von primären Basen, wollte Kipping bei der Salzbildung aus Hydrindamin:



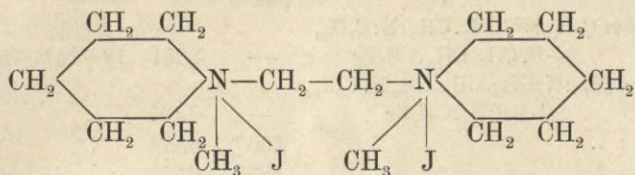
mit Brom- und Chlorkampfersäure beobachtet haben. Es entstanden hierbei je zwei Salze, ohne daß das Hydrindamin, das ja ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, in seine optisch-aktiven Komponenten gespalten worden wäre. Bei der Trennung von den Säuren gaben daher beide Salze wieder dasselbe inaktive Hydrindamin. Als Ursache der Entstehung der isomeren Salze stellte sich aber heraus, daß die Brom- und Chlorkampfersulfosäure in isomeren Formen (Cis- und Transform) aufzutreten vermögen (Journ. Chem. Soc. **87**, 628 [1905]).

¹⁾ Das ist der Fall bei der von Le Bel beobachteten vermeintlichen Isomerie des Trimethylisobutylammoniumchloroplatinats (Journ. Chim. Phys. **2**, 340 [1904]) und beim Chloroplatinat des Diäthylmethylisoamylammoniumchlorid von Schryver und Collie (Chem. News **63**, 174 [1891]).

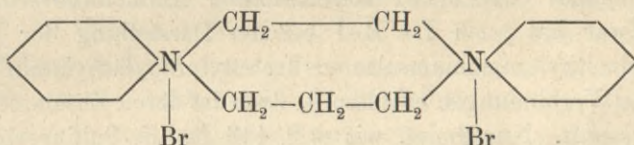
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 54 [1901].

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 302 [1903].

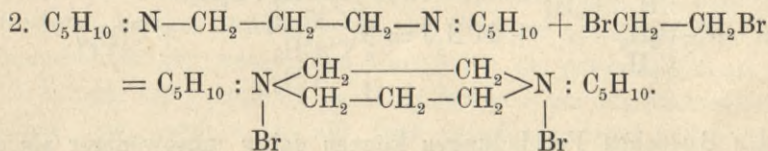
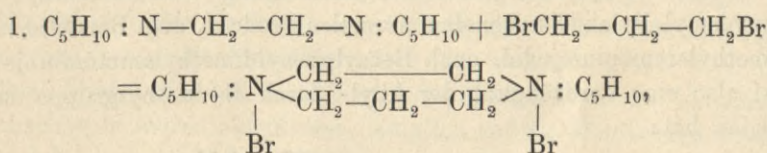
durch Anlagerung im Jodmethyl zwei Verbindungen der Struktur



geben, deren Isomerie der der Traubensäure und Mesoweinsäure zu vergleichen ist¹⁾. Die Versuche, diese Isomeren aufzufinden, schlugen indessen fehl. Ist aber eine ähnliche Isomerie überhaupt möglich, so ist sie umso eher zu erwarten, je mehr die Valenzen der beiden Stickstoffatome durch Ringbildung festgelegt sind, so daß ein Platzwechsel der Radikale erschwert oder unmöglich wird. Wird an das Aethylendipiperidid Trimethylenbromid addiert, so erhält man eine Verbindung, in der jedes der beiden Stickstoffatome zwei Ringsystemen angehört, also mit vier Valenzen an Ringbildungen beteiligt ist und dem Typus Na_2bcd entspricht:



Tatsächlich entstehen zwei durch Schmelzpunkt und Löslichkeit verschiedene Isomeren, wenn diese Verbindung auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt wird:



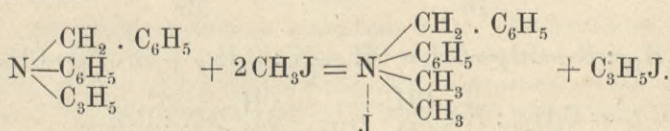
Die Verschiedenheit der beiden Verbindungen ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung:

¹⁾ Vergl. S. 445 die entsprechenden Verhältnisse bei den Schwefelverbindungen.

	Schmelzpunkt	Lösl. %	Temp.	Lösungsmittel
1. Verbind. aus $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.N:C_5H_{10}$ + $BrCH_2.CH_2.CH_2Br$	—	5,381	19–20°	75% Alkohol
2. Verb. aus $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.CH_2N:C_5H_{10}$ + $BrCH_2.CH_2Br$	—	8,197	"	"
3. Jodid von 1.	300°	4,925	7°	Wasser
4. Jodid von 2.	282°	6,275	"	"

In optisch-aktive Komponenten ließen sich diese Verbindungen nicht spalten. Diese Isomerie scheint die Analogie zwischen den beiden Systemen $Cabcd$ und Na_2bcd zu rechtfertigen, doch sind bisher alle Versuche, an Stickstoffatomen in weniger komplizierten Ringsystemen Ähnliches zu beobachten, fehlgeschlagen. Es scheint also die völlige Festlegung der Stickstoffvalenzen durch Ringbildung eine Vorbedingung dieser Isomerie zu sein.

Die Salze der stereoisomeren Oxime und diese Verbindungen Aschans können heute als die einzigen sicher festgestellten Beispiele des Vorkommens inaktiver stereoisomerer Ammoniumverbindungen gelten. Zwar hat auch Le Bel bei der Darstellung der Isobutylpropyläthylmethylammoniumsalze aus Isobutylpropyläthylamin und Jodmethyl zwei Verbindungen erhalten¹⁾, doch ist deren Zusammensetzung nicht festgestellt. Nun findet, wie es S. 443 für die Sulfinverbindungen beschrieben wurde, so auch bei den Ammoniumverbindungen sehr leicht eine Verdrängung der Radikale durcheinander statt, und namentlich die Methylgruppe übt gern einen solchen verdrängenden Einfluß aus. So erhielt Wedekind²⁾ bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Benzylphenylallylamin neben dem normalen Produkt, dem Benzylphenylallylmethylammoniumjodid, auch Benzylphenyldimethylammoniumjodid, wobei also eine Verdrängung der Allyl- durch die Methylgruppe stattgefunden hat:



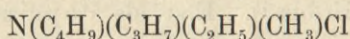
Die Le Belschen Verbindungen können daher umsoweniger als einwandfreie Beispiele inaktiver Stereoisomeren gelten, als alle anderen

¹⁾ Compt. rend. **129**, 548 [1899] u. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1003 [1900].

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 481 [1906]; vergl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 766, 1075 u. 3582 [1992]; ferner M. Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3636 [1904].

Versuche, zu solchen Stereoisomeren vom Typus *Nabcde* zu gelangen, erfolglos geblieben sind.

Hingegen rührt von Le Bel¹⁾ das erste Beispiel der optischen Aktivität einer asymmetrischen Stickstoffverbindung, da es ihm gelang, das Chlorid des Isobutylpropyläthylmethylammoniums



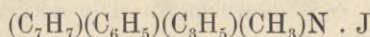
in 2%iger Lösung durch Schimmelpilze zu aktivieren. Die Lösung wurde allmählich linksdrehend, und zwar betrug das Maximum der Drehung -25 bis $-30'$, woraus sich unter der Voraussetzung, daß die gesamte rechtsdrehende Verbindung durch den Pilz zerstört worden ist, ein spezifisches Drehungsvermögen des linksdrehenden Ammoniumchlorids von -7 bis -8° berechnet. Die aktive Verbindung neigt sehr zur Razemisierung. Sie ließ sich zwar in ein aktives Acetat umwandeln, aber bei der Ueberführung in das Sulfat verlor sie ihre Aktivität. Auch das aus dem aktiven Chlorid dargestellte Platin-, sowie das Quecksilbersalz gaben bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff die inaktive Verbindung, was auf der hierbei entstehenden freien Salzsäure beruht, gegen die sich das aktive Chlorid als sehr empfindlich erwies. Auch bei Lösungen von Amylisobutylpropyläthylammoniumchlorid und Amylpropyläthylmethylammoniumchlorid erzielte Le Bel durch Pilzkulturen Aktivität, doch liegen nähere Angaben über diese Verbindungen nicht vor.

