

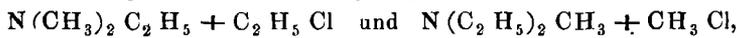
sehr complicirter, stickstoffhaltiger und sauerstoffhaltiger Körper, dessen Beschreibung ich mir vorbehalte, da ich überhaupt im Begriff bin, die Salpetrigsäurederivate des Amarins weiter zu studiren.

St. Petersburg, den 4. Juli 1875.

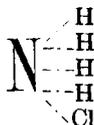
**280. Victor Meyer und M. Lecco: Zur Constitution der Ammoniumverbindungen.**

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, dass die Salze:



welche man aus Dimethylamin und Jodäthyl einerseits und aus Diäthylamin und Jodmethyl andererseits erhält, identisch sind, und wir haben daraus geschlossen, dass dieselben nicht als Molekularverbindungen von tertiärer Basis mit Chloräthyl oder Chlormethyl, sondern als Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs aufzufassen sind. Weiter haben wir, diesen Schluss verallgemeinernd, für den Salmiak die analoge Constitutionsformel:



gefolgert.

Die Identität der beiden genannten Salze hatten wir nachgewiesen durch die vollkommen gleichen äusseren Eigenschaften, die gleichen Fällungsreactionen, die Identität der bei der trockenen Destillation entstehenden Spaltungsprodukte, die gleiche Löslichkeit der Platinsalze, die krystallographische Identität der letzteren (welche durch die HHrn. Groth und Bodewig constatirt wurde), endlich durch die scharf zusammenfallenden Schmelzpunkte der pikrinsauren Salze. — Zu diesen Bestimmungen können wir jetzt noch die der krystallographischen Identität der Pikrate hinzufügen. Wie schon mitgetheilt, bilden diese goldgelbe, centimeterlange, lebhaft diamantglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 285°. Trotz der Feinheit der Krystalle war die Messung derselben möglich. Die von den HHrn. Groth und Arzruni in Strassburg ausgeführte Untersuchung ergab nach gütiger Mittheilung des Hrn. Groth unzweifelhaft die Identität, sowie folgende Zahlen in Bezug auf die Krystallform der Salze:

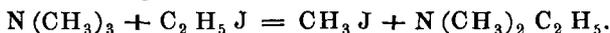
<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, S. 233.

Krystallsystem rhombisch.

Dünne, gelbe, sechsseitige Nadeln ohne Endfläche, gebildet

$$\begin{aligned} & \text{von } \infty P \text{ und } \infty \overset{\vee}{P} \infty \\ & \infty P : \infty P = 120^\circ 21' \\ & \infty P : \infty \overset{\vee}{P} \infty = 119^\circ 49'. \end{aligned}$$

Die unzweideutig feststehende Identität der beiden Salze erlaubt einen Schluss auf die Constitution der Ammoniumverbindungen zu ziehen, aber nur unter der Voraussetzung, dass bei der Entstehung unserer Salze kein Platzwechsel der Alkoholradicale stattgefunden habe. Dieses Bedenken, auf welches wir auch bei unserer vorigen Publication hinwiesen<sup>1)</sup>, ist uns von verschiedenen Seiten, sowohl privatim als öffentlich<sup>2)</sup>, geltend gemacht worden. Offenbar würde unsere Schlussfolgerung hinfällig, wenn ein solcher Platzwechsel der Alkoholradicale in den Aminen leicht eintrete und wenn z. B. Jodäthyl bei der Einwirkung auf Trimethylamin sich nicht mit diesem direct verbände, sondern, wie Lossen (l. c.) es für möglich hält, sich zunächst in folgendem Sinne mit ihm umsetzte:



Wir haben aus diesem Grunde, um die Richtigkeit unserer Schlüsse weiter zu prüfen, einige Versuche angestellt, welche zeigen sollten, ob ein solcher Platzwechsel der Alkoholradicale unter den von uns eingehaltenen Bedingungen eintreten könne oder nicht. Selbstverständlich konnten solche Versuche nicht mit denjenigen Aminen angestellt werden, welche wir für unsere Versuche verwandt hatten. Wir studirten früher z. B. die Einwirkung von Jodäthyl auf Dimethylamin; ob nun bei dieser Reaction ein Austausch der Alkoholradicale eintritt, lässt sich nicht prüfen, da eben das Alkoholjodür sich sogleich weiter an die sekundäre Base anlagert. Doch lässt sich die Frage nach der Möglichkeit eines solchen Platzwechsels für analoge Fälle entscheiden, nichts hindert z. B. dieselbe an Tetraammoniumjodüren zu untersuchen, und mit diesen haben wir einige Versuche angestellt.

Wir haben zunächst geprüft, ob Jodäthyl auf Tetramethylammoniumjodür unter den von uns früher eingehaltenen Bedingungen überhaupt einwirkt. Im Sinne des Lossen'schen Einwandes hätte etwa folgende Reaction eintreten können:



Reines Tetramethylammoniumjodür wurde mit Jodäthyl während

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 242.

<sup>2)</sup> W. Lossen, diese Berichte VIII, 49.

zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^{\circ}$  erhitzt (wir hatten früher die Reaction von Jodäthyl und Dimethylamin sogar nur bei ca.  $80^{\circ}$  vorgenommen). Es war durchaus keine Reaction eingetreten; zur Untersuchung des Röhreninhalts wurde das Jodäthyl entfernt, das Jodid mittelst Chlorsilber in Chlorid und dies in Platinsalz übergeführt. Die Analyse desselben ergab:

Berechnet für Tetramethylammoniumjodid.		Gefunden.
Pt	35.35	35.32.

Jodäthyl wirkt also bei  $100^{\circ}$  nicht auf Tetramethylammoniumjodür ein. Es wurde nun der Versuch in der Art wiederholt, dass das Jodid mit Wasser und einem grossen Ueberschuss von Jodäthyl auf  $150^{\circ}$  erhitzt wurde. Auch hier war keinerlei Reaction eingetreten; das aus dem Jodür bereitete Platinsalz ergab:

Berechnet.		Gefunden.	
Pt	35.35	35.41	35.21.

Die analogen Versuche stellten wir auch mit Tetraäthylammoniumjodid und Jodmethyl an, zunächst bei  $70^{\circ}$ . (Die Reaction von Jodmethyl auf Diäthylamin hatten wir früher bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, wobei die Mischung sich also höchstens zum Siedepunkte des Jodäthyls erhitzen konnte.) Es trat keine Reaction ein, das aus dem Jodid bereitete Platinsalz ergab:

Berechnet für Tetraäthylammoniumjodid.		Gefunden.
Pt	29.35	29.27.

Ebensowenig trat Umsetzung ein, als Tetraäthylammoniumjodür mit Methylalkohol und einem Ueberschuss von Jodmethyl mehrere Stunden auf ca.  $150^{\circ}$  erhitzt wurde. Das aus dem Jodür bereitete Platinsalz ergab:

Berechnet.		Gefunden.
Pt	29.35	29.26.

Der Erfolg blieb vollständig derselbe, als wir in zwei weiteren Versuchen eine concentrirte Auflösung von Tetraäthylammoniumjodür in Methylalkohol mit dem 20- bis 30fachen Gewichte Jodmethyl während ca. 6 Stunden auf  $170$ – $180^{\circ}$  erhitzen. Auch hier ergab die Analyse des aus dem Röhreninhalte bereiteten Platinsalzes 29.21 und 28.98 pCt. Platin, während das Platinsalz des Tetraäthylammoniums 29.35 enthält.

Man sieht, dass in all diesen Versuchen, obwohl die Temperatur der in unseren früheren Experimenten angewandten sowohl ähnlich, als auch viel höher gewählt wurde, doch durchaus keine Umgruppierung der Alkoholradicale eintritt. Man wird also den Einwand einer etwaigen Umlagerung bei unseren Versuchen eine grosse Wahrscheinlichkeit kaum zusprechen können.

Zürich, Juli 1875.