

zu verseifen¹⁾. Die Methode von Elbs und Tölle²⁾ zur Darstellung der Säure aus Trichloressigsäure, Benzol und Aluminiumchlorid liefert nur 5 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute.

Wir glauben, dass unser oben geschildertes Verfahren der Methode von Heyl und V. Meyer in jeder Hinsicht bei weitem vorzuziehen ist. Wenn es sich um die Darstellung kleiner Mengen von Triphenylessigsäure handelt, dürfte es auch schneller zum Ziele führen als die Vorschrift von Elbs und Tölle.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

28. Alf. Werner: Die Ammoniumsalze als einfachste Metallammoniate.

(Eingeg. am 22. Dec. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

»Metallammoniate sind Verbindungen, die nach derselben Reaction aus Ammoniak und Metallsalzen entstehen, nach der sich Chlorammonium aus Salzsäure (welche als Haloïdsalz des Wasserstoffs aufgefasst werden kann) und Ammoniak bildet.« Diese von mir früher³⁾ aufgestellte Definition führt dazu, die Ammoniumsalze den Metallammoniaten zuzuordnen, und diese Zugehörigkeit hat in constitutioneller Richtung zu der von mir veröffentlichten Ammoniumtheorie geführt⁴⁾, die in folgender Ammoniumsalzformel ihren einfachsten Ausdruck findet:



In ihr ist das Ammoniakmolekül durch eine Nebervalenz an das Wasserstoffatom der Säure gebunden. Der Wasserstoff der Säure spielt somit in den Ammoniumsalzen dieselbe Rolle, wie das Metallatom der Metallsalze in den durch Ammoniak-»Anlagerung« gebildeten Metallammoniaten, wie z. B. Pt und Co in $Cl_2Pt(NH_3)_2$ und $(NO_2)_3Co(NH_3)_3$. Für diese »Anlagerungs«-Metallammoniate ist charakteristisch, dass ihre Säurereste dieselbe Function besitzen, wie in den Verbindungen, aus welchen sie durch Anlagerung von Ammoniak entstanden sind.

Diese zwar zunächst nur schematische, auf Grund der analogen Bildung entwickelte Ableitung ermöglicht es, die Constitution sämt-

¹⁾ Nach Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] 9, 370 [1893].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 624 [1885].

³⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 3, 267 [1893].

⁴⁾ Den Grundgedanken hatte ich schon früher angedeutet. (Zeitschr. für anorg. Chem. 3, 327 [1893].)

licher durch Addition von Ammoniak an Säuren und Salze entstehenden Verbindungen von einheitlichem Gesichtspunkte aus zu betrachten, und liefert dadurch eine Grundlage für ihre Systematik.

Soll jedoch die Analogie zwischen Ammoniak-»Hydrogenium«-Salzen und Ammoniak-»Metall«-Salzen eine vollkommene sein, so muss nicht nur in Bezug auf den allgemeinen Bildungsvorgang Uebereinstimmung herrschen, sondern es darf erwartet werden, dass sich die Eigenschaft der Metallsalze, auch mehr als ein Ammoniakmolekül zu binden, bei den Wasserstoffsalzen (Säuren) wiederfinden wird.

Der Nachweis eines solchen Verhaltens muss aber zu der theoretisch wichtigen, für die von mir vertheidigte Auffassung der Ammoniumsalsze sprechenden Folgerung führen, dass die vier Wasserstoffatome im Ammoniumradical NH_4 valenzchemisch nicht gleichartig gebunden sind.

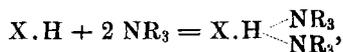
Zu einer solchen Annahme wird man sich gewiss erst dann entschliessen, wenn zwingende Gründe dafür sprechen, weil die durch sie geforderte Schreibweise, verglichen mit der gebräuchlichen Formulierung, welche durch ihre Einfachheit besticht, weniger elegant erscheint:

$(\text{NH}_4)\text{X}$	$(\text{H}_3\text{N} \dots \text{H})\text{X}$
bei Gleichwerthigkeit der vier Wasserstoffatome.	bei specieller Function des Säurewasserstoffes.