Diese schnell verschwindende Aktivität des Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorids galt lange Zeit als das einzige Beispiel für die Möglichkeit der Spaltung asymmetrischer Stickstoffverbindungen. Wenn man von jeder Hypothese über die sterische Natur des fünfwertigen Stickstoffatoms absieht und die Fähigkeit einer Verbindung, in optischen Isomeren aufzutreten, lediglich auf die Möglichkeit zurückführt, daß sie in zwei Spiegelbildformen auftreten kann, die sich nicht zur Deckung bringen lassen, so ist die Existenz optisch-aktiver Ammoniumverbindungen unter allen Umständen zu erwarten, denn wie man sich auch die Verteilung der fünf Gruppen um das Stickstoffatom vorstellen mag, wofern sie alle fünf verschieden sind und nicht in einer Ebene liegen, ist die Ammoniumverbindung jedenfalls ohne Symmetrieebene. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, solche asymmetrische Ammoniumverbindungen nach denselben Methoden zu spalten,

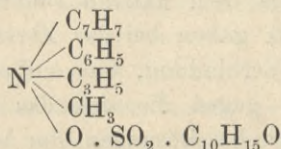
¹⁾ Compt. rend. **112**, 724 [1891] u. **129**, 548 [1899] u. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1003 [1900]; vergl. auch Marckwald u. v. Droste-Huelshoff, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 560 u. Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3508 [1899].

die bei den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen in so vielen Fällen zur Isolierung der beiden optischen Antipoden geführt haben. Da die freien Ammoniumbasen $R_1R_2R_3R_4N \cdot OH$ stark alkalisch reagieren, so war die Spaltung durch optisch-aktive Säuren die nächstliegende Methode. Doch hatten Versuche mit Weinsäure, Kampfersäure und Mandelsäure keinen Erfolg¹⁾. Erst als Pope und Peachey²⁾ sich der Kampfersulfosäure, sowie der Brom- und Chlorkampfersulfosäure bedienten, gelang die Zerlegung und förderte bald ein umfangreiches Material über optisch-aktive Stickstoffverbindungen zu Tage.

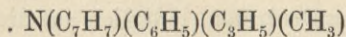
Die erste Verbindung, die in beiden aktiven Formen erhalten wurde, war das Benzylphenylallylmethylammonium. Das durch Umsetzung des inaktiven Jodids



mit d-kampfersulfosaurem Silber entstehende kampfersulfosaure Benzylphenylallylmethylammonium



konnte durch wiederholte Kristallisation aus Aceton in zwei Salze von verschiedener Löslichkeit gespalten werden. Das weniger lösliche Salz stellt das d-Benzylphenylallylmethylammonium-d-Kampfersulfonat (Schmelzpunkt 171 bis 173°) dar. In 0,8%iger wässriger Lösung besitzt es eine spezifische Drehung von +46,6°, woraus sich das molekulare Drehungsvermögen +218° berechnet. Da die Molekulardrehung des d-Kampfersulfosäureions +51,7° beträgt, so muß diejenige des basischen Ions



etwa +166° sein. Das aus der Mutterlauge gewonnene leichter lösliche Salz zeigte in verdünnter wässriger Lösung eine Molekulardrehung von -87°, woraus hervorgeht, daß dieses Salz noch nicht frei von dem Kampfersulfonat der d-Ammoniumverbindung war, denn da für das basische Ion die Molekulardrehung = -166° angenommen werden muß und sie für das Säureion +51° beträgt, so sollte diejenige des Salzes etwa -115° sein. Bemerkenswert ist es, daß die Rotation der wässrigen Lösung durchaus beständig ist, wodurch die

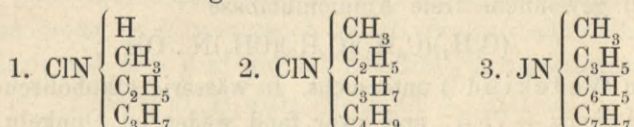
¹⁾ Marckwald u. v. Droste-Huelshoff, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 560 [1899] u. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 517 [1899].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 1127 [1899].

Anschauung hinfällig wird, daß die Spaltung asymmetrischer Ammoniumverbindungen nur in hydroxylfreien Lösungsmitteln gelingt. Aus den Kampfersulfonaten konnten durch Umsetzung mit Jod- und Bromkalium in wässriger Lösung die schwer löslichen aktiven Jodide und Bromide und aus dem Jodid durch Umsetzung mit salpetersaurem Silber das aktive Nitrat erhalten werden. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ in Alkohol	$[\alpha]_D$ in Chloroform
d-Benzylphenylallylmethyljodid	147°	+ 52,5°	+ 55,2°
l-Benzylphenylallylmethyljodid	147°	- 51,4°	- 53,4°
d-Benzylphenylallylmethylbromid	165—167°	+ 68,6°	+ 64,1°
l-Benzylphenylallylmethylbromid	—	- 67,3°	- 65°
d-Benzylphenylallylmethylnitrat	164—165°	+ 55,1° in Wasser	

In bequemerer Weise läßt sich die l-Verbindung durch l-Kampfersulfosäure aus der Mutterlauge der d-Verbindung isolieren¹⁾. Eigentümlich ist die Wirkung des Lichts auf das aktive Jodid. Fällt beim Umkristallisieren dieser Verbindung direktes Sonnenlicht auf die Lösung, so scheidet sich nur eine gummiartige Masse ab und es scheint hierbei auch Inaktivierung einzutreten. Hier wurde auch zum ersten Male die Beobachtung gemacht, daß die Rotation der aktiven Stickstoffverbindungen in Chloroformlösung sehr schnell abnimmt, namentlich beim Erwärmen dieser Lösung tritt in wenigen Minuten Inaktivierung ein. In der Kälte ist nach einer Stunde noch keine Abnahme der Drehung wahrzunehmen, aber nach 3 Tagen ist die kalt und im Dunkeln aufbewahrte Lösung inaktiv. Beim Eindampfen dieser Lösung hinterbleibt die Razemverbindung. Von Le Bel²⁾ ist die Ansicht geäußert worden, daß in den aktiven organischen Ammoniumverbindungen intramolekulare Vibrationen der an das Stickstoffatom gebundenen Atomgruppen zum Platzwechsel und dadurch zur Razemisierung führen und daß dieser Platzwechsel umso leichter stattfindet, je kleiner die Radikale sind. Es würde dadurch das verschiedene Verhalten der drei Verbindungen:

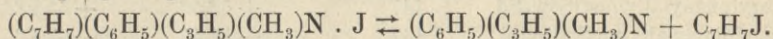


seine Erklärung finden. Die Spaltung der ersten Verbindung, des Methyläthylpropylaminchlorhydrats, gelang überhaupt nicht, die Akti-

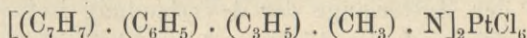
¹⁾ Pope u. Harvey, Journ. Chem. Soc. **79**, 828 [1901].

²⁾ Compt. rend. **130**, 1552 [1900].

vität der zweiten ist sehr unbeständig (S. 459), während die dritte aktive Verbindungen liefert, die auch in wässriger Lösung durchaus beständig sind und nur in Chloroformlösung ihre Aktivität bald einbüßen. Diese Inaktivierung der Chloroformlösung ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß in diesem Lösungsmittel die Dissoziation des Ammoniumjodids in tertiäre Base und Halogenalkyl und die Wiedervereinigung der Spaltungsstücke besonders leicht von statten geht, was natürlich zur Inaktivierung führen muß. Es könnte sich dann der Vorgang abspielen:

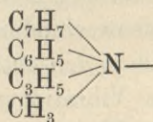


Ebenso erleiden die Bromide, wenn auch etwas langsamer, in Chloroformlösung Razemisierung. Hingegen bleibt die Aktivität in den komplexen Metallverbindungen der Base erhalten. Das d-Benzylphenylallylmethylammoniumplatinchlorid

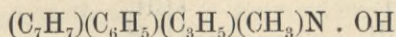


(Schmelzpunkt 165°) ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, so daß seine Drehung nicht bestimmt werden konnte, hingegen zeigt das komplexe Merkurijodidsalz der d-Base $[(C_7H_7)(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)N]HgJ_3$ (Schmelzpunkt 125 bis 126°) in Acetylacetat $[\alpha]_D = +24,4^\circ$. Berechnet man $[\alpha]$ auf das in dieser Verbindung enthaltene Jodid, so beträgt es $+54,7^\circ$, sehr nahe dem für das Jodid in Chloroformlösung gefundenen Wert von $+55,2^\circ$.

Das Wasser übt auf die aktiven Verbindungen keinen invertierenden Einfluß aus, das aktive Ammoniumion



ist also durchaus beständig. Demgemäß konnte die Spaltung in die aktiven Komponenten mit Hilfe der d-Bromkampfersulfosäure auch in wässriger Lösung ausgeführt werden. Auch die aus dem Jodid durch Silberoxyd gewonnene freie Ammoniumbase



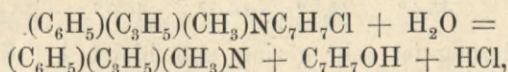
wurde von Wedekind¹⁾ untersucht. In wässrig-alkoholischer Lösung zeigt sie $[\alpha]_D = +75,5$, und zwar fand weder im Dunkeln, noch im Licht, noch selbst beim Erwärmen der Lösung auf 70° eine Abnahme der Drehung statt. Nur bei mehrstündigem Kochen vermindert sich die Rotationskraft, indem sich die Lösung gleichzeitig trübt, so daß

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1838 [1905].

die Abnahme der Aktivität hier auf eine Abspaltung von Halogenalkyl zurückzuführen ist. Die Beständigkeit der Aktivität der asymmetrischen Stickstoffverbindungen mit größeren Radikalen ist also derjenigen der Kohlenstoffverbindungen an die Seite zu stellen. Auch darin stimmen die asymmetrischen Stickstoffverbindungen mit den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen überein, daß die optischen Antipoden in enantiomorphen Formen kristallisieren, so daß also das Pasteursche Gesetz über die Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Enantiomorphie der Kristalle auch für sie Geltung hat. Bei anderen aktiven Ammoniumverbindungen konnte diese Enantiomorphie der Kristallformen allerdings nicht konstatiert werden¹⁾.

