

daß ich bei der seiner Diazoniumformel widersprechenden Bildung von Hydrazinsalzen aus Diazoniumsalzen »das Problem ganz falsch aufgefaßt habe«; weiter seine Erörterungen über Strukturchemie, die dadurch veranlaßt waren, daß Hr. Cain eine Strukturformel (seine neue Diazoniumformel) und eine eventuell mögliche Nebenvalenzformel (der Diazoniumsalze) nicht als wesentlich verschieden anzusehen vermag; endlich seine Annahme, daß die nach seiner Ammoniumtheorie zu verlangenden zahlreichen Isomereu, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{N}:$
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3$, deshalb nicht existieren, weil »die betreffenden Gruppen sich von selbst in die stabilere Position umlagern«; daß meine Einwände gegen die nach ihm bei der Ionisierung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}:\text{O} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ + \text{OH}^-$ spontau anzunehmende Umlagerung (Wanderung des Methyls vom Sauerstoff zum Stickstoff) »vollkommen falsch sind«; u. a. m.

Schließlich habe ich mit meiner Kritik derartiger Theorien durchaus nicht erwartet, ihren Autor zu bekehren¹⁾, sondern nur beabsichtigt, sie vor einem objektiven Forum zu charakterisieren.

Mit der Erreichung dieses Zweckes ist auch die Diskussion mit Hrn. Cain für mich erledigt.

317. E. Wedekind und F. Ney: Über einen weiteren Fall von Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem, asymmetrischem Kohlenstoff.

(37. Mitteilung²⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Mai 1909.)

Vor kurzem zeigten E. und O. Wedekind³⁾, daß der *N*-Äthyl-tetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester in zwei stereoisomeren Formen von verschiedener Löslichkeit, optischer Drehung usw. auftritt, die den theoretisch vorauszusehenden Symbolen (+ —) und (— —) entsprechen. Dieser Fall von Stereoisomerie

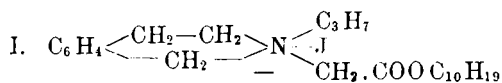
¹⁾ Aus ähnlichen Gründen verzichte ich auch von vornherein auf eine Kritik von Chattaways Auffassung der Diazoniumperbromide $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}_2$ als Bromstickstoff-Derivate vom Hydrazintypus $\text{Ar} \cdot \text{NBr} \cdot \text{NBr}_2$ (Journ. Chem. Soc. **93**, 852).

²⁾ Die beiden letzten Mitteilungen s. diese Berichte **42**, 300 ff. und 303 ff. [1909].

³⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 456 ff. [1908].

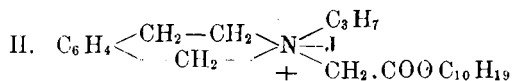
unterscheidet sich von den von H. O. Jones¹⁾, sowie von Scholtz²⁾ entdeckten Isomerien dadurch, daß die angewandte Tertiärbase inaktiv ist und kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, während die genannten Forscher kohlenstoffaktive Tertiärbasen mit inaktiven Halogenalkylen kombinierten.

Es ist uns nun gelungen, ein weiteres Paar von derartigen stereoisomeren Salzen zu isolieren, die durch fraktionierte Krystallisation des Rohproduktes aus *N*-Propyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-*l*-menthylester gewonnen werden können. Die Differenz in den Zersetzungspunkten der beiden Jodide beträgt 20°, die Differenz in den spezifischen Drehwerten 8.5°. Auf Grund der polarimetrischen Konstanten und der Ergebnisse der Selbstverseifung unter dem Einfluß von Silberoxyd — das Jodid mit der höheren Drehung lieferte nach Abstoßung des kohlenstoffaktiven Restes ein linksdrehendes Betain, das Jodid mit der kleineren Drehung ein rechtsdrehendes Betain — können die beiden Stereoisomeren auf die folgenden beiden Formeln (I und II) verteilt werden:



$$[\alpha]_{\text{D}} = -31.7^\circ$$

mit linksdrehendem Ammoniumkomplex.



$$[\alpha]_{\text{D}} = -23.2^\circ$$

mit rechtsdrehendem Ammoniumkomplex.

