

# Die Valenzen des Stickstoffes

Von

Franz Wenzel

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie an der k. k. Deutschen  
Technischen Hochschule in Prag

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1917)

Die zahlreichen sehr verdienstvollen Arbeiten namhafter organischer Chemiker über die Derivate des fünfwertigen Stickstoffes vermögen noch immer keine einwandfreie Vorstellung von den Eigentümlichkeiten der Stickstoffvalenzen zu geben, da sie zumeist auf dem Dogma von der Gleichwertigkeit von vier Valenzen in bezug auf die fünfte aufgebaut sind. Diese Annahme wird gegenwärtig am besten versinnbildlicht durch die Stickstoffmodelle von C. Willgerodt<sup>1</sup> und von C. A. Bischoff.<sup>2</sup> Diese lassen verschiedenartige Isomeriefälle möglich erscheinen, weshalb sich Cohen, Marshall und Woodmann,<sup>3</sup> allerdings aussichtslos, bemühen, auf experimentellem Wege eine Entscheidung zwischen beiden herbeizuführen.

Der Satz von der Gleichwertigkeit der vier Valenzen erweist sich nämlich als eine Irrlehre, da er auf einem Trugschlusse aufgebaut ist.

V. Meyer und M. Lecco<sup>4</sup> glaubten die Gleichwertigkeit bewiesen zu haben, indem sie Dimethyldiäthylammoniumjodid

---

<sup>1</sup> Journ. pr. Chemie, 37, 450 (1888).

<sup>2</sup> Ber., 23, 1971 (1890).

<sup>3</sup> Journ. Chem. Soc. London, 107, 887 (1915).

<sup>4</sup> Ann., 180, 173 (1876).

einerseits aus Dimethylamin und Jodäthyl, andererseits aus Diäthylamin und Jodmethyl hergestellten und Identität der beiden entstandenen Produkte feststellten. Dieser Beweis kann jedoch nur insoweit als solcher gelten, als man eben die Gleichwertigkeit voraussetzt. Tut man dies jedoch nicht, sondern bezeichnet die Valenzstellen mit 1, 2, 3, 4 und nimmt an, daß die Alkyle auch in dieser Reihenfolge eintreten, so stellt sich der Beweis in folgender Form dar:



Identität der beiden Produkte tritt nicht nur ein, wenn  $1 = 2 = 3 = 4$  gesetzt wird, sondern auch, wenn  $1 = 4$  und  $2 = 3$  oder  $1 = 3$  und  $2 = 4$  ist.

Als festgestellt kann also betrachtet werden:

I. Von vier Valenzen des Stickstoffes treten in den Ammoniumverbindungen je zwei paarweise gleich auf.

Wie tief die Lehre von der Gleichwertigkeit der vier Stickstoffvalenzen in das Bewußtsein der Chemiker eingedrungen war, geht deutlich daraus hervor, daß E. Wedekind<sup>1</sup> 1906 in Übereinstimmung mit den Zeitgenossen die Widersprüche gegen diese Theorie einfach erledigen konnte im Sinne des Satzes: Was sich nicht fügt, beruht auf Irrtum oder Dimorphie.

Bezüglich der fünften Valenz des Stickstoffes in den Ammoniumverbindungen vermögen die physikalisch-chemischen Eigenschaften derselben gewisse Anhaltspunkte zu liefern. Es ist nämlich aus ihnen ersichtlich, daß der Eintritt des dritten Alkyls wesentliche Unregelmäßigkeiten verursacht, wie aus den Leitfähigkeiten der Ammoniumbasen einerseits und aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Addition von Halogenalkyl an Ammoniak und an die Alkylamine andererseits hervorgeht.

<sup>1</sup> Ber., 39, 485 (1906).

	Dissoziations- konstanten nach Bredig <sup>1</sup>
$\text{NH}_4\text{OH}$ .....	0·0023
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{OH}$ .....	0·050
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{OH}$ .....	0·074
$(\text{CH}_3)_3\text{NHOH}$ .....	0·0074
$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ .....	groß

	Geschwindigkeits- konstanten nach Menschutkin <sup>2</sup>
$\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .....	124
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .....	490
$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ....	1534
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .....	1053

Die Leitfähigkeit nimmt bei Eintritt der Alkyle in die Stellen 1, 2 und 4 zu, in 3 ab; analog nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit für die Addition des Alkyls an Stelle 1, 2 und 4 regelmäßig, für Stelle 3 aber überaus stark zu. Dieses Verhalten ist mit der paarweisen Gleichheit der vier Valenzen nicht verträglich; es erscheint vielmehr der Schluß gerechtfertigt:

II. Die vier Stickstoffvalenzen verteilen sich zur fünften auch im Verhältnisse 1:3.

Wenn aber die Gruppierung der vier Valenzen zur fünften Valenz im Verhältnisse 2:2 und auch im Verhältnisse 1:3 erfolgt, kann sich die fünfte Valenz nicht immer an der gleichen Valenzstelle befinden und es folgt daraus:

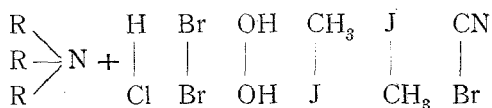
III. Als »fünfte Valenz« tritt nicht immer die gleiche Valenz des Stickstoffatoms auf.

Dieses Verhalten des Stickstoffatoms in seinen verschiedenen Verbindungen kann eine Erklärung finden, wenn wir

<sup>1</sup> Z. physik. Ch., 13, 294 (1894).

<sup>2</sup> Z. physik. Ch., 17, 221 (1895).

die Reaktionen der Trialkylamine mit Halogenwasserstoff, mit Halogen, mit Wasserstoffsperoxyd, mit Halogenalkyl, mit Bromcyan etc.

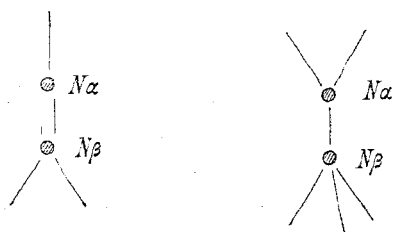


ins Auge fassen, bei welchen sich die genannten Verbindungen an das Amin leicht anlagern. Diese auffallende Additionsfähigkeit der Amine erinnert vollkommen an das Verhalten der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen.

Es möge daher der Versuch gestattet sein, die Eigentümlichkeiten des Stickstoffatoms durch die

### Annahme einer Doppelbindung im dreiwertigen Stickstoffatome

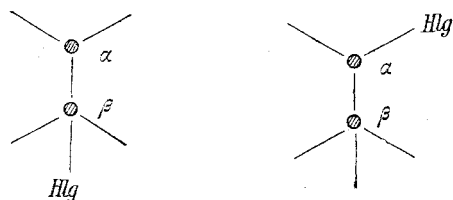
selbst zu erklären, wobei der Übergang in den fünfwertigen Zustand als ein Aufgehen der Doppelbindung erscheinen würde. Dies setzt aber wieder voraus, daß das Stickstoffatom zweiteilig sein müßte, aufgebaut aus zwei Kernen  $N\alpha$  und  $N\beta$ , welche im dreiwertigen Zustande durch eine Doppelbindung, im fünfwertigen durch eine einfache Bindung verknüpft sind, wie es die Bilder darstellen:



Von den Stickstoffvalenzen trägt also im dreiwertigen Zustande der  $N\alpha$ -Kern eine, der  $N\beta$ -Kern zwei, im fünfwertigen Zustande der  $N\alpha$ -Kern zwei und der  $N\beta$ -Kern drei.