Wenn die Neigung zur Autorazemisierung in Chloroformlösung auf einer Spaltung in tertiäre Base und Halogenalkyl beruht, so muß die Siedepunkterhöhung, die das Chloroform erfährt, größer sein, wie sie dem Molekulargewicht der Ammoniumverbindung entspricht. In der Tat fand Wedekind²⁾, daß die Dissoziation des Benzylphenylallylmethylammoniumjodids in siedendem Chloroform eine sehr weitgehende ist. Statt des berechneten Molekulargewichts 365 wurden bei drei Versuchen die Werte 104, 107 und 111 gefunden, wonach das Molekül wenigstens in drei Bestandteile gespalten sein müßte. Neuerdings hat auch v. Halban³⁾ durch Titration der Chloroformlösung des Benzylphenylallylmethylammoniumjodids mit Silbernitrat den Grad der Dissoziation bestimmt und gefunden, daß die Spaltung eine sehr weitgehende ist und in einer frisch bereiteten Lösung schnell fortschreitet. Uebrigens sind es nur die Jodide, Bromide und Chloride, die in Chloroform diese starke Neigung zur Inaktivierung zeigen, und von diesen wird wiederum das Jodid am schnellsten inaktiv. Die Nitrate sind durchaus beständig, ebenso die Fluoride und Kampfersulfonate. Die freie Ammoniumbase hingegen, die in wässriger Lösung selbst beim Erwärmen ihre Aktivität behält, wird in Chloroformlösung innerhalb 30 Stunden razemisiert.

In wässriger Lösung erleiden die Ammoniumverbindungen beim Erwärmen mehr oder weniger leicht Hydrolyse unter Bildung von freier Säure und dem dem größten Alkylrest entsprechenden Alkohol:

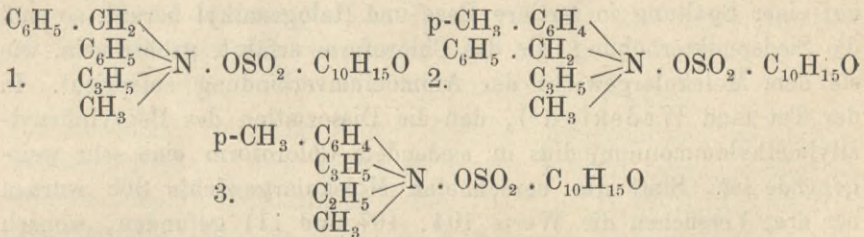


¹⁾ Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 474 [1905].

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 235 [1903] u. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 474.

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 57 [1907].

was leicht an der entstehenden Trübung und sauren Reaktion zu erkennen ist. Dieser Zerfall läßt sich durch die Aenderung des elektrischen Leitvermögens verfolgen, da die wässerigen Lösungen der hochmolekularen quaternären Ammoniumverbindungen weniger gut leiten, wie die der einfachen Ammoniumsalze und mit fortschreitendem Zerfall die Leitfähigkeit mithin zunehmen muß. Hiernach läßt sich die Beständigkeit der verschiedenen Ammoniumverbindungen durch eine Prüfung ihrer Leitfähigkeit vergleichen, indem diejenige die beständigste sein wird, die vor und nach dem Kochen die geringste Veränderung der Leitfähigkeit zeigt. Bei der Prüfung der Kampfersulfonate des Phenyl-benzyl-allyl-methylammoniums, des p-Tolyl-benzyl-allyl-methylammoniums und des p-Tolyl-äthyl-allyl-methylammoniums:



fand Wedekind¹⁾, daß die Leitfähigkeit der ersten Verbindung durch halbstündiges Kochen eine große Steigerung erfährt, während sie bei der zweiten Verbindung viel weniger und bei der dritten fast gar nicht wächst. Es stellt also das, in der Molekulargröße zwischen den beiden anderen Verbindungen stehende Benzyl-phenyl-allyl-methylammonium-kampfersulfonat die unbeständigste Verbindung dar.

Die d- und l-Benzyl-phenyl-allyl-methyl-ammoniumverbindungen sind von allen optisch-aktiven Stickstoffverbindungen am gründlichsten untersucht worden. Thomas und Jones²⁾ stellten den Einfluß der Konzentration der Lösung und der Temperatur auf das Drehungsvermögen fest. Die Aenderung des Drehungsvermögens mit zunehmender Verdünnung der wässerigen Lösung ergibt sich für das Ion $(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N}$ — aus folgender Reihe:

Prozentgehalt der Lösung	5,93	3,62	1,54	1,064	0,783	0,553
$[\alpha]_D$	45,4°	45,8°	46,0°	46,9°	46,6°	47°

Die Aenderung ist sehr gering und bleibt bei Konzentrationen unter 1% innerhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers. Auch der Einfluß der Temperatur bis zu 50° erwies sich als unbedeutend.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 235 [1903].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 280 [1906].

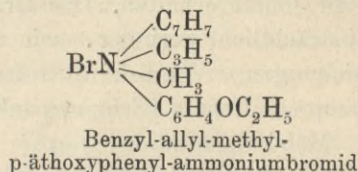
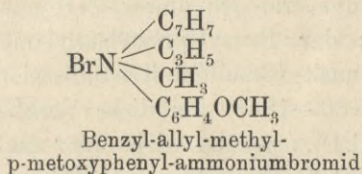
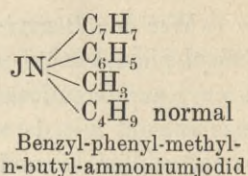
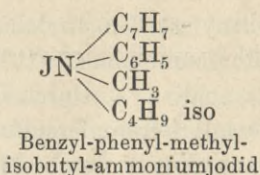
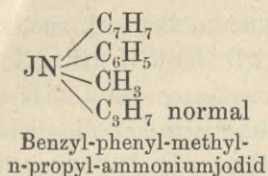
Wie das Benzyl-phenyl-allyl-methylammonium ließ sich auch das Benzyl-phenyl-äthyl-methylammonium, $(C_7H_7)(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)N$ — durch Kampfersulfosäure spalten¹⁾. Durch Umsetzung des Jodids der Base sowohl mit d- wie mit l-Kampfersulfosäure wurden die beiden Kampfersulfonate und aus diesen durch Fällung mit Jodkalium die aktiven Jodide erhalten. Das Drehungsvermögen dieser Verbindungen ist beträchtlich geringer, wie das der Benzyl-phenyl-allyl-methylverbindungen. Wedekind²⁾ fand nach 13maliger Kristallisation des d-Kampfersulfonats (Schmelzpunkt 180—181°) für diese Verbindung eine Molekularrotation von $+116,1^{\circ}$, woraus sich für das Ion $-N(C_7H_7)(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)[M]_D = +64,4^{\circ}$ ergibt (gegen $[M]_D = 166^{\circ}$ bei der Allylverbindung), doch ist es fraglich, ob das Maximum der Drehung damit erreicht ist. Eigentümlich ist das Verhalten des aus diesem Kampfersulfonat dargestellten Jodids, dessen Molekularrotation in Alkohol $+138,8^{\circ}$ und in Chloroform $189,2^{\circ}$ beträgt. Hier zeigt sich ein außerordentlich starker Einfluß des Lösungsmittels und das Drehungsvermögen ist gegenüber dem aus dem Kampfersulfonat berechneten des Ions überraschend groß. Die aktiven Jodide besitzen denselben Schmelzpunkt ($147—148^{\circ}$), wie das inaktive, in alkoholischer Lösung behalten sie ihr Drehungsvermögen lange Zeit unverändert, während sie in Chloroformlösung, wie alle aktiven Ammoniumverbindungen, schnell razemisiert werden. Bemerkenswert ist, daß auch in den Kampfersulfonaten, deren Lösungen in der Kälte sehr beständig sind, das basische Ion beim Erwärmen razemisiert wird. Zehn Minuten langes Erwärmen der Lösung des d-Kampfersulfonats in Aethylacetat-acetonlösung genügt, um die Moleküldrehung auf 56° , d. h. auf diejenige der Kampfersulfosäure herabzudrücken, so daß der Ammoniumkomplex völlig inaktiviert worden ist.

