

**308. C. A. Bischoff: Beiträge zur Stereochemie des Stickstoffs.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

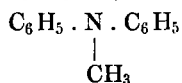
(Eingegangen am 21. Juni.)

Die in der letzten Zeit mehrfach discutirte Frage nach der räumlichen Lagerung der Stickstoffvalenzen ist trotz der Ausführungen von Willgerodt, Bursch und Marsch, Hantzsch, Werner und Behrend noch nicht gelöst. Berechtigte Einwände gegen bestimmte Hypothesen sind namentlich von Victor Meyer gemacht worden. Es will mir scheinen, dass die Lösung dieses Problems näher gerückt wird, wenn man sich klar macht, dass hier drei grosse Gruppen von Verbindungen in theoretischer Beziehung getrennt behandelt werden müssen.

Man hat betont, dass es Isomeriefälle nicht giebt, wenn an einem dreiwertigen Stickstoffatom verschiedene Kohlenstoffatome angelagert sind und daraus den Schluss gezogen, dass hier die drei Valenzen, d. h. also die Linien, welche den Mittelpunkt des Stickstoffatoms mit den Mittelpunkten der Kohlenstoffatome verbinden, in symmetrischer Lage sich befinden, unter einander demnach Winkel gleicher Grösse ( $120^\circ$ ) einschliessen müssen.

Auffallenderweise hat aber meines Wissens Niemand einen bis jetzt nicht aufgeklärten Fall von Isomerie discutirt. Wenn hier Isomeren überhaupt möglich sind, so werden dieselben nach neueren Erfahrungen um so leichter constatirt werden können, je schwieriger sich Umlagerungen vollziehen. Dass Letzteres eher der Fall ist, wenn die betreffenden Radicale einen grösseren Complex darstellen, geht sowohl aus den Ideen Kehrman's, als aus meinen Studien in der Bernsteinsäuregruppe in Bezug auf den Kohlenstoff hervor. Ueberträgt man diese Ueberlegung auf den Stickstoff, so wird man bei fetten Basen kaum, bei aromatischen möglicherweise zu Isomeren kommen, falls solche überhaupt existiren können.

Beilstein schreibt in seinem Lehrbuch (II. Auflage) II. Band S. 255: »Ein isomeres Methyl-diphenylamin



ist theoretisch unmöglich. Wahrscheinlich ist die von Girard, Vogt und Bardy beschriebene Base Phenyltoluidin«.

Leider ist mir die Originalabhandlung nicht zugänglich. Es will mir aber scheinen, dass die Identität des aus Methylanilin und salzsaurem Anilin erhaltenen Productes A weder mit dem aus Diphenyl-

amin und Methylalkohol B gewonnen, noch mit einem der drei Phenyltoluidine erwiesen ist.

A siedet bei 740.8 mm bei 292° und wird durch Salpetersäure violett.

B siedet bei 528 mm bei 270° und wird durch Salpetersäure nicht gefärbt. (Bei 740 mm vermuthlich bei 320°.)

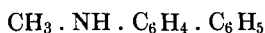
Phenyl-*o*-toluidin siedet bei 727.5 mm bei 305° und wird durch Salpetersäure violettblau;

Phenyl-*m*-toluidin bei 300 mm bei 305° und wird durch Salpetersäure grün;

Phenyl-*p*-toluidin bei 727.5 mm bei 318° und wird durch Salpetersäure blau.

Die Orthoverbindung schmilzt bei 41°, die Paraverbindung bei 87°, nur die Metaverbindung ist flüssig.

Bei der Revision dieser Arbeiten wird es sich nun ergeben, ob hier Structurisomerie vorliegt, wobei berücksichtigt werden muss, dass vielleicht auch ein Diphenylderivat



entstanden sein kann.

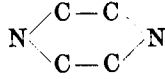
Ausser den beschriebenen Fällen sind eine grosse Anzahl tertiärer Basen mit »grossen« Radicalen noch wenig untersucht, so dass es angezeigt scheint, erst das Ergebniss dieser Untersuchungen abzuwarten, ehe man die obige Hypothese für festbegründet halten darf.

