

Mittheilungen.

83. Victor Meyer: Zur Kenntniss der Ammonium-Verbindungen. (Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Abhandlung von Ladenburg und Struve¹⁾ „Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs“ giebt mir Anlass zu folgenden Bemerkungen:

1) Als ich, gemeinschaftlich mit Lecco, zur Beleuchtung der Constitution des Salmiaks, den Weg einschlug, gleich zusammengesetzte, aber auf verschiedene Art dargestellte Substitutionsprodukte desselben (wir wählten Dimethyl-Diäthylammoniumchlorid) auf ihre Identität oder Isomerie zu prüfen, behielt ich mir ausdrücklich „die fernere Ausarbeitung des von uns in Angriff genommenen Themas vor.“²⁾ Demgemäss veröffentlichten wir zunächst eine zweite Mittheilung in diesen Berichten³⁾ sowie eine ausführlichere Abhandlung in Liebig's Annalen.⁴⁾ Selbstverständlich glaubte ich mir das Recht gewahrt, diese, naturgemäss unter Anwendung der beiden einfachsten Alkoholradicale begonnene Arbeit durch Einführung complicirterer zu vervollständigen. Ob nun Ladenburg und Struve berechtigt sind, diese Fortsetzung meiner Arbeit zu übernehmen, mit der unwesentlichen Modification, dass sie nicht, wie ich, Aethyl und Methyl, sondern Aethyl und Benzyl wählen, und ohne eine Anfrage, ob ich auf mein Vorrecht verzichte, an mich zu richten, bleibe unerörtert.

2) Ladenburg und Struve sprechen sich an mehreren Stellen ihrer Abhandlung dahin aus, dass sie die von Lecco und mir „angegebenen Thatsachen“⁵⁾ einer Prüfung durch sie für bedürftig halten. — Man wird gewiss einem jeden Forscher dankbar sein, welcher die Versuche Anderer wiederholt, sie bestätigt oder widerlegt; allein die einer jeden, selbst der bescheidensten Leistung eines Fachgenossen gebührende Achtung verbietet es, Zweifel an der Glaubwürdigkeit derselben zu erregen, bevor man diese Wiederholung durchgeführt hat und daher in der Lage ist, zur weiteren Beurtheilung der Genauigkeit jener Arbeit etwas beizutragen.

¹⁾ Diese Berichte X, 48.

²⁾ Ibid. VIII, 242.

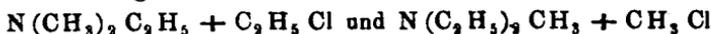
³⁾ Ibid. VIII, 986.

⁴⁾ Bd. 180, p. 178. Das diese Abhandlung enthaltende Heft wurde am 18. Februar 1876 ausgegeben; Ladenburg und Struve's Abhandlung erschien am 29. Jan. 1877 also weniger als ein Jahr nach dem Erscheinen unserer zuletzt veröffentlichten Mittheilung. An eine Verjährung kann demnach nicht gedacht werden.

⁵⁾ Dieselben haben bekanntlich durch Lossen, der meinen theoretischen Darlegungen nicht beistimmt, eingehende Bestätigung erfahren. (Liebig's Ann. 181, 864).

3) Ladenburg und Struve fügen ihren Darlegungen die Bemerkung an, es sei durch ihre Versuche „folglich die Unrichtigkeit der von Meyer und Lecco gezogenen Schlüsse dargethan.“ Ich kann ihnen einen ähnlichen Vorwurf nicht machen. Sie haben aus ihren Beobachtungen die richtigen Schlüsse gezogen; nur diese ihre Beobachtungen sind unrichtig. Letzteres nachzuweisen ist Zweck der folgenden Mittheilungen, in welchen keinerlei theoretische Fragen berührt werden sollen.

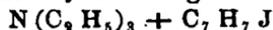
Während Lecco und ich (l. c.) gefunden hatten, dass zwischen den Verbindungen



in Bezug auf Eigenschaften, Reactionen und Derivate sich kein Unterschied zeigt, geben Ladenburg und Struve an, die Salze:



seien isomer und nicht identisch. Dieselben zeigten zwar „im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit.“ So fallen z. B. der Schmelzpunkt und das „charakteristische Aussehen“ bei den Perjodiden zusammen, auch die Picrate gleichen einander etc. Dagegen zeigte sich ein „prägnanter Unterschied“ im Verhalten der Jodide selbst. Während nämlich die aus Triäthylamin dargestellte Verbindung:



beim Verdampfen im Wasserbade oder der Destillation mit Jodwasserstoffsäure sich in Jodbenzyl und jodwasserstoffsäures Triäthylamin spalten soll, kann die Verbindung:



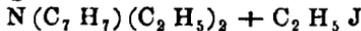
der gleichen Behandlung unterworfen werden, ohne dass eine derartige Zersetzung sich zeigt. Auf diese Beobachtung sind die weittragenden Schlüsse der Verfasser begründet.

Ich habe gefunden, dass dieser „prägnante Unterschied“ in Wirklichkeit nicht existirt.

Darstellung der Verbindung $N(C_7 H_7)(C_2 H_5)_2 + C_2 H_5 J$.

Um das Jodäthylat des Benzylidiäthylamins zu gewinnen, ging ich von dieser tertiären Base aus. Man erhält dieselbe mit der grössten Leichtigkeit, indem man gleiche Mol. reinen Diäthylamins und reinen Chlorbenzyls kurze Zeit im Wasserbade im geschlossenen Rohr digerirt. Der erstarrte Röhreninhalt wird zur Entfernung von Spuren Chlorbenzyls in wässriger Schwefelsäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Die, nach Verjagung des Aetherresiduums, mittelst Natron abgeschiedene, noch etwas Diäthylamin enthaltende Base wird über Natronstücken getrocknet und rectificirt. Dieselbe bildet ein farbloses, wasserhelles Oel vom S. P. 211—212° C. (corr.) [Ladenburg und

Struve haben die gleiche Base neben anderen Producten durch Einwirkung von Jodäthyl auf Benzylamin gewonnen.] Die Base verbindet sich leicht mit Jodäthyl, wenn sie mit der äquivalenten Menge des letzteren im geschlossenen Rohr im Wasserbade digerirt wird. Der erstarrte Röhreninhalt wird in Wasser gelöst und zur Entfernung von kleinen Mengen öligler Jodüre wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen im Wasserbade die Verbindung



in Gestalt farbloser, durchsichtiger, harter Krystalle, von aussergewöhnlicher Schönheit und Grösse, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Analyse gab:

	Berechnet.	Gefunden.
J	39.81	39.96.

Die concentrirte wässrige Lösung der Substanz lässt sich mit wässriger Jodwasserstoffsäure destilliren, ohne dass Spuren von Jodbenzyl entstehen. Erhitzt man, nach dem Abdestilliren der Jodwasserstoffsäure weiter, so tritt sogleich der zu Thränen reizende Geruch des Jodbenzyls auf, und es destilliren Oeltropfen. Beim Eindampfen mit wässriger Jodwasserstoffsäure im Wasserbade bildet sich keine Spur Jodbenzyl, dagegen bewirkt durch Oxydation der Jodwasserstoffsäure an der Luft gebildetes Jod die Entstehung eines prächtigen, braunvioletten Perjodids. Bei der trockenen Destillation entwickeln die Krystalle von $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ den überwältigenden, die Schleimhäute furchtbar angreifenden Geruch des Jodbenzyls. — Abgesehen von der letztgenannten Beobachtung, welche Ladenburg und Struve nicht erwähnen, besteht, wie man sieht, vollkommene Uebereinstimmung zwischen den von ihnen und von mir über diese Verbindung gemachten Beobachtungen.

Darstellung der Verbindung $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_7\text{H}_7\text{J}$.

Triäthylamin und Jodbenzyl¹⁾ geben, bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, sogleich eine krystallinische Verbindung. Zur Vollendung der Reaction wurde kurze Zeit im geschlossenen Rohr in einem lauwarmen Wasserbade erwärmt. Die im Rohr enthaltene weisse Krystallmasse löste ich in Wasser und schüttelte sie, um darin gelöste Oele zu entfernen, mehrmals mit Aether aus. Die wässrige Lösung wurde im Wasserbade verdampft. Nicht die geringste Spur von Jodbenzyl bildete sich, auch war keinerlei Zersetzung zu bemerken. Es hinterblieb ein weisses Salz, das aus Wasser in prachtvollen, dicken, durchsichtigen Krystallen anschoss; diese zeigten im Ansehen keinerlei Unterschied gegenüber dem im vorigen Abschnitte beschriebenen. Bei

¹⁾ Dasselbe war aus Chlorbenzyl mittelst Jodkalium bereitet.

der trockenen Destillation entwickelten sie ebenfalls reichlich Jodbenzyl. Die Analyse der Verbindung ergab:

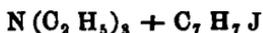
	Berechnet.	Gefunden.
J	39.81	39.53.

Dies Salz, mit wässriger Jodwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockene verdampft, erzeugt keine Spur von Jodbenzyl; es findet dagegen ebenfalls die Abscheidung des erwähnten Perjodides statt. Wird die concentrirte wässrige Lösung des Salzes $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ mit wässriger Jodwasserstoffsäure über freiem Feuer destillirt, so wird ebenfalls nicht die geringste Spur von Jodbenzyl noch irgend eines anderen öligen Destillates erhalten. Diesen Versuch wiederholte ich sehr oft, sowohl mit verdünnterer als concentrirter Säure, mit einem geringeren oder grösseren Ueberschuss derselben. Das Resultat blieb dasselbe. Sobald die Säure abdestillirt war und der Rückstand überhitzt ward, destillirte sofort ein Oel von dem furchtbaren Geruch des Jodbenzyls. Genau das gleiche Verhalten zeigt, wie erwähnt, auch das im vorigen Abschnitte beschriebene Jodid.

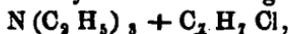
Der von Ladenburg und Struve beobachtete Unterschied im Verhalten der Salze:

$N(C_7H_7)(C_2H_5)_2 + C_2H_5J$ und $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$
zeigte sich also nicht.

Allein die Angabe von Ladenburg und Struve war hierdurch noch nicht widerlegt. Die Autoren haben nämlich zur Bereitung der Verbindung



nicht den von mir befolgten Weg der directen Verbindung von Triäthylamin und Jodbenzyl gewählt, sondern sie haben zu diesem Zwecke einen indirecten Weg eingeschlagen. Sie bereiteten zunächst aus Triäthylamin und Chlorbenzyl die Verbindung



verwandelten diese mittelst Silberoxyd in freie Ammoniumbase und neutralisirten letztere mit Jodwasserstoffsäure. Auf das so erhaltene Salz bezieht sich ihre Angabe vom Zerfallen in Jodbenzyl und Triäthylamin beim Eindampfen oder Destilliren mit Jodwasserstoff. Es war daher meine Aufgabe, auch nach diesem Verfahren das Salz darzustellen und auf sein Verhalten zu prüfen.

Aequivalente Mengen von Triäthylamin und Chlorbenzyl (beide Präparate waren aufs sorgfältigste rectificirt) wurden im geschlossenen Rohr 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt bildete eine weisse, compacte Krystallmasse; beim Lösen in Wasser hinterliess diese eine nicht unbeträchtliche Menge eines Oels, das sich als ein Gemisch der noch unverbundenen Componenten erwies. Das

Oel ward abgehoben und die wässrige Salzlösung zur Entfernung von Spuren desselben mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Versagen des Aethers ward sie mit einem Ueberschuss aufgeschlämmten frisch gefällten, durch Decantation ausgewaschenen Silberoxyds geschüttelt, von Chlorsilber und Silberoxyd abfiltrirt und die stark alkalische Lauge mit reiner, farbloser Jodwasserstoffsäure genau neutralisirt. (Gebräunte Jodwasserstoffsäure fällt sogleich Perjodid). Die Flüssigkeit, von einer sehr geringen, schwer filtrirbaren gelben Fällung abfiltrirt und im Wasserbade eingedampft zeigte keinerlei Zersetzung und hinterliess wiederum die prächtigen, wasserhellen Krystalle des Benzyltriäthylammoniumjodürs. Das Verhalten dieses Körpers war genau das schon oben beschriebene. Beim Eindampfen seiner concentrirten Lösung mit überschüssigem Jodwasserstoff, bei der Destillation derselben mit wässriger Jodwasserstoffsäure, gleichviel ob dieselbe von grösserer oder geringerer Concentration (bis zur gesättigten), ob sie in grösserem oder geringerem Ueberschuss angewandt ward, trat auch nicht die geringste Spur von Jodbenzyl noch irgend welches riechenden oder öligen Körpers auf.

Wie erwähnt, waren bei diesem Versuche Triäthylamin und Chlorbenzyl nur 2 Stunden erhitzt worden und war dabei noch ein nicht unerheblicher Theil der beiden Körper unverbunden geblieben. Ich wiederholte deshalb den Versuch nochmals mit der Modification, dass äquivalente Mengen beider Substanzen während 80 Stunden im geschlossenen Rohr im kochenden Wasserbade digerirt wurden. Auch jetzt noch blieb beim Lösen der erhaltenen weissen, compacten Krystallmasse in Wasser ein allerdings geringer öliger Rückstand, welcher wie oben entfernt wurde. Der Erfolg des Versuchs war absolut der gleiche. Das mittelst Silberoxyd und Jodwasserstoff bereitete, im Wasserbade eingedampfte Jodid, welches, da für den Versuch eine ziemlich grosse Menge Material verwandt worden war, in wasserhellen Krystallen von ganz besonderer Grösse und Schönheit erhalten ward, zeigte beim Eindampfen und bei der Destillation mit Jodwasserstoff genau das gleiche Verhalten. Die Analyse dieses Salzes ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
J	39.81	39.57

Wie schon bemerkt, beabsichtige ich in dieser Abhandlung keinerlei theoretische Fragen zu berühren; auch die Frage nach der Identität oder Isomerie der Salze

$N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ und $N(C_7H_7)(C_2H_5)_2 + C_2H_5J$
 (zwischen denen allerdings ein Unterschied sich bisher absolut nicht gezeigt hat) soll in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt werden; zu ihrer Entscheidung ist jedenfalls, wenn man vorgefasste Meinungen beiseit lässt, eine eingehende Untersuchung erforderlich. Diese Mittheilung soll nur constatiren, dass, wie das Gesagte unzweifelhaft zeigt,

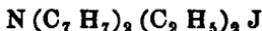
Ladenburg's und Struve's Beobachtung von dem verschiedenen Verhalten dieser Salze gegen Jodwasserstoff vollständig irrtümlich ist.

Wie ist nun der unbegreiflich erscheinende Irrthum Ladenburg's und Struve's zu erklären? Diese Frage kann offenbar nur von ihnen selbst bestimmt beantwortet werden, während Andere sich darauf beschränken müssen, Vermuthungen auszusprechen. Die folgenden Bemerkungen mögen nur als solche gelten:

Wäre die Annahme gestattet, dass Ladenburg und Struve bei der Untersuchung des Salzes



dasselbe nicht rein in Händen gehabt hätten, sondern dass demselben erhebliche Mengen höher benzylirter Salze (wie z. B. $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ u. s. w.) beigemischt gewesen seien, so wären ihre Beobachtungen wenigstens theilweise erklärlich. Ich habe nämlich gefunden, dass die Verbindung



welche man sehr leicht durch Digeriren von Benzyläthylamin mit Jodbenzyl bei Zimmertemperatur oder rascher im Wasserbade erhält¹⁾, wenn man sie, mit ziemlich concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure übergossen, der Destillation unterwirft, ein Destillat liefert, das den Geruch und die furchtbar zu Thränen reizende Wirkung des Jodbenzyls besitzt. Dies Ammoniumjodid könnte unter Umständen in dem Versuche Ladenburg's und Struve's wohl entstanden sein. Hätten dieselben z. B. mit einem Triäthylamin gearbeitet, welches mit niedriger äthylirten Ammoniakern vermischt war, so wäre die Bildung höher benzylirter Salze die nothwendige Folge gewesen. Aber auch wenn sie reines Triäthylamin verwandt haben, wäre die Bildung derartiger Körper wenigstens denkbar. Ladenburg und Struve geben nämlich nicht an, ob sie Triäthylamin mit der äquivalenten Menge oder vielleicht mit einem Ueberschuss von Chlorbenzyl erhitzt haben. Sollte letzteres der Fall gewesen sein, so könnte man sich vorstellen, dass ein Theil des gebildeten Triäthylbenzylammoniumchlorids unter dem Einfluss des überschüssigen Chlorbenzyls nach der Gleichung zersetzt wäre:



und dass auf diese oder ähnliche Art höher benzylirte Produkte ihre Entstehung fanden.

¹⁾ Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus siedendem, in prachtvoll diamantglänzenden, blendend weissen Spiessen. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
J	33.33	33.16.

Es bliebe endlich die, allerdings kaum annehmbare Vermuthung, dass Ladenburg und Struve es versäumt hätten, das Reactionsprodukt (durch Schütteln mit Aether) von Chlorbenzyl zu befreien, und daher bei der Destillation mit HJ Jodbenzyl erhalten haben.

Ob nun durch diese Umstände, oder aber durch andere Ursachen die Beobachtungen Ladenburg's und Struve's sich erklären, darüber werden vielleicht die genannten Autoren selbst Aufklärung geben¹⁾.

Zürich, Februar 1877.

84. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ersetzung von Br und SO₂H durch H in den Sulfo- benzolsäuren.

Die bisher im hiesigen Laboratorium über die Gruppe der Sulfo-
benzolsäuren ausgeführten Untersuchungen hatten das gemeinsam, dass
von den niedriger zu den höher substituirtten Verbindungen aufge-
stiegen wurde. Mit Entdeckung der drei Nitrosulfobenzolsäuren war
der Ausgangspunkt gegeben. Durch Ueberführung derselben in die
Amidosulfobenzolsäuren und Austausch der Gruppe NH₂ gegen Br
mit Hilfe der Diazverbindungen gelangte man zu drei Bromsulfobenzolsäuren, welche dann wieder durch Nitrirung, Amidirung, Diazo-
tirung und Bromirung zu höher bromirtten Sulfo-
benzolsäuren führten. Mit dieser Methode, welche gestattet, schliesslich alle Atome Wasserstoff
durch Brom zu ersetzen, wurde eine andere combinirt, nämlich directe
Behandlung der Amidosulfobenzolsäuren mit Brom und zuletzt auch die
noch von Nöltig angegebene, die in Zersetzung der Silbersalze der
Bromsulfobenzolsäuren mit Brom besteht.

Für die Ermittlung der Structur war es von grösster Bedeutung,
dass die Structur der drei Monobromsulfobenzolsäuren sehr bald er-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei mir eine thatsächliche Bemerkung betreffend Lecco's und meiner Arbeit über Dimethyldiäthylammoniumverbindungen gestattet: Lossen bemerkt gelegentlich seiner Arbeit „über Ammoniumverbindungen“ (Liebig's Annalen 181, 374) die Genauigkeit in der Bestimmung des Schmelzpunktes beim Dimethyldiäthylammoniumpicrat (ich fand denselben scharf bei 285° C., Lossen bei 285—287° C.) leide darunter, dass das Salz schon unter dem Schmelzpunkt schwarz werde. Dies fand ich wohl bei den durch directe Fällung erhaltenen, nicht aber bei den umkrystallisirten Salzen. Die so gereinigten Präparate bilden lange, diamantglänzende Prismen, welche bis zum Moment des Schmelzens vollkommen unverändert bleiben, sich dann ganz plötzlich verflüssigen und deren Zersetzung erst nach dem Schmelzen erfolgt. Ich fand daher den Schmelzpunkt äusserst genau bestimmbar. Dass das Salz, wie Lossen angiebt, bei einige Zeit andauerndem Erhitzen auf unter dem Schmelzpunkt liegende Temperaturen zersetzt werden kann, will ich durchaus nicht bestreiten, obwohl ich es nicht beobachtet habe. Die Genauigkeit der Bestimmung beeinflusst dies indessen nicht.