

ZUR STEREOCHEMIE
DES
FÜNFWERTIGEN STICKSTOFFES.

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG
DES ASYMMETRISCHEN STICKSTOFFES
IN DER AROMATISCHEN REIHE.

VON

DR. EDGAR WEDEKIND,
PRIVATDOZENTEN AN DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN

MIT FIGUREN IM TEXT.



LEIPZIG,
VERLAG VON VEIT & COMP.

1899

C. A. BISCHOFF UND J. A. LE BEL

ZUGEEIGNET

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung und historischer Überblick der bisherigen Erfahrungen und Anschauungen über den fünfwertigen Stickstoff	1
II. Spezieller Teil	18
Erstes Kapitel. Die Raumerfüllung	18
Zweites Kapitel. Die Bedingungen und Grenzen der inaktiven Stereoisomerie am asymmetrischen Stickstoffatom	31
1) Gemischt-aromatische Ammoniumsalze mit fünf verschiedenen Radikalen	31
2) Ringförmige Ammoniumsalze	57
3) Anhaltspunkte für Stereoisomerie in der Reihe der Benzylammoniumbasen	75
Drittes Kapitel. Beiträge zur Frage der Rotationsfähigkeit von substituierten Ammoniumsalzen	82
1) Spaltungsversuche mit den „ α -Salzen“	82
2) Das Piperidiniumessigsäureoxydhydrat	88
Viertes Kapitel. Untersuchung der Bedingungen, unter welchen zwei negative Radikale am fünfwertigen Stickstoff Platz finden, im speziellen, wenn eins derselben ein organisches ist	96
III. Theoretische Schlußergebnisse	113
Berichtigungen	126

Vorläufige Mitteilungen

„Über das fünfwertige asymmetrische Stickstoffatom“

siehe E. WEDEKIND, Berichte d. deutsch. chem. Ges. **32**, 511—516. 517—529. 722—728. 1409—1411.

I. Allgemeiner Teil.

Einleitung.

„Die Ausdehnung der VAN'T HOFFSchen Theorie als vollkommen berechtigte Erweiterung unserer chemischen Anschauungen auf den fünfwertigen Stickstoff halte ich für notwendig.“

(J. WISLIZENUS, 1877. Naturforscher-Versammlung zu München.)

Mit diesen Worten wies WISLIZENUS im Anschluß an einen Vortrag LOSSENS über die Metamerie der substituierten Hydroxylamine darauf hin, daß das experimentelle Material der organischen Chemie immer mehr dazu dränge, die chemische Betrachtung bis auf die räumliche Lagerung der Atome in der Molekel auszudehnen. Damals waren kaum zwei Jahre vergangen seit der Veröffentlichung der Broschüre VAN'T HOFFS „la chimie dans l'Espace“, deren deutsche Bearbeitung von F. HERMANN eben erschienen war.

Die stereochemische Behandlungsweise war damals noch wenig eingebürgert und das Interesse für dieselbe konzentrierte sich im wesentlichen auf den asymmetrischen Kohlenstoff und auf den Zusammenhang desselben mit dem Phänomen der optischen Aktivität. Dennoch machte sich schon damals das Verlangen geltend, die neuen Theorien auf die mannichfaltigen Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs zu übertragen.

Überblickt man das seitdem auf dem Gebiete der Stereochemie Geleistete, so steht die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs durch eine Fülle von Thatsachen gefestigt da, während die sterischen Verhältnisse des fünfwertigen Stickstoffatoms,

speziell des asymmetrischen, von den Forschern ziemlich stiefmütterlich behandelt sind.

Die bisherigen theoretischen und experimentellen Ergebnisse in der Stereochemie des pentavalenten Stickstoffatoms lassen sich in folgender historischer Übersicht zusammenfassen.

Die erste asymmetrische Stickstoffverbindung der aromatischen Reihe ist von A. W. HOFMANN¹ (1851) dargestellt worden, und zwar das Methyläthylamylphenylammoniumchlorid² in Gestalt seines amorphen Chloroplatinats.

Über die räumliche Konfiguration des den Ammoniumsalzen zu Grunde liegenden Ammoniaks äußert sich OSKAR EMIL MEYER in seinem Werke „Die kinetische Theorie der Gase“ dahin, daß in der Molekel NH_3 eine ebene Anordnung wahrscheinlich erscheine, und zwar in der Weise, daß die drei Wasserstoffatome in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegen mögen, und daß um dieses sich jene drei wie Trabanten in derselben Ebene drehen.