Wir wollen nun sehen, inwieweit diese Hypothese den oben aufgestellten Forderungen bezüglich der Valenzen des fünfwertigen Stickstoffatoms gerecht zu werden vermag. Die paarweise Gleichheit ist sofort zu erkennen, wenn die »fünfte«

Valenz z. B. in Bindung mit Halogenen sich am  $\beta$ -Kerne befindet, die Gruppierung 1 : 3 tritt ein, wenn das Halogen mit dem  $\alpha$ -Kerne verbunden ist.



Damit ist gleichzeitig die Erklärung der Strukturisomerien am fünfwertigen Stickstoff gegeben, welche bisher beträchtliche Schwierigkeiten bot; die optische Isomerie der quaternären Ammoniumverbindungen aber findet die gleiche Darstellungsweise, wie sie gegenwärtig für die optisch-aktiven Kohlenstoffverbindungen gebräuchlich ist, indem der  $N\beta$ -Kern die Rolle eines Asymmetriezentrums übernimmt.

Wenn die Hypothese vom zweikernigen Stickstoffatom in der Tat das chemische Verhalten des Stickstoffes darzustellen vermag, würden Stickstoffisomerien nicht erst bei den quaternären Ammoniumverbindungen, sondern schon bei den Aminen auftreten müssen. Es wäre dann zu erwarten die Existenz von zwei isomeren Monoalkylaminen, den  $N\alpha$ - und den  $N\beta$ -Alkylaminen, und von zwei isomeren Dialkylaminen mit gleichen Alkylen, und zwar der  $N\alpha\beta$ -Dialkylamine und der  $N\beta$ -Dialkylamine; bei zwei verschiedenen Alkylen  $A_1$  und  $A_2$  aber sind drei isomere Dialkylamine denkbar, nämlich das  $N\alpha A_1 N\beta A_2$ -Amin, das  $N\alpha A_2 N\beta A_1$ -Amin und das  $N\beta A_1 A_2$ -Amin. Für die Trialkylamine endlich ergeben sich die folgenden Möglichkeiten: Bei gleichen Alkylen eine Verbindung; bei zweierlei Alkylen  $A_1$  und  $A_2$  zwei Gruppen von je zwei Isomeren, das  $N\alpha A_1 N\beta A_2 A_2$ -Amin und das  $N\alpha A_2 N\beta A_1 A_2$ -Amin, beziehungsweise das  $N\alpha A_1 N\beta A_1 A_2$ -Amin und das  $N\alpha A_2 N\beta A_1 A_1$ -Amin; bei drei verschiedenen Alkylen  $A_1, A_2, A_3$  drei Isomere, das  $N\alpha A_1 N\beta A_2 A_3$ -Amin, das  $N\alpha A_2 N\beta A_1 A_3$ -Amin und das  $N\alpha A_3 N\beta A_1 A_2$ -Amin.

Es können daher zur Prüfung meiner Hypothese die Alkylamine, und zwar am besten zunächst die Dialkylamine

dienen. Ich habe, obwohl dies sicherlich nicht der bequemste Fall ist, hierfür das

### Methylisobutylamin

und das Isobutylmethylamin herangezogen, weil diese beiden Verbindungen bereits in der Literatur beschrieben sind und für identisch gehalten werden. Die Nomenklatur ist so gewählt, daß das zuerst in das  $\text{NH}_3$  eingeführte Alkyl unmittelbar mit dem Worte Amin verbunden ist und die Namen der später eingeführten Alkyle in der Reihenfolge ihrer Einführung nach links vorgesetzt werden.

Die oben genannten beiden Verbindungen sind bisher nur auf Umwegen dargestellt worden, da die direkte Einführung der Alkylgruppen in das Ammoniak und die Darstellung der Dialkylamine, besonders in dem vorliegenden Falle, erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

R. Strömer und V. v. Lepel<sup>1</sup> kondensierten Methylamin mit Isobutyraldehyd zu Isobutylylidenmethylamin und gelangten daher durch Reduktion dieser Base zum Isobutylmethylamin.

H. Decker und P. Becker<sup>2</sup> stellten aus Isobutylamin und Benzaldehyd das Benzalisobutylamin dar und addierten an dasselbe Jodmethyl; das entstandene Anlagerungsprodukt zerlegten sie durch Wasserdampfdestillation in Benzaldehyd und das Jodhydrat von Methylisobutylamin.

Aus ihren Angaben ist nur ein kleiner Unterschied in den Platindoppelsalzen zu erkennen. Ich habe daher diese hergestellt, um sie unmittelbar miteinander zu vergleichen. Für den vorliegenden Zweck habe ich die beiden Basen aus Ammoniak und den Halogenalkylen bereitet und einerseits zuerst Methyl und dann Isobutyl, andererseits zuerst Isobutyl und dann Methyl eingeführt. Die beiden Basen wurden rein isoliert, dann in die Chlorhydrate und diese in die Platindoppelsalze verwandelt. Dieselben zeigen bei direktem Vergleiche deutliche Unterschiede, und zwar:

Aus alkoholischer Lösung krystallisieren sie in verschiedenen Formen. Durch Fällen der absolut alkoholischen

<sup>1</sup> Ber., 29, 2115 (1896).

<sup>2</sup> Ann., 385, 373 (1913).

Lösungen durch Äther scheiden sich beide Isomere in Nadelchen aus, welche beim Isobutylmethylamin gelb, beim Methylisobutylamin viel feiner und blaßrot sind, wie in der Literatur beschrieben. Der Schmelzpunkt beider Verbindungen liegt bei 191 bis 192°, wobei die zweitgenannte ganz wenig höher zu schmelzen beginnt. Nach H. Decker und P. Becker liegt der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 196 bis 197°, wogegen R. Strömer und V. v. Lepel für die erstere 192° angeben. Der Mischschmelzpunkt eines Gemenges gleicher Teile ergab eine Depression von zwei Graden.

Ein zweiter Fall, bei welchem allerdings die Unterschiede zwischen den beiden N-Isomeren wesentlich geringere sind, liegt mit bewunderungswürdiger Sorgfalt vollständig durchgearbeitet bereits in der Literatur vor. Er findet sich in der Arbeit »Über das Morphin« von Zd. H. Skraup und D. Wiegmann.<sup>1</sup> Dieselben haben durch Erhitzen von Morphin mit alkoholischem Kali eine Aminbase  $C_8H_9N$  erhalten und genau charakterisiert. Da dieselbe nach ihren Eigenschaften nur das damals noch unbekannte

### Äthylmethylamin

sein konnte, haben sie zum Zwecke der Identifizierung dieses aus Äthylamin und Jodmethyl synthetisch dargestellt. Entsprechend der Reihenfolge des Alkyleintrittes ist das so gewonnene sekundäre Amin nach der hier durchgeführten Bezeichnungsweise als Methyläthylamin anzusprechen. Da die Eigenschaften der Derivate der Base aus Morphin und des synthetischen Methyläthylamins im wesentlichen übereinstimmten, halten sie die beiden Verbindungen für identisch, verschweigen aber keineswegs das Auftreten kleiner Abweichungen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

	Base aus Morphin	Methyläthylamin
Siedepunkt . . . . .	34 bis 35°	—
Chlorhydrat . . . . .	wasserhelle Krystalle	Tafeln
Schmelzpunkt . . . . .	132 bis 133°	126 bis 127°

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 101 (1889).

