

Wenn wir die durch Spaltung von Kohlenoxyd erhaltene Kohle mit dem Graphit vergleichen, so bemerken wir, dass die Druckwerthe beider in denselben Curvenzug fallen. Daraus müssen wir schliessen, dass die Kohlenoxydkohle nichts anderes ist als sehr fein vertheilter Graphit.

Das grösste Interesse bietet naturgemäss die Frage nach der Stellung des Diamanten in der Reihe der Modificationen.

Seine Druckcurve liegt zwischen denen für amorphe Kohle und Graphit, ziemlich nahe an der für amorphe Kohle. Daraus geht in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen hervor, dass eine Umwandlung stets so erfolgen muss, dass Graphit entsteht. Der Diamant ist eine metastabile Form des Kohlenstoffs.

Innerhalb unseres Temperaturintervalls tritt nirgends ein Schneiden der Curven ein, die gegenseitigen Beziehungen bleiben also innerhalb des Beobachtungsgebietes immer dieselben. Ob diese Verhältnisse auch bei höheren Temperaturen dieselben bleiben, oder ob der Diamant einmal die stabile Form wird, lässt sich auf Grund unserer Messungen nicht entscheiden, und eine Extrapolation auf die beiden höheren Temperaturen ist nicht zulässig.

Amorphe Kohle und Diamant sind energischere Reductionsmittel als graphitische Kohle. Daraus lassen sich wieder Schlüsse ziehen, welche für die Praxis von Bedeutung sind. Es lässt sich z. B. ableiten, dass in einem mit Holzkohlen betriebenen Hochofen in gleichen Temperaturzonen die Gase eine andere Zusammensetzung besitzen werden als in einem mit Coaks, welches dem Graphit näher steht, beschickten. Es wird das Holzkohlengas an Kohlenoxyd reicher sein als das Coaksgas.

373. A. Hantzsch: Ueber Oxonium- und Ammonium-Salze.

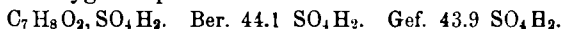
(Eingegangen am 22. Mai 1905.)

Seit Entdeckung der Säure-Additionsproducte des Dimethylpyrons und deren Auffassung als Oxoniumsalze sind die verschiedenartigsten Additionsproducte, namentlich auch von stickstoffhaltigen Verbindungen, als Salze des sogenannten vierwerthigen Sauerstoffs aufgefasst worden. Das Gebiet der Oxoniumsalze ist auf Kosten der Ammoniumsalze so weit ausgedehnt worden, dass bekanntlich sogar die bis dahin allgemein üblichen chinoide n Ammoniumsalz Formeln von Farbstoffen der Oxazin- und Thiazin-Reihe in Oxonium- und Thionium-

Formeln umgewandelt worden sind¹⁾. Letztere werden vielfach für so gut begründet angesehen, dass sie die Ammoniumformeln allmählich auch aus den Lehrbüchern zu verdrängen beginnen. Es mag deshalb nicht länger mit der Veröffentlichung einer bereits vor drei Jahren auf meine Veranlassung von Hrn. Dr. W. Graf ausgeführten und vollendeten Arbeit²⁾ gezögert werden, wonach das Verhalten dieser Farbstoffsalze — wie überhaupt das aller analogen Salze mit Aminogruppen — nicht mit ihrer neueren Auffassung als Oxoniumsalze, sondern nur mit ihrer älteren Auffassung als Ammoniumsalze vereinbar ist. Die betreffenden Resultate sind durch einen physicochemischen Vergleich der betreffenden Farbstoffsalze mit unzweifelhaften Oxoniumsalzen einerseits und Ammoniumsalzen andererseits gewonnen worden. Als Repräsentanten der Ersteren sind schon vor mehr als 4 Jahren, zunächst die Dimethylpyronsalze untersucht worden. Die hierauf bezüglichen Versuche sind jedoch grossentheils durch die inzwischen publicirten Arbeiten von A. v. Baeyer, Walker, Walden, Coehn, O. Sackur u. A. so überholt worden, dass von diesem ersten Theile der Arbeit nur einige neue Belege für seine minimal basische Natur, d. i. für die fast totale Hydrolyse der Dimethylpyroniumsalze, angeführt zu werden brauchen.

Dimethylpyron, nach Collie aus Dehydracetsäure dargestellt, wurde ähnlich wie dies Willstätter³⁾ inzwischen vorgeschrieben hat, isolirt. Nur wurde das möglichst trockne Chlorhydrat in absolut-alkoholischer Lösung mit überschüssigem Baryumcarbonat zersetzt — durch Kali wird Dimethylpyron ähnlich wie Pyron⁴⁾ leicht gespalten — und so, eventuell nach dem Aufkochen mit Thierkohle, beim Verdunsten reines Dimethylpyron in guter Ausbeute erhalten. Von den Dimethylpyronsalzen war auffallender Weise das Sulfat noch unbekannt, wohl weil es nach Collie's Methode⁵⁾ nicht erhältlich ist.