Über die Konstitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks veröffentlichten VICTOR MEYER und LECCO³ im Jahre 1876 eine Abhandlung, welche die Identität der aus Trimethylamin und Jodäthyl einerseits, und aus Dimethyläthylamin und Jodmethyl andererseits entstehenden Verbindungen bewies; dieselben leiteten sich also von einem fünf gleichwertige Valenzen äußernden Stickstoffatom ab, woraus sich die Fünfwertigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen als notwendige Konsequenz ergibt. Trotzdem hielt W. LOSSEN⁴ die Identität der genannten Körper nicht für genügend bewiesen und LADENBURG und STRUWE⁵ glaubten sogar in dem verschiedenen Verhalten des Benzyltriäthylammoniumjodids und des Triäthylbenzylammo-

¹ Ann. d. Chem. 79, 14.

² HOFMANN nennt die zu Grunde liegende Substanz die Base mit dem „langen Namen: sie enthält nicht weniger als vier verschiedene Alkoholradikale“.

³ Ann. d. Chem. 180, 170—191; frühere Abhandlungen: Berichte d. deutsch. chem. Ges. 7, 1747; 8, 233 u. 936.

⁴ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 8, 49.

⁵ a. a. O. 10, 43; vgl. Compt. rend. 110, 147.

niumjodids gegen Jodwasserstoffsäure Anhaltspunkte für Isomerie gefunden zu haben; es gelang jedoch VICTOR MEYER¹ experimentell nachzuweisen, daß die Beobachtungen von LADENBURG und STRUWE unzutreffend waren, worauf eine längere Kontroverse zwischen LADENBURG und VICTOR MEYER über die Frage nach der Valenz des Stickstoffs entstand.

In den im Jahre 1881 erschienenen „Ansichten über die organische Chemie“ stellte VAN'T HOFF ein Modell für den fünfwertigen Stickstoff auf, den er sich im Centrum eines Würfels vorstellt; die fünf gebundenen Gruppen befinden sich in fünf Eckpunkten, wodurch die Möglichkeit einer Isomerie des Typus $(R_1)_3R_2NCl$ erklärt werden soll.

WUNDERLICH² beschäftigte sich im Nachtrag seiner Broschüre über die „Konfiguration organischer Moleküle“ ebenfalls mit dem Problem des Stickstoffs. Nimmt man für den drei-

wertigen Stickstoff das räumliche Bild $\begin{matrix} n \\ / \quad \backslash \\ n \quad \dots \quad n \end{matrix}$ an, so läßt sich die

Existenz nur eines Körpers $N \begin{matrix} \swarrow a \\ \dots b \\ \searrow c \end{matrix}$ voraussehen. Sprengung des

„Ringes“ $\begin{matrix} n \\ / \quad \backslash \\ n \quad \dots \quad n \end{matrix}$ führt zum fünfwertigen Stickstoff und umge-

kehrt:



In demselben Jahre erschien eine Experimentaluntersuchung von A. CLAUS³ und H. HIRZEL, welche auf einer älteren Mitteilung von CLAUS⁴ und HOWITZ fußte, die gezeigt hatten, daß bei der Einwirkung von Kalilauge auf die gleichzeitig Methyl und Athyl

¹ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 10, 309—315.

² Würzburg 1886.

³ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 19, 2785—2791.

⁴ a. a. O. 17, 1324.

enthaltenden quaternären Ammoniumderivate des Anilins immer der Äthylrest abgespalten wird. Hieraus wurde des weiteren der Schluß gezogen, daß in homologen Ammoniumsalzen stets die Kohlenstoff-reichsten Alkylreste bei genannter Reaktion ausgeschieden würden. Diese Annahme bestätigte sich beim Propyläthylmethylaniliniumjodid: durch die Darstellung dieses Körpers auf verschiedenen Wegen glaubten die Autoren gleichzeitig den Beweis erbracht zu haben, daß es gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge die Einführung der drei Alkylreste an den Stickstoff des Anilins erfolgt, denn das Additionsprodukt von Jodmethyl zu Äthylpropylanilin sei identisch mit demjenigen von Jodäthyl zu Methylpropylanilin und mit beiden endlich sei auch das Produkt von Jodpropyl zu Methyläthylanilin identisch.

Gegen die in letzter Linie angegebenen Deduktionen müssen vom experimentellen und theoretischen Standpunkte folgende Einwände erhoben werden: erstens waren die angeführten Reaktionsprodukte in jedem Falle nichtkrystallisierbare Sirupe, wodurch von vorneherein die Möglichkeit genommen war, die feinen Unterschiede von event. Stereoisomeren, welche im wesentlichen auf physikalischen Eigenschaften (Krystallsystem, Schmelzpunkt, spez. Gewicht, Löslichkeit u. s. w.) beruhen, zu studieren. Zweitens wurde bei der Darstellung der quaternären Jodide zum Teil eine höhere Temperatur verwandt, so daß eine Umlagerung eventuell schon gebildeter isomerer Salze nicht ausgeschlossen erscheint. Schließlich kann aus diesen Versuchen kein allgemeiner Schluß gezogen werden, da mit wachsender Größe der Alkylreste die innere Stabilität und damit die Existenzbedingungen von Isomeren zunehmen.