	Base aus Morphin	Methyläthylamin
Saures Oxalat . . . . .	weiße Nadeln	weiße Nadeln
Schmelzpunkt . . . . .	154 bis 155°	154°
Golddoppelsalz . . . . .	lange Nadeln	lange Nadeln
Schmelzpunkt . . . . .	179 bis 180°	179 bis 180°
Platindoppelsalz . . . . .	in Ansehen und Löslichkeit identisch	
Schmelzpunkt . . . . .	207 bis 208°	208°

Der Siedepunkt des synthetischen Methyläthylamins ist nicht bestimmt worden, weil es eben ungemein schwierig war, auf synthetischem Wege eine hierfür genügende Menge des Produktes rein zu gewinnen; doch würde auch dieser wahrscheinlich dem Siedepunkte der Base aus Morphin außerordentlich nahe liegen.

Abweichungen in den Eigenschaften konnten nur beobachtet werden beim Schmelzpunkte des Chlorhydrates und in der Krystallform des Platindoppelsalzes. Skraup und Wiegmann sagen über die Chlorhydrate: »Das synthetische Amin lieferte ein Chlorhydrat, das in Tafeln krystallisiert, die jenen des Salzes aus Morphin sehr ähnlich waren, deren Schmelzpunkt aber konstant niedriger, bei 126 bis 127° lag,« und bezüglich der Chloroplatinate: »Es hat sich herausgestellt, daß die beiden Substanzen äußerst ähnlich, aber nicht völlig gleich krystallisieren«. K. Lippitsch bemerkt zur Krystallmessung: »Da die beiden Verbindungen dieselben Formen aufweisen und nur die Differenz des einen Winkels von 2° vorliegt, sind sie wohl krystallographisch identisch.«

Nach diesen Beobachtungen kann man aber auch die beiden Reihen von Verbindungen als verschieden ansehen und die Unterschiede zwischen denselben auf N-Isomerie zurückführen, indem man die Base aus Morphin als Äthylmethylamin betrachtet, während das synthetische »Äthylmethylamin« von Skraup und Wiegmann, wie dies bereits oben geschehen, entsprechend seiner Darstellung richtig als Methyläthylamin von jenem zu unterscheiden ist. Diese Schlußfolgerung läßt sich aus der Literatur aber noch weiter bekräftigen, da auch das Äthylmethylamin bereits synthetisch



dargestellt wurde. O. Hinsberg<sup>1</sup> hat aus Methylamin mittels Benzolsulfonsäurechlorid das Benzolsulfonsäuremethylamid bereitet und dieses durch Erwärmen mit Jodäthyl in das Benzolsulfon der sekundären Base übergeführt, aus welchem durch Erhitzen mit Salzsäure das Chlorhydrat des Äthylmethylamins gewonnen wurde. Er erwähnt jedoch weder die Arbeit von Skraup und Wiegmann, obwohl diese zwei Jahre vorher erschienen war, noch schien für seine Zwecke eine genauere Kennzeichnung seiner Base erforderlich gewesen zu sein; immerhin genügen aber seine Angaben, dank der sorgfältigen Untersuchung von Skraup und Wiegmann, für die Entscheidung der hier vorliegenden Frage. Von Konstanten gibt er den Siedepunkt der Base zu 33 bis 34° (unkorrigiert) an, was mit dem Befunde von Skraup und Wiegmann für die Base aus Morphin genügend übereinstimmt, und den Schmelzpunkt des Chlorhydrats mit 126 und 130°. Da Skraup und Wiegmann festgestellt haben, daß der Schmelzpunkt des Methyläthylaminchlorhydrats nicht über 127° steigt, ist es wahrscheinlich, daß das Chlorhydrat von Hinsberg mit dem Chlorhydrat der Base aus Morphin identisch und diese daher das Äthylmethylamin ist.

Eine weitere Bestätigung erfahren meine hier gezogenen Schlüsse durch eine sehr zuverlässige Arbeit von F. Wagner,<sup>2</sup> welcher für krystallographische Zwecke das Äthylmethylamin Hinsberg's nach dessen Verfahren machen wollte, jedoch nicht wie dieser Methylamin und Jodäthyl, sondern Äthylamin und Jodmethyl anwendete und daher Methyläthylamin erhielt. Er bestimmte den Schmelzpunkt des Chlorhydrats zu 126 bis 128°, was den Angaben von Skraup und Wiegmann für dieses Isomere entspricht, und erwähnt dabei ausdrücklich den Schmelzpunkt 126 bis 130°, den Hinsberg für das andere Isomer angegeben hat.

Durch die vorstehend angeführten Tatsachen ist also die Verschiedenheit der Stelle 1 und 2 in den Aminen bewiesen. Zur vollständigen Aufklärung der Substitutionsverhältnisse im

---

<sup>1</sup> Ann. d. Chemie, 265, 180 (1891).

<sup>2</sup> Zeitschrift f. Krystallographie, 43, 162 (1907).

Ammoniak ist es nun noch erforderlich, die Beziehungen der Stelle 3 zu den Stellen 1 und 2 zu ermitteln, was durch Einführung eines dritten Substituenten leicht möglich ist.

Als Material für diese Untersuchung wurde gewählt das

### Diäthylbenzylamin.

Dasselbe wurde auf den drei möglichen direkten Wegen dargestellt durch aufeinanderfolgende Einführung der Alkyle in das Ammoniak, und zwar an die

Valenzstellen:	1	2	3
I.	Benzyl	Äthyl	Äthyl
II.	Äthyl	Benzyl	Äthyl
III.	Äthyl	Äthyl	Benzyl

Die gewonnenen Basen wurden in die Platindoppelsalze übergeführt, deren Analyse ergab:

I. 0.1852 g Substanz, 0.0488 g Pt, 26.35 % Pt.	Berechnet für
II. 0.2014 g Substanz, 0.0533 g Pt, 26.45 % Pt.	$C_{22}H_3N_{26}Cl_6Pt$
III. 0.1766 g Substanz, 0.0468 g Pt, 26.50 % Pt.	26.52 % Pt.

Nach ihren Eigenschaften erwiesen sich die Platinsalze II und III als identisch und völlig verschieden vom Platinsalze I. Es wurde also durch die obigen Reaktionsfolgen das Diäthylbenzylamin auf einem Wege, das Benzyläthylamin auf zwei Wegen erhalten.

Das Platinsalz des Diäthylbenzylamins krystallisiert aus wässriger Lösung in einzelnen, derben, meßbaren Platten von gelbroter Farbe, welche sich an den Wänden und am Boden des Gefäßes ansetzen und leicht eine Größe von 5 bis 6 mm erreichen. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von 199 bis 200° C., bei welchem gleichzeitig Zersetzung eintritt.

Das Chloroplatinat des Benzyläthylamins ist viel leichter löslich als das frühere und scheidet sich auch bei sehr langsamem Erkalten der Lösung in mikroskopischen Plättchen, oder Nadelchen ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen und nur schwach rötlichbraun gefärbt sind. Nach dem Absaugen und Trocknen stellen sie zuweilen eine silberig glänzende Masse dar, welche schon durch den Lufthauch beim

Sprechen zum Aufstäuben gebracht wird, was bei einem Platinsalze gewiß eine überraschende Erscheinung ist. Der Schmelzpunkt, gleichzeitig Zersetzungspunkt, liegt ein wenig niedriger als der des Isomeren, nämlich bei 198 bis 199° C.