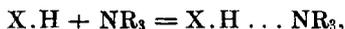
Es muss aber doch gleich darauf hingewiesen werden, dass die zweite Formulierung nicht nur für die Erklärung der im Folgenden eingehend erörterten und für sie sprechenden Thatsachen, sondern auch für die Versinnbildlichung gewisser anderer Erscheinungen der Ersten überlegen ist. Der erste Vortheil liegt in der Hervorhebung der systematischen Beziehungen der Ammoniumsalsze zu den Metallammoniakten und ist oben schon erwähnt worden. Der zweite findet sich darin, dass die Vorgänge bei der elektrolytischen Dissociation einen prägnanteren Ausdruck gewinnen. Es wird wohl heute von der Mehrzahl der Forscher angenommen, dass die elektrischen Ladungen einwerthiger, mehratomiger Ionen auf bestimmten Atomen localisirt sind, was mit der modernen atomistischen Auffassung der Ladung allein verträglich ist. Nimmt man die gebräuchliche Ammoniumformel an, so muss man schliessen, dass die elektrische Ladung bei der Bildung von Chlorammonium von dem positiven Wasserstoff auf den negativen Stickstoff übertragen werde, eine Annahme, die an grosser innerer Unwahrscheinlichkeit leidet. Diese wenig wahrscheinliche Annahme ist unnöthig, wenn wir die neue Formulierung bevorzugen, denn diese nimmt folgende Gestalt an:



Man darf also wohl schon auf Grund des Entwickelten behaupten, dass die Nachtheile, die in der weniger einfachen Formulirung vielleicht erblickt werden, durch die Vortheile aufgehoben werden, die sie dadurch gewinnt, dass sie verschiedene wichtige Beziehungen der Ammoniumsalze auszudrücken gestattet. Sie erscheint aber auch als allein in der Lage, ein einfaches Bild von der Existenz sogenannter »anomaler« Ammoniumsalze, die im Folgenden zusammengestellt werden, zu geben. Recht charakteristisch, wie sehr vorgefasste-theoretische Vorstellungen dazu führen können, die Bedeutung ganzer Klassen von Verbindungen zu verkennen und die bezüglichen Thatsachen als nebensächliche unberücksichtigt zu lassen, zeigt sich, wenn man sich in der Literatur über die Frage zu orientiren sucht, wieviel Ammoniak- resp. Amin-Moleküle ein Säurewasserstoffatom zu ketten vermag. Es werden gewiss viele ebenso überrascht sein, wie ich es war, als beim Sichten der salzartigen Verbindungen von Säuren mit Aminen die Thatsache zur Evidenz zum Ausdruck kam, dass ein Säurewasserstoff nicht nur ein, sondern auch zwei Aminmoleküle zu addiren vermag. und dass der durch folgende Gleichung verdeutlichte Bildungsvorgang von »anomalen« Aminsalzen:



für bestimmte Klassen von Ammoniakderivaten mindestens ebenso allgemein ist, wie die gewöhnliche Ammoniumsalzbildung:



für Ammoniak und einfache Amine.

Folgende Uebersicht diene zunächst zur Orientirung über die in der Literatur beschriebenen anomalen Aminsalze, die zum Theil schon die Aufmerksamkeit von H. L. Wheeler erregt haben, der das Material in Gemeinschaft mit seinen Schülern wesentlich bereichert hat.

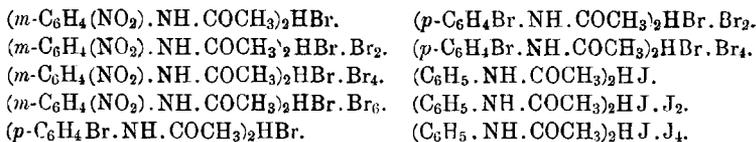
Von Troost sind die Verbindungen $2 NH_3.HBr$ und $2 NH_3.HJ$ dargestellt worden, die Erstere hat auch Bakhuis-Roozeboom ¹⁾ als bestimmte Verbindung erkannt; Grimaux hat vom Pyridin ein Perbromid, $Py_2.HBr.Br_4$, erhalten.

Lossen ²⁾ hat vom Hydroxylamin die Salze: $NH_2(OH).HCl$, $(NH_2.OH)_3(HCl)_3$ und $(NH_2.OH)_2HCl$ beschrieben. Durch die Arbeiten von H. L. Wheeler ³⁾ und P. T. Walden sind folgende Salze von Aniliden bekannt geworden.

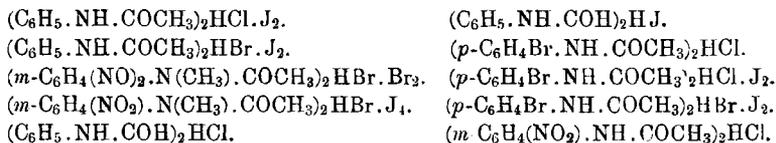
¹⁾ Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 4, 361.

²⁾ Ann. d. Chem. 84, 242.

