Auf Grund der weiter unten folgenden Verarbeitung sprechen wir den vorliegenden Körper als tertiären Aether-isobutyrrichlorid-isobuttersäureäthylester an und erklären uns seine Entstehung nach folgender Gleichung:

Die Beständigkeit der einen Säuretrichloridgruppe erscheint allerdings sehr wunderbar; dass dieselbe aber vorhanden ist, mag daraus ersehen werden, dass sich der Ester mit wässriger Kalilauge ohne Chlorabspaltung verseifen lässt. Diese Verseifung wurde in einem Rohr vorgenommen und war nach mehrstündigem Erhitzen beendet. Nach Uebersäuerung des Röhreninhaltes wurde die freie Säure durch Aetherauszug schliesslich in Form einer öligen Flüssigkeit gewonnen. Das daraus dargestellte Kaliumsalz entspricht der Formel

denn es wurden gefunden 13,23 % K, berechnet 12,93 % K. — Es kann somit wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass dem obigen Ester die tertiäre Aether-isobuttersäuretrichlorid-isobuttersäure $(\text{Cl}_3\text{C})(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ zu Grunde liegt.

Freiburg i. B., im März 1890.

LVIII. Beitrag zur Kenntniss der Stereochemie von Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe¹⁾;

von

C. Willgerodt.

Bereits im Jahre 1888 habe ich in einer vorläufigen Mittheilung über Hydrazine²⁾ stereochemische Formeln für Stick-

¹⁾ Diese Mittheilung übersandte ich der Redaction der Ber. d. d. chem. Gesellschaft zu Berlin; sie ist am 19. März daselbst eingegangen. Am 13. April erhielt ich meine Abhandlung mit dem Bemerken zurück, dass dieselbe nach Ansicht der Publicationscommission zur Aufnahme in die „Berichte“ nicht geeignet ist.

Wiederum musste ich also erfahren:

es giebt noch eine Publicationscommission der „Berichte“ in Berlin!

Unverändert ist das Manuscript meiner Arbeit in meine Hände zurückgegangen, und so soll es denn auch, mit der ihm zu Theil gewordenen Kritik, gedruckt werden, als ein Document der Weisheit und Gerechtigkeit, der Einsicht und Urtheilsfähigkeit der hochverehrlichen Publicationscommission der „Berichte“ des Jahres 1890. Willgerodt.

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 449.

stoff und Stickstoffverbindungen auf Grund der Hypothese aufgestellt, dass das Stickstoffatom inmitten eines Doppeltetraeders ruht, und dass seine 5 Valenzen nach den Ecken desselben gerichtet sind. — Dass dieses Kraftdoppeltetraeder in verschiedenen Verbindungen verschieden sein muss und durch die Componenten derselben bedingt sein wird, ist selbstverständlich. Specialconfigurationen für einzelne Verbindungen zu geben, die den wahren Ausdruck derselben repräsentiren, vermögen wir bislang nicht.

Zu der Publication des Herrn Robert Behrend¹⁾ über denselben Gegenstand bemerke ich zunächst, dass die von demselben bildlich angedeuteten Raumformeln des Ammoniaks und seiner Derivate auf der ersten Hälfte von S. 455 seiner Abhandlung mit den meinigen identisch sind.

Mag Herr Behrend „über von vornherein festliegende Affinitätspunkte oder Affinitätsrichtungen eine Annahme machen oder nicht“: die Lage von 5 einfachen oder einfachen und zusammengesetzten Radikalen in den Configurationen angedeuteter Verbindungen fällt stets zusammen mit den 5 Eckpunkten irgend eines Doppeltetraeders. Zeichnet man eine der drei ersten von Behrend gegebenen Figuren, wie es bis jetzt üblich ist, aus, so erhält man das von mir zuerst aufgestellte Stickstoffdoppeltetraeder als Grundlage der Verbindungen:

Da Herr Behrend die Arbeit der Herren Hantzsch und Werner in seiner Publication erwähnt, so kann ihm meine oben erwähnte Mittheilung kaum unbekannt geblieben sein. Die Begründung der Nichtberücksichtigung meiner Schrift muss ich selbstverständlich Hrn. Behrend überlassen.

Weiter bemerke ich zu der Veröffentlichung des Herrn Behrend: Betrachtet man das von mir configurirte Salmiakmolekül (S. 451 a. a. O.), so liegt der Gedanke nahe, anzunehmen, dass das Ammoniak einen positiven und einen negativen Pol besitzt, und dass sich bei der Salmiakbildung das

¹⁾ Ber. 23, 454.

Chlor an den positiven, das Wasserstoffatom der Salzsäure an den negativen Pol anlagert. — Dieser Gedanke ist zuerst von Herrn Behrend ausgesprochen und speculativ, besonders zur Erklärung isomerer Oxime, herangezogen worden.

Ich behaupte nun, dass diese Behrend'sche Annahme unrichtig ist und beweise diese Behauptung folgendermaassen: In analogen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe liegen analoge Configurationen und analoge (nicht gleiche) Verhältnisse vor. — Der Phosphorwasserstoff PH_3 etc. muss somit consequenter Weise nach Behrend einen positiven und einen negativen Pol besitzen, das Jodphosphonium muss der Formel $\text{PH}_3 \begin{smallmatrix} (+) \text{J} \\ (-) \text{H} \end{smallmatrix}$ sein. Auf die Motivirung dieser Anschauung muss ich verzichten, dieselbe ist uns Herr Behrend schuldig. Wunderbar ist es nun aber, dass in den bekannten Grundlagen der Arsonium- und Stiboniumverbindungen keine zwei positive Pole entwickelt werden, steigert sich doch der positive Charakter dieser Elemente mit der Zunahme des Atomgewichtes. — Setzen wir indessen voraus, die Annahme von Behrend sei richtig, so sind wir zu der Schlussfolgerung gezwungen: im Phosphortrichlorid und analogen Verbindungen, die noch zwei Halogenatome aufzunehmen vermögen, befinden sich zwei positive Pole; das Phosphorpentachlorid entspricht der Formel $\text{PCl}_3 \begin{smallmatrix} (+) \text{Cl} \\ (+) \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Da nun aber der Phosphorwasserstoff schon einen negativen Pol hat, so kann das Phosphortrichlorid keine zwei positive, es sollte vielmehr zwei negative Pole besitzen. — Sollte Herr Behrend durch diese Deduction noch nicht von der Unrichtigkeit seiner Annahme, dass das Ammoniak einen positiven und einen negativen Pol besitzt, überführt sein, dann erlaube ich mir, noch auf das Tetramethylarsoniumjodid, das Pentamethylarsen und die Trimethylarsindihaloide hinzuweisen, denen doch wohl auf Grund der Behrend'schen Hypothese die Formeln

zukunft kommen müssten.

Mit dem Beweise dafür, dass das Hydroxylamin keinen positiven und negativen Pol besitzt, werden Behrend's Betrachtungen über isomere Oxime bedeutungslos.

Freiburg i. B., im März 1890.