Eine zweite Gruppe von Verbindungen umfasst die Körper, in welchen der Stickstoff mit einem Kohlenstoffatom doppelt oder dreifach gebunden erscheint. Dass man hier ohne eine Aenderung der Winkel nicht auskommen wird, liegt auf der Hand, aber von diesen Verbindungen auf die Configuration der ersten Klasse zu schliessen, ist meiner Meinung nach unzulässig. Ueber den Begriff der doppelten Bindung herrscht noch viel zu viel Unklarheit. Ich glaube, man wird sich entschliessen müssen, künftighin nur die Resultate der doppelten Bindung, d. h. die Verringerung der Entfernung der betreffenden Atome von einander zu berücksichtigen. Bildliche Darstellungen, wie



werden immer nur als Hilfsvorstellungen existiren dürfen, und wir werden auf physikalischem und chemischem Wege dazu kommen, die grössere Beständigkeit der bei den ungesättigten Verbindungen auftretenden geometrischen Isomeren in der »Rotationsbehinderung« des Systems durch die gegenseitige Annäherung der an den doppelgebundenen Atomen befindlichen Radicale zu suchen, wie dies schon mehrfach angedeutet wurde.

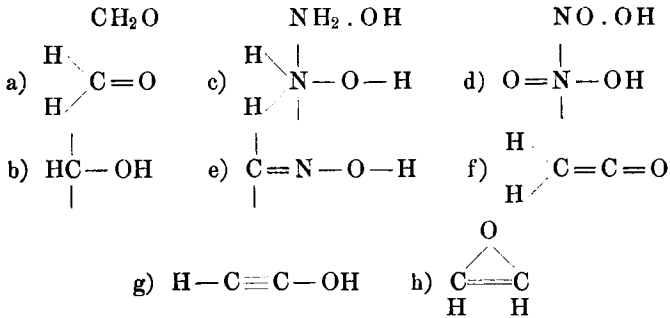
Ueber die hierher zu rechnenden Verhältnisse in den Stickstoffringen haben, wie mir scheint, die Studien über Piperazine in sofern einigen Aufschluss gebracht, als sie zeigen, wie die Ringbildung



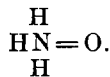
nicht unter allen Umständen eintritt, sondern abhängt von den übrigen Radicalen, letztere werden sicher ihren Einfluss sowohl auf die Entfernungen als auf die Winkeländerung bethätigen, und gerade in dieser Gruppe erwarte ich hierüber noch weitere Aufklärungen.

Der dritte Fall endlich, welcher wiederum sehr genau getrennt gehalten werden muss, bezieht sich auf die am meisten discutirten Verbindungen, welche sich vom Hydroxylamin bezw. der salpetrigen Säure ableiten.

Da man naturgemäss geneigt ist, von den besser bekannten Kohlenstoffverbindungen auf die aufzuklärenden Stickstoffverbindungen zu schliessen, so erscheint es nothwendig sich zu fragen, ob denn bei ersteren die wirklich analogen Fälle bekannt sind. Voraus muss noch betont werden, dass bekanntlich der Kohlenstoff nur ausnahmsweise zweiwerthig, der Stickstoff aber sehr häufig nur dreiwertig auftritt. Wenn also die Möglichkeit innerhalb der Molekel geboten ist, alle Valenzen zu sättigen, so bringen wir den Kohlenstoff immer auf die Vierzahl, den Stickstoff jedoch sehr häufig nicht auf die Fünfzahl. Betrachten wir folgende Fälle

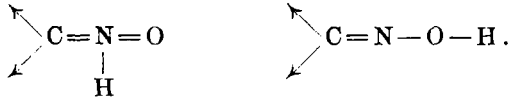


so nimmt man, so weit die Verbindungen selbst bekannt sind, die Formeln a, c und d (resp. die Derivate) als die plausibelsten an. Wir kennen nur einen Repräsentanten  $\text{CH}_2\text{O}$  und schliessen deswegen b als nicht existenzfähig aus, wir kennen nur ein Hydroxylamin und suchen deswegen nicht nach dem Isomeren