Die beiden Salze sind relativ beständig; das spezifische Drehungsvermögen in Alkohol und Chloroform ist ungefähr dasselbe, während die optisch-aktiven Ammoniumsalze bisher durchweg in dieser Beziehung eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigten. Eine Umlagerung der Isomeren ist auch in diesem Falle noch nicht gelungen; dieselben konnten durch Chlorsilber in die Chloride und diese in die Chloroplatinate übergeführt werden. Die bei der Selbstverseifung entstehenden Betaine waren so hygroskopisch, daß sie nicht als solche gewonnen werden konnten³⁾; inzwischen hat aber der eine von uns

¹⁾ Proc. Camb. Philos. Soc. **22**, 466 [1904].

²⁾ Vergl. diese Berichte **37**, 3627 [1904]; **38**, 595 [1905].

³⁾ Die Betaine aus dem früher (loc. cit.) beschriebenen Äthylsalz zeigten dieselben unerquicklichen Eigenschaften.

ein solches Betain aus einem niederen, homologen Salz (statt Propyl Methyl) rein dargestellt, worüber demnächst berichtet werden soll. Die wäßrigen Lösungen der beiden aktiven Betaine verlieren ihre Drehungen so schnell, daß die optischen und kinetischen Konstanten nicht festgestellt werden konnten. Wir hoffen aber, daß die höheren Homologen — falls die Stereoisomeren sich dort auch fassen lassen — optisch beständiger sein werden, so daß wir dann der interessanten Frage nach dem Mechanismus dieser echten Autoracemisation in einem Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante näher treten können.

Experimentelles.

Isochinolin-jodpropylat.

Eine Mischung von 20 g Isochinolin und 23.2 g *n*-Propyljodid trübt sich nach wenigen Minuten unter Abscheidung öligler Tropfen; nach einigen Stunden bildet das Ganze eine gelbe, feste Masse, die mit Äther gewaschen und aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 85 % der Theorie; die gelben Kryställchen des Jodpropylates zersetzen sich zwischen 115—118°.

0.1696 g Subst.: 0.072 g J (nach Dennstedt).

$C_{12}H_{14}NJ$. Ber. J 42.48. Gef. J 42.46.

N-n-Propyl-tetrahydroisochinolin.

Das Jodpropylat wurde in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure zweimal hydriert und in die tertiäre Base verwandelt. Das *N-n*-Propyltetrahydroisochinolin siedet bei 259—260° (743 mm) und bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl.

0.1178 g Subst.: 0.3539 g CO_2 , 0.1056 g H_2O .

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.28, H 9.71.

Gef. » 81.93, » 10.03.

Die Ausbeute betrug 60.7 % der Theorie.

N-n-Propyl-tetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Ein Gemenge von 8.6 g *N*-Propyltetrahydroisochinolin und 16.1 g Jodessigsäure-*l*-menthylester¹⁾ wird unter gelinder Wärmetönung bald zähflüssig und erstarrt nach einigen Stunden zu einer glasigen, zähflüssigen Masse. Dieselbe wird nach dem Zerkleinern und Waschen mit Äther aus möglichst wenig siedendem Aceton umkrystallisiert; dabei schied sich zunächst ein in seidenglänzenden Blättchen krystalli-

¹⁾ Dargestellt nach E. und O. Wedekind, diese Berichte **41**, 460 [1908].

sierendes Salz aus, dessen Zersetzungspunkt sich nach wiederholtem Umkrystallisieren schließlich konstant bei 18° einstellte; aus den Mutterlaugen konnte ein leichter lösliches Salz vom Zersetzungspunkt 169° herausfraktioniert werden. Eine völlige Trennung der beiden Isomeren ließ sich bisher nicht durchführen, so daß sich über die relativen Mengenverhältnisse, in welchen dieselben auftreten, noch nichts aussagen läßt.

Die Analysen der beiden Jodide führten zu folgenden Zahlen:

Jodid vom Zersetzungspunkt 189° .

0.0775 g Subst.: 0.1648 g CO_2 , 0.0566 g H_2O und 0.0196 g J.

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. C 57.71, H 7.61, J 25.39.

Gef. » 58.00, » 8.17, » 25.29.

Jodid vom Zersetzungspunkt 169° .

0.1172 g Subst.: 0.2489 g CO_2 , 0.085 g H_2O und 0.0296 g J.

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. C 57.71, H 7.61, J 25.39.

Gef. » 57.93, » 8.21, » 25.26.

