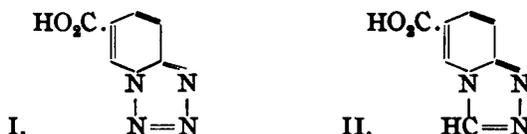


31. J. Kenner und F. S. Statham: Zur Stereochemie des 3-wertigen Stickstoffs.

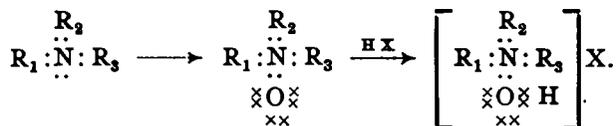
(Eingegangen am 29. November 1935.)

Vor einigen Jahren haben Jackson und Kenner¹⁾ die Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs erörtert und auf die Möglichkeit hingewiesen, daß das allgemeine Fehlen der bei tetraedrischer Konfiguration zu erwartenden Isomerie im Falle der Verbindungen vom Typus Nabc auf der Fähigkeit solcher Verbindungen, sich in ihre Spiegelbild-Isomeren umzuwandeln, beruhe, und daß eine ebene Konfiguration ein Zwischenstadium dieser Umwandlung sei. Als Stütze letzterer Annahme wurde eine Anzahl bekannter Verbindungen, wie die von Marckwald und Rudszik²⁾ beschriebenen, Benzotetrazol-carbonsäure (I) und Benztriazol-carbonsäure (II) zitiert, in welchen eine nach allgemein anerkannten stereochemischen Begriffen verlangte ebene Konfiguration festgelegt zu sein scheint.



Nun haben wir zur Bestätigung verschiedene Alkaloid-Salze von I und II untersucht — ohne erwartungsgemäß irgendwelche Andeutung einer Spaltung in optische Isomere beobachten zu können. Selbst bei Anerkennung der bei Wertung negativer Ergebnisse immer gebotenen Vorsicht, muß es mithin als fast, wenn nicht als vollständig sicher gelten, daß die Möglichkeit einer ebenen Konfiguration beim fraglichen Typus der dreiwertigen Stickstoffverbindungen experimentell erwiesen ist. Es wäre erwünscht, unsere Versuche durch eine kristallographische Untersuchung unter Verwendung von X-Strahlen zu ergänzen.

Die theoretischen Grundlagen der Stickstoff-Stereochemie sind vor einiger Zeit von Meisenheimer³⁾ diskutiert worden aufgrund der Nicht-spaltbarkeit des Chinolin-oxyds. Dabei scheint er übersehen zu haben, daß die Doppelbindung zwischen dem Stickstoff und dem einen Kohlenstoffatom nach üblicher Vorstellung den Ersatz der tetraedrischen durch eine ebene Konfiguration zur Folge haben muß, eine Nicht-spaltbarkeit also zu erwarten war. Ferner muß man sich die Bildung eines Amin-oxyds aus dem Amin und seine Salzbildung folgendermaßen vorstellen:



Das Anion X erhält ein Elektron keineswegs vom Stickstoff, sondern vom Wasserstoff, es entfällt demgemäß bei den Betrachtungen von Meisenheimer die Beweiskraft gegen eine von Phillips⁴⁾ vertretene Hypothese.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 573.

²⁾ B. 66, 1111 [1903].

³⁾ B. 66, 985 [1933].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 2558 [1925].

Beschreibung der Versuche.

Es wurden folgende Salze der Benzotetrazol-carbonsäure (I) dargestellt und untersucht:

Brucinsalz, aus Methylalkohol, Schmp. 240—244°.

0.1061 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 762 mm).

$C_8H_4O_2N_4$, $C_{25}H_{26}O_4N_4$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.04.

$[\alpha]_D^{18} = +0.053^\circ \times 100/0.4037 \times 5 \times 2 = +1.113^\circ$ (Chloroform).

Chininsalz, aus Methylalkohol, Schmp. 205—210°.

23.44 mg Sbst.: 3.49 ccm N (21°, 762.1 mm).

$C_8H_4O_2N_4$, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 17.21. Gef. N 17.34.

$[\alpha]_D^{17} = -3.852^\circ \times 100/0.2652 \times 5 \times 2 = -145.2^\circ$ (Essigsäure).

Strychninsalz, aus Methylalkohol, Schmp. 220—224°.

25.58 mg Sbst.: 3.685 ccm N (20°, 764.1 mm).

$C_8H_4O_2N_4$, $C_{21}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.87.

$[\alpha]_D^{17} = -0.097^\circ \times 100/0.6223 \times 5 \times 2 = -1.559^\circ$ (Chloroform).

Cinchoninsalz, aus Methylalkohol, Schmp. 220°.

22.96 mg Sbst.: 3.62 ccm N (22°, 761.1 mm).

$C_8H_4O_2N_4$, $C_{19}H_{22}ON_2$. Ber. N 18.34. Gef. N 18.28.

$[\alpha]_D^{21.5} = +2.285^\circ \times 100/0.1587 \times 5 \times 2 = +144.0^\circ$ (10-n. Essigsäure).

Von der Benzotriazol-carbonsäure (II) wurden folgende Salze dargestellt und untersucht:

Brucinsalz, aus Methylalkohol, Schmp. (methylalkohol-frei) 218°.

0.10772 g Sbst. (methylalkohol-haltig) verloren beim Trocknen bei 100° (im Vakuum) 0.01076 g $CH_3.OH$.

$C_{30}H_{31}O_8N_5 + 2CH_3.OH$. Ber. $CH_3.OH$ 10.3. Gef. $CH_3.OH$ 10.1.

24.86 mg Sbst. (methylalkohol-frei): 2.68 ccm N (21°, 763.3 mm).

$C_7H_5O_2N_2$, $C_{22}H_{24}O_4N_2$. Ber. N 12.56. Gef. N 12.57.

$[\alpha]_D^{20} = -0.299^\circ \times 100/0.1591 \times 5 \times 2 = -18.71^\circ$ (10-n. Essigsäure).

Chininsalz, aus Methyl-äthyl-keton, Schmp. (methyl-äthyl-keton-frei) 135—145°.

0.2669 g Sbst. (methyl-äthyl-keton-haltig) verloren beim Trocknen bei 100° (im Vakuum) 0.0188 g $CH_3.CO.C_2H_5$.

$C_{30}H_{31}O_8N_5 + \frac{1}{2}C_4H_8O$. Ber. C_4H_8O 7.68. Gef. C_4H_8O 7.04.

23.20 mg Sbst.: 2.885 ccm N (21°, 760.9 mm).

$C_7H_5O_2N_2$, $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 14.38. Gef. N 14.45.

$[\alpha]_D^{17.5} = -2.991^\circ \times 100/0.2313 \times 4 \times 2 = -161.6^\circ$ (Essigsäure).

Mit Strychnin, Cinchonin oder Cinchonidin konnten keine Salze von (II) erhalten werden.

College of Technology, Manchester.