Neben der d-Kampfersulfosäure leisteten auch die d-Bromkampfersulfosäure und die d-Chlorkampfersulfosäure gute Dienste zur Spaltung asymmetrischer Ammoniumverbindungen. Das Prinzip der Spaltung ist in allen Fällen dasselbe, indem stets das inaktive Jodid oder Bromid mit dem Silbersalz der aktiven Säure umgesetzt wird. Außer den schon genannten Verbindungen wurden auf diesem Wege von Wedekind und Fröhlich³⁾ die fünf Verbindungen:

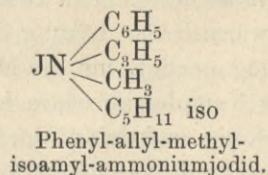
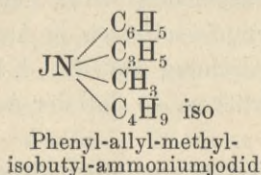
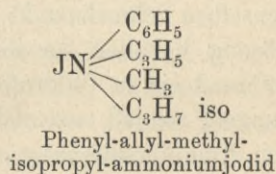
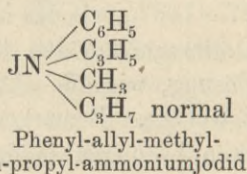
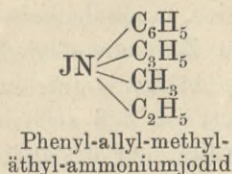
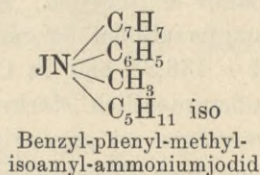
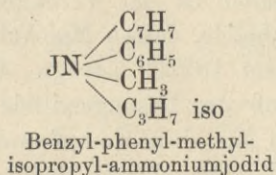
¹⁾ H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. **85**, 223 [1904].

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4437 [1906].

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3438 u. 3933 [1905], **40**, 1001, 1009 u. 1646 [1907].



und von Thomas und Jones ¹⁾ die folgenden Verbindungen gespalten:



Mit Ausnahme der Metoxyphenyl- und der Aethoxyphenylverbindung besitzen alle diese quartären Ammoniumsalze gemeinsam die Gruppen Phenyl und Methyl und entweder Benzyl oder Allyl. Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die Eigenschaften der bis heute bekannten Verbindungen, deren optische Aktivität auf der Asymmetrie eines Stickstoffatoms beruht ²⁾. Nicht von allen Verbindungen sind beide Antipoden rein dargestellt worden, die Vorzeichen + und - beziehen sich daher auf dasjenige Ion, das mit der be-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 280 [1906].

²⁾ Ueber die von Le Bel erhaltenen aktiven Verbindungen siehe S. 459.

treffenden Säure das schwerer lösliche Salz bildet, das sich zur Reindarstellung am besten eignete.

Phenylmethylbenzylreihe.

	Schmelzp. des Jodids	Schmelzp. des d-Kampfer- sulfonats	Schmelzp. des d-Brom- kampfer- sulfonats	$[M]_D$ des Ions bei 15°	$[M]_D$ des Jodids in Alkohol	$[M]_D$ des Jodids in Chloro- form
Aethyl	148°	181°	138°	+ 64°	+ 138°	+ 189°
n-Propyl	167°	188°	148°	- 299°	- 354°	- 374°
iso-Propyl	133°	175°	184°	- 398°	- 428°	- 507°
n-Butyl	140°	—	—	- 253°	- 319°	- 346°
iso-Butyl	148°	181°	180°	- 323°	- 374°	- 390°
iso-Amyl	156°	178°	180°	- 287°	- 343°	- 395°
Allyl	140—142°	171°	—	+ 167°	+ 192°	+ 201°

Phenylmethylallylreihe.

	Schmelzp. des Jodids	Schmelzp. des d-Kampfer- sulfonats	Schmelzp. des d-Brom- kampfer- sulfonats	$[M]_D$ des Ions bei 15°	$[M]_D$ des Jodids in Alkohol	$[M]_D$ des Jodids in Chloro- form
Aethyl	—	149—150°	138—139°	+ 16°	—	—
n-Propyl	109—110°	167—168°	169—170°	+ 106°	—	—
iso-Propyl	171—172°	168—169°	169—171°	- 103°	64°	96°
iso-Butyl	143°	173°	—	- 55°	63°	78°
iso-Amyl	135°	155°	—	- 18°	—	—

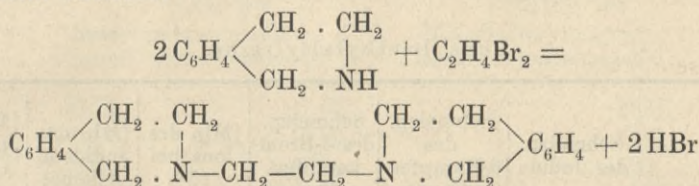
Benzylallylmethylreihe.

	Schmelzp. des Jodids	$[M]_D$ des Ions	$[M]_D$ des Jodids in Alkohol	$[M]_D$ des Jodids in Chloroform
Methoxyphenyl	133°	+ 17°	—	+ 25°
Aethoxyphenyl	128°	- 11°	- 6°	- 6,6°

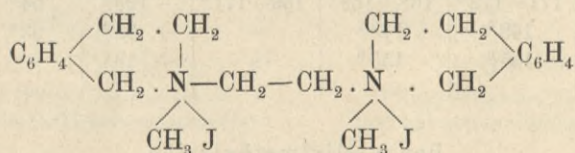
Durchgängig ist das Drehungsvermögen in Chloroformlösung größer, wie in Alkohol. Sodann fällt in der Phenylmethylbenzylreihe der große Unterschied zwischen der Propylverbindung und der

Isopropylverbindung auf, während sich die beiden Propylverbindungen der Allylreihe nahezu gleich verhalten. Auch das Ansteigen der Drehung von der Aethyl- zur Propylverbindung ist überraschend groß. Entgegen der bei den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen gemachten Beobachtungen, daß der Eintritt einer Doppelbindung in das Molekül die optische Aktivität erhöht¹⁾, ist das molekulare Drehungsvermögen der Allylverbindung der Benzylreihe viel geringer, wie das der Propylverbindungen. Während die Rotationskraft von der Aethylverbindung zur Propylverbindung steigt, fällt sie von dieser zur Butyl- und Amylverbindung. Irgend ein Zusammenhang zwischen dem Rotationsvermögen und der Größe der Radikale ist also nicht zu erkennen.

Eine Verbindung mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen wurde von Wedekind²⁾ in die optischen Antipoden zerlegt. Das Aethylen-di-tetrahydroisochinolin, das aus Aethylenbromid und Tetrahydroisochinolin entsteht:



enthält zwei durchaus gleichwertige Stickstoffatome und in dem durch Anlagerung zweier Moleküle Jodmethyl entstehenden Aethylen-di-tetrahydroisochinoliniummethyljodid:



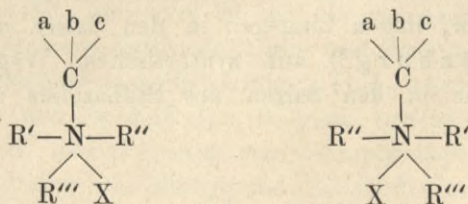
sind beide Stickstoffatome wohl asymmetrisch aber gleichartig gelagert. Die Stickstoffatome sind hier den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen der Weinsäure zu vergleichen, es sollten mithin zwei inaktive Formen zu erwarten sein, deren eine in aktive Komponenten spaltbar ist. Es ließ sich indessen bisher nur eine inaktive Form beobachten, und zwar diejenige, die dem Traubensäuretypus entspricht, denn durch d-bromkampfersulfosaures Silber wurden aus ihr

¹⁾ Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 569 [1896].

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1841.

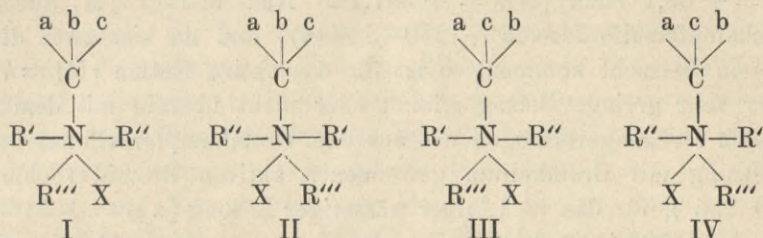
zwei Bromkampfersulfonate von verschiedenem Drehungswinkel erhalten. Für das eine beträgt in 2,4%iger wässriger Lösung $[\alpha]_D = +58,1^\circ$ und $[M]_D = +547,7^\circ$. Nun beträgt $[M]$ für das Bromkampfersulfosäureion $+270$ (S. 446), und da hier zwei dieser Ionen in Betracht kommen, so ist für das aktive Kation $[M] = 7,7^\circ$. Dieser sehr geringe Betrag stimmt aber nicht überein mit dem viel größeren Drehungsvermögen des aus dem Bromkampfersulfonat durch Umsetzung mit Bromkalium gewonnenen aktiven Bromid (Schmelzpunkt 235°), für das in 1%iger wässriger Lösung $[\alpha]_D = +31^\circ$ und $[M]_D = +150^\circ$ beträgt. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist nicht zu erkennen.

