

phenons<sup>1)</sup>, die Acetylderivate und auch die Additionsproducte mit Phenylisocyanat viel beständiger sind. Man wird daher das abweichende Verhalten der Oxime des in *p*-Stellung methylieren Benzophenons (des *p*-Tolylphenylketoxims) jedenfalls auf den bereits mehrfach hervorgehobenen hemmenden Einfluss des Methyls zurückzuführen haben.

Endlich sind die Beziehungen zwischen diesen beiden Isomeren noch in einer Hinsicht von Interesse; sie zeigen, dass sich die isomeren Aldoxime und Ketoxime (speciell also auch die Benzaldoxime und die Benziloxime) hinsichtlich ihrer Umwandlungsfähigkeit nicht principiell, sondern nur graduell unterscheiden. Es lassen sich nicht nur stereoisomere Aldoxime, sondern auch stereoisomere Ketoxime gegenseitig in einander umwandeln, und damit wird wohl auch bei den anfänglichen Gegnern unserer Auffassung der letzte Zweifel an der Gleichheit der Isomerie der Benzaldoxime und der übrigen raumisomeren Oxime schwinden.

Auch bei diesen Versuchen bin ich durch Hrn. Dr. C. Hoffmann sehr wesentlich unterstützt worden; ich spreche demselben hierfür meinen besten Dank aus.

Zürich, im August 1890.

#### 449. Friedrich Kraft: Zur Frage des »asymmetrischen Stickstoffatoms«.

(Eingegangen am 15. August.)

Nach der Hypothese von Hantzsch und Werner erschien es als möglich, obgleich nicht als nothwendig, dass auch in gewissen Derivaten der Form  $N \begin{matrix} \swarrow x \\ \searrow y \\ \downarrow z \end{matrix}$  die drei an Stickstoff gebundenen Radicale mit dem Stickstoffatom selbst nicht in einer Ebene liegen und dass daher solche Körper in zwei geometrisch isomeren, vielleicht nur durch entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen unterschiedenen Formen existiren könnten. Auf Anregung von Hrn. Prof. Hantzsch unternahm ich die experimentelle Prüfung dieser Frage nach der Existenz des »asymmetrischen Stickstoffatoms«, oder richtiger, eines in Bezug auf das Stickstoffatom asymmetrischen Atomcomplexes von der Form NXYZ. Meine Untersuchungen sollten sich erstrecken: erstens auf

<sup>1)</sup> Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 2063.

einen hierher gehörigen Repräsentanten der eigentlichen Ammoniak-  
zweitens auf einen solchen der Hydrazinbasen und drittens auf einen  
solchen der Hydroxylaminreihe.

Nach den bisherigen Erfahrungen war es durchaus unwahrschein-  
lich, dass von vornherein Verschiedenheiten bei derartigen nach den  
üblichen Methoden dargestellten Basen aufgefunden würden; es konnte  
danach überhaupt nur ein einziger Weg vielleicht zum Ziele führen,  
der zuerst von Ladenburg bei seiner berühmten Synthese des activen  
Coniins <sup>1)</sup> und sodann auch von Bamberger <sup>2)</sup> mit Erfolg beim Te-  
trahydronaphtylamin beschritten worden ist: die Spaltung von Basen  
mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatome in die beiden optischen  
Isomeren vermittelt Weinsäure war auf Stickstoff-Verbindungen von  
der Form NXYZ zu übertragen. Hierbei konnten natürlich die  
Tartrate, also Derivate des fünfwerthigen Stickstoffes, nicht umgangen  
werden; allein dieselben wurden nur als Mittel zum Zweck betrachtet  
und nicht als solche näher untersucht, weil Le Bel und in neuerer  
Zeit auch Behrend bereits mit derartigen Versuchen beschäftigt sind.

Ein geeignetes Object aus der Reihe der eigentlichen Ammoniak-  
basen schien das leicht zugängliche Benzylanilin zu sein; allein  
dasselbe erwies sich als viel zu schwach basisch; es bildet weder ein  
neutrales noch ein saures Tartrat in fester Form, löst sich nicht einmal  
in der berechneten Menge wässriger Weinsäure auf und wird aus der  
kalt gesättigten, stark sauren Lösung bereits bei gelindem Er-  
wärmen unter Trübung ausgeschieden. Es wurde also eine stärkere  
Base gewählt, und zwar das bisher nur ganz flüchtig untersuchte, aber  
noch nicht rein dargestellte <sup>3)</sup> Aethylbenzylamin,  $N \begin{cases} C_2H_5 \\ C H_2 C_6H_5 \\ H \end{cases}$ .