Aus diesem Befunde ergibt sich, daß die Valenzstellen 2 und 3 gleichwertig sind und verschieden von der Stelle 1. Es folgt aber auch weiter daraus, daß die Valenzstelle 1 sich am  $\alpha$ -Kern befindet, daß also das in das Ammoniak zuerst eintretende Alkyl an den  $N\alpha$ -Kern tritt.

Durch die vorstehend angeführten experimentellen Untersuchungen, über deren Einzelheiten in einem anderen Zusammenhange noch berichtet werden wird, ist also der Beweis erbracht für den Satz:

IV. Von den Valenzen des dreiwertigen Stickstoffes unterscheidet sich eine von den beiden anderen.

Faßt man nun alle hier erkannten Beziehungen zwischen den

#### Valenzen des Stickstoffatoms

zusammen und zieht auch das in den später angeführten Beispielen 1 und 3 dargestellte Verhalten derselben in Betracht, so gelangt man zu dem Ergebnisse:

V. Die Valenzen des Stickstoffes bilden zwei Gruppen von untereinander gleichen Valenzen; die eine Gruppe umfaßt zwei Valenzen, die andere drei. Beim Übergang des fünfwertigen Stickstoffes in den dreiwertigen verschwindet von jeder Gruppe eine Valenz.

Wenn wir endlich auch auf die Funktionen der Stickstoffvalenzen in den Stickstoff-Sauerstoffverbindungen namentlich in der Salpetersäure und in der salpetrigen Säure Rücksicht nehmen, so führt eine einheitliche Beurteilung zu dem Schlusse:

VI. Alle Valenzen des Stickstoffes sind amphoter; sie können elektropositiv und elektronegativ auftreten.

In welchem Sinne sie sich betätigen, dies hängt ab einerseits von der Natur der Stoffe, mit welchen der Stickstoff oder Verbindungen desselben in Reaktion gebracht werden, andererseits von der Art der Atome oder Atomgruppen, mit welchen das Stickstoffatom bereits verbunden ist. Am dreiwertigen Stickstoffatom erscheinen in der salpetrigen Säure drei positive Valenzen, in den Nitrosoverbindungen zwei positive und eine negative, im Hydroxylamin eine positive und zwei negative, im Ammoniak und in den Aminen drei negative; der fünfwertige Stickstoff entwickelt in der Salpetersäure fünf positive Valenzen, in den Nitroverbindungen vier positive und eine negative, in den Isonitrokörpern drei positive und zwei negative, in den Aminbromiden und den Aminoxyden zwei positive und drei negative, in den Ammoniumverbindungen eine positive und vier negative. Die Betätigung der Valenzen im negativen Sinne scheint begrenzt; werden vier Valenzen negativ beansprucht, so kann die fünfte in den Verbindungen nur mehr positiven Charakter zeigen. Da aber die fünfte Valenz in den Ammoniumverbindungen entsprechend der Art der in Betracht kommenden Alkylgruppen sowohl am  $N\alpha$ -Kern als auch am  $N\beta$ -Kern auftreten kann, wie in den späteren Beispielen noch weiter ausgeführt wird, ist ersichtlich, daß auch alle fünf Valenzen, allerdings nicht gleichzeitig, negativ auftreten können.

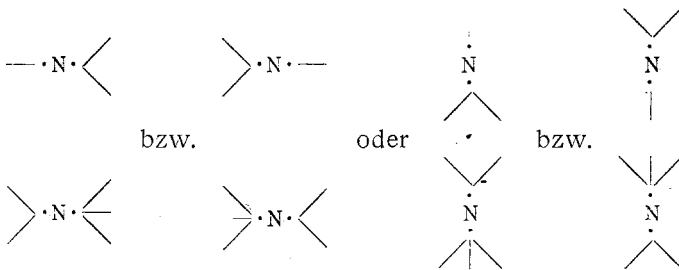
Die Resultate der chemischen Forschung bewirken hier also eine bemerkenswerte Annäherung der chemischen Beurteilung der Valenz an die physikalische Auffassung<sup>1</sup> derselben. Daß die Valenzen amphoter ausgebildet sind, scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein; wir finden diese nicht nur am Kohlenstoff bei allen vier Valenzen wieder, selbst das Chlor, welches in der Salzsäure als der Typus des negativen Ions gilt, vermag es in der unterchlorigen Säure als positives Ion zu fungieren. Der Charakter der einzelnen Valenzen der verschiedenen Elemente, wie er in ihren Verbindungen sich zeigt, beziehungsweise angenommen wird, scheint aber wesentlich durch den Bau der Atome beeinflußt zu sein.

<sup>1</sup> Jahrb. d. Rad. u. Elektr., 5, 124 (1908).

Es erübrigt nun noch, kurz auf die

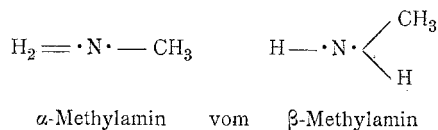
### Schreibweise und Benennung

der Stickstoffverbindungen hinzuweisen, insofern sie durch die aufgefundene Isomerie der Amine notwendig wird. Es dürfte sich empfehlen, wenigstens zunächst zur Unterscheidung von den bisherigen Formeln, soweit dies wünschenswert ist, an das Symbol des Stickstoffes rechts und links oder oben und unten, je nach der Anordnung der Formeln Punkte anzufügen, welche die beiden Kerne des Stickstoffatoms andeuten:

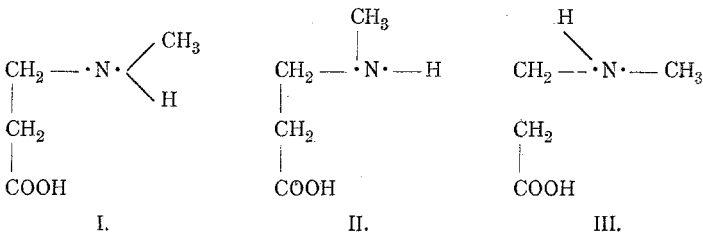


wobei für die Darstellung von Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffes von dem einen Punkte ein Valenzstrich, von dem anderen zwei Valenzstriche, in Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffes von dem einen zwei, von dem anderen drei Valenzstriche weggeführt werden.

In der Nomenklatur wird man bei einfachen Verbindungen mit den griechischen Buchstaben  $\alpha$  und  $\beta$  auslangen, indem man z. B. unterscheidet das



Bei komplizierten Verbindungen, in welchen die einfachen griechischen Buchstaben für die Bezeichnung der Kohlenstoffatome wie bisher verwendet werden, wird man die Valenzstellen des Stickstoffatoms als  $\text{N}\alpha$ - und  $\text{N}\beta$ -Stellen benennen müssen, wodurch allerdings etwas unübersichtliche Namen entstehen, wie z. B.



β-Nβ-Methylamino-Nα-propionsäure (I), β-Nβ-Methylamino-Nβ-propionsäure (II) und β-Nα-Methylamino-Nβ-propionsäure (III).