Die Existenz aller dieser optisch-aktiven Verbindungen zeigt, daß die Asymmetrie der Molekel die gleiche Wirkung hervorruft, gleichviel, ob das Zentrum der Asymmetrie ein Stickstoff- oder ein Kohlenstoffatom ist. Demnach ist auch die gleiche gegenseitige Beeinflussung asymmetrischer Stickstoff- und Kohlenstoffatome zu erwarten. Wird in einer optisch-aktiven Verbindung, deren Aktivität auf das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome zurückzuführen ist, ein anderes, bisher symmetrisch gewesenes Kohlenstoffatom zu einem asymmetrischen, wie das z. B. bei der Reaktion $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_4 \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ der Fall ist, so entstehen zwei neue Verbindungen von verschiedenem, aber nicht entgegengesetztem Drehungsvermögen, da sie nicht zueinander im Verhältnis von Bild und Spiegelbild stehen. Hiernach wäre zu erwarten, daß stets dann zwei stereoisomere Verbindungen entstehen, wenn eine optisch-aktive Base durch Addition von Halogenalkyl in eine Verbindung mit asymmetrischem fünfwertigem Stickstoffatom übergeführt wird. Das Verhältnis dieser beiden Stereoisomeren läßt sich durch die Formeln ausdrücken:



in denen X das Halogenatom bedeutet. Enthält die tertiäre Base zwar ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, ist sie aber racemisch, so sollten durch Addition von Halogenalkyl vier verschiedene Verbindungen

entstehen, und zwar zunächst zwei inaktive, die aber beide in aktive Formen spaltbar sind:



Von diesen sind I und IV, ebenso wie II und III Spiegelbilder.

Solche Verbindungen, die sowohl ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, wie ein asymmetrisches Stickstoffatom enthalten, sind schon in großer Zahl in den Halogenalkylaten der Alkaloide bekannt. Die meisten Alkaloide sind optisch-aktiv, noch nie aber ist beobachtet worden, daß sie bei der Addition eines Halogenalkyls zwei isomere Verbindungen liefern, und bei einer Reihe von Alkaloiden angestellte Versuche, solche Isomeren aufzufinden, waren vergeblich¹⁾. Diese Mißerfolge sind nicht überraschend und beweisen nichts gegen die theoretischen Anschauungen, denn durch die Untersuchungen E. Fischers²⁾ in der Zuckergruppe ist festgestellt worden, daß auch, wenn es sich bei dieser Neubildung eines asymmetrischen Systems ausschließlich um Kohlenstoffatome handelt, die beiden neuen Verbindungen keineswegs in gleicher Menge entstehen, daß das Mengenverhältnis sehr durch die Temperatur beeinflusst wird, und daß auch lediglich die eine Modifikation entstehen kann. In erster Linie wird das Mengenverhältnis jedenfalls durch die sterische Konfiguration der in Reaktion tretenden aktiven Verbindung bestimmt.

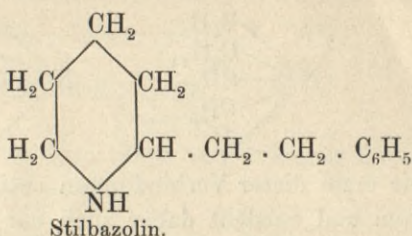
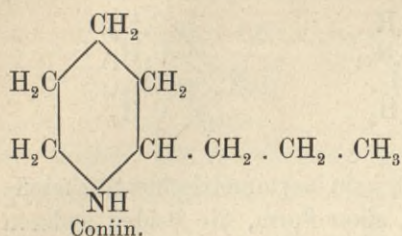
Stereoisomere Ammoniumverbindungen, in denen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom in einem ähnlichen Verhältnis stehen, liegen hingegen in den Salzen des Coniins und des von Ladenburg³⁾ auf synthetischem Wege dargestellten Isoconiins, sowie in den Salzen des Stilbazolins und Isostilbazolins⁴⁾ vor:

¹⁾ Scholtz u. Bode, Arch. d. Pharm. **242**, 508 [1904].

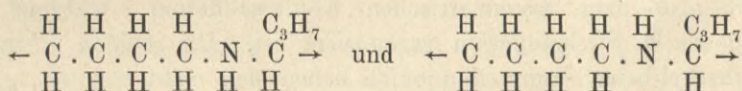
²⁾ Ann. d. Chem. **270**, 68 [1892].

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 854 [1893]; **29**, 2706 [1896]; **39**, 2486 [1906].

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3694 [1903]; **37**, 3688 [1904].



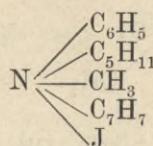
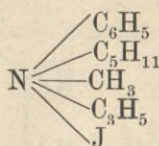
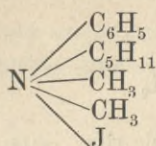
Das fünfwertige Stickstoffatom ist in den Salzen dieser Verbindungen nicht asymmetrisch, und sie sind nicht sowohl mit den im folgenden beschriebenen Verbindungen, als vielmehr mit den Salzen stereoisomerer Oxime zu vergleichen, mit denen sie auch darin übereinstimmen, daß sich die Stereoisomerie schon vor der Salzbildung, also bei dreiwertigem Stickstoff zeigt. Ihre optische Aktivität wird nur durch das asymmetrische Kohlenstoffatom bedingt, das indessen durch die verschiedene sterische Anordnung der mit ihm verbundenen Stickstoffgruppe beeinflusst wird. Ladenburg nimmt in diesen Verbindungen eine ähnliche Isomerie an, wie bei den Oximen. Sie läßt sich für das Coniin und Isoconiin durch die Formeln ausdrücken:



Ihre Salze sind offenbar als Ammoniumverbindungen vom Typus $\text{Na}_2 \text{ b c d}$ aufzufassen, gehören also demselben Typus an, wie die Aschanschen Verbindungen, doch mit dem Unterschiede, daß beim Coniin und Isoconiin, ebenso wie beim Stilbazolin und Isostilbazolin, die Isomerie in Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom auftritt. Die Salze der beiden stereoisomeren Formen zeigen indessen denselben Schmelzpunkt und dieselbe Kristallform und nur im Drehungswinkel findet ein Unterschied statt.

Stereoisomeriefälle hingegen, die auf die gleichzeitige Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms und eines asymmetrischen fünfwertigen Stickstoffatoms zurückzuführen sind, wurden gleichzeitig von H. O. Jones und M. Scholtz an ganz verschiedenen Verbindungen aufgefunden. Jones¹⁾ ging vom l-Amylmethylanilin aus und gelangte durch Addition von Methyljodid, Allyljodid und Benzyljodid an diese Base zu den Verbindungen:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 87, 135 [1905].



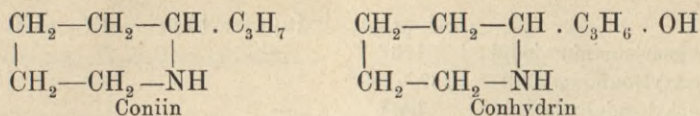
Die erste dieser Verbindungen enthält kein asymmetrisches Stickstoffatom und entsteht daher auch nur in einer Form, die beiden anderen aber werden in je zwei durch ihre physikalischen Eigenschaften verschiedenen, aber unbeständigen Formen erhalten. Von den Allylverbindungen konnte in reinem Zustande nur die eine Form (Schmelzpunkt 156—157°) isoliert werden, die in 3%iger alkoholischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von + 14,3° besaß. Auch hier zeigte sich, wie bei den früher beschriebenen aktiven Stickstoffverbindungen, daß das Drehungsvermögen in Chloroform höher ist, wie in Alkohol, daß aber in diesem Lösungsmittel infolge der Dissoziation des Ammoniumjodids in tertiäre Base und Halogenalkyl die Drehung sehr schnell abnimmt. Die spezifische Drehung der frisch bereiteten Chloroformlösung beträgt + 21,8° und sinkt allmählich, um schließlich bei + 3,1° konstant zu bleiben. Diese Drehung von 3,1° entspricht also dem asymmetrischen Kohlenstoffatom, während das asymmetrische Stickstoffatom razemisiert ist. Die beiden Phenyl-allyl-methyl-benzyl-ammoniumjodide ließen sich nicht trennen, gaben aber zwei verschiedene Kampfersulfonate. Die aus diesen wiedergewonnenen Jodide besitzen die folgenden Eigenschaften:

Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ in alkoholischer Lösung	$[\alpha]_D$ in Chloroformlösung
131—132°	— 15,8°	— 18,8°
144—145°	+ 59°	+ 65°