A. NAUMANN¹ sagt in seinen „Stereochemisch-mechanischen Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Übergänge in einander“: „das dreiwertige Stickstoffatom, wie alle dreiwertigen, wäre dann eine stumpfe Pyramide, deren Grundfläche ein gleichseitiges, mit einer Kohlenstofftetraëderfläche kongruentes Dreieck wäre und

¹ 1890. Berichte d. deutsch. chem. Ges. 23, 477.

deren Höhe gleich ist der Entfernung des Mittelpunktes oder des Schwerpunktes des Kohlenstofftetraeders von einer Seitenfläche;“ der Übergang zum pentavalenten Atom wird nicht erläutert.

Seitdem durch die Abhandlung von A. HANTZSCH¹ und A. WERNER „Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen“ das Interesse für die Stereochemie dieses Elementes ein allgemeineres geworden war, mehren sich auch die theoretischen Spekulationen.

C. WILLGERODT² nahm schon früher von ihm angestellte Überlegungen³ wieder auf, um die räumlichen Konfigurationen der Alkylcarbylamine, der Blausäure, der Imidverbindungen, des Hydroxylamins und der Oxime, der Salpeter- und der salpetrigen Säure, der Nitro- und Nitrosogruppe und endlich der zweiatomigen Stickstoffmolekel zu bestimmen. Die Grundlage dieser Betrachtungen bildet die Annahme, daß das Stickstoffatom inmitten eines Doppeltetraeders ruht, und daß seine in den Verbindungen stets zur Geltung kommenden drei Hauptaffinitäten nach den Ecken des gleichseitigen Dreiecks gerichtet sind, in dem die beiden Tetraeder zusammenstoßen, während die beiden Nebenaaffinitäten nach den beiden übrig bleibenden Ecken hin funktionieren; z. B. wird der Salmiak durch nebenstehende Doppelpyramide (Fig. 1) ausgedrückt.

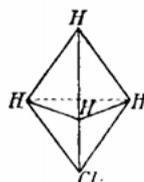


Fig. 1.

Es wird darauf hingewiesen, daß größere und kleinere Entfernungen der Atome in den Molekeln für die Konfiguration der Stickstoffverbindungen eine große Rolle spielen. Inwieweit diese Anschauungen, die bisher nicht auf das Experimentalgebiet übertragen wurden, für den jetzigen Stand der Wissenschaft verwertet werden können, soll im letzten Abschnitt dieser Abhandlung erörtert werden.

Übrigens kamen G. J. BUSCH und J. E. MARCH⁴ unabhängig

¹ Berichte d. deutsch. chem. Ges. **23**, 11.

² Journ. f. pr. Chem. **41**, 291.

³ a. a. O. **37**, 450.

⁴ Journ. of the chem. society **53**, 656.

von WILLGERODT zu derselben Ansicht über die räumliche Lage der Stickstoffverbindungen: der Stickstoff ist fünfwertig und bei Verbindungen, in denen er dreiwertig auftritt, haben wir es mit dissoziierten Molekeln zu thun, in welchen die zwei Bindungen zu schwach sind, um bei der Beobachtungstemperatur zwei Molekeln zu befähigen, aneinander zu haften.

Kurz darauf kam R. BEHREND¹ zu der Ansicht, daß die Lage der mit dem Stickstoffatom verbundenen Radikale wesentlich mit bedingt sei durch die Anziehung und Abstoßung, welche die letzteren auf einander ausüben. „Durch die Mittelpunkte der drei Atomgruppen, welche im Ammoniak und dessen Substituten mit dem Stickstoff verbunden sind, kann man sich stets eine Ebene gelegt denken. Die Lage der Punkte, in denen sich die beiden anderen Radikale (positives und negatives) anlagern, ist zu der erwähnten Ebene von vorneherein fixiert. Das Ammoniak hat also einen positiven und einen negativen Pol. Ersetzt man im Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Radi-

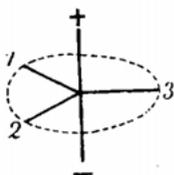


Fig. 2.

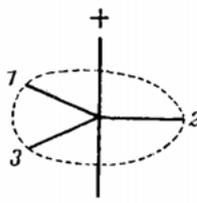


Fig. 3.

kale (1—3), so sind diese zwei Konfigurationen (Fig. 2 und 3) möglich.

Diese werden sich physikalisch vermutlich wenig oder gar nicht unterscheiden, aber die Salze werden sich zu einander verhalten, wie die beiden aktiven Weinsäuren!