Die neue Erkenntnis bedeutet einen beträchtlichen Fortschritt der Wissenschaft, nicht allein in dogmatischer Richtung, indem sie manches bisher Unverständliche als Naturnotwendigkeit erscheinen läßt, sondern auch in heuristischer Hinsicht, da sie zu ungeahnten, schier unüberblickbaren Folgerungen führt.

Wie das verschwommene Bild von der Struktur und dem Verhalten der Stickstoffverbindungen mit einem Male in überraschender Klarheit erscheint, zeigen die folgenden

## Beispiele.

### 1. Alkylierung von Ammoniak.

Versucht man, nach A. W. Hofmann in das Ammoniak durch Behandlung mit Halogenalkyl in wässriger oder alkoholischer Lösung Alkyle einzuführen, so erhält man nebeneinander das Mono-, Di- und Trialkylamin und die Tetraalkylammoniumverbindung. Menschutkin<sup>1</sup> hat gezeigt, daß in benzolischer Lösung bei Gegenwart von wenig Methylalkohol die Reaktion bei der Bildung von Monoalkylamin stehen bleibt; es läßt sich aber aus seiner Arbeit erkennen, daß bei dem Versuche, das Monoalkylamin in das Dialkylamin in analoger Weise einzuführen, selbst bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln die Reaktion weiter geht. Er nimmt an, daß Löslichkeitsdifferenzen die Ursache sind.

Dieser merkwürdige Verlauf der Alkylierung von Ammoniak ist ganz klar, solange man sich vorstellt, daß einfach

<sup>1</sup> Z. f. physik. Ch., 17, 193 (1895).

ein Wasserstoff nach dem anderen mit Halogen austritt und an seiner Stelle Alkyl eintritt. Er ist schwieriger zu begreifen, wenn man den wirklich stattfindenden Vorgang, Anlagerung von Halogenalkyl und Abspaltung von Halogenwasserstoff in Betracht zieht und er wird nach der alten Auffassung des Stickstoffatoms völlig unverständlich, wenn man die am Anfange vorliegender Arbeit angeführten Stärken der Ammoniumbasen berücksichtigt; denn es müßte danach im Dialkylamin eine Schwelle vorliegen, über welche die Reaktion in einem Zuge nicht hinweg kann.

Das neue Stickstoffatom läßt die sich abspielenden Vorgänge in folgender Art erkennen: Ammoniak addiert Halogenalkyl; hierbei tritt das Alkyl an den  $N\alpha$ -Kern, das Halogen an den nun basischeren  $N\beta$ -Kern; es entsteht ein stabiles Salz, welches durch Ammoniak nicht verändert wird und bei Ausschluß hydrolytischer Spaltung nicht weiter reagieren kann. Das Monoalkylamin vereinigt sich mit Halogenalkyl in dem Sinne, daß das Alkyl in die  $\beta$ -Stellung geht und das Halogen in die weniger basische  $\alpha$ -Stellung. Es entsteht also das Salz der schwächeren Dialkylammonium- $N\alpha$ -Base, welche mit der viel stärkeren Dialkylammonium- $N\beta$ -Base isomer ist. Während nun die Dialkylammonium- $N\beta$ -Base stärker ist als die Monoalkylbase, kann diese aus dem Salze der schwächeren Dialkylammonium- $N\alpha$ -Base leicht das Dialkylamin in Freiheit setzen, welches infolge der gerade hier sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit sofort Halogenalkyl addiert. Aus dem Salze der entstehenden Trialkylammonium- $N\alpha$ -Base, welche allein von den beiden möglichen Isomeren existenzfähig zu sein scheint, kann sowohl Monoalkylamin als auch Dialkylamin das Trialkylamin verdrängen, welches sich dann mit Halogenalkyl zum Salze der starken quaternären Ammonium- $N\beta$ -Base vereinigt.

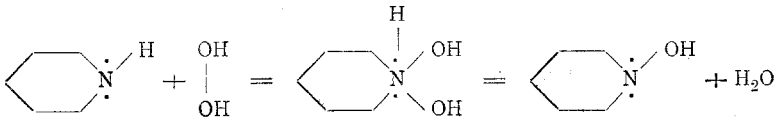
## 2. Sekundäre und tertiäre Amine.

Die scheinbar recht verwickelten Verhältnisse bei der Aufspaltung<sup>1</sup> des Piperidinringes durch Wasserstoffsperoxyd,

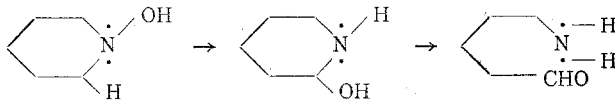
<sup>1</sup> R. Wolffenstein, Ber., 25, 2781 (1892).

welche gegenwärtig in einer Reihe von Regeln zusammengefaßt sind, finden nun ihre einheitliche Erklärung, und zwar:

An das sekundäre Stickstoffatom lagert sich Wasserstoff-superoxyd an; das dadurch entstehende Produkt ist wenig beständig, es tritt Wasserabspaltung ein, indem das beweglichere  $N\alpha$ -Hydroxyl mit dem  $N\beta$ -Wasserstoff austritt und ein  $N\beta$ -Hydroxylaminderivat entstehen muß.

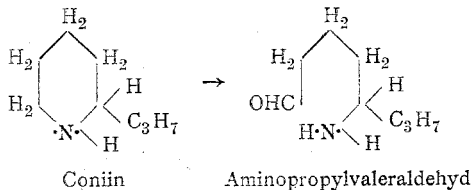


Das Hydroxylaminderivat erleidet nun eine Art Beckmann'scher Umlagerung, wobei das Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom von jenem Kohlenstoff, welcher in  $N\alpha$ -Bindung steht, seinen Platz tauscht und ein Oxypiperidin entsteht. Dieses geht durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms oder unter Anlagerung und Abspaltung von Wasser in einen Aldêhyd über.



Die Bedingung für das Eintreten der Reaktion ist also nunmehr einfach die, daß in dem Molekül, welches einen Piperidinring enthält, eine Methylengruppe in  $N\alpha$ -Bindung sich befindet.

Da das Coniin auf diesem Wege Aminopropylvaleraldehyd<sup>1</sup> liefert, kommt ihm die Formel zu:

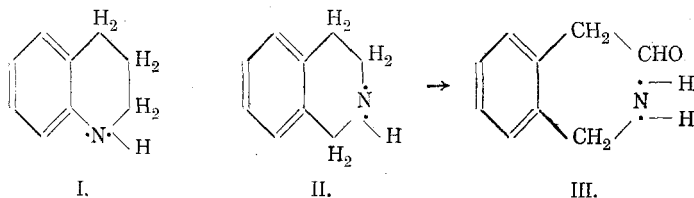


Damit ist die Konfiguration dieses Alkaloids eindeutig festgelegt.

<sup>1</sup> R. Wolffenstein, Ber., 28, 1459 (1895).



E. Maas und R. Wolfenstein<sup>1</sup> haben die auffallende Beobachtung gemacht, daß die Spaltung mit Wasserstoff-superoxyd beim Tetrahydrochinolin (I) nicht eintritt, beim Tetrahydroisochinolin (II) aber einen Aldehyd liefert, von dem sie annehmen, daß er der *o*-Aminomethylphenylacetaldehyd (III) ist.