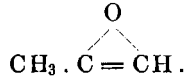


So bald wir aber noch ein Kohlenstoffatom dazu nehmen, wird die Lücke unserer Kenntnisse sehr auffällig, da wir die gewiss

existenzberechtigten Verbindungen f, g und h überhaupt nicht kennen, f und g aber sind die eigentlichen Analoge der Oxime



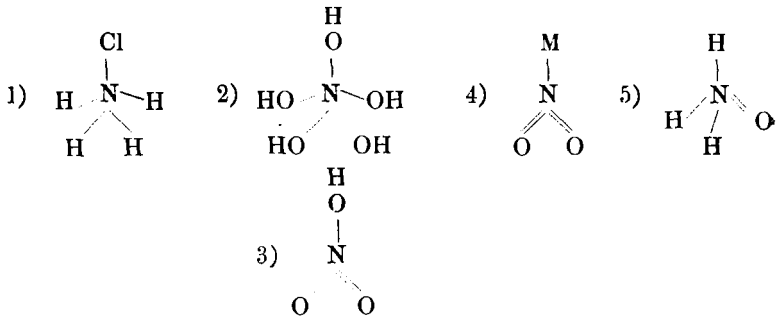
Alkylsubstitutionsproducte kennen wir von f nicht, von h wenigstens das Allylenoxyd



Das Studium dieser Körperklasse wird voraussichtlich das meiste Licht auf die Strukturverschiedenheit auch der oximartigen Verbindungen werfen.

Es erübrigt nun noch die Besprechung derjenigen Stickstoffverbindungen, in welchen alle 5 Valenzen gesättigt sind, und der Uebergänge von diesen zu den zuvor erwähnten.

Hier kommt eine kürzlich von Robert Behrend<sup>1)</sup> geäußerte Ansicht der meinigen ziemlich nahe, nur bin ich in Bezug auf die Pole anderer Meinung<sup>2)</sup>. Ich denke mir die räumlichen Configurationen in den Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs folgendermassen:

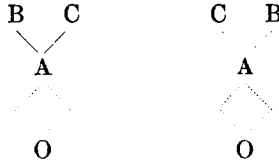


Will man Hilfsvorstellungen wie das »Kohlenstofftetraëder« benutzen, so könnte man No. 1, Chlorammonium, bezeichnen als eine quadratische Pyramide, an deren Spitze das Chlor sich befindet, während die Wasserstoffatome an die 4 Ecken der Basis angelagert sind. Dass in Fig. 2 eine Hydroxylgruppe eine besondere Stellung einnimmt, steht mit der Thatsache, dass Nitropentahydrat in Monohydrat resp. dessen Salze übergeht, insofern in Einklang als es die Bevorzugung einer Hydroxylgruppe illustriert. No. 4 würde das Silbernitrit repräsentiren und No. 5 diejenige räumliche Hydroxylaminformel sein, in welcher ein Wasserstoffatom eine besondere Stelle einnimmt, welches

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 455.

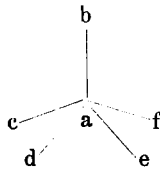
<sup>2)</sup> Vgl. Willgerodt, Journ. für prakt. Chemie 41, 526.

man ja deswegen meist mit dem Sauerstoff direct verbunden annimmt. Isomere Substitutionsproducte ergeben sich für das so gedachte Hydroxylamin beim Eintritt einwerthiger Reste für den Wasserstoff sowohl daraus, dass einmal der eine, das andere Mal der andere Rest an der Spitze sein kann, zweitens daraus, dass man, wenn man sich von der Spitze aus die Reste besieht:



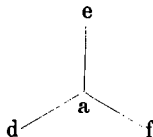
einmal, um zu B zu gelangen, nach links, das andere Mal nach rechts gehen muss. Wenn die Zahl der beobachteten Fälle nicht mit den aus diesen Vorstellungen ableitbaren übereinstimmt, so ist darauf hinzuweisen, dass die beiden Configurationen enantiomorphe sind und daher bei der Synthese — ähnlich wie bei asymmetrischen Kohlenstoffatomen — untrennbare Combinationen beider entstehen können.