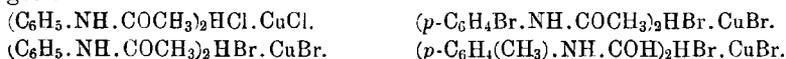
³⁾ Americ. Chem. Journ. 18, 86.



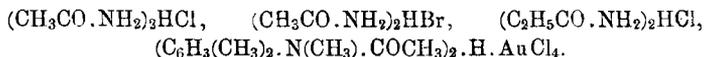
In einer Arbeit von H. L. Wheeler¹⁾, Bayard Barnus und I. H. Pratt sind folgende Salze beschrieben worden:



Von William J. Comstock²⁾ wurden folgende Salze dargestellt:



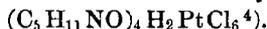
Von weiteren Amidsalzen dieser Art sind zu erwähnen:



Als interessante Beispiele sind folgende Salze des Piperins anzuschließen:



Auch das Formpiperid³⁾ giebt ein analog zusammengesetztes Salz: $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{H}_2\text{PtCl}_6$ und ebenso Diäthylformamid:



Eine weitere Gruppe anomaler Salze findet sich bei den cyclischen Amiden, den sogenannten Isooximen von Wallach⁵⁾, z. B. Cyclohexanonisoxim: $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$; Suberonisoxim: $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$.

Von Graebe ist beim Phtalimidin ein analog zusammengesetztes Salz beobachtet worden: $(\text{C}_8\text{H}_7\text{ON})_2\text{HAuCl}_4^6)$ und Graebe und Pictet haben von Methyl- und Aethyl-Phtalimidin die Salze:

$(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}\cdot\text{CH}_3)_2\text{HAuCl}_4^7)$, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HAuCl}_4^8)$ beschrieben.

Auch bei nicht amidartig constituirten Basen sind einige Fälle beobachtet worden: α -Naphtindolchlorhydrat, $(\text{C}_{10}\text{H}_6\langle\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{CH})_2\text{HCl}^9)$ und Skatolchlorhydrat, $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2\text{HCl}^{10)}$.

1) Americ. Chem. Journ. 19, 678. 2) Americ. Chem. Journ. 20, 77.

3) Ann. d. Chem. 237, 236–260. 4) Ann. d. Chem. 214, 240.

5) Wallach, Ann. d. Chem. 312, 133–206.

6) Ann. d. Chem. 247, 296.

7) Ann. d. Chem. 247, 304.

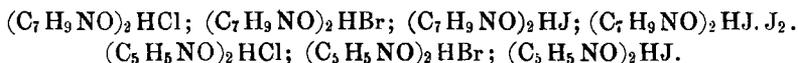
8) Ann. d. Chem. 247, 305.

9) Ann. d. Chem. 239, 236.

10) Ann. d. Chem. 239, 240.

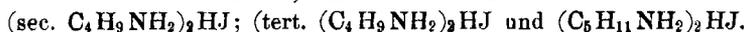
In naher Beziehung hierzu steht das Salz, welches K. Brunner dargestellt hat: Pr-1-N-Methyl-3.4-Dimethyl-2-Indolinon-chloroaurat¹⁾, $(C_{11}H_{13}NO)_2HAuCl_4$.

In neuester Zeit sind von P. Petrenko-Kritschenko und Th. Stamoglu²⁾ folgende anomale Salze des Pyridons und Lutidons erhalten worden:



Diese Salze stellen sich an die Seite des schon länger bekannten Chlorhydrats des γ -Oxychinolins, $(C_9H_7NO)_2HCl$.

Bei einfachen Aminen kann man nur wenige anormale Salze, sie sind von W. Rudnew³⁾ erhalten worden:



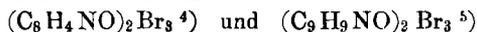
Das Material an »anormalen« Ammoniumsalzen haben wir vermehrt und haben zunächst, um uns über die Verhältnisse zu orientieren, einige einfache Amide auf ihre Salzbildung untersucht.

Vom Formamid konnten wir ein Platinsalz der Formel:



isolieren und vom Acetamid das bis jetzt nicht bekannte Hydrojodid, $(CH_3CO \cdot NH_2)_2HJ$, darstellen.