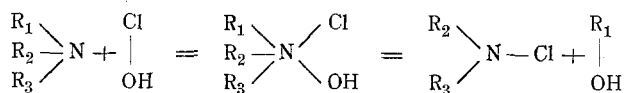


Die vorstehenden Formeln lassen den Nichterfolg im ersten Falle voraussehen, weil in  $N\alpha$ -Bindung keine Methylengruppe vorhanden ist, und bestätigen im zweiten Falle die Richtigkeit der Annahme Wolfenstein's. Nach den vorstehenden Beispielen dürfte also das zweikernige Stickstoffatom der Alkaloidchemie wertvolle Dienste leisten.

Unüberwindlichen Schwierigkeiten steht die jetzige Theorie der Stickstoffverbindungen bei den Aminoxchloriden gegenüber. Nach R. Willstätter und F. Iglauer<sup>2</sup> entstehen bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf

### tertiäre Amine

außerordentlich unbeständige Produkte, welche sogleich in ein Dialkylchloramin und einen Alkohol zerfallen im Sinne der Gleichung



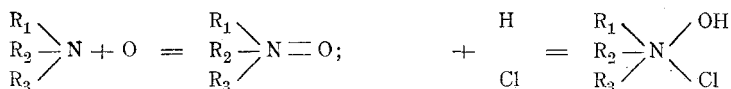
Im Gegensatz dazu stehen die von E. Bamberger und F. Tschirner<sup>3</sup> dargestellten Isomeren. Sie führten Trialkylamine mittels Wasserstoffsperoxyd in die Aminoxyde über,

<sup>1</sup> Ber., 30, 2189 (1897).

<sup>2</sup> Ber., 33, 1636 (1900).

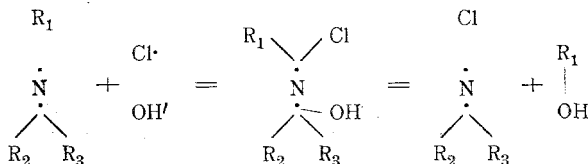
<sup>3</sup> Ber., 32, 342 (1899).

welche leicht Chlorwasserstoff anlagern und dabei vollkommen beständige Verbindungen liefern:

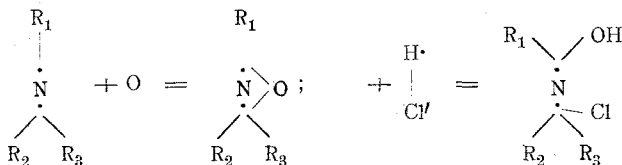


A. Hantsch<sup>1</sup> bespricht das experimentelle Material im Sinne der Werner'schen Auffassung von den Ammoniumverbindungen überaus klar und folgert: »Man kann deshalb wohl mit Recht diese Tatsachen als experimentelle Beweise gegen die Fünfwertigkeit des Stickstoffes in den Ammoniumsalzen betrachten.

Man kann sie aber doch recht gut mit dem fünfwertigen Stickstoffatom erklären: Da das negative Ion der sich addierenden Verbindung vorwiegend an den N $\beta$ -Kern tritt, können die im ersten Falle sich abspielenden Vorgänge dargestellt werden:



Durch den Eintritt des Chlor an den N $\alpha$ -Kern wird R<sub>1</sub> sehr beweglich und spaltet sich mit OH ab. Im zweiten Falle entsteht ein beständiges N $\beta$ -Chlorid:

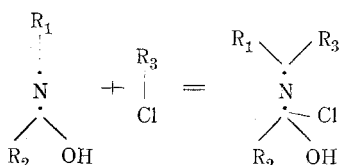


Die N $\alpha$ -Oxyammoniumchloride werden leicht Chlorwasserstoff abspalten können unter Rückbildung der Aminoxyde, in seltenen Fällen und dann sehr schwer<sup>2</sup> kann auch Abspaltung von R<sub>1</sub>Cl erfolgen, wodurch N $\alpha$ -Hydroxylaminderivate entstehen.

<sup>1</sup> Ber., 38, 2161 (1912).

<sup>2</sup> Ber., 31, 1556 (1898).

Es ist aber noch eine weitere Reihe von Isomeren möglich, für welche die jetzige Theorie schon gar keinen Platz mehr hat, nämlich die N $\beta$ -Hydroxylaminderivate:



Dieselben sind bisher wenig untersucht und werden für identisch gehalten mit den vorher besprochenen Chlorhydraten der Aminoxyde.

### 3. Ammoniumbasen.

Le Bel<sup>1</sup> erhielt das Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyd in zwei Formen, indem er die Alkyle in der umgekehrten Reihenfolge, als sie im Namen erscheinen, in das Ammoniumhydroxyd einführte. Er unterschied sie als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Base. Die  $\alpha$ -Base wird durch Schimmelpilze leicht angegriffen, wodurch eine linksdrehende Form zurückbleibt, die durch Säure mit der größten Leichtigkeit racemisiert wird. Die  $\beta$ -Base wird außerordentlich schwer und nur durch besonders kultivierte Pilze angegriffen; es bleibt dabei eine rechtsdrehende Form zurück, welche durch Säuren nicht racemisiert wird.

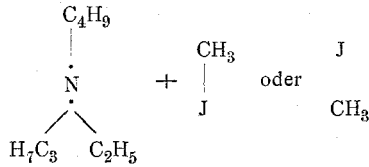
W. Markwald und A. v. Droste-Huelshoff<sup>2</sup> wollten die Resultate Le Bel's prüfen; sie führten aber die Alkyle in anderer Reihenfolge ein und konnten Spaltung nicht erreichen. Dies führte zu einem Widerspruche und die Angelegenheit ist bisher ungeklärt geblieben.

Das so sehr verschiedene Verhalten der beiden Le Bel'schen Basen findet seine leichte Erklärung in folgender Art:

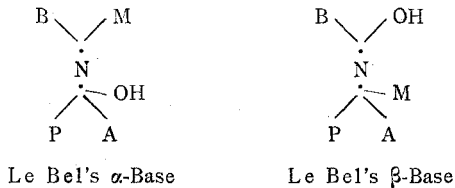
Wird an das Äthylpropylisobutylamin, welches entsprechend der Aufeinanderfolge der Alkyleinführung die nachstehende Konfiguration hat, Methyljodid angelagert, so kann dies in zweierlei Sinn geschehen:

<sup>1</sup> Compt. rend., 112, 724 (1891); 129, 548 (1899).

<sup>2</sup> Ber., 32, 560 (1899).



Es können also hierbei zwei isomere Jodide entstehen. Das Mengenverhältnis derselben wird von der Art und Stellung der verschiedenen Alkyle abhängen. Die diesen Jodiden entsprechenden Hydroxyde sind:



A = Äthyl, B = *i*-Butyl, M = Methyl, P = Propyl

Le Bel's  $\alpha$ -Base ist also als Hydroxylverbindung ein N $\beta$ -Derivat, seine  $\beta$ -Base ein N $\alpha$ -Derivat. Die  $\alpha$ -Base ist für Pilze leicht angreifbar, weil sich am Asymmetriekern ein Hydroxyl befindet, und sie wird leicht racemisiert, weil außerdem das Hydroxyl von dort stark abdissoziiert wird. Bei der  $\beta$ -Base trifft beides nicht zu; daher ihr Verhalten.

