

Trippelphosphat sehr ähnliche Niederschläge von der Formel: $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Mg}_2 \cdot \text{C}_{12} \text{O}_{12} + 15 \text{H}_2 \text{O}$, die in heissem Wasser schwer löslich, durch Umkrystallisiren in grossen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen¹⁾ erhalten werden können. — In gleicher Weise haben wir ein prachtvoll krystallisirendes Magnesia-Kali-Doppelsalz dargestellt.

Weiter haben wir die Einwirkung von Zinkmethyl auf Mellithsäurehexachlorid zu studiren angefangen, in der Absicht, ein sechsfaches Aceton darzustellen; dabei sind wir aber bei der Darstellung des Hexachlorids auf Schwierigkeiten gestossen, insofern dieses nicht glatt, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von PCl_5 , entsteht, sondern beträchtliche Mengen von Nebenprodukten, wie es scheint unter Abspaltung von Carboxylgruppen, gebildet werden, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind. Das Hexachlorid selbst ist rein nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, in welchem es leicht, die anderen Produkte schwer löslich sind, zu erhalten. Es krystallisirt aus Aether und Benzol sehr leicht in harten, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, die bei 190°C . schmelzen und etwa bei 240°C . in Blättchen sublimiren. — Ein Oxychlorid von der Formel $\text{C}_{12} \text{O}_8 \text{Cl}_2$ hat Herr Poppe gleichfalls im reinen Zustand erhalten. — Das Produkt aus der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Hexachlorid stellen wir eben in grösseren Mengen behufs der näheren Untersuchung dar.

Freiburg, 24. März 1877.

144. A. Ladenburg: Ueber Ammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 31. März.)

Eine Arbeit, die ich kürzlich gemeinschaftlich mit einem Schüler, Stud. Struve, veröffentlicht habe, ist von V. Meyer wenigstens theilweise wiederholt worden. Dabei hat er in vielen Punkten mit uns übereinstimmende Resultate erhalten, und ich habe mit Befriedigung wahrgenommen, mit welcher Begeisterung Meyer die von uns entdeckten Körper beschreibt.

In einem und zwar in dem theoretisch wichtigsten Punkt findet Meyer von uns abweichende Resultate, und er erklärt darauf hin unsere Angaben für unrichtig und unbegreiflich irrthümlich. Hätte Meyer etwas weniger Selbstvertrauen gehabt und etwas mehr Genauigkeit bei der Wiederholung unserer Versuche angewendet, so würde er eine Erklärung für diese Abweichungen, eine Vervollständigung

¹⁾ Herr Poppe ist eben beschäftigt grössere Krystalle für die krystallographische Bestimmung zu ziehen.

unserer Angaben und gleichzeitig damit eine, wie ich meine, wichtige Thatsache gefunden haben.

In der That aber spricht Meyer Vermuthungen aus über das Auftreten der von uns beobachteten Erscheinungen, die ebenso viele Beschuldigungen gegen uns enthalten. Erst wird die Reinheit unserer Präparate spec. des Triäthylamins angezweifelt ¹⁾, dann wird die Möglichkeit hervorgehoben die wässerigen Lösungen unserer Jodüre seien von Benzylchlorid nicht getrennt worden, oder schliesslich glaubt Meyer befürchten zu müssen, wir hätten Triäthylamin und Benzylchlorid nicht in „äquivalenten“ Mengen aufeinander einwirken lassen. Wenn auch, wie ich hoffen will, diese Vermuthungen keinen Glauben gefunden haben, sondern für das, was sie sind — ich spreche es absichtlich nicht aus — genommen wurden, so werde ich doch im Folgenden speciell jede einzelne dieser supponirten Fehlerquellen berücksichtigen und zurückweisen, dagegen sehe ich keine Veranlassung auf die naiven anderweitigen Vorwürfe, die Meyer mir macht, hier näher einzugehen. ²⁾

Da die angegriffene Arbeit nicht von mir, sondern nur unter meiner Aufsicht und Mitwirkung ausgeführt worden war, so habe ich diese Entgegnung zurückgehalten, bis ich selbst die angegriffenen Thatsachen wiederholt hatte, und ich werde mich hier auf das beschränken, was ich selbst beobachtet habe.

Das zu den Versuchen dienende Triäthylamin war, wie auch früher, von Kahlbaum bezogen und wiederholt rectificirt worden. Dasselbe gilt von dem Benzylchlorid (Siedepunkt 175 — 178°). Jetzt habe ich geglaubt, um mich von der Abwesenheit von Diäthylamin zu überzeugen oder event. dasselbe zu entfernen, das wie früher ge-

¹⁾ Wir können versichern, dass wir das Triäthylamin aus derselben Quelle bezogen haben wie Meyer.

²⁾ In Bezug auf das Prioritätsrecht, das ich ihm gegenüber nicht gewahrt haben soll, erlaube ich mir noch die Bemerkung, dass in der ausführlichen Abhandlung von Meyer und Lecco, welche die früher kurz mitgetheilten Thatsachen zusammenfasste und ergänzte und welche ihrem ganzen Charakter nach wohl als eine abschliessende angesehen werden musste, von einer Weiterführung der Arbeit mit keiner Sylbe die Rede ist. Dort sind im Gegentheil die Schlüsse mit grosser Bestimmtheit ausgesprochen und nirgend wird bemerkt, dass sie einer weiteren Prüfung bedürften. Es heisst dort (Liebig's Annalen 180, 188): „Es ist wohl keine zu weit gehende Verallgemeinerung, wenn man hiernach eine analoge Constitution für alle Ammoniumchloride annimmt und somit für das einfachste derselben den Salmiak die Constitution



folgt, welche die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen zur nothwendigen Consequenz hat.“

wonnene Triäthylamin (Siedepunkt 89—91°) mit Oxaläther behandeln zu sollen. Es wurde daher das Präparat mit reinem Oxaläther (etwa $\frac{1}{2}$ Pfund des Gewichts) zusammengebracht, wobei keine Temperaturerhöhung entstand, damit einige Zeit am aufsteigenden Kühler erwärmt und dann wieder das Triäthylamin abdestillirt und zu den unten beschriebenen Versuchen benutzt. Auch der rückständige Oxaläther ward destillirt, er siedete constant bei 183° bis auf den letzten Tropfen, welcher beim Erwärmen mit Kali deutlichen Ammoniak- oder Amingeruch zeigte. Ob daraus auf die Anwesenheit einer Spur Diäthylamin geschlossen werden darf, will ich nicht entscheiden. Jedenfalls habe ich mit dem so gereinigten Präparat ganz dieselben Resultate erzielt wie früher.

Ich werde hier speciell und ausführlich einen Versuch beschreiben, eine Reihe anderer dagegen die im Ganzen ebenso, mit nicht in Betracht kommenden Modificationen ausgeführt wurden, nur erwähnen.

10 Theile Triäthylamin und 12 Theile Benzylchlorid (das molekulare Verhältniss ist 101 zu 126.5) wurden im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Das erkaltete krystallinische Produkt mit Wasser behandelt, vom Oel durch Scheidetrichter und Filtriren getrennt, dann dreimal mit Aether geschüttelt und überschüssiger Aether nebst geringen Mengen noch bleibenden Triäthylamins im Wasserbade verdunstet. ¹⁾ Um nun direct und bestimmt nachzuweisen, dass diese Lösung keine Dibenzylverbindungen enthält, ²⁾ wurde ein Theil derselben mit PtCl_4 gefällt und das so gewonnene Platindoppelsalz analysirt.

	Gefunden.	Berechnet für $(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3, \text{C}_7\text{H}_7, \text{Cl})_2, \text{PtCl}_4$.
Pt	24.75	24.85
C	39.38	39.28
H	5.74	5.53.

Ein anderer Theil derselben Lösung wurde mit überschüssigem Silberoxyd zerlegt und filtrirt. Die erhaltene Lösung wurde in zwei Theile getheilt. Ein Theil wurde mit etwas HJ übersättigt, ein anderer genau damit neutralisirt. ³⁾

¹⁾ Dass in solchen Flüssigkeiten von Verunreinigung durch Benzylchlorid keine Rede sein kann, davon habe ich mich durch einen speciellen Versuch überzeugt. Wasser wurde mit Benzylchlorid geschüttelt, dann von dem bleibenden Oel durch Filtriren getrennt, einmal mit Aether geschüttelt und dann auf dem Wasserbade sowohl für sich als auch mit HJ eingedampft. Es war kein Geruch zu bemerken.

²⁾ Möglicher Weise enthalten dieselben kleine Mengen von salzsaurem Triäthylamin. Ganz bestimmt will ich mich aber darüber noch nicht aussprechen, es ist auch für das Folgende unwesentlich.

³⁾ Meine Jodwasserstoffsäure (sp. G. 1.4) war meist gelblich gefärbt. Die kleinen Mengen von Jod bewirken nur die Bildung von Perjodid, das in der Form eines gelben bis braunen Oels sich ausscheidet und die Flüssigkeit trübt. Ich habe

Der mit HJ übersättigte Theil wurde der Destillation über freiem Feuer unterworfen und diese so ausgeführt, dass die niedrig brennende Flamme einige Zoll von dem Drahtnetz entfernt war, um jede Ueberhitzung zu vermeiden. Gleich die ersten Tropfen zeigten deutlichen Geruch, der jedoch von Jod herrühren kann, welches wahrscheinlich durch Zersetzung von Jodbenzyl entsteht. Später ist daneben der Jodbenzylgeruch zu bemerken, der mit zunehmender Concentration der Flüssigkeit deutlicher hervortritt. Unterbricht man die Destillation so lange noch eine ansehnliche Menge Flüssigkeit im Kolben ist, um jede Möglichkeit einer Ueberhitzung auszuschliessen und setzt frische HJ (sp. G. 1. 4) hinzu und destillirt dann weiter, so erhält man geradezu unerträglich riechende Destillate. Und zwar kann man in dieser Weise die Destillation stundenlang fortsetzen bis die Reaction zu Ende ist. Dass somit bei der Destillation wässriger Lösungen von Triäthylbenzylammoniumjodür mit HJ Jodbenzyl entsteht, ist hierdurch erwiesen und zwar sind es nicht Spuren sondern wägbare Mengen, die gebildet werden. Ich habe in einzelnen Fällen sogar ölige Destillate und selbst die weissen Krystalle des Jodbenzyls erhalten. Es wäre mir ein Leichtes gewesen, den Körper zu isoliren und im reinen Zustande darzustellen, wenn ich darauf zunächst Werth gelegt hätte.

Auch die weitere Angabe, dass die Lösungen des Triäthylbenzylammoniumjodürs beim Eindampfen mit HJ auf dem Wasserbade den Geruch nach Jodbenzyl erkennen lassen, habe ich vielfach wiederholt bestätigen können. Der Verdampfungsrückstand zeigt noch tagelang das Vorhandensein von Jodbenzyl. Allerdings ist es mir unter 30 Mal etwa 2 Mal vorgekommen, dass der Versuch misslang. Ich glaube dies einem zu grossen Ueberschuss von HJ zuschreiben zu müssen, durch deren Zersetzung das Jodür vollständig in Perjodid verwandelt wurde.

Somit kann ich also erklären, dass die von Struve und mir gemachten Angaben über die Zersetzung des Triäthylbenzylammoniumjodürs durch HJ vollständig richtig sind, und weise energisch die von Meyer uns gemachten Vorwürfe über unrichtige und irrthümliche Angaben zurück.

Wenn ich so vollständige Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Resultaten nachgewiesen habe, so musste ich es aber als meine Aufgabe ansehen, eine Erklärung mit den entgegenstehenden

mir jetzt übrigens auch farblose HJ dargestellt und einen Theil meiner Versuche damit ausgeführt. Wenn man damit die oben erwähnten Lösungen neutralisirt, so bleibt die Flüssigkeit ganz klar und es bildet sich keine Spur eines gelben Oels. Ich begreife daher nicht wie Meyer schreiben kann: „Die alkalische Lauge wird mit reiner farbloser HJ genau neutralisirt, die Flüssigkeit von einer sehr geringen schwer filtrirbaren gelben Fällung abfiltrirt u. s. w.“

Angaben von Meyer zu versuchen und zwar nicht auf dem von ihm beliebten Weg vager Vermuthungen.

Dabei musste ich sofort die Möglichkeit einer molekularen Umlagerung ins Auge fassen. Während wir früher, ebenso wie ich in den vorstehend beschriebenen Versuchen stets die noch nicht eingedampfte Lösung des Jodürs durch HJ zerlegt hatten, hat Meyer im Gegentheil stets daraus das Jodür krystallinisch gewonnen und dieses erst der Einwirkung der HJ ausgesetzt. Ich dachte mir nun, es könne entweder beim Eindampfen oder bei der Krystallisation eine Veränderung der Constitution des gelösten Jodür vor sich gehen und ein Körper gebildet werden, der gegen HJ beständig ist. Ich ging daher jetzt zur Untersuchung des genau mit HJ neutralisirten Theils des Jodürs über.

Wird diese Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, so zeigt sich keinerlei Geruch oder Zersetzung. Es hinterbleibt ein farbloser Syrup, der erst bei längerem Verweilen auf dem Wasserbad zum Erstarren gebracht werden kann. Die so gewonnene weisse körnige Masse habe ich stundenlang auf dem Wasserbad stehen lassen, habe dann einen Theil davon in Wasser gelöst und mit HJ der Destillation unterworfen. Die ersten Destillate liessen kaum einen Geruch erkennen, während bei weiterer Destillation unter Zusatz von HJ (sp. G. 1.4) eine wenn auch schwach immerhin deutlich nach HJ riechende Flüssigkeit übergeht. Nicht wesentlich wurde das Resultat verändert, als ich die im Wasserbad getrockneten Krystalle noch im Luftbad auf 100° — 105° erhitze.

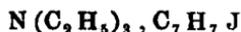
Ich habe daher die eben erwähnte krystallinische Masse von Neuem in wenig Wasser gelöst, worin sie sehr leicht löslich ist und zur Krystallisation stehen gelassen. Den andern Tag fanden sich die hübschen wohl ausgebildeten Krystalle des Jodürs. Diese wurden nun pulverisirt, abgepresst und in wenig Wasser gelöst der Destillation mit HJ (sp. G. 1.4) unterworfen. Auch hier ging Anfangs eine geruchlose Flüssigkeit über, später aber nach erneutem Zusatz von HJ liess sich auch jetzt wieder ein schwacher Geruch nach Jodbenzyl erkennen.

Wenn ich auch bisher die von Meyer angegebenen Beobachtungen nicht vollständig bestätigen konnte, der behauptet, dass die Krystalle des Jodürs bei der Destillation mit HJ keine Spur von Benzyljodid erzeugen, so glaube ich doch aus meinen Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die wässrige Lösung des Jodürs sich gegen HJ wesentlich anders verhält als die eingetrocknete Lösung oder die ausgetrockneten Krystalle.

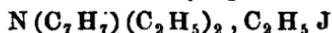
Der Ansicht, dass in der Lösung neben dem Jodür $N(C_2H_5)_3C_7H_7J$ noch ein anders zusammengesetzter der Einwirkung des HJ unterliegender Körper (vielleicht $N(C_2H_5)_2(C_7H_7)_2J$) vorhanden sein

könne, welcher jene Unterschiede im Verhalten bedingt, kann ich durch die oben gegebene Analyse des zugehörigen Platindoppelsalzes entgegnetreten und wie mir scheint bleibt daher nun die Hypothese übrig, das zunächst entstandene und in Lösung befindliche Triäthylbenzylammoniumjodür verwandle sich beim Eindampfen zur Trockne oder bei nachheriger Krystallisation mehr oder weniger vollständig in einen isomeren durch HJ nicht mehr zersetzbaren Körper. Dass dieser Körper mit dem aus Benzylamin und Jodaethyl gewonnenen Benzyltriaethylammoniumjodür identisch ist, erscheint mir mindestens wahrscheinlich. Es sprechen dafür mehrere Beobachtungen, die ich früher mit Struve schon gemacht hatte: zunächst die krystallographische Untersuchung der Jodüre, welche ihren Isomorphismus feststellte, dann der gleiche Schmelzpunkt und die nahe gleiche Löslichkeit in Alkohol der Perjodide.

Nach meiner jetzigen vorläufigen Ansicht, die allerdings noch einer strengeren Begründung bedarf, entsteht also aus Triäthylamin und Benzylchlorid ein Körper, der leicht in ein entsprechendes Jodid verwandelt werden kann, für das ich die Formel



annehme und welches verschieden ist von dem gleich zusammengesetzten aus Benzylamin und Jodaethyl gewonnenen Jodür, dem die Formel



zuerkannt wird. Ich nehme dann weiter an, dass das erste Jodür unter gewissen Bedingungen in das zweite übergehen kann¹⁾.

Schliesslich kann ich nur mit Genugthuung constatiren, dass Meyer die Identität der in Frage stehenden Verbindungen, welche zur Aufrechterhaltung seiner früheren Ansichten nothwendige Bedingung ist, jetzt als eine offene Frage behandelt und dass er die Richtigkeit unsers Vorwurfs, aus seinen Versuchen unrichtige Schlüsse gezogen zu haben, jetzt nachdem wir ihn darauf aufmerksam gemacht haben, einsieht. Ich hoffe, dass er nun nach genauer Wiederholung unsrer Versuche zu der Ueberzeugung gelange, dass auch seine Angaben über unsere vermeintlichen Irrthümer grundlos sind.

¹⁾ Nach den früher mit Struve gemachten Erfahrungen glaube ich auch in der Zersetzung der Chloride durch Kali ein Mittel zur Unterscheidung beider Körper gefunden zu haben, werde es jedoch erst ausführlich mittheilen, nachdem ich es nochmals speciell geprüft habe.