In der Hauptsache haben wir uns jedoch mit der Untersuchung einer Reihe von Bromadditionsproducten der Phtalimidine beschäftigt, die entstehen, wenn Brom auf Phtalimidin oder Methylphtalimidin einwirkt. Sie sollen der Formel:



entsprechen. Wir haben aber gefunden, dass diese Verbindungen keine einfache Bromadditionsproducte, sondern Perbromide von anomalen bromwasserstoffsäuren Salzen der Phtalimidine sind. Sie bilden sich infolge einer zunächst eintretenden Bromirung, die Bromwasserstoffsäure entstehen lässt. Man beobachtet denn auch, dass die betreffenden Verbindungen mit Brom allein nur langsam entstehen, dagegen mit Bromwasserstoff und Brom sofort ausfallen. Durch Vergleich haben wir feststellen können, dass die nach beiden Methoden dargestellten Producte identisch sind.

Beim Methylphtalimidin konnten wir ein gleich zusammengesetztes Perbromid isolieren. Die Perbromide von Phtalimidin und Methylphtalimidin entsprechen den Formeln:



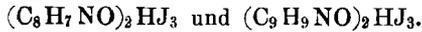
1) Monatsh. f. Chem. 17, 276, 482.

2) Chemiker-Zeitung 26 [II], 1043 [1902].

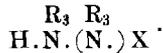
3) Journ. f. prakt. Chem. 46, 305. 4) Ann. d. Chem. 247, 294.

5) Ann. d. Chem. 247, 305.

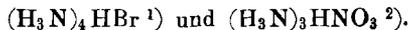
Auch Perjodide von analoger Zusammensetzung bilden sich sehr leicht; sie sind beim Phtalimidin und Methylphtalimidin folgendermaassen zusammengesetzt:



Es braucht wohl kaum noch hinzugefügt zu werden, dass obige reiche Ausbeute an sogenannten anomalen Salzen in hohem Maasse geeignet ist, der Ansicht zur Stütze zu dienen, dass der Säurewasserstoff in den Ammoniumsalzen eine selbständige Rolle spielt, die verschieden ist von derjenigen der Ammoniakwasserstoffe. Es soll zum Schluss noch darauf hingewiesen werden, dass Wheeler, der älteren Metallammoniaktheorie folgend, für die anomalen Salze Constitutionsformeln vorgeschlagen hat, die sie als Aminadditionsproducte an Ammoniumsalze erscheinen lassen:



Solche Formulierungen entbehren jedoch, beim heutigen Stand der Metallammoniakchemie, jeglicher Grundlage, und ihre Discussion kann deshalb umgangen werden. Ueberblicken wir die zusammengestellten Salze, so fällt auf, dass wir es in der Regel mit Halogenosalzen zu thun haben. Darin ist jedoch sicher nichts Principielles zu erblicken, sondern die leichte Isolirung infolge der Schwerlöslichkeit wird der Grund sein, dass diese bis heute allgemeiner beobachtet wurden als die Sauerstoffsalze. Endlich sei noch bemerkt, dass auch Verbindungen, entstanden durch Addition von mehr als zwei Ammoniakmolekülen an Säurewasserstoff, nachgewiesen sind. Als sichergestellt können die folgenden bezeichnet werden:



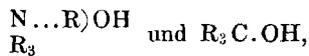
Das oben Mitgetheilte spricht, wie bereits erwähnt wurde, für die Auffassung, dass die vier Wasserstoffatome im Ammoniak, resp. die vier Radicale in NR_4 nicht gleichwerthig, sondern in dem Sinne von einander verschieden sind, dass ein Wasserstoffatom oder ein bestimmter Alkylrest die negative Componente, weil ihm zugehörig, ausschliesslich beherrscht. Dieses Resultat bedingt einen tiefgreifenden Unterschied zwischen Ammoniumhydroxyden und Kohlenstoffverbindungen mit activem Hydroxyl von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.OH}$, für die v. Baeyer und V. Villiger³⁾ in überzeugender Weise nachgewiesen haben, dass die drei Phenylreste in gleicher Weise ihre activirende Wirkung auf die Hydroxylgruppe ausüben, sodass von einem vorherrschenden Einfluss eines bestimmten nicht die Rede sein kann.

1) Rec. Trav. chim. d. Pays-Bas 4, 361.

2) Zeitschr. für phys. Chem. 25, 108. 3) Diese Berichte 35, 3025 [1902].

Das Verhalten der Triphenylmethancarbinole kann als charakteristisch bezeichnet werden für die wirklichen Valenzverbindungen, im eben erwähnten Falle für das Verhalten der Derivate des vierwerthigen Kohlenstoffs und kann dem der Ammoniumverbindungen, die als Derivate von scheinbar fünfwerthigem Stickstoff aufzufassen sind, gegenübergestellt werden.