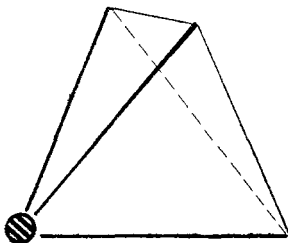
Die Versuche Markwald's aber hätten niemals als ein Widerspruch gegen Le Bel's Arbeiten betrachtet werden können, da er die Alkyle in anderer Reihenfolge einfürte. Le Bel<sup>1</sup> hat die Ursache des Versagens der von Markwald beabsichtigten Kontrolle richtig erkannt. Er hat übrigens auch schon die Gleichheit je zweier Valenzen am Stickstoff in Betracht gezogen.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ber., 33, 1003 (1900).

<sup>2</sup> Compt. rend., 112, 726 (1891), Anmerkung.

## 4. Oxime.

Oxime existieren in zwei isomeren Formen, in der Syn- und in der Antiform. Zur Erklärung dieser Erscheinung dient ein Stickstoffmodell



bei welchem das Stickstoffatom in der Ecke eines Tetraeders und die Valenzen von dort längs der anschließenden Tetraederkanten verlaufend gedacht sind. Es ist dies eine Vorstellung, gegen die sich im ersten Moment wohl jedes physikalische Gefühl gelinde sträuben wird, wobei jedoch in keiner Weise der hohe Wert dieser Hypothese, welche von Hantsch und Werner eingeführt wurde, für die Entwicklung der organischen Chemie herabgesetzt werden soll und kann. Bei gleichmäßiger Verteilung von drei Punkten um einen vierten im Raume werden sie mit diesem in einer Ebene liegen müssen. Erst wenn in komplizierteren Fällen eine Einwirkung der drei Substituenten aufeinander zur Geltung kommt, kann die obige Annahme tatsächlich realisiert werden, wie Mills und Bain<sup>1</sup> aus dem Verhalten des Chininsalzes des Benzoylphenylhydrazons der Cyclohexanon-4-carbonsäure schließen.

Die Isomerie der Oxime wird gegenwärtig formelmäßig zum Ausdruck gebracht:



Da das Hydroxylamin, wie aus Beispiel 2 zu entnehmen ist, ein N $\beta$ -Derivat ist, müssen zwei stereoisomere Oxime entstehen können:

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. London, 105, 64 (1914)



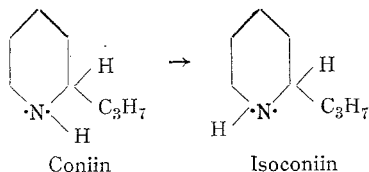
Die Übereinstimmung zwischen der alten und neuen Formulierung ist hier überraschend. Während jedoch die erstere als ein Ausdruck der reinen Erfahrung zu betrachten ist, enthält die zweite die Begründung dieser Erscheinung.

### 5. Isoconiin.

Mit einer bewunderungswürdigen Sicherheit hat Ladenburg<sup>1</sup> nachgewiesen, daß aus dem *d*-Coniin bei der Destillation seines Chlorhydrats mit Zinkstaub eine isomere Base von gleicher Strukturformel, das Isoconiin, entstehen kann. Er hat überdies diesen Befund noch dadurch gestützt, daß er zeigte, daß auch beim  $\alpha$ -Pipicolin<sup>2</sup> dieselbe Erscheinung eintritt. Diese Isomerie war bisher unverständlich und wir finden daher in Pictet-Wolffenstein<sup>3</sup> ruhig gedruckt:

»In neuerer Zeit gibt Ladenburg an, daß bei der Destillation des salzsauren Coniins über Zinkstaub ein dem Rechtsconiin stereoisomeres Coniin, das sogenannte Isoconiin, entsteht, dessen Bildung nicht anders als durch die Asymmetrie des Stickstoffatoms ermöglicht sein soll. Dieses sogenannte Isoconiin ist aber nur ein Gemenge von inaktivem Coniin und Rechtsconiin.

Der Verlauf der Aufspaltung des Coniins durch Wasserstoffsperoxyd — siehe Beispiel 2 — beweist, daß das Coniin eine Synform darstellt.



Es ist leicht begreiflich, daß dieselbe bei der hohen Temperatur der Zinkstaubdestillation zum Teil in eine Anti-form übergehen kann.

<sup>1</sup> Ber., 26, 854 (1893); 27, 859 (1894); 29, 2706 (1896).

<sup>2</sup> Ber., 27, 853 (1894).

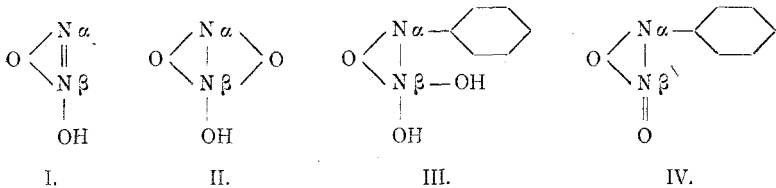
<sup>3</sup> Die Pflanzenalkaloide, II. Aufl., p. 129 (1900).

Auf eine ganz ähnliche Ursache ist die bisher rätselhafte Isomerie von W. v. Miller und J. Plöchl<sup>1</sup> zurückzuführen.

### 6. Nitroverbindungen.

Durch seine wertvollen refraktometrischen Messungen hat J. W. Brühl<sup>2</sup> erkannt, daß die Gruppe  $\text{NO}_2$  in der Salpetersäure  $\text{HO}-\text{NO}_2$  und in den Nitroverbindungen  $\text{R}-\text{NO}_2$  verschieden sein muß. Bei dem Versuche der Beantwortung der Frage, »welcher Umstand die ebenso merkwürdige als unerwartete Tatsache erklären kann, daß der Rest  $-\text{O}-\text{NO}$  der Nitrite und das Radikal  $-\text{NO}_2$  der Salpetersäure und der Nitrate durchwegs fast gleiche spektrische Äquivalente aufweisen im Gegensatze zu den viel kleineren Werten in den Nitroverbindungen«, kommt er dem bisherigen Stande der Erkenntnis entsprechend zu nicht einwandfreien Resultaten, was er selbst auch fühlte.

Von dem neuen Gesichtspunkte aus kann die Salpetersäure mit Rücksicht auf ihre Beziehungen zur salpetrigen Säure I nur die nachstehend angeführte Formel II haben, bei welcher die beiden Kerne des Stickstoffatoms als  $\text{N}\alpha$  und  $\text{N}\beta$  getrennt geschrieben worden sind.



Bei der Nitrierung wird nun zunächst Anlagerung III des Kohlenwasserstoffes erfolgen, wobei der Kohlenwasserstoffrest an den  $\text{N}\alpha$ -Kern tritt ebenso wie das erste Alkyl bei Entstehung von Ammoniumverbindungen; das Wasserstoffatom aus dem Kohlenwasserstoff aber bildet am  $\text{N}\beta$ -Kern ein zweites Hydroxyl, welches mit dem ersten Wasser abgespalten und so die Formel IV für die Nitroverbindung ergibt.

<sup>1</sup> Ber., 29, 1462 (1896).

<sup>2</sup> Ber., 31, 1350 (1898).

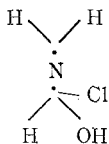
Die vorstehenden Formeln dürften nicht nur das refraktometrische, sondern auch chemische Verhalten der Nitroverbindungen im Gegensatz zu den Nitraten erklären können.