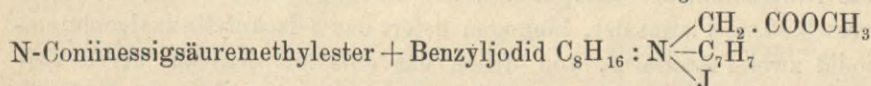
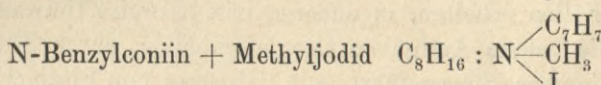
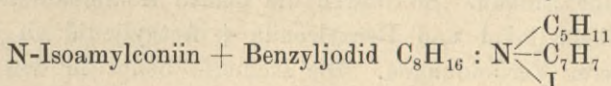
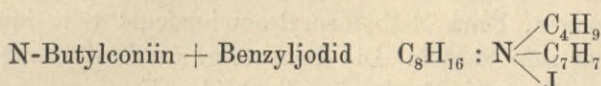
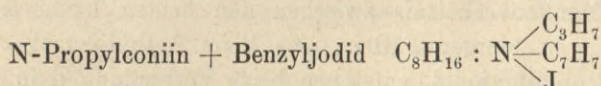
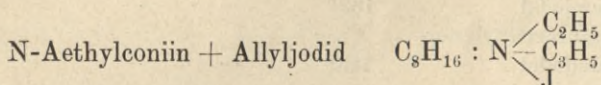
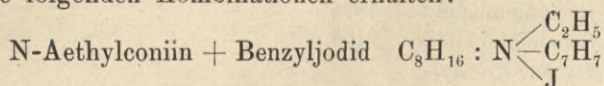
Das spezifische Drehungsvermögen in Chloroform geht bei beiden Verbindungen innerhalb 48 Stunden auf + 2,7° zurück. Dieses Drehungsvermögen entspricht also dem Jodid mit aktivem Kohlenstoff und razemischem Stickstoff.

Beständiger und zur Charakterisierung geeigneter sind die von Scholtz¹⁾ dargestellten stereoisomeren Derivate des Coniins und Conhydrins. Das Coniin sowohl wie das Conhydrin besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft des Stickstoffatoms. Diese Konstellation scheint der Bildung und Beständigkeit solcher Stereoisomeren besonders günstig zu sein. Durch Alkylierung

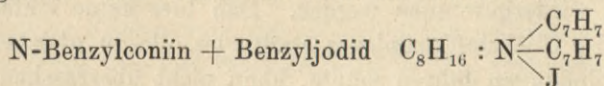
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3627 [1904] u. **38**, 595 [1905]; ferner M. Scholtz u. Pawlicki, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1289 [1905].



des Coniins und Vereinigung der tertiären Base mit Halogenalkylen wurden die folgenden Kombinationen erhalten:



In allen Fällen entstehen zwei isomere Verbindungen, die durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und optisches Verhalten unterschieden sind. Daß die Asymmetrie des Stickstoffs hierbei maßgebend ist, ergibt sich aus dem Ausbleiben der Isomerie bei Verbindungen mit zwei gleichen Radikalen. So führt die Kombination



nur zu einer Verbindung.

Die isomeren Coniniumjodide¹⁾ zeigen die folgenden Unterschiede:

	Schmelzp.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
α -Aethylbenzylconiniumjodid	178°	+ 21,2°	+ 79°
β -Aethylbenzylconiniumjodid	208°	+ 31,2°	+ 116°
α -Aethylallylconiniumjodid	175°	—	—
β -Aethylallylconiniumjodid	191°	—	—
α -Propylbenzylconiniumjodid	159°	—	—

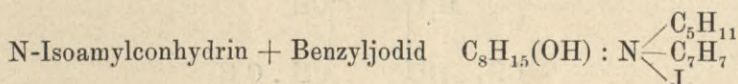
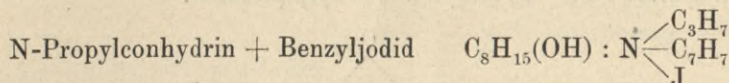
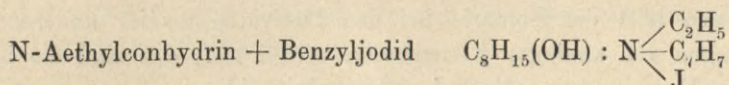
¹⁾ Die niedriger schmelzenden Isomeren sind stets als α -, die höher schmelzenden als β -Verbindungen bezeichnet.

	Schmelzp.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
β -Propylbenzylconiniumjodid	196°	—	—	
α -Butylbenzylconiniumjodid	167—169°	—	—	
β -Butylbenzylconiniumjodid	188°	—	—	
α -Isoamylbenzylconiniumjodid	169°	+ 26,6°	+ 110°	in 7,5%iger Chloroformlösung
β -Isoamylbenzylconiniumjodid	185°	+ 33,3°	+ 138°	
α -Benzylmethylconiniumjodid	187°	—	—	
β -Benzylmethylconiniumjodid	215°	—	—	
α -Benzylessigsäuremethylester- coniniumjodid	103°	—	—	
β -Benzylessigsäuremethylester- coniniumjodid	146°	—	—	

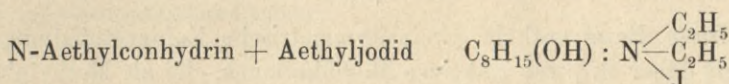
Das Mengenverhältnis zwischen den beiden Isomeren ist sehr verschieden. In einigen Fällen, wie beim Aethylbenzyl- und beim Amylbenzylconiniumjodid, entstehen beide Verbindungen in annähernd gleichen Mengen, beim Methylbenzylconiniumjodid tritt hingegen die β -Verbindung sehr zurück. Die Reihenfolge der Einführung der Radikale ist ohne Einfluß. So führen die beiden Kombinationen Aethylconiin + Benzyljodid und Benzylconiin + Aethyljodid zu demselben Paar isomerer Verbindungen. Die Isomerie bleibt in den Derivaten in einigen Fällen erhalten, in anderen tritt teilweise Umwandlung ein. So geben die beiden Aethylbenzylconiniumjodide, durch Silberoxyd in die Ammoniumbase übergeführt, mit Salzsäure und Platinchlorid zwei verschiedene Platinsalze, hingegen liefert das β -Isoamylbenzylconiniumjodid zwei Platinsalze, von denen das eine mit dem aus der α -Verbindung dargestellten identisch ist. Es findet also hier eine teilweise Umwandlung der einen Form in die andere statt. Auch bei der Schmelztemperatur treten Umwandlungen ein. Wird das bei 178° schmelzende α -Aethylbenzylconiniumjodid einige Minuten auf 180 bis 185° erhitzt, so kann der größte Teil der Verbindung aus der Schmelze als β -Jodid wiedergewonnen werden. Daß hier keine einfache Raze-misierung des Stickstoffkomplexes stattfindet, die zu gleichen Mengen beider Verbindungen führen müßte, kann nicht überraschen, da man es hier nicht, wie bei optischen Antipoden, mit Verbindungen gleicher Beständigkeit zu tun hat. Für das Ueberwiegen des einen Isomeren sind hier dieselben sterischen Verhältnisse maßgebend, die sich bei der Bildung der Verbindungen geltend machen. Bei der Schmelztemperatur ist die β -Verbindung jedenfalls die beständigere. Interessant ist, daß die Stereoisomeren sich auch durch verschiedene physiologische Wirkung unterscheiden, indem die niedriger schmelzenden Verbindungen durchweg eine geringere Giftigkeit ausüben¹⁾.

¹⁾ Hildebrandt, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 597 [1905].

Dieselben Verhältnisse finden sich bei den aus dem Conhydrin dargestellten Ammoniumjodiden. Hier führten die Kombinationen



zu je zwei verschiedenen Formen, während die Kombination

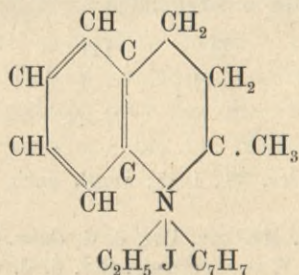


nur in einer Form auftritt.

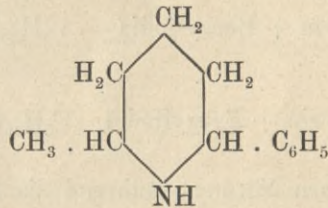
	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	Schmelzp. des Platinsalzes
α -Aethylbenzylconhydriniumjodid	163°	—	191°
β -Aethylbenzylconhydriniumjodid	188°	—	191°
α -Propylbenzylconhydriniumjodid	161°	—	201°
β -Propylbenzylconhydriniumjodid	180°	—	201°
α -Isoamylbenzylconhydriniumjodid	165°	— 40°	195°
β -Isoamylbenzylconhydriniumjodid	185°	— 50°	195°

In allen drei Fällen liefern die Isomeren dasselbe Platinsalz.