Tritt ein Kohlenstoffatom für zwei Wasserstoffatome ein (Oxime), so ergibt sich die Isomerie daraus, dass 1. beide »Basis-Wasserstoffatome«, 2. das »Spitzenwasserstoffatom« und das an der Basis links, 3. das rechts befindliche herausgenommen werden. Combinationen sind wie zuvor möglich. Ich muss es mir versagen, heute schon die Anwendung dieser Idee auf die Hydroxamsäuren und auf die Victor Meyer'schen Dioxime durchzuführen, und will zum Schlusse nur noch andeuten, wie man den Uebergang der trivalenten in die pentavalenten Stickstoffatome zu denken hat, da dessen Erklärung wesentlich von derjenigen Behrend's abweicht.



Die Winkel  $bac = bad = bae = baf = 120^\circ$  sind natürlich gleich.

Wird dem Salmiak Chlorwasserstoff entzogen, so wird z. B. b und c frei; da aber im Ammoniak die drei Wasserstoffatome symmetrisch gelagert sein müssen, so rückt das c gegenüber liegende, an e befindliche Wasserstoffatom auf b und es bleibt



Tritt umgekehrt Salzsäure hinzu, so verdrängt das Chlor den an e befindlichen Wasserstoff und lagert sich an der Spitze an, welche ja, sofern die Basisecken von positiven Elementen eingenommen sind, zur Anlegung der negativen, wenn die Basis dagegen von negativen besetzt ist (Silbernitrit), die positiven Elemente aufnehmen muss.

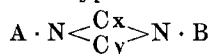
Die Modification, welche diese Vorstellung erleiden muss, wenn es sich um die räumlichen Erklärungen für Cyan- resp. Isonitrilverbindungen und für die Elemente  $N_2$  handelt, werde ich später mit Berücksichtigung der Kräfte, welche nothwendig sind, um die ersteren leicht, die letztere schwer reagirende Verbindung anzugreifen, besprechen.

### 309. C. A. Bischoff: Stereochemische Studien in der Piperazin-Gruppe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Indem ich eine grössere Zahl gemeinschaftlich mit meinen Schülern durchgeführter Experimentaluntersuchungen im Auszuge mittheile, sehe ich mich veranlasst, die leitenden Grundgedanken in Kürze zu erörtern. Unsere Studien bezogen sich, wie dies schon im vorigen Jahre angekündigt war, auf diejenigen Reactionen, welche zur Bildung von geschlossenen Ketten des Typus



führen konnten. Wir hofften durch Ausdehnung der Experimente auf möglichst viele Variationen der Reste A und B, sowie der Grössen x und y einerseits die Frage beantworten zu können: giebt es Isomeriefälle in dieser Gruppe, welche durch die Strukturtheorie nicht erklärt werden können, und andererseits die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen überhaupt derartige »Ringschliessungen« stattfinden. Mit Rücksicht auf die Arbeitsgebiete anderer Forscher haben wir für A und B bis jetzt nur Phenyl, o- und p-Tolyl,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl eingeführt. In Bezug auf x und y brauchten wir uns eine Beschränkung nicht aufzuerlegen und werden wir die bis jetzt studirten Fälle  $x = y = 1$ ;  $x = y = 2$ ;  $x = y = 3$ ;  $x = 1, y = 2$ ;  $x = 2, y = 3$ ;  $x = 2, y = 4$

weiter vervollständigen. Ich beschränke mich daher auch für dieses Mal mit der Besprechung des Falles  $x = y = 2$ , für welchen ein