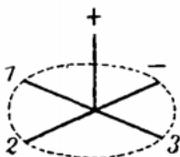


Fig. 4.

Ferner ist ein weiterer in beiden Fällen identischer Gleichgewichtszustand denkbar, welcher durch die nebenstehende Fig. 4 illustriert wird.

¹ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 23, 454. Vgl. die analogen Spekulationen PICKERINGS (Journ. of the chem. soc. 63, 1069).

Die Ebene braucht hier nicht dieselbe zu sein, wie in der Fig. 2 und 3, ebenso wenig, wie der Schnittpunkt der Linien den Mittelpunkt des Stickstoffatoms andeuten soll.“

Die „Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung“ faßte VICTOR MEYER in einem vor der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage (28. I. 1890) zusammen; der Stickstoff kam nur in Hinsicht auf die Konstitution der salpetrigen Säure und die Theorie von HANTZSCH und WERNER zur Besprechung.

Inzwischen stellte C. A. BISCHOFF¹ die Hypothese auf, daß das Piperazin² ebenso wie das Hexamethylen in zwei Formen erwartet werden könne, wenn man annimmt, daß die den einzelnen Atomen eigenen Valenzwinkel in den Ringebilden ohne Spannung vorhanden sind; zugleich wurde das Chlorammonium als einfacher Vertreter des fünfwertigen Stickstoffs durch nebenstehende Fig. 5³ versinnbildlicht.

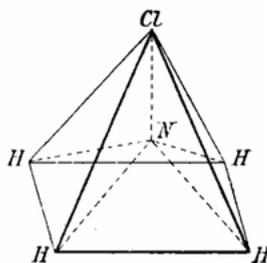


Fig. 5.

Diese vierseitige Pyramide veranschaulichte in plausibler Weise, daß eine Valenz, nämlich diejenige des Halogens, im pentavalenten Stickstoff eine besondere Richtung beansprucht; der Übergang zum dreiwertigen Stickstoff kann ebenfalls in zwangloser Weise erklärt werden. Bezüglich der Anwendung dieses Modells zur Erklärung experimenteller Ergebnisse muß auf den letzten Abschnitt dieser Untersuchungen verwiesen werden.

Auf der 63. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte hielt C. WILLGERODT einen Vortrag: „Stereochemische Betrachtungen über Elemente der Stickstoffgruppe“, in welchem zunächst die Ergründung der richtigen Raumformel wegen der Plurivalenz der betreffenden Elemente als schwierig bezeichnet wurde. Die denkbar möglichen Konfigurationen fünf-

¹ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 23, 1972.

² Diese Auffassung kann natürlich sinngemäß auf das Piperidin übertragen werden.

³ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 23, 1970.

wertiger Atome werden dann auf folgende Grundverhältnisse zurückgeführt:

Bei den fünfwertigen Atomen A^V können die Valenzen liegen:

- a) 5 in einer Ebene
- b) 4 „ „ „
- c) 3 „ „ „
- d) 2 „ „ „

Aus dieser Betrachtung entwickeln sich verschiedene stereochemische Figuren: unter anderem aus c) das schon früher von WILLGERODT vorgeschlagene Doppeltetraëder.

Die bisher bekannt gewordenen Verbindungen der Stickstoffgruppe werden darnach klassifiziert und zum Teil symbolisch dargestellt.

Das Jahr 1891 brachte endlich neben theoretischen Auseinandersetzungen auch neue experimentelle Thatsachen über die Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs ans Licht: LE BEL¹ glaubte nämlich die Aktivität von unsymmetrischen Derivaten des Chlorammoniums entdeckt zu haben, wodurch der erste Analogiebeweis zwischen asymmetrischem Kohlenstoff und Stickstoff in die Wege geleitet war: es handelte sich um die Aktivierung des Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorids mit Hilfe von Pilzkulturen. Leider war die experimentelle Begründung und Beschreibung eine sehr dürftige, und bis in die neueste Zeit ist kein neuer Fall bekannt geworden, in dem es gelungen wäre, mit Sicherheit ein optisch aktives Ammoniumderivat nachzuweisen. Im Gegenteil, es regten sich Zweifel über die Zulänglichkeit der erwähnten Versuche, wie unter anderem aus einer Äußerung VAN'T HOFFS² hervorgeht: „Vollständigkeitshalber sei in Bezug auf Stickstoff- und Kohlenstoffderivate noch erwähnt, daß LE BEL die Verbindung $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)Cl$ optisch aktiv erhalten haben will, daß jedoch die Drehung sich verlor und seitdem die betreffende Form nicht mehr erhalten werden konnte“.

¹ Compt. rend. 112, 724.

² Vortrag, gehalten im naturwissenschaftlichen Ferienkurs zu Berlin (Zeitschr. f. d. physik. u. chem. Unterricht XI, Heft I, S. 28).