Eine 30 pCt. wässrige Lösung von Aethylamin wurde im geschlossenen  
Rohre mit der berechneten Menge Benzylchlorid und etwas Alkohol  
einen Tag lang auf 110° erhitzt. Nach Verjagung des Alkohols wurde  
die saure Lösung zur Entfernung von unverändertem Benzylchlorid  
mit Aether extrahirt, dann alkalisch gemacht und die Basen mit  
Aether aufgenommen. Zur Isolirung und Reinigung der entstandenen  
Imidbase versetzte ich anfangs die salzsaure Lösung der Basen mit  
Natriumnitrit und versuchte das als gelbes Oel ausgeschiedene Ni-  
trosamin mit concentrirter Salzsäure zu zerlegen. Indess ohne günstigen  
Erfolg; wahrscheinlich weil die hierbei in Freiheit gesetzte salpetrige  
Säure oxydirend auf das Benzyl einwirkte. Bei einem weiteren Ver-  
suche wurde daher die Reactionsmasse einfach alkalisch gemacht und  
mit Wasserdampf destillirt, wobei die Basen anfangs reichlich, später

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2582.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 291.

<sup>3)</sup> Ladenburg, Struve, diese Berichte X, 47.

aber sehr langsam übergangen. Die mit Aether gesammelten Destillate ergaben nach dem Trocknen über Kali bei der Fractionirung das Aethylbenzylamin ohne Schwierigkeit als eine bei 194° (corr.) siedende farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakähnlichem Geruch und geringer Wasserlöslichkeit, deren Zusammensetzung durch die Analyse ihres in Prismen krystallisirenden Platinsalzes bestätigt wurde.

Ber. für (C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gefunden
Pt 28.6	28.3 pCt.

Neben dieser gesuchten Base war indess, und zwar in ganz erheblicher Menge, noch eine höher siedende vorhanden. Diese charakterisirte sich als Nitrilbase durch ihr schwerlösliches, saures ferrocyanwasserstoffsäures Salz sowie durch ihre Indifferenz gegen Essigsäureanhydrid und war, wie zu erwarten, das schon von Limpricht<sup>1)</sup> erhaltene

Aethyldibenzylamin  $\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{cases}$  Es bildet eine ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 306° (corr.), ist in Wasser so gut wie unlöslich, besitzt keinen ammoniakalischen Geruch und ist durch die für eine tertiäre Base auffallende Schwerlöslichkeit seines salzsauren Salzes in Wasser ausgezeichnet.

Das in Wasser unlösliche, amorphe Platindoppelsalz von hellgelber Farbe wurde vollständig analysirt.

Ber. für (C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gefunden
C 44.6	44.4 pCt.
H 4.6	4.6 »
Pt 22.6	22.6 »

Bei den Versuchen zur Spaltung des Aethylbenzylamins wurde das neutrale Tartrat aus abgewogenen Mengen von Säure und Base dargestellt und in dessen concentrirte Lösung Splitterchen von Coniintartrat<sup>2)</sup> eingesät, wobei jedoch keine Krystallisation eintrat. Sodann wurde die Trennung vermittelt fractionirter Krystallisation versucht, welche aber die grosse Löslichkeit des Salzes sehr erschwerte. Indessen liessen die verschiedenen Fractionen selbst keine abweichenden Eigenschaften erkennen und die aus denselben in Freiheit gesetzten Basen erwiesen sich bei der Prüfung gegen polarisirtes Licht absolut indifferent.

Dasselbe negative Resultat ergab sich auch bei einer Hydrazinbase. Das für die Untersuchung am nächsten liegende Phenylhydrazin musste alsbald verworfen werden, weil seine Tartrate zu schlecht krystallisirten und zu leicht verharzten; viel besser eignete sich das *p*-Tolyldiazin, dessen neutrales und saures Tartrat in sehr

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 315.

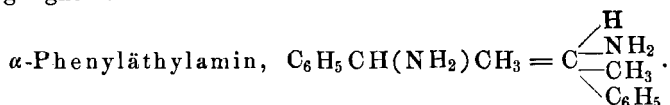
<sup>2)</sup> Das krystallisirte Coniintartrat verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Bamberger.

schönen Prismen krystallisiren. Allein auch hier hatte das Einsäen von Coniintartrat in die concentrirten Lösungen beider Tartrate keinen Erfolg, schon deshalb, weil das Coniintartrat weit löslicher ist als jene. Ich liess dann beide Tartrate fractionirt krystallisiren und zwar am besten aus heisser alkoholischer Lösung, da diese das lästige Verharzen in geringerem Grade zeigte als eine wässrige Lösung. Die Fractionen wurden nochmals umkrystallisirt, um sie von einem bei  $223^{\circ}$  schmelzenden, schwerlöslichen Nebenproduct zu befreien, welches sich beim Kochen der alkoholischen Lösung bildet und wahrscheinlich das Tolyhydrazid der Weinsäure ist. Indessen zeigten die so behandelten aus warmem Alkohol abgeschiedenen Fractionen beider Tartrate alle dieselben Prismen vom gleichen Schmelzpunkt; das neutrale Tartrat schmolz stets bei  $104^{\circ}$ , das Bitartrat bei  $108^{\circ}$ .