Wie v. Baeyer und Villiger¹⁾ hervorgehoben haben, unterscheiden sich die beiden Gruppen von Hydroxylverbindungen dadurch scharf von einander, dass bei den Triphenylcarbinolen die Steigerung der Basicität auch eine Zunahme der Activität zur Folge hat, während dies bei den Ammoniumbasen nicht der Fall ist. Dieser Unterschied ist auf Grund der verschiedenen Bindungsweisen der Hydroxylgruppen, welche die neuen Formulierungen charakterisiren:



leicht zu erklären, um so schwieriger aber, wenn die gewöhnlichen Formulierungen bevorzugt werden:



Der Unterschied ist ein ähnlicher, wie zwischen gleich zusammengesetzten Schwefel- und Zinn-Verbindungen, nur dass er hier, infolge der grösseren Uebereinstimmung in der Molekularformel, noch auffälliger zu Tage tritt.



Im ersten Fall haben wir die den Ammoniumverbindungen entsprechenden Sulfinbasen, im zweiten die dem Triphenylcarbinol entsprechenden Trialkylzinnhydroxyde, im ersten Fall Verbindungen mit pseudovierwerthigem Schwefel, im zweiten Derivate des wirklich vierwerthigen Zinns. Das Vorhergehende zeigt, welche werthvolle Stütze die Arbeiten von v. Baeyer und Villiger der neuen Theorie der Ammoniumsalze zu bieten vermögen.

Experimentelles.

a) Ueber Salze von Fettsäureamiden.

Wir haben die drei ersten Glieder der Fettsäureamide auf ihre Salzbildung untersucht; das Acetamid hat die meisten anomalen Salze gegeben.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3028 [1902].

Formamid.

Vom Formamid sind bis jetzt keine Salze mit Halogenwasserstoffsäuren beschrieben worden; sie sind aber darstellbar, doch ist ihre Zusammensetzung keine einfache. Ein Chlorhydrat erhält man, wenn in eine Lösung von Formamid in einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Aether unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet wird. Das Salz scheidet sich als dicker farbloser Krystallbrei aus; die Analysendaten gestatteten jedoch nicht, eine einfache Formel aufzustellen. Bessere Resultate hat die Untersuchung des Chloroplatinats gegeben.

Formamid-chlorplatinat, $(\text{HCO.NH}_2)_4\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine concentrirte salzsaure Lösung von Formamid mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in concentrirter Salzsäure versetzt. Das Platinchloridsalz scheidet sich in Form von gelben Nadeln ab.

0.1205 g Sbst.: 0.0413 g Pt. — 0.0932 g Sbst.: 0.0304 g Pt.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 33.05. Gef. Pt 34.27, 32.62.

Die Versuche zur Darstellung eines einheitlichen Bromhydrats waren ergebnisslos. In eine Lösung von Formamid in Alkohol und Aether wurde Bromwasserstoffgas eingeleitet, nach kurzer Zeit erfolgte die Abscheidung einer weissen Krystallmasse.

Eine Brombestimmung, die 58.33 pCt. Brom gab, zeigte, dass dem Bromhydrat etwa die Formel $(\text{HCO.NH}_2)_3(\text{HBr})_2$ zukommt, die 57 pCt. Brom verlangt. Auch das durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Chloroformlösung von Formamid gefällte Salz zeigte einen damit nahe übereinstimmenden Bromgehalt: 56.61 pCt. Brom.

Acetamid.

Bromhydrat, $(\text{CH}_3\text{CO.NH}_2)_2\text{HBr}$. Vom Acetamid findet sich in der Literatur ein Chlorhydrat der Formel $(\text{CH}_3\text{CO.NH}_2)_2\text{HCl}$ beschrieben. Es hat sich gezeigt, dass das Bromhydrat und das Jodhydrat in gleicher Weise zusammengesetzt sind.

3 g Acetamid wurden in gleichem Volumen absoluten Alkohols und Aethers gelöst und unter Eiskühlung Bromwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse Nadeln aus, die sich bei Zusatz von Aether vermehrten. Sie wurden abgesaugt und auf Thon getrocknet.

0.3029 g Sbst.: 0.2855 g AgBr. — 0.3096 g Sbst.: 0.2924 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 40.20. Gef. Br 40.11, 40.18.

Jodhydrat, $(\text{CH}_3\text{CO.NH}_2)_2\text{HJ}$. In die Lösung von Acetamid in 1 Volumen Alkohol + 2 Volumen Aether wurde während 2 Stunden unter Eiskühlung Jodwasserstoff eingeleitet, ohne dass eine Ausschei-

dung eines festen Salzes zu bemerken war. Dagegen entstand eine solche, als die mit Jodwasserstoff gesättigte Lösung mit dem fünf-fachen Volumen Aether vermischt wurde.