Saures Dimethylpyron-sulfat, $C_7H_8O_2, SO_4H_2$, entsteht jedoch leicht durch Zusatz von genau 1 Mol. conc., mit Aether verdünnter Schwefelsäure zu einer ätherischen Dimethylpyronlösung als krystallinische Fällung, die sich in einem Ueberschuss von Schwefelsäure sehr leicht wieder auflöst. Das Salz wurde abgepresst und aus absolut-alkoholischer Lösung durch Aether wieder gefällt; es ist wegen einer grossen Hygroskopicität scharf zu trocknen.



¹⁾ Kehrman, diese Berichte 32, 2610 [1899]; 34, 1623 [1901] u. A., Green, diese Berichte 32, 3155 [1899] u. a. O.

²⁾ Dissertation Würzburg 1903. ³⁾ Diese Berichte 38, 1465 [1905].

⁴⁾ Willstätter und Pummerer, diese Berichte 37, 3740 [1904].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. 75, 700.

Dass das Dimethylpyronhydrochlorid in wässriger Lösung fast total hydrolysiert ist und deshalb fast die Leitfähigkeit der freien Salzsäure besitzt, ist bekannt; dass der sehr geringe Minderbetrag der Leitfähigkeit ausserdem nicht nur durch Salzbildung, sondern auch durch die physikalische Zustandsänderung des Mediums hervorgerufen wird, geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor, wonach Nichtelektrolyte oder sehr schlechte Elektrolyte die Leitfähigkeit der Salzsäure unter gleichen Bedingungen ähnlich herabdrücken, wie Dimethylpyron:

Leitfähigkeiten bei 25°:

	μ_{16}	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}
1. Salzsäure	370	382	390	394
2a. HCl + Dimethylpyron . .	355	370	378	—
b. „ „	348	368	378	—
3. HCl + Rohrzucker	356	375	383	388
4. HCl + Chloralhydrat	363	371	377	385

Da hiernach nicht nur Rohrzucker, sondern auch Chloralhydrat die Leitfähigkeit der Salzsäure fast ebenso herabdrückt wie Dimethylpyron, so könnte man annehmen, dass auch diese Stoffe Salze bilden, oder, was wahrscheinlich ist, dass der Leitfähigkeitsrückgang in all diesen Fällen hauptsächlich auf eine Hemmung der Ionenbeweglichkeit in Folge der Zustandsänderung des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff zurückzuführen ist — ähnlich wie z. B. die Leitfähigkeit von Natronhydrat durch Zusatz von Pyridin u. dergl. vermindert wird.

Dimethylpyronsulfat bzw. eine Lösung von Dimethylpyron in Schwefelsäure verhält sich allerdings vom salzsauren Dimethylpyron insofern verschieden, als die Leitfähigkeit des Sulfats im Vergleich zu der der Schwefelsäure viel geringer ist als die des Chlorhydrats im Vergleich zu der der Salzsäure:

Leitfähigkeiten bei 25°:										
v	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512
	Schwefelsäure									
μ	345	377	401	448	475	508	551	581	637	670
	Dimethylpyron + Schwefelsäure									
μ	228	297	326	387	430	467	518	550	614	665
	Dimethylpyron — Sulfat									
μ	—	—	—	—	—	462	515	550	608	661

Doch darf man hieraus nicht auf eine grössere Beständigkeit des Dimethylpyronsulfats in wässriger Lösung schliessen; denn andere nicht salzbildende Stoffe verhalten sich in schwefelsaurer Lösung ganz ähnlich:

Chloralhydrat + Schwefelsäure

$$\mu_1 = 262 \quad \mu_2 = 314 \quad \mu_4 = 339 \quad \mu_8 = 370 \quad \mu_{16} = 397$$

Traubenzucker + Schwefelsäure

$$\mu_1 = 131 \quad \mu_2 = 163 \quad \mu_4 = 192 \quad \mu_8 = 221 \quad \mu_{16} = 262$$

Rohrzucker + Schwefelsäure

$$\mu_1 = 174 \quad \mu_2 = 223 \quad \mu_4 = 273 \quad \mu_8 = 303 \quad \mu_{16} = 340$$

Die Leitfähigkeit der Schwefelsäure geht also schon in verdünnter Lösung durch 1 Mol. eines Fremdkörpers erheblich mehr zurück als die der Salzsäure; in concentrirter Lösung ist dieser Rückgang sogar sehr bedeutend, wobei allerdings das Volumen hoch molekularer Körper die Concentration der Lösung wesentlich beeinflusst. Chloralhydrat wirkt etwas weniger, Traubenzucker aber ausserordentlich stark in diesem Sinne¹⁾.