Die bereits angefangene Untersuchung einer Hydroxylaminbase,  $\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \swarrow \\ \text{R} \\ \searrow \\ \text{OH} \end{array}$ , in demselben Sinne wurde eingestellt, da Hr. Prof.

Behrend sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt; doch darf man seinen bereits veröffentlichten und seinen Hrn. Prof. Hantzsch freundlichst zugestellten, privaten Mittheilungen entnehmen, dass auch hier dieselben negativen Resultate sich ergeben werden. Immerhin zeigt sich aus diesen Versuchsreihen, dass entsprechend den bisherigen Anschauungen keine stereochemische Isomerie bei Stickstoffverbindungen vom Typus des Ammoniaks, d. i. von der Form  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  zu bestehen scheint, ein Resultat, das natürlich nur die geringe Sicherheit der auf negativen Versuchen beruhenden Schlüsse besitzt; ja, der sogleich zu beschreibende Versuch macht es sogar sehr zweifelhaft, ob das hier angewandte Verfahren überhaupt zur Trennung stereochemisch und speciell optisch isomerer Basen unter allen Umständen geeignet ist. Es wurde nämlich in Anschluss an diese Versuche festgestellt, dass auch inactive Basen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom nicht immer durch die Tartratmethode gespalten werden können.

Von den Basen, welche zwar ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, jedoch analog den oben untersuchten Stickstoffderivaten eine einfache, nicht ringförmige Structur zeigen, ist zu Spaltungsversuchen sehr geeignet das

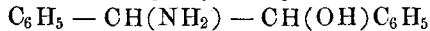


Dasselbe ist zuerst von Tafel<sup>1)</sup> durch Reduction des Acetophenonhydrazons erhalten worden; ich stellte es etwas bequemer durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1856.

Reduction des Acetophenonoxims mittelst Natriumamalgam in essigsaurer Lösung dar. Die reine Base wurde in der berechneten Menge wässriger Weinsäure gelöst, die concentrirte Lösung des so erhaltenen, sehr leicht löslichen neutralen Tartrates mit etwas Coniintartrat verrührt und im Vacuum verdunsten gelassen. Nachdem ein dicker Krystallbrei entstanden war, wurde dieser auf einer starken Lage Fliesspapier unter einer Filterpresse scharf abgepresst. Die Menge des so erhaltenen fast ganz trockenen Salzes betrug fast genau die Hälfte der Gesamtmasse. Die mit Natron abgeschiedene Base wurde in trockener ätherischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas als Chlorhydrat gefällt; allein die Lösung des Salzes zeigte keine Drehung. Das in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer lösliche Bitartrat erzeugte bei fractionirter Krystallisation ebenfalls stets nur ein und dieselbe inactive Base.

Endlich war noch zu untersuchen, ob die Reduction stereochemisch isomerer Oxime verschiedene, d. i. stereochemisch isomere Basen liefert oder nicht. Diese Versuche sind zwar noch nicht abgeschlossen, haben aber, wenigstens bei den zwei Benzilmonoximen, ebenfalls nur ein negatives Resultat ergeben. Die Reduction des  $\alpha$ -Benzilmonoxims zu Diphenyloxäthylamin,



ist bereits von Polonowska <sup>1)</sup> ausgeführt worden. Auch ich arbeitete mit beiden stereoisomeren Oximen nach derselben Methode, jedoch mit dem Unterschiede, dass ich nicht bei 60°, sondern in Eiswasserkühlung, dafür aber auch nicht mit der berechneten Menge, sondern mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam reducirte und auch sonst jede Temperaturerhöhung vermied, um alle Umlagerungen möglichst auszuschliessen. Ich erhielt so aus den beiden Oximen zuerst eine Rohbase, welche sehr unscharf gegen 145° schmolz. Durch Auswaschen mit Aether konnte derselben eine kleine Menge einer ebenfalls basischen Verunreinigung entzogen werden, die beim Verdunsten des Aethers als schmierige Masse hinterblieb und nicht weiter untersucht wurde. Der Schmelzpunkt der in Aether schwerlöslichen Base wurde dann, gleichviel ob ich von  $\alpha$ - oder von  $\beta$ -Oxim ausgegangen war, bei 161° gefunden, wie er von Polonowska für das Diphenyloxäthylamin angegeben wird. Die vollständige Identität erwies sich aus Folgendem: Beide Basen lieferten ein Chlorhydrat von gleicher Krystallform, von demselben Schmelzpunkt von 110° und ohne optische Activität. Auch die daraus dargestellten Platindoppelsalze besaßen dieselbe Krystallform und schmolzen beide unter Zersetzung bei 186°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 492.