Kleine Nadeln, schwach gelblich gefärbt. Abgesaugt und mit Aether gewaschen waren sie rein weiss; sie wurden im Dunkeln auf Thon aufbewahrt.

0.3942 g Sbst.: 0.3737 g AgJ.

$C_4H_{11}N_2O_2J$. Ber. J 51.63. Gef. J 51.23.

Propionamid.

Bromhydrat, $CH_3.CH_2.CO.NH_2.HBr$. Propionamid wurde in 1 Volumen Alkohol und 2 Volumen Aether gelöst und unter Eiskühlung Bromwasserstoffgas eingeleitet. Nach einer Stunde hatten sich zahlreiche, kleine, weisse Krystallnadeln abgeschieden, die getrennt und auf Thon getrocknet wurden.

0.3400 g Sbst.: 0.4157 g AgBr.

C_3H_5NOBr . Ber. Br 52.05. Gef. Br 52.01.

Das Salz ist also 1:1 zusammengesetzt.

Versuche, das Jodhydrat darzustellen, führten nicht zum Ziel. Eine Lösung von Propionamid in Alkohol und Aether wurde zwei Stunden lang unter Eiskühlung mit Jodwasserstoff gesättigt; eine Abscheidung fand nicht statt, auch nicht bei Zusatz von Aether. Dagegen erzeugte Jodwasserstoff in einer gesättigten Chloroformlösung eine weisse Masse, die jedoch nicht genügend gereinigt werden konnte.

b) Salze der Phthalimidingruppe.

a) Phthalimidin-chlorhydrat, $C_8H_7ON.HCl$. Phthalimidin¹⁾ wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und in diese Lösung Salzsäure in der Kälte eingeleitet. Dabei schied sich ein weisser Körper aus, der von der Lauge getrennt wurde.

0.1016 g Sbst.: 0.0873 g AgCl.

C_8H_8ONCl . Ber. Cl 20.94. Gef. Cl 21.33.

b) Bromhydrat, $C_8H_7ON.HBr$. Phthalimidin wurde in Chloroform gelöst und mit Bromwasserstoff versetzt. Es fiel sofort ein weisser Körper aus, der durch Absaugen getrennt und auf Thon getrocknet wurde.

0.1289 g Sbst.: 0.1067 g AgBr.

C_8H_8ONBr . Ber. Br 37.39. Gef. Br 34.55.

In einer Bromatmosphäre nimmt das Bromid Brom auf und geht unter Gelbfärbung in ein Perbromid über.

¹⁾ Das Phthalimidin wurde nach der Vorschrift von Graebe, Ann. d. Chem. 247, 291, dargestellt.

Das Bromhydrat verliert, in wässriger Lösung eingedampft, die Bromwasserstoffsäure, und es krystallisirt zum Schluss die freie Base aus.

Phtalimidin-hydroperbromid, $(C_8H_7ON)_2HBr.Br_2$. Eine Auflösung von bromwasserstoffsauerm Phtalimidin in Wasser wurde tropfenweise mit Brom versetzt. Sofort schied sich ein gelber Körper aus, der abgesaugt und im Trockenschrank bei 60° getrocknet wurde. Dabei zersetzte er sich zum Theil, was sich durch Auftreten eines weissen Körpers bemerkbar machte. Man behandelte mit Chloroform, worin der weisse Körper leicht löslich, das Perbromid unlöslich ist. Frisch bereitetes Perbromid wurde auf der Thonplatte im Vacuum getrocknet und zeigte bei der Analyse folgenden Bromgehalt:

0.2802 g Sbst: 0.3810 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_2N_2Br_3$. Ber. Br 47.33. Gef. Br 47.22.

Um festzustellen, ob dieses Perbromid identisch ist mit dem durch Einwirkung von Brom nach der Angabe von Graebe entstehenden Bromadditionsproducte, wurde 1.8 g Phtalimidin in Chloroform gelöst, mit 1.2 g Brom versetzt und verschlossen stehen gelassen. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden hatten sich aus der rothen Lösung einzelne gelbe Krystalle abgeschieden, die sich zusehends vermehrten. In ihren physikalischen Eigenschaften entsprachen sie vollständig dem Perbromid. Sie wurden nach 2 Stunden abgesaugt und auf Thon im Exsiccator getrocknet.

0.2597 g Sbst: 0.2869 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_2N_2Br_3$. Ber. Br 47.33. Gef. Br 47.01.

