

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.

gewisse Umwandlungen von Stereoisomeren in der Reihe des Kohlenstoffes mit Hilfe eines Kugelmodelles zu deuten versuchte. In ähnlicher Weise haben wir das Stickstoffatom der Ammoniumsalze in den Mittelpunkt einer Kugel verlegt, auf deren Oberfläche die fünf Radikale verteilt sind.

Bei näherer Betrachtung hat jedoch diese Anordnung den Nachteil, daß die exceptionelle Stellung des fünften Radikals, des Säurerestes, welcher nicht durch Alkyle ersetzt werden kann, elektrolytisch abdissoziierbar ist usw., nicht zum Ausdruck kommt; auch schien es wünschenswert, die Ansichten von H. O. Jones¹⁾ über die Bildung der quartären Ammoniumsalze und die Spiegelbildnatur der asymmetrischen Ammoniumbasen — event. unter Anpassung an die Anschauungen von Werner-Hantzsch²⁾ — mit Hilfe des Kugelmodelles demonstrieren zu können. Durch entsprechende Modifikationen ist nun folgendes Modell³⁾ entstanden, welches zur Demonstration des Bildungsmechanismus, der Spiegelbildnatur und der Isomerieverhältnisse der quartären asymmetrischen Ammoniumsalze dienen soll.

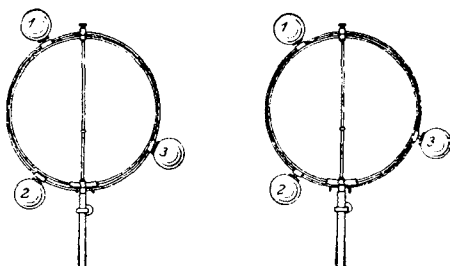


Fig. 1.

Eine auf solidem Dreifuß montierte Messingstange trägt in einer mit Stellschraube versehenen Vertiefung einen Messingdraht, welcher als Achse für zwei frei bewegliche Reifen aus demselben Metall dient. Der eine Kreis hat einen etwas kleineren Durchmesser, als der andere, so daß es möglich ist, die beiden Reifen in eine Ebene zu bringen. Der eine Reifen trägt zwei, der andere drei bewegliche Schieber, welche mit etwa 3 cm langen, einmal am freien Ende geschlitzten

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **87**, 1729 ff. [1905].

²⁾ A. Werner. Ann. d. Chem. **322**, 276 ff.; A. Hantzsch, diese Berichte, **38**, 2162 [1905].

³⁾ Vergl. Sitzungsbericht der Tübinger Chemischen Gesellschaft, Chem.-Ztg. **1909**, Nr. 20. 174.

Stiften versehen sind; mittels kleiner Muttern können die Schieber an jeder beliebigen Stelle der Reifen festgelegt werden. Die Achse hat etwa $1\frac{1}{2}$ cm unter dem Mittelpunkt eine Wulst, welche die Anbringung einer Kugel im Zentrum gestattet. Erforderlich sind im ganzen für jedes Modell fünf durch verschiedene Färbungen markierte Holzkugeln; von diesen haben vier einfache Bohrungen, passend zu den Stiften der beweglichen Schieber, während die fünfte außerdem noch mit einem Schlitz versehen ist, welcher etwas breiter ist als die Achse des Modelles, so daß die Kugel über letztere geschoben werden kann.

Der mit drei Schiebern und entsprechenden Kugeln versehene Reif stellt den dreiwertigen Stickstoff, das dem Ammoniumsalz zugrunde liegende tertiäre Amin, dar. Die durch beide Reifen — in irgendeiner gekreuzten Stellung — angedeuteten Kugelhaut repräsentiert den fünfwertigen Stickstoff einer quartären Ammoniumbase. Die mit dem Stickstoff verbundenen Radikale — in der üblichen Weise durch die Holzkugeln angedeutet — befinden sich entweder alle in derselben Entfernung von dem Mittelpunkt des Modelles, d. h. auf den Reifen oder eins (die mit dem Schlitz versehene Kugel) im Zentrum (der »zweiten Sphäre«).

Eine Demonstration der Bildung und der Spiegelbildnatur eines quartären Ammoniumsalzes wird an zwei gleichen, neben einander befindlichen Modellen ausgeführt. Man bringt zunächst an jedem Modell die beiden Reifen in eine Ebene und verteilt auf dem einen drei Kugeln nach Belieben: zwei Mole eines asymmetrischen tertiären Amins.