Aus der reichen Fülle von Anregungen, welche die neue Auffassung vom Stickstoffatom zu bieten vermag, seien hier angeführt die folgenden einfachsten

## Probleme.

### 1. Hydroxylaminsalze.

Das Hydroxylamin enthält nach Beispiel 2 und 4 die Hydroxylgruppe in  $N\beta$ -Stellung. Bei der Salzbildung geht auch das Anion an die  $N\beta$ -Stelle, weil im gegenteiligen Falle die in Beispiel 2 erwähnten Additionsprodukte von unterchloriger Säure an Amine entstehen würden, welche sofort in Chloramin und Wasser zerfallen, wogegen die Hydroxylaminsalze sehr beständig sind; also z. B.



Aus dieser Formel ist ersichtlich, daß der  $N\beta$ -Kern des Stickstoffatoms asymmetrisch substituiert ist; es müßten also Hydroxylaminsalze in optisch-isomeren Formen auftreten können.

### 2. Hydrazin.

Von demselben sind drei Strukturisomere denkbar, je nachdem die beiden Stickstoffatome desselben gebunden sind:  $N\alpha-N\alpha$ ,  $N\alpha-N\beta$  oder  $N\beta-N\beta$ .

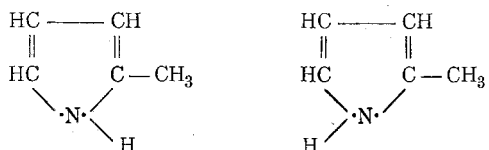
### 3. $\beta$ -Monoalkylamine.

Die in der Regel verwendeten primären Amine scheinen zumeist  $N\alpha$ -Derivate zu sein; es sind daher allgemeine Darstellungsmethoden für die  $N\beta$ -Alkylamine erwünscht sowie auch das Studium der Eigenschaften derselben.



#### 4. Pyrrol.

Da wahrscheinlich die  $N\alpha$ -Valenz an der Ringbildung beteiligt ist, dürften die Mono- und Tri- sowie die unsymmetrischen Di- und Tetra-C-Substitutionsprodukte desselben syn-anti-Isomerie zeigen; z. B.



#### 5. Pyridin.

Infolge der Verschiedenheit der  $N\alpha$ - und der  $N\beta$ -Valenzen des Stickstoffatoms ist hier die Kekulé'sche Oszillationstheorie, welche in der Benzolreihe die Gleichheit der beiden Ortho- und Metaderivate erklären soll, nicht anwendbar. Auch die Thiele'schen Partialvalenzen vermögen nicht zu helfen; es lassen sich daher in der Pyridinreihe Unterschiede zwischen der  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -, beziehungsweise zwischen der  $\beta$ - und  $\beta'$ -Stellung voraussehen.

#### 6. Atomstruktur.

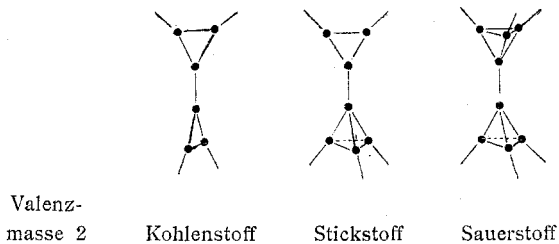
Da sich, wie im vorstehenden zur Genüge gezeigt wurde, die Hypothese vom zweikernigen Stickstoffatom in der organischen Chemie außerordentlich bewährt, konnte daran gedacht werden, ob sie nicht etwa auch ein weiteres Eindringen in den Bau der Atome ermöglicht. Dies ist in der Tat der Fall.

Im zweikernigen Stickstoffatom müssen wir jedenfalls zwei miteinander verbundene Systeme (Kerne) annehmen. An den beiden Kernen sind dann insgesamt sieben Valenzen erkennbar, und zwar im fünfwertigen Zustande des Stickstoffatoms die fünf Stickstoffvalenzen und zwei Valenzen, durch welche die beiden Kerne miteinander verbunden sind. Verteilen wir nun die Masse des Stickstoffatoms vom ungefähren Atomgewichte 14 gleichmäßig auf die sieben Valenzen, so kommt auf eine der Massenwert, 2. Stellen wir uns nun auch das Kohlenstoffatom zweikernig vor, wobei die zwei Kerne durch einfache Bindung verknüpft seien, so treten an den

Kernen des Kohlenstoffatoms zusammen sechs Valenzen in Tätigkeit und aus dem Atomgewichte 12 ergibt sich wieder die Valenzmasse 2. Das Gleiche trifft auch beim Sauerstoff zu, wenn wir ihn maximal sechswertig und aus zwei einfach gebundenen Kernen aufgebaut denken; es ist dann  $16 : 8 = 2$ .

Es scheint also eine Masse 2 als ein Baustein der Materie aufzutreten, wie sich auch aus dem radioaktiven Zerfall ergibt, bei welchem Heliumatome vom Atomgewichte 4 mit zwei elektrischen Ladungen austreten, wobei also auch auf eine Ladung (Valenz) der Massenwert 2 entfällt.

Die Atomkerne, aus welchen die drei Elemente C, N und O aufgebaut sind, wären also: ein Kern aus drei Valenzmassen, für welche zunächst die Anordnung in den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreieckes die einfachste Annahme darstellt, und ein Kern aus vier Valenzmassen, welche eine gleichmäßige räumliche Verteilung in die Eckpunkte eines Tetraeders verweist. Daraus ergibt sich nun als Struktur der Atome:



Das Kohlenstoffatom besteht danach aus zwei Dreikernen, deren wahrscheinlichste Lage im Raume jene sein wird, bei welcher die Ebenen der beiden Dreiecke zueinander senkrecht stehen, wodurch die tetraedrische Anordnung der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms zustande kommt. Im fünfwertigen Stickstoffatom ist ein Dreikern und ein Vierkern durch einfache Bindung vereinigt; der Übergang in den dreiwertigen Zustand bedingt das Auftreten einer Doppelbindung zwischen den Kernen. Das Sauerstoffatom ist aus zwei Vierkernen zusammengesetzt, welche im zweiwertigen Sauerstoffe untereinander dreifach gebunden sein werden.

Wie die Strukturbilder der drei am besten bekannten Elemente zeigen, scheint dem Baue der Atome eine wunderbare Systematik zugrunde zu liegen.

---

Wenn ich nun zum Schlusse die weiteren Folgeerscheinungen der neuen Erkenntnis überblicke, läßt sich voraussagen, daß sie in der Valenzlehre vereinfachend wirken wird, indem z. B. die Abegg'schen Kontravalenzen werden fallen gelassen werden müssen, die Werner'sche Auffassung aber eine Präzisierung erfahren dürfte, daß in der speziellen organischen und anorganischen Chemie die Umarbeitung einzelner Kapitel unvermeidlich sein wird und daß in der physiologischen Chemie einerseits manches Rätsel seine Lösung finden dürfte, andererseits aber neue Komplikationen erkennbar werden, indem z. B. bei den von E. Fischer inaugurierten Polypeptidsynthesen ein neues Variationsmoment hinzukommt, welches im allgemeinsten Falle von jedem Dipeptid 6 Isomere, von jedem Tripeptid 18 Isomere, von jedem Tetrapeptid 54 Isomere usf. erwarten läßt. Aber auch in verwandten Wissensgebieten, insbesondere in der Krystallographie, in der Physik und selbst in der Astronomie, werden diese Erfolge der organischen Chemie eine gewisse Berücksichtigung finden müssen.

---