Phtalimidin-hydroperjodid, $(C_8H_7ON)_2HJ.J_2$. Durch Einwirkung von Jod konnte keine Bildung von Perjodid nachgewiesen werden. 0.5 g der Base in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.7 g Jod in Chloroform versetzt, gaben eine rothe Lösung, die auch bei längerem Stehen nichts abschied. Es wurde deshalb eine zweite Portion Base in Chloroform gelöst und mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Aus der rothgelben Lösung schieden sich nach kurzer Zeit glänzende Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer ab. Dieselbe Verbindung, weniger gut krystallisirt, entsteht, wenn man die Base in jodhaltiger Jodwasserstoffsäure aufnimmt. Es fällt sofort ein grauschwarzes Perjodid aus, dessen Analyse folgendes Resultat gab.

0.2424 g Sbst.: 0.2723 g AgJ. — 0.1822 g Sbst.: 0.2119 g AgJ.

$C_{16}H_{15}O_2N_2J_3$. Ber. J 58.70. Gef. J 60.71, 62.84.

Methylphtalimidin-hydroperbromid, $(C_8H_5ON.CH_3)_2HBr.Br_2$. Die Base wird in Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit Brom versetzt. Es scheidet sich sofort ein gelber, krystallinischer

Niederschlag des Perbromids ab. Das gleiche Perbromid bildet sich, viel langsamer, aber in grösseren Krystallen, wenn man eine Lösung von Methylphthalimidin mit Brom versetzt. Nach dieser Methode ist von Graebe und Pictet das sogenannte Bromadditionsproduct $(C_8H_6ON.CH_3)_2Br_3$ dargestellt worden, welches mit dem Perbromid identisch ist.

0.2396 g Sbst.: 0.253 g AgBr.

$C_{18}H_{19}N_2O_2Br_2$. Ber. Br 45.02. Gef. Br 44.86.

Methylphthalimidin-hydroperjodid, $(C_8H_6ON.CH_3)_2HJ.J_2$. Das nach der Methode von Graebe und Pictet dargestellte Methylphthalimidin wurde in Chloroform gelöst und mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Das Perjodid schied sich in schwarzgrünen Krystallen ab, die auf Thon getrocknet wurden.

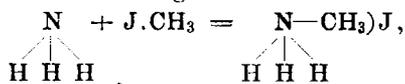
0.3302 g Sbst.: 0.3398 g AgJ.

$C_{18}H_{19}N_2O_2J_3$. Ber. J 56.16. Gef. J 55.42.

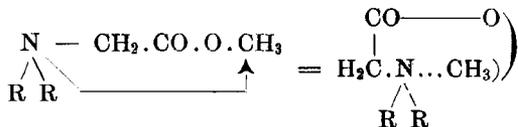
Anhang.

In diesen Berichten¹⁾ hat R. Willstätter, gelegentlich seiner interessanten Publication über Betaïne, auf meine Arbeit in den Annalen²⁾ Bezug genommen und den Wunsch ausgesprochen, ich möchte mich, im Sinne meiner Auffassung der Ammoniumverbindungen, über die Constitution der Betaïne äussern, welchem Wunsche ich im Folgenden nachkomme.

Die Auffassung über den Vorgang der Addition eines Alkylrestes an ein tertiäres Amin muss unabhängig davon sein, ob er intramolekular oder zwischen zwei verschiedenen Molekülen erfolge. Wenn wir somit als Grundreaction folgende aufstellen:



bei der eine am Stickstoff sich bethätigende Nebenvalenz durch Absättigung einer Kohlenstoffnebenvalenz die Verschiebung des Säurerestes (J) in indirecte Bindung zum Kohlenstoff bewirkt, so wird sich diese Reaction intramolekular, wenn an Stelle des Jodwasserstoffesters ein Fettsäureester in Reaction tritt, folgendermaassen gestalten:



Der Vorgang beruht somit auch hier auf der Umwandlung der directen Bindung des an Kohlenstoff gebundenen negativen Restes in

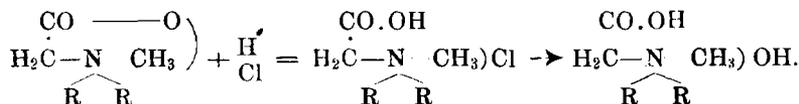
¹⁾ Diese Berichte 35, 2758 [1902]. ²⁾ Ann. d. Chem. 322, 261 [1902].

eine indirecte, durch welche die Umwandlung der esterartigen Verbindung in die salzartige erfolgt.¹

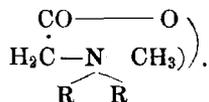
Die Methylgruppe steht somit im Betaïn durch eine Hauptvalenz ihres Kohlenstoffatoms in indirecter Bindung mit dem Sauerstoffatom der CO₂-Gruppe und durch eine Nebenvalenz in directer Bindung mit dem Stickstoffatom.