Erste Phase, Fig. 1.

Zweite Phase: Addition eines Halogenalkyls.

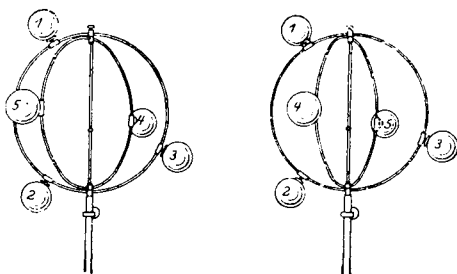
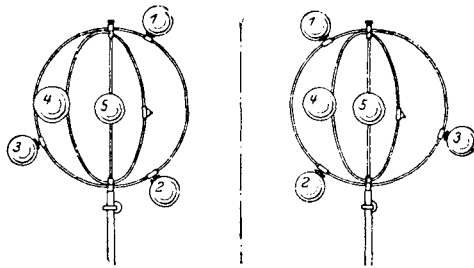


Fig. 2.

Der innere Ring wird herausgeklappt, so daß die Kreisebenen ungefähr senkrecht auf einander stehen; je zwei Kugeln (4 und 5), von denen die eine (5) die geschlitzte ist, werden an den disponiblen

Schiebern des zweiten Reifens in gegenüberliegenden Stellungen angebracht, und zwar an dem einen Modell so, daß (5) nach vorne und (4) nach hinten zeigt, an dem anderen Modell umgekehrt, (5) nach hinten und (4) nach vorne. (Fig. 2.) Nach einer Drehung des einen Modells um 180° (Lösung der Stellschraube in dem Messingfuß und Drehung unter Benutzung des oberen Knopfes) erkennt man, daß Spiegelbilder vorliegen (pseudoracemischer Charakter der asymmetrischen Ammoniumsalze).



Spiegelebene.
Fig. 3.

Dritte Phase: Die vorige Anordnung kann als eine intermediäre angesehen werden, insofern als der besonderen Stellung des Säurerestes (Kugel 5) noch nicht Rechnung getragen ist. Letztere wird demgemäß von dem Schieber auf dem Reifen getrennt und mittels des Schlitzes auf die Mitte der Achse gebracht, Fig. 3; zwei Spiegelbilder, in denen vier Radikale eine gleiche Lage haben — in Bezug auf die Entfernung vom Zentrum des Modelles —, während das fünfte einen besonderen Platz hat.

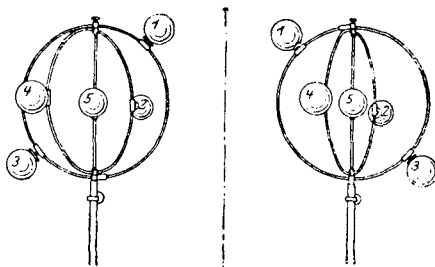


Fig. 4.

Vierte Phase: Es ist anzunehmen, daß mit der soeben dargestellten Anordnung das stabile Gleichgewicht zwischen den vier Kohlenwasserstoffradikalen noch nicht erreicht ist. Eine gleichmäßige

Verteilung wird erreicht, wenn man eine der drei Kugeln, welche sich zusammen auf dem ersten Reifen befinden, auf den von dem Säureradikal in der dritten Phase verlassenen Platz bringt (Wechsel der Valenzrichtung¹⁾). So gelangt man zu einem Bild des Ammoniumsalzes, welches Fig. 4 wiedergibt.

Der Platz des Säurerestes (5) veranschaulicht die Zugehörigkeit zu allen vier Radikalen auf der Oberfläche der Stickstoffkugel; andererseits ist eine Loslösung des Säurerestes als Anion — durch elektrolytische Dissoziation — möglich, ohne daß das Gleichgewicht zwischen den im Kation zurückbleibenden Radikalen gestört wird. Bei der thermischen Dissoziation löst sich sowohl der Säurerest als auch eins der vier Radikale los, und zwar dasjenige, welches zu ersterem die größte Affinität hat (bei benzylhaltigen Haloidsalzen stets »Benzyl«); die verbleibenden Radikale kehren in die ebene Anordnung (tertiäres Amin) zurück.

Die Annahme einer vierten Phase gestattet auch, die Tatsache vorzuführen, daß auf verschiedenen Wegen, z. B. $N(1, 2, 3) + (4)$ Hlg und $N(1, 2, 4) + (3)$ Hlg ein und dasselbe asymmetrische Ammoniumsalz erhalten wird, daß also eine a priori denkbare Stereoisomerie ausbleibt.

Endlich sei erwähnt, daß man auch Kombinationen mit asymmetrischem Kohlenstoff ausführen und die Stereoisomerien demonstrieren kann, die sich nach H. O. Jones²⁾, Scholtz³⁾, E. u. O. Wedekind⁴⁾ und F. Ney⁵⁾ durch Kombination von asymmetrischem Stickstoff mit asymmetrischem Kohlenstoff ergeben⁶⁾. Zu dem Zweck wird je eine der äußeren Kugeln in zwei Modellen durch kleine Achsentetraeder ersetzt, welche je drei verschiedenfarbige Kugeln in derselben Reihenfolge enthalten.

Die Verschiedenheit der beiden so erhaltenen Modellkonstruktionen, d. h. die in solchen Fällen auftretende Stereoisomerie, ergibt sich bei Betrachtung der Fig. 5⁷⁾. Bringt man die Kohlenstofftetraeder

¹⁾ Die Reihenfolge der Radikale wird durch die Änderung der Valenzrichtung natürlich nicht gestört.

²⁾ Vergl. Proc. Cambridge Philos. Soc. **22**, 466 [1904].

³⁾ Vergl. diese Berichte **37**, 3672 [1904]; **38**, 595 [1905].

⁴⁾ Vergl. a. a. O. **41**, 456 [1908].

⁵⁾ Vergl. die vorstehende 37. Mitteilung S. 2138.

⁶⁾ Bisher existierte — meines Wissens — kein Modell, welches eine Demonstration dieser Stereoisomerien gestattete.

⁷⁾ Der Kohlenstoff ist als rechtsdrehend (+) angenommen, während der Ammoniumkomplex vor der Substitution durch *asymm.* C racemisch (+ —) war.

an Stelle des Säurerestes in die Mittelpunkte der Stickstoffkugeln, so kann man auch die Spaltung (Aktivierung) eines racemischen Ammo-

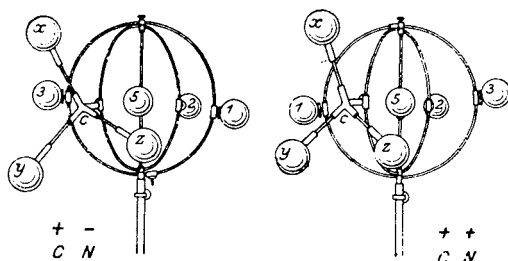


Fig. 5.

niumsalses mit Hilfe einer optisch-aktiven Säure zur Anschauung bringen: Trennung der beiden zunächst entstehenden Stereoisomeren und Ersatz der aktiven Säure durch einen inaktiven Rest.

Auf die theoretischen Auseinandersetzungen, sowie auf einige Einzelheiten gedenke ich an anderem Orte zurückzukommen.

Das Ammonium-Modell wird von Hrn. Mechaniker E. Bühler in Tübingen, Neue Straße, nach meinen Angaben angefertigt.

Tübingen, Chemisches Universitätslaboratorium, im April 1909.

319. Richard Willstätter und Stefan Dorogi: Über Anilinschwarz. II.

(XIX. Mitteilung¹⁾ über Chinoide.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium des schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 11. Mai 1909.)

I. Theorie der Oxydation von Anilin zu Chinon.

Man nimmt an, der Weg vom Anilin zum Chinon bei der Einwirkung von Bichromat und Schwefelsäure führe über Phenylhydroxylamin und Aminophenol.

Im Handbuch von Beilstein²⁾ steht dies mit den Worten: »Bei der Bildung von Chinon aus Anilin sind als Zwischenprodukte Phe-

¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der XIII. Mitteilung über Chinoide (Anilinschwarz. I) von R. Willstätter und Ch. W. Moore, diese Berichte **40**, 2665 [1907].

²⁾ Ergänzungsband III, S. 255 [1904].