Der starke Leitfähigkeitsrückgang der Schwefelsäure durch Dimethylpyron beruht also nicht auf einer specifischen salzbildenden Kraft des Pyrons, sondern auf einer specifischen Eigenthümlichkeit der Schwefelsäure, die wohl als mehrbasische Säure von geringerer Dissociationstendenz durch Fremdkörper stärker beeinflusst wird als die stärksten einbasischen Säuren.

Oxoniumsalze von der Art der Pyroniumsalze bestehen also nach diesen Versuchen in wässriger Lösung kaum, sondern sind praktisch so gut wie vollkommen hydrolysirt.

Nun sind allerdings Oxoniumsalze vom Typus $C_6H_4 \begin{array}{c} R \\ \llcorner \quad \lrcorner \\ O \cdot X \end{array} C_6H_4$

oder $C_6H_4 \begin{array}{c} R \\ \llcorner \quad \lrcorner \\ O \cdot X \end{array} C_6H_4$, die also keine an Sauerstoff gebundenen Wasser-

stoffatome mehr enthalten, nach den Untersuchungen Kehrman's und A. Werner's etwas beständiger gegen Wasser, aber doch stets noch so empfindlich, dass keines dieser zahlreich isolirten »tertiären« Oxoniumsalze sich unzersetzt in reinem Wasser löst, und dass in Folge dessen kein Salz gefunden wurde, dessen Hydrolyse direct bestimmbar wäre. Dasselbe gilt übrigens auch von den analogen Sulfo-

niumsalzen $C_6H_4 \begin{array}{c} R \\ \llcorner \quad \lrcorner \\ S \cdot X \end{array} C_6H_4$, was um so bemerkenswerther ist, als die

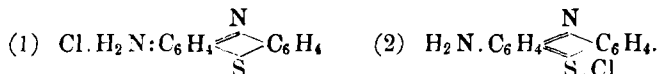
Trialkylsulfoniumsalze bekanntlich die vollkommenen Analoga der Tetraalkylammoniumsalze sind, aber in Uebereinstimmung mit der bekannten, neuerdings freilich auch wieder bezweifelt Thatsache steht,

¹⁾ Vergl. H. Ley, Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 209 [1897].

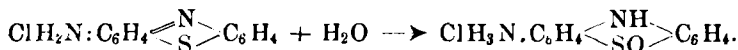
dass der positive Charakter bei Ersatz von Alkylen durch Benzolreste geschwächt wird.

Jedenfalls gilt für alle unzweifelhaften Oxoniumbasen: Sie stehen sowohl hinsichtlich ihrer Unbeständigkeit als auch hinsichtlich ihrer minimalen Stärke auf der untersten Stufe aller Basen; oder: die Tendenz des »vierwerthigen« Sauerstoffs, Salze und Basen zu bilden, ist geradezu verschwindend im Vergleich zu der des »fünfwertigen« Stickstoffs. Sowie man aber bei den zuletzt besprochenen Verbindungen Ammoniakgruppen in die Benzolreste einsetzt, ändert sich die Natur dieser Salze ganz gewaltig.

Die den echten Phenoxazonium- und Phenazthionium-Salzen nächststehenden Salze sind die der Monamidoderivate, für die also entweder Bernthsen's Ammoniumformel (1) oder Kehrman's Thioniumformel (2) in Betracht kommt:



Nach Kehrman¹⁾ soll letztere Formel durch die Diazotirbarkeit des Farbstoffs, also durch den Nachweis einer Amidogruppe gestützt werden. Da jedoch das betreffende Diazoniumsalz nicht nur nicht isolirt worden ist, sondern nach der Zusammensetzung des aus ihm erhaltenen Azofarbstoffs $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ sich garnicht von dem unveränderten Salz, sondern von einem aus ihm durch Aufnahme von Wasser entstandenen Leukosalz ableitet, so kann diese »indirecte« Diazotirung ebenso gut wie auf die Formel (2), auch auf die Formel (1) zurückgeführt werden; der primäre oder gleichzeitig mit der Nitritwirkung erfolgende Vorgang könnte z. B. etwa folgendermassen zu einem primären, direct diazotirbaren Amin führen:



Jedenfalls spricht also die Bildung des Azofarbstoffs nicht gegen die Ammoniumformel des Salzes. Die viel grössere Beständigkeit dieser amidirten Farbstoffe gegen Wasser ergibt schon der qualitative Vergleich; die quantitative Untersuchung ihres Verhaltens (Umfanges der Hydrolