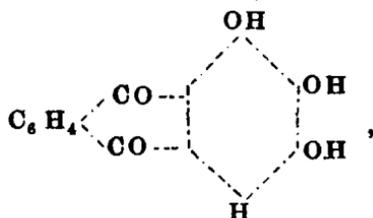
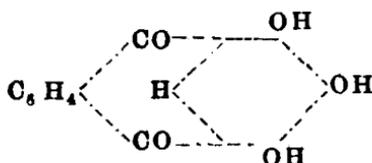


dukte infolge einer Veränderung meiner Stellung weiter fortsetzen zu können. Hoffe aber in nicht allzu langer Zeit über die erhaltenen Resultate der Gesellschaft Mittheilung machen zu können.

Für heute möchte ich nur noch bemerken, dass falls es sich zeigen sollte, dass ich, wie nach O. Wiedmann¹⁾, welcher aus der Rufgallussäure Alizarin erhielt, zu erwarten ist, in der That Alizarin in Händen hatte, so müsste dem Anthragallol die Formel



oder im Falle die zwei CO-Gruppen im hydroxylierten Benzolkern die 1.3 Stellung einnehmen, die Formel



zugeschrieben werden, da aus dem Alizarin der Theorie nach nur 2 Trioxyanthrachinone, welche alle drei Hydroxyle in einem Benzolkern enthalten, entstehen können. Da nun das eine, das Purpurin sie, wie Ad. Baeyer²⁾ gezeigt hat, in der 1.2.4 Stellung enthält, so bleibt für das Anthragallol und folgerichtig auch für das Pyrogallol und die Gallussäure nur die 1.2.3 Stellung.

Iwanowo-Wosnessensk, Gouvernement Wladimir,

den 23. December 1876.
4. Januar 1877.

12. A. Ladenburg und O. Struve: Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

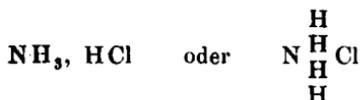
Fast ebenso alt wie der Begriff der Valenz sind die Streitfragen über denselben. Namentlich sind die Gegensätze stärker und stärker hervorgetreten, seit durch Kekulé einerseits und Couper andererseits

¹⁾ Chemisches Centralblatt 1876. 116.

²⁾ Diese Berichte VIII, 152.

die Valenz des Kohlenstoffs zur Grundlage theoretischer Speculationen in der organischen Chemie gewählt wurde. Doch ist hier nicht der Ort auf diese schon historisch gewordenen Discussionen einzugehen. Charakteristisch für dieselben ist, dass die hervorragendsten Theoretiker sich als Anhänger der constanten Valenz erklärt haben, während bei der weitaus grössten Zahl von Lehrbüchern und experimentellen Untersuchungen die wechselnde Valenz als Grundlage dient. Dies zeigt schon, dass wenigstens einstweilen ein logisch einfaches und klares theoretisches System nur von der Ansicht einer constanten Valenz ausgehen kann, während andererseits auch wieder dadurch illustirt wird, wie schwierig die Durchführung einer solchen Ansicht ist, wieviel vortheilhafter der Mannichfaltigkeit von Thatsachen gegenüber eine Grundanschauung ist, wie die von der wechselnden Valenz.

Charakteristisch für die Streitfrage ist weiter, dass sie schliesslich immer in der Verschiedenheit der Auffassung des Salmiaks ihren Ausdruck finden kann und dass daher die Entscheidung darüber, ob der Salmiak

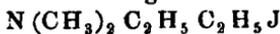


ist, gleichzeitig die ganze Frage lösen würde.