Die Polarisationen der beiden Salze in Chloroform bzw. Alkohol ergaben folgende Werte:

Hochschmelzendes Jodid: 0.2912 g Subst. (1-dm-Rohr, 25 cm Chloroform): $\alpha = -0.27^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = -23.18^{\circ}$ und $[M]_D = -115.73^{\circ}$; 0.102 g Subst. (1-dm-Rohr, 10 cm Alkohol): $\alpha = -0.23^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = -22.6^{\circ}$.

Niedrig schmelzendes Jodid: 0.1972 g Subst. (1-dm-Rohr, 25 cm Chloroform): $\alpha = -0.25^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = -31.69^{\circ}$ und $[M]_D = -158.23^{\circ}$; 0.0998 g Subst. (1-dm-Rohr, 10 cm Alkohol): $\alpha = -0.32^{\circ}$, wonach $[\alpha]_D = -31.86^{\circ}$.

Die Chloride entstehen aus den Jodiden durch Schütteln mit frischem Chlorsilber in alkoholischer Lösung; dieselben krystallisieren schlecht, liefern aber krystallinische Chloroplatinate, in welchen sich die Isomerie anscheinend erhalten hat.

Eliminierung des Mentholrestes: Je 1 g der isomeren Jodide wurden in methylalkoholischer Lösung mit der erforderlichen Menge Silberoxyd geschüttelt¹⁾, wobei ein intensiver Geruch nach Menthol auftritt. Nach dem Abfiltrieren vom Silberschlamm werden Menthol und Holzgeist möglichst schnell durch Wasserdampf entfernt und die erhaltene Lösung im Vakuum auf ca. 20 cm eingengt. Die

¹⁾ Hierbei ist vorübergehend eine schwach alkalische Reaktion zu beobachten (im Gegensatz zu dem Verhalten des Äthylsalzes); die Geschwindigkeit der Selbstverseifung wird also anscheinend mit zunehmendem Gruppengewicht meßbar.

so erhaltenen, schwach gefärbten, wäßrigen Lösungen der Betaine wurden einige Minuten mit Tierkohle aufgeköcht und dann bei 25° polarisiert. Es ergab sich, daß die Lösung des Betains aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 185° rechtsdrehend war, während die Lösung des Betains aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 169° nach links drehte. Die Lösungen wurden so schnell inaktiv, daß weder die spezifische Rotation, noch die Racemisationsgeschwindigkeit bestimmt werden konnte. Da andererseits die beobachteten Drehungen außerordentlich klein waren, so war zu vermuten, daß die aktiven Betaine schon während der einzelnen Operationen den größten Teil ihres Rotationsvermögens eingebüßt hatten. Deshalb wurden etwas größere Mengen der Jodide (3—4 g) der Selbstverseifung mit Silberoxyd unterworfen und das Abtreiben des Menthols bei möglichst niedriger Temperatur — unter vermindertem Druck — vorgenommen. Leider waren die so erzielten Drehwinkel nur wenig größer als die früheren. Die völlige Racemisation war bei gewöhnlicher Temperatur meistens schon innerhalb 1½ Stunden vollzogen. In einem Fall blieb eine geringe Restaktivität bestehen, die aber auf Spuren von Menthol, welche nicht ganz entfernt waren, zurückgeführt werden konnte. Die beiden Betaine als solche konnten bisher wegen ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften nicht rein gewonnen werden¹⁾.

Tübingen, Ende April 1909.

318. E. Wedekind: Über ein Ammonium-Modell.

(38. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. April 1909.)

In einer kleinen Monographie²⁾ habe ich kürzlich über ein Kugelmodell berichtet, das E. Fröhlich in einer auf meine Veranlassung unternommenen Arbeit³⁾ beschrieben hat; die dort entwickelte Anschauung lehnt sich an Betrachtungen von A. Werner⁴⁾ an, welcher

¹⁾ Nach sehr langem Stehen im Vacuumexsiccator erstarrt das Betain krystallinisch, verflüssigt sich aber an der Luft wieder in sehr kurzer Zeit.

²⁾ »Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt« (Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge Bd. XIV., Heft 5, Stuttgart. 1909), S. 38 ff.

³⁾ Inaugural-Dissertation. Tübingen 1907, vergl. auch E. Wedekind, »Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs«, zweite umgearbeitete und fortgeführte Auflage unter Mitwirkung von E. Fröhlich, S. 41 ff., Leipzig 1907.

⁴⁾ Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforschenden Gesellschaft 36, 1 ff., vergl. auch E. Bloch, A. Werners Theorie des Kohlenstoffatoms, Wien 1903.