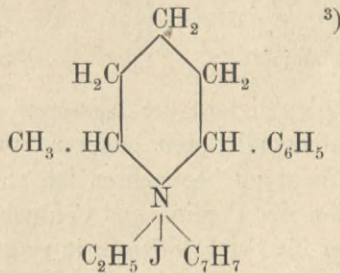
Da bei den Halogenalkylaten anderer optisch-aktiver Alkaloide eine solche Isomerie nicht zu beobachten ist, so scheint ihr Auftreten eng an die Konstitution des Coniins und Conhydrins geknüpft zu sein. Beide Basen enthalten ein Stickstoffatom in ringförmiger Bindung und in der Nachbarstellung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom mit einem größeren Substituenten. Eine ähnliche gegenseitige Stellung zwischen asymmetrischem Kohlenstoff- und Stickstoffatom besitzen die Jodalkyladditionsprodukte des am Stickstoff alkylierten Tetrahydrochinaldins, z. B. das N-Aethylbenzyltetrahydrochinaldiniumjodid:



doch ist bei der Bildung dieser Verbindung aus N-Aethyltetrahydrochin-aldin und Benzyljodid keine Entstehung von Isomeren zu beobachten ¹⁾. Hingegen tritt die Isomerie bei den Derivaten zweier anderer Verbindungen von analoger Konstitution wieder auf, das sind die beiden aktiven Formen des α -Methyl- α' -Phenylpiperidins:



Diese Base enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und existiert daher in zwei inaktiven Modifikationen, die als Methylphenylpiperidin und als Isomethylphenylpiperidin unterschieden werden ²⁾. Jede dieser beiden Basen läßt sich in zwei optisch-aktive Formen spalten. Die beiden aktiven Formen des Methylphenylpiperidins geben, durch Aethylierung in tertiäre Basen umgewandelt und mit Benzyljodid behandelt, je zwei Verbindungen der Zusammensetzung:



Da nun die beiden tertiären Basen optische Antipoden bilden und eine jede dadurch, daß das Stickstoffatom fünfwertig wird, zu zwei neuen Verbindungen führt, so stellen die beiden aus der d-Base entstehenden Ammoniumjodide die Spiegelbilder der aus der l-Base entstehenden dar. Die aus der d-Base entstehenden

I	II	III	IV
+ C	+ C	- C	- C
+ N	- N	+ N	- N

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1295; vergl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1844 [1905].

²⁾ M. Scholtz u. H. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2842 [1900].

³⁾ M. Scholtz u. E. Wassermann, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 685 [1907].

Verbindungen entsprechen den Systemen I und II, die aus der l-Base entstehenden den Systemen III und IV. I und IV sind Spiegelbilder, ebenso II und III. Die Unterschiede der vier Verbindungen ergeben sich aus folgender Gegenüberstellung:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ in 6,7%iger methylalk. Lösung	$[M]_D$
d-Methylphenylpiperidinium-d-Aethylbenzylammoniumjodid	205°	+ 11°	+ 46°
d-Methylphenylpiperidinium-l-Aethylbenzylammoniumjodid	184°	+ 7,3°	+ 31°
l-Methylphenylpiperidinium-d-Aethylbenzylammoniumjodid	184°	- 7,3°	- 31°
l-Methylphenylpiperidinium-l-Aethylbenzylammoniumjodid	205°	- 11°	- 46°

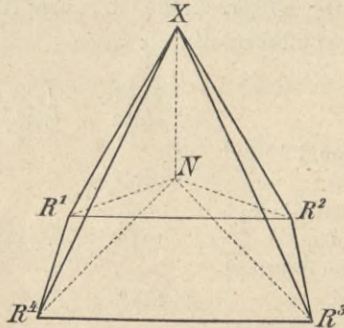
Der Schmelzpunkt der Racemverbindung aus dem d-l- und dem l-d-Jodid liegt wesentlich höher wie der der aktiven Jodide, nämlich bei 202°, derjenige der Racemverbindung aus der d-d- und der l-l-Verbindung stellt sich nach mehrfachem Umkristallisieren auf den der aktiven Jodide, 205°, ein.

Nachdem wir sämtliche Isomerieverhältnisse des fünfwertigen Stickstoffs besprochen haben, ist die Frage zu erörtern, welche Konfiguration des Stickstoffatoms diesen Verhältnissen am besten entspricht. Der von Paster für enantiomorphe Formen angewandte Vergleich mit einer rechts- und einer linksgedrehten Schraube hat auch bei den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen nicht allzulange genügt, hier gab die Aufstellung des Tetraedermodells nicht nur eine sehr einfache Vorstellung von den Asymmetrieverhältnissen, sondern schuf auch eine theoretische Grundlage, die sich für die weitere Erforschung dieses Gebietes als äußerst fruchtbar erwies. So hat man auch versucht, dem Stickstoffatom eine bestimmte Konfiguration zu Grunde zu legen, doch lassen die meisten Raumformeln eine größere Zahl von Isomeren zu, wie sie sich bisher beobachten ließen. Das ist der Fall bei der Würfelformel van't Hoff's¹⁾, wonach das Stickstoffatom im Mittelpunkte eines Würfels gedacht wird und die Valenzen nach fünf Ecken des Würfels gerichtet sind, wie bei der Willgerodtschen Formel²⁾,

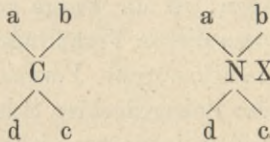
¹⁾ van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 41, 291 [1890].

bei der sich das Stickstoffatom in der Mitte eines Doppeltetraeders befindet. Auch die Bischoffsche Formel¹⁾



verlangt zwei inaktive Isomeren des Typus Na_2bcX , ebenso zwei Verbindungen des Typus $\text{Na}_2\text{b}_2\text{X}$ und drei inaktive Verbindungen NabcdX . Mit alleiniger Ausnahme der Aschanschen Verbindung (S. 457) zeigen nun aber sämtliche heute mit Sicherheit bekannten Derivate des fünfwertigen Stickstoffs dieselben Isomeriemöglichkeiten wie die Kohlenstoffverbindungen. Sieht man von der Aschanschen Verbindung ab, so würde man auf die einfachste Weise zu einer Analogie zwischen den asymmetrischen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen durch die Gegenüberstellung der folgenden Formeln gelangen:



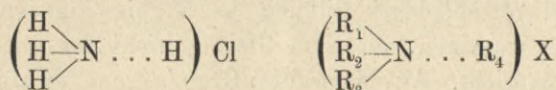
wobei X das Säureradikal bedeutet. Die Aschansche Isomerie scheint aber anzudeuten, daß auch das Säureradikal einen bestimmenden Einfluß hat.

Ganz anders sind die Anschauungen über die Konstitution der Ammoniumverbindungen, die sich aus A. Werners Theorie der Nebenvalezen ergeben²⁾. Hiernach wird der Stickstoff bei der Bildung einer Ammoniumverbindung aus einem Amin und einer Säure nicht fünfwertig, sondern der Stickstoff desamins und der Wasserstoff der Säure besitzen noch freie Nebenvalezen, durch deren Absättigung die neue Verbindung entsteht. Ebenso entsteht die quaternäre Ammoniumverbindung durch Absättigung der Stickstoffnebenvalezen mit

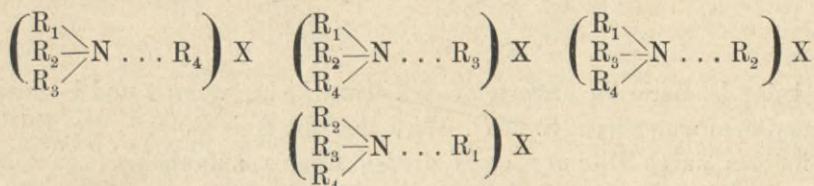
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1970 [1890].

²⁾ Ann. d. Chem. **322**, 231 [1902] u. Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 147 [1903].

einer Kohlenstoffnebenvalenz des Halogenalkyls. Die Formeln des Chlorammoniums und die einer quaternären Ammoniumverbindung wären hiernach folgendermaßen zu schreiben:



Das Säureradikal X ist also hier nicht an das Stickstoffatom gebunden, sondern gehört einem der Alkyle an. Hier wäre die weitgehendste Analogie mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom vorhanden, da das Stickstoffatom mit vier Radikalen in direkter Bindung steht, doch bleibt nach der Wernerschen Anschauung das Säureradikal einem bestimmten Alkyl (in obiger Formel R₄) zugehörig, so daß die folgenden vier Isomeren denkbar sind:

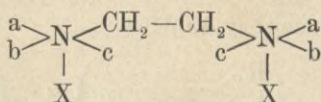


Um die Theorie mit den Tatsachen in Einklang zu bringen, wäre also die weitere Annahme erforderlich, daß das Säureradikal nicht mehr an ein bestimmtes Alkyl gebunden ist.

Von Jones und Millington¹⁾ ist hingegen eine Auffassung geltend gemacht worden, die eine Weiterbildung der Bischoffschen Formel darstellt und die die optische Isomerie sowohl wie die inaktiven Isomeren Aschans zu erklären vermag. Die einfachste Vorstellung, die wir uns vom dreiwertigen Stickstoffatom machen können, ist offenbar die, daß die drei Valenzen mit dem Stickstoffatom in derselben Ebene liegen. Das Gleichgewicht zwischen den drei mit dem Stickstoff verbundenen Gruppen, d. h. die Gestalt des Dreiecks, das sie miteinander bilden, wird von ihrer Größe und ihrem chemischen Charakter abhängen. Dieses Gleichgewicht wird nun bei dem Uebergange des Stickstoffs in den fünfwertigen Zustand gestört, und es müssen neue Gleichgewichtslagen zwischen den fünf Gruppen gesucht werden. Gibt man nun dem fünfwertigen Stickstoffatom die Bischoffsche Pyramidenformel, macht aber die Voraussetzung, daß bei ihrer Bildung aus dem ebenen System des dreiwertigen Stickstoffs die vier Radikale, die die Basis der Pyramide bilden, sich jedesmal

¹⁾ Journ. chem. Soc. 87, 1728 [1905].

so anordnen, wie es das Gleichgewicht zwischen ihnen, dem Stickstoffatom und dem Säureradikal erfordert, so können keine inaktiven Isomeren der Formel $NabcdX$ bestehen, denn die Radikale werden sich auch bei verschiedener Bildung der Verbindung immer in derjenigen Weise anordnen, die dem Gleichgewicht des ganzen Systems am besten entspricht. Aus demselben Grunde kann es keine Isomeren der Typen Na_2b_2X und Na_2bcX geben, da sich bei der Neubildung der Pyramide aus dem planen System des dreiwertigen Stickstoffs stets dieselbe und zwar die stabilste Verbindung bilden wird. Hingegen werden die beiden Spiegelbildformen des Typus $NabcdX$ in gleicher Menge entstehen, da bei ihnen ein Unterschied der Stabilität nicht besteht. Auch bei dem System



ist keine Isomerie zu erwarten, auch dann nicht, wenn a und b einem Ringsystem angehören (S. 457). Wird aber die freie Rotation des Stickstoffatoms durch Bildung eines dritten Ringes aufgehoben, wie das bei der Aschanschen Verbindung der Fall ist, dann ist die Möglichkeit zur Bildung inaktiver Isomeren gegeben.



Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

von Weissblechabfällen. Von Dr. Hans Mennicke. — 12: Das Gärungsproblem. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Achter Band. 1903. 1/2: Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch. — 3/4: Ueber die Laktone. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 5/7: Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. A. Begg. — 8: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter. — 9: Die Santoningruppe. Von Prof. Dr. E. Wedekind. — 10: Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) Von Dr. W. Herz. — 11: Die Nitroverbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Ueber Racemie. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. Mit 1 Abbildung. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Von Prof. Dr. Emil Baur. Mit 6 Abbildungen.

Neunter Band. 1904. 1/2: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudorf, B. Sc. Mit 1 Abbildung. — 3/5: Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim. Mit 1 Abbildung. — 6/7: Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter. — 8: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 9/10: Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. Bertelsmann. — 11/12: Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. von Jüptner. Mit 11 Abbildungen.

Zehnter Band. 1905. 1/2: Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker. — 3/4: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 5/6: Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg. — 7/9: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches. — 10: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Dr. Julius Meyer. Mit 23 Abbildungen. — 11/12: Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn.

Elfter Band. 1906. 1/2: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Mit 1 Kurve. — 3: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Dr. W. Herz. — 4: Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen. — 5: Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen. — 6/7: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genussmittel. Von Dr. H. Rühle. — 8/9: Allgemeine Chemie der Eiweissstoffe. Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz. — 10/11: Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz. Mit 1 Abbildung.

Ahrens, Prof. Dr. F. B., Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studierende, Chemiker, Hüttenleute, Techniker u. s. w. Mit 87 Abbildungen. 8°. 1900. geh. 9 M.

Classen, Geh. Rat Prof. Dr. A., Handbuch der analytischen Chemie. 2 Theile. II. Theil: Quantitative Analyse. Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 86 Holzschnitten. 8°. 1900. geh. 10 M. 80; in Leinw. geb. 11 M. 80.

Hardin, W. L., Die Verflüssigung der Gase, geschichtlich entwickelt. Uebersetzt von Prof. Dr. J. Traube. Mit 42 Abbildungen. 8°. 1900. geh. 6 M.

Jurisch, Prof. Dr. K. W., Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. Mit 39 Abbildungen. gr. 8°. 1893. geh. 14 M.

Levy, S., Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Bistrzycki. Vierte, verbesserte und erweiterte Auflage. Mit 40 in den Text gedruckten Holzschnitten. 8°. 1902. geh. 4 M. 20; in Leinwand geb. 5 M.

Munkert, Dr. A., Die Normalfarben. Ein Beitrag zur Technik der Malerei für Techniker und Künstler. 8°. 1905. geh. 4 M.; in Leinw. geb. 5 M.

Roloff, Dr. M., und Berkitz, P., Leitfaden für das elektrotechnische und elektrochemische Seminar. Für Studierende der Elektrotechnik, Physik, Mathematik, physikalischen und Elektrochemie, Maschinenbaukunde, sowie für den in der Praxis stehenden Ingenieur und Chemiker. Mit 75 Fig. 8°. 1904. geh. 6 M. In Leinw. geb. 7 M.

Rüst, Dr. C., Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate. Mit 16 in den Text gedruckten Holzschnitten. 8°. 1903. geh. 2 M. In Leinw. geb. 2 M. 60.

Schmidt, Prof. Dr. J., Ueber die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide. gr. 8°. 1900. geh. 7 M.

Schmidt, Prof. Dr. J., Die Alkaloidchemie in d. Jahren 1900—1904. gr. 8°. 1904. geh. 5 M.

Schmidt, Prof. Dr. J., Die Chemie d. Pyrrols und seiner Derivate. gr. 8°. 1904. geh. 10 M.

Verlag von **FERDINAND**

Kürzlich erschienen:

Kauffmann, Prof. Dr. H., Anorgan

Mit 4 Abbildungen. 8°. 1907. geh. M.

Wedekind, Prof. Dr. E., Organis

Mit 1 Abbildung. 8°. 1907. geh. M.

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



III-307142

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

Ahrens, Prof. Dr. F. B., Handbuch der Elektrochemie.

Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. Mit 293 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. 1903. geh. M. 15.—; in Leinw. geb. M. 16.20.

Classen, Geh. Rat Prof. Dr. A., Handbuch der analytischen

Chemie. I. Teil. Qualitative Analyse. Sechste Auflage. Mit einer Spektraltafel. 8°. 1906. geh. M. 8.—; in Leinw. geb. M. 9.—

Dammer, Dr. Otto, Handbuch der anorganischen Chemie.

IV. Band: Die Fortschritte der anorganischen Chemie in den Jahren 1892—1902. gr. 8°. 1903. geh. M. 26.—; in Halbfr. geb. M. 28.50.

Kühling, Prof. Dr. O., Lehrbuch der Maassanalyse zum Ge-

brauch in Unterrichts-Laboratorien und zum Selbststudium. Zweite Auflage. Mit 23 Textabbildungen. 8°. 1904. geh. M. 3.20; in Leinw. geb. M. 4.—

Nernst, Geh. Rat Prof. Dr. W., Theoretische Chemie.

Fünfte Auflage. I. Hälfte. Mit 32 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. 1906. geh. M. 10.— Die zweite, kleinere Hälfte erscheint demnächst.

Schmidt, Prof. Dr. J., Kurzes Lehrbuch der organischen

Chemie. gr. 8°. 1906. geh. M. 18.—; in Leinw. geb. M. 19.60.

Schultz, Prof. Dr. G., Kurzes Lehrbuch der chemischen

Technologie. Unter Mitwirkung von Privatdozent Dr. J. Hofer. Mit 151 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. 1903. geh. M. 8.—; in Leinw. geb. M. 9.—

Stavenhagen, Prof. Dr. A., Kurzes Lehrbuch der anorga-

nischen Chemie. Mit 174 Holzschnitten. gr. 8°. 1906. geh. M. 11.60; in Leinw. geb. M. 13.—

Stepanoff, A. J., Grundlagen der Lampentheorie.

Autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. S. Aisinman. Mit 33 Abbildungen. gr. 8°. 1906. geh. M. 6.—

Thomsen, Julius, Systematische Durchführung Thermo-

chemischer Untersuchungen. Zahlenwerte und theoretische Ergebnisse. Autorisierte Übersetzung von Prof. Dr. J. Traube. gr. 8°. 1906. geh. M. 12.—

Traube, Prof. Dr. J., Grundriss der physikalischen Chemie.

Mit 24 Abbildungen. Biblioteka Politechniki Krakowskiej inw. geb. M. 10.—

Druck der U



100000300659

art.