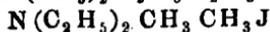
Neuerdings haben nun V. Meyer und Lecco geglaubt beweisen zu können, dass nur die letztere Annahme, d. h. die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs möglich sei, indem sie aus einer Reihe von Versuchen auf die Identität von Dimethyldiäthylammoniumjodür (aus Dimethylamin und Jodäthyl) und Diäthyldimethylammoniumjodür (aus Diäthylamin und Jodmethyl) schlossen. Lossen hat gegen diese Consequenzen eine Reihe von Bedenken geltend gemacht und ist zu der Ansicht gelangt, dass die gefundenen Thatsachen nicht hinreichen, die Identität der oben genannten Verbindungen zu begründen. Er hat auch die Möglichkeit hervorgehoben, dass in Folge einer Atomwanderung im Molekül beiden Körpern dieselbe Constitution zukomme. Dann aber würde ihre Identität natürlich ohne Einfluss auf die Lösung der theoretischen Streitfrage bleiben.

Schon vor dem Erscheinen der Lossen'schen Abhandlung waren wir mit einer Prüfung der von Meyer und Lecco angegebenen Thatsachen beschäftigt. Es waren zum Theil Bedenken ähnlicher Art, wie sie von Lossen ausgesprochen sind, welche uns dazu führten. Zumeist aber waren es die folgenden Betrachtungen, welche uns zu einer eingehenden experimentellen Prüfung der Frage veranlassten.

Sind wirklich die 2 Verbindungen



und



identisch, so folgt daraus nicht nur die Unhaltbarkeit der Ansicht, wonach Salmiak eine molekulare Verbindung von NH_3 und Salzsäure ist, sondern der viel weitergehende Schluss der Gleichwerthigkeit der 4 H-Atome des Salmiaks ist berechtigt. Ein solcher Schluss schien uns aber mit bekannten Thatsachen in Widerspruch zu stehen, mit denjenigen Thatsachen nämlich, welche überhaupt die Möglichkeit der Anschauung der bimolekularen Natur des Salmiaks zulassen. Wenn es auch hier nicht unsere Aufgabe sein kann, alle die dafür schon geltend gemachten Gründe anzuführen, so dürfen wir doch z. B. daran erinnern, dass dahin die Zersetzbarkeit aller dem Salmiaktypus zugehörenden Verbindungen bei dem Uebergang in Dampfform zu rechnen ist, ferner die Schwierigkeit oder Unmöglichkeit der Bildung solcher Körper aus Amidn mit 1 oder mehreren Säureradikalen u. s. w.¹⁾ Wohl konnten wir uns die Frage vorlegen, ob nicht durch derartige Thatsachen bereits eine Verschiedenheit in dem Verhalten des 4ten Wasserstoffs den 3 anderen gegenüber documentirt sei, womit die Ansicht der Gleichwerthigkeit dieser 4 H-Atome in logischem Widerspruch steht.

Drei Reihen von Versuchen sind zunächst in Angriff genommen worden.

Erstens eine Wiederholung der von Meyer und Lecco veröffentlichten Angaben mit besonderer Rücksichtnahme auf die durch Destillation von Chloriden mit verschiedenen Radikalen entstehenden Basen

Zweitens die Gewinnung eines Neurins aus Oxäthenamin $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}_2$ durch Behandlung mit Jodmethyl und

Drittens die Vergleichung der Ammoniumverbindungen, welche einerseits aus Triäthylamin und Benzylchlorid und andererseits aus Benzylamin durch Behandlung mit Jodäthyl entstehen können.

Wir begnügen uns damit heute der Gesellschaft einige Thatsachen der letzten Versuchsreihe vorzulegen, indem wir uns vorbehalten, diese später zu ergänzen und dann auch unsere Resultate der beiden anderen Versuchsreihen mitzutheilen.

I. Triäthylamin verbindet sich direct mit Benzylchlorid, wenn beide Körper einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt werden. Es entsteht eine weisse, krystallinische Masse, die in Wasser löslich ist und daraus beim Eindampfen auf dem Wasserbade schliesslich wieder krystallisirt erhalten wird. Versetzt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so krystallisirt entweder sofort oder beim Verdunsten ein sehr schönes Platindoppelsalz, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, aus heissem Wasser umkrystallisirt der

¹⁾ Auf die von Lossen kürzlich mitgetheilten Thatsachen, wonach schon die 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks ungleichwerthig erscheinen, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Formel $(N(C_2H_5)_3 C_7H_7 Cl)_2 PtCl_4$ entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Wird das Triäthylbenzylammoniumchlorid der trockenen Destillation unterworfen, so spaltet es sich ganz glatt in Benzylchlorid, das an seinem Siedepunkte, seinem Gewichte erkannt und in Triäthylamin, dessen Auftreten durch Darstellung und Analyse seines Platindoppelsalzes charakterisirt wurde.

Durch Behandlung mit Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure lässt sich leicht eine Lösung von Triäthylbenzylammoniumjodid darstellen. Wird dieselbe auf dem Wasserbade eingedampft, so macht sich alsbald der intensiv stechende, die Schleimhäute und Augen angreifende Geruch des Benzyljodids bemerkbar, der bei weiterer Concentration stärker und stärker wird. Gleichzeitig scheiden sich kleine Mengen eines braunen Oels ab. Unterbricht man das Erhitzen und verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, so hinterbleiben farblose Krystalle von Triäthylbenzylammoniumjodid und schwarze glänzende Prismen eines Perjodids, von dem weiter unten noch die Rede sein wird.

Die erstgenannte Verbindung ist ausserordentlich leicht zersetzbar. Wird die mit Jodwasserstoff angesäuerte Lösung auf dem Wasserbade verdampft oder der Destillation unterworfen, so entweicht resp. destillirt Benzyljodid und es bildet sich jodwasserstoffsäures Triäthylamin. Unterbricht man die Destillation, übersättigt mit Kali und destillirt von neuem, so geht nun mit den Wasserdämpfen Triäthylamin und kein Benzyljodid mehr über. Hieraus ergibt sich, dass schon unter 100° folgende Zersetzung vor sich geht:



Neben dieser Zersetzung erfolgt aber beim Erwärmen oder bei längerem Stehen mit Jodwasserstoff noch eine andere, welche zur Bildung von Triäthylbenzylammoniumtrijodid führt, dessen Auftreten oben schon erwähnt wurde. Offenbar wird unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft die Jodwasserstoffsäure zerlegt und so die Bildung kleiner Mengen von Perjodid ermöglicht. Viel leichter und in beliebiger Menge lässt sich dasselbe darstellen, wenn man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von Triäthylbenzylammoniumjodid eine alkoholische Jodlösung Linzufügt. Nach wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der mit wenig Alkohol gewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Es werden dann prachtvolle schwarzblaue, metallisch glänzende Prismen erhalten, die bei 87° ohne Zersetzung schmelzen und deren Analyse zur Formel $N(C_2H_5)_3 C_7H_7 J_3$ führte.

II. Das Benzylamin wurde aus Benzylbromid und cyansaurem Silber dargestellt (die Methode von Letts und Strakosch ergab nur sehr geringe Ausbeute). Die Eigenschaften desselben wurden mit den

früheren Angaben übereinstimmend gefunden. Dasselbe wurde mit Jodäthyl mehrere Stunden auf 130° erhitzt. Man erhält neben überschüssigem Jodäthyl ein krystallinisches Produkt, welches aus einem Gemenge von mindestens 3 Körpern besteht: Benzyltriäthylammoniumjodid neben den jodwasserstoffsauren Salzen von Benzyl-diäthylamin und Benzyläthylamin (wahrscheinlich auch Benzylamin). Zur Trennung wurde die Masse mit wässerigem Kali destillirt, bis das Destillat Lakmuspapier nicht mehr bläute. Dabei geht neben einer wässerigen Flüssigkeit ein Oel über, das getrennt und rectificirt wurde. Es siedete fast constant bei 209° und erwies sich durch die Analyse als reines Benzyl-diäthylamin $\text{NC}_7\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Die wässerige Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne eingedampft und mit Kali destillirt. Es wurde dabei neben wenig Wasser ein Oel erhalten, dessen Siedepunkt zwischen 190° und 200° liegt, also wahrscheinlich der Hauptmasse nach aus Benzyläthylamin besteht, welches im Zustande der Reinheit zu erhalten uns aber bisher nicht gelang.

Der alkalische Rückstand der Destillation wurde mit Jodwasserstoff übersättigt und eingedampft. Die zurückbleibende Masse wurde zur Trennung von Jodkalium mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung wieder eingedampft und abermals mit absolutem Alkohol behandelt. Doch konnte so kein von Jodkalium freies Produkt erhalten werden. Dasselbe wurde deshalb durch Silberoxyd und Salzsäure in ein Chlorid verwandelt und dieses von dem gebildeten Chlorkalium durch absoluten Alkohol getrennt. Das so erhaltene Chlorid wurde in ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz verwandelt, dessen Menge zur Analyse allerdings nicht ausreichte, welches wir aber doch glauben als $(\text{NC}_7\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ ansprechen zu dürfen, weil es beim Erhitzen den Geruch der Benzylverbindungen zeigt und doch seiner Gewinnung nach einer Ammoniumbase entsprechen muss. Einen sicheren Nachweis für die Entstehung des Benzyltriäthylammoniumjodürs bei Einwirkung von Jodäthyl auf Benzylamin haben wir dadurch gewonnen, dass wir den Rückstand nach der Destillation mit Kali mit Jodwasserstoffsäure übersättigten und dann mit einer alkoholischen Jodlösung versetzten, wobei sich ein braunes Oel ausscheidet, das alsbald krystallinisch erstarrt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt die grösste Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen Triäthylbenzylammoniumtrijodid zeigt. Es besitzt auch denselben Schmelzpunkt und wie durch die Analyse nachgewiesen wurde, dieselbe Zusammensetzung: $\text{NC}_7\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_3$.

Schon oben wurde erwähnt, dass wir die jodwasserstoffsaurer Lösung von Benzyltriäthylammoniumjodid wiederholt zur Trockne brachten, dabei haben wir im Gegensatz zu den bei dem Triäthylbenzylammoniumjodür beobachteten Erscheinungen niemals auch nur eine Spur von Benzyljodidgeruch bemerkt. Wenn dies auch eine wesentliche Ver-

schiedenheit im Verhalten gegenüber der gleichzusammengesetzten in erster Linie erwähnten Verbindung bekundete, so glaubten wir doch daraufhin keine weitergehenden Schlüsse bauen zu dürfen, weil die Mengen des nach der letzten Methode gewonnenen Körpers ziemlich gering waren und dadurch möglicherweise ein Irrthum veranlasst werden konnte.

In dem oben beschriebenen Benzyl-diäthylamin aber hatten wir einen Ausgangspunkt, der leicht zur Darstellung grösserer Mengen von Benzyltriäthylammoniumjodür benutzt werden konnte. In der That liefert dieser Körper beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 135° ziemlich glatt das Jodür der Ammoniumbase. Allerdings wollen wir gleich hier erwähnen, dass beim Oeffnen des Rohrs der Geruch von Benzyljodid deutlich zu bemerken war und wir müssen daher annehmen, dass entweder kleine Mengen von Benzyltriäthylammoniumjodür sich bei 135° in Benzyljodid und Triäthylamin zerlegt haben, oder dass die Zersetzung unter dem Einfluss des überschüssigen Jodäthyls vor sich geht nach der Gleichung:



Wir haben Ursache, der letzteren Ansicht den Vorzug zu geben, definitive Beweise dafür haben wir aber noch nicht in Händen. Wie dem nun sei, das Hauptprodukt der Reaction ist Benzyltriäthylammoniumjodür, welches man leicht rein erhält, wenn man den krystallinischen Inhalt des Rohrs in Wasser löst, von dem Oel (Jodäthyl und Jodbenzyl) filtrirt und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft, bis kein Geruch nach Benzyljodid mehr bemerkbar ist. Solche Lösungen, mit alkoholischem Jod versetzt, geben reichliche Niederschläge von Benzyltriäthylammoniumtrijodid, welches in allen seinen Eigenschaften, namentlich auch in der Zusammensetzung identisch ist mit dem oben beschriebenen.

Werden wässerige Lösungen von Benzyltriäthylammoniumjodür mit Jodwasserstoffsäure versetzt und auf dem Wasserbade verdampft, so entweicht kein Benzyljodid, selbst wenn man bis zur Trockne verdunstet. Auch wenn man Lösungen von Benzyltriäthylammoniumjodid mit verdünnter Jodwasserstoffsäure der Destillation unterwirft, tritt keine Zersetzung ein.

Hierdurch ist ein prägnanter Unterschied im Verhalten des Benzyltriäthylammoniumjodürs gegenüber dem von Triäthylbenzylammoniumjodür constatirt und dadurch also die Isomerie der 2 Verbindungen

$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_7\text{H}_7\text{J}$ und $\text{NC}_7\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ nachgewiesen. Folglich auch die Unrichtigkeit der von Meyer und Lecco gezogenen Schlüsse dargethan.

Wir haben uns übrigens mit diesen Thatsachen nicht begnügt, sondern haben ein genaues vergleichendes Studium beider Verbindungsreihen begonnen. Dabei hat sich ergeben, dass die entsprechenden

Körper im Allgemeinen grosse Aehnlichkeiten zeigen, dass aber auch in bestimmten Fällen Unterschiede constatirt werden können. So liegen z. B. die Schmelzpunkte beider Perjodide ziemlich genau bei 87° und haben beide dasselbe charakteristische Aussehen. Auch die Pikrate der Basen scheinen grosse Aehnlichkeit zu besitzen: man erhält sie meist zunächst als Oele, die bald krystallinisch erstarren und aus heissem Wasser umkrystallisirt in hübschen gelben Nadeln gewonnen werden, die unter 100° schmelzen. Bei den Platindoppelsalzen haben wir dagegen ein bemerkenswerthes Verhalten beobachtet, von dem hier noch kurz die Rede sein soll.

Das Platindoppelsalz von Triäthylbenzylammoniumchlorid krystallisirt in Prismen, zum Theil zu Büscheln vereinigt, die aus heissem Wasser in sehr schönen Krystallen mit deutlichen Flächen, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend, gewonnen werden. Die entsprechende Verbindung aus Benzylamin dargestellt bildet zunächst kleine Tafeln, wie es scheint, dem rhombischen System angehörig. Beobachtet man dieselben einige Zeit unter dem Mikroskop, so bemerkt man, wie diese Tafeln sich in die Länge ziehen, wie dieselben sich in bestimmter Weise anordnen u. s. w. Nach einiger Zeit sind die Tafeln verschwunden und das Präparat hat etwa das Aussehen eines mikroskopischen Präparats von Triäthylbenzylammoniumplatinchlorid, namentlich ist dies der Fall, wenn die direct gewonnenen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Man erhält dann Prismen, an denen man dieselben Flächen unterscheiden kann, welche bei dem Triäthylbenzylammoniumplatinchlorid gefunden werden. Wir glauben diese Veränderung der Krystalle dahin deuten zu dürfen, dass das zunächst entstehende Benzyltriäthylammoniumplatinchlorid sich in das metamere Triäthylbenzylammoniumplatinchlorid verwandelt, d. h. es würde nach dieser allerdings noch unbewiesenen Hypothese der Vorgang in einem Austausch der Gruppen C_2H_5 und C_7H_7 bestehen, der sich bei gewöhnlicher Temperatur vollzöge. Die Erscheinung würde dann ein besonderes Interesse beanspruchen dürfen.

13. A. Ladenburg: Zur Constitution des Oxythymochinons.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Veranlassung zu dieser Notiz ist ein kleines Versehen, das ich kürzlich begangen habe und das ich hier rectificiren möchte. In meiner „Theorie der aromatischen Verbindungen“ habe ich angegeben, dass mein Assistent Dr. Engelbrecht die Versuche von Carstarjen über Oxythymochinon wiederholt und ihre Richtigkeit constatirt habe. Ich habe jedoch vergessen dabei zu bemerken, dass der Schmelzpunkt des Oxythymochinons sowohl aus Bromthymochinon als auch aus