Der rückläufige Process des Ueberganges der Betaïnform in die Esterform entspricht daher der Auflösung einer Nebenvalenzbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff; infolge der hierdurch am Kohlenstoff frei werdenden Coordinationsstelle tritt wieder directe Bindung zwischen dem Sauerstoffatom der CO₂-Gruppe und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe ein.

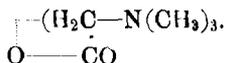
Wenn aus diesen intramolekularen Salzen durch Chlorwasserstoff und Silberoxyd Chlorhydrat und Betaïnhydrat entstehen, so sind diese Vorgänge folgendermaassen zu formuliren:



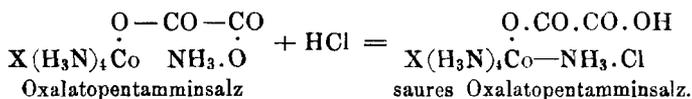
Die Anhydrisirung des Betaïnhydrats führt auch in diesem Fall zur gleichen Constitutionsformel für das Betaïn.



Da bis jetzt nur eine Form der Betaïne bekannt ist, so habe ich nur obige Formulirung entwickelt; dieselben Gesichtspunkte würden sich unter Zugrundelegung der folgenden, wahrscheinlich der weniger stabilen Form entsprechenden, ergeben:



Es sei noch beigelegt, dass diese Betaïne den in der Metallammoniakreihe bekannten Oxalatopentamminsalzen vergleichbar sind, die auch in Bezug auf die Bildung saurer Salze analoge Verhältnisse aufweisen, wie die Betaïne:



Ich glaube deshalb, dass die Formulirung der Betaïne nach der neueren Ammoniumtheorie keine grösseren Schwierigkeiten bereitet

als nach der gewöhnlichen, und dass sie alle Thatsachen, im Besonderen auch diejenigen, welche wir den Arbeiten von R. Willstätter verdanken, in klarer Weise zum Ausdruck bringt.

Hrn. Dr. Gierig, der mich bei obiger Arbeit unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, December 1902. Chemisches Universitätslaboratorium.

29. C. A. Bischoff: Ergänzende Notiz über Kohlensäure- und Phtalsäure-Benzylester.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 22. December 1902.)

Vor Kurzem theilte ich in Gemeinschaft mit A. von Hedenström¹⁾ mit, dass die Darstellung des Kohlensäuredibenzylesters aus Phosgen und Natriumbenzylat wegen der schlechten Ausbeuten nicht lohnend sei. Ich habe inzwischen die Beobachtung gemacht, dass die Ausbeute von der Beschaffenheit des Natriumbenzylates abhängt. Diese Verbindung ist, wenn die Umsetzung zwischen Natrium und Benzylalkohol zu lange dauert und dabei zu stark erhitzt wird, stets mit Natriumbenzoat²⁾ verunreinigt. Bei den in der folgenden Tabelle enthaltenen Versuchen wurde nach dem Verschwinden des Metalles die (im Lösungsmittel grösstentheils suspendirte) Natriumverbindung mit titrirter Säure übersättigt, die wässrige Lösung geschieden und von ihr aliquote Theile mit $\frac{n}{10}$ -Barytwasser (Indicator: Phenolphthalein) titrirt. Bei Versuch I–IV wurde feiner Natriumdraht, bei V–VII » Natriumstaub « (Brühl³⁾) angewendet.

	Natrium g	Lösungs- mittel	Alkohol g	Tempe- ratur	Zeit	Natrium- benzylat pCt.	
I.	0.471	Benzol	2.212	80°	8 Std.	99.9	keine Benzoësäure Benzoësäure » »
II.	0.508	Ligroïn	2.385	70–80°	30 »	86.4	
III.	0.453	»	2.127	80–90°	22 »	95.4	
IV.	0.584	»	2.789	90–100°	15 »	93.5	
V.	0.1217	Xylol	0.5714	70°	2 »	96.5	
VI.	0.1141	»	0.5358	140°	2 »	92.7	
VII.	0.0986	»	0.4630	70–140°	2–5 »	90.9	

Im letzten Versuche wurde die Umsetzung wie bei V vollendet und dann in Xylol-Suspension noch 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Für

¹⁾ Diese Berichte 35, 3434 [1902].

²⁾ Vergl. R. Meyer und A. Ingilewitsch, diese Berichte 30, 780 [1897].

³⁾ Diese Berichte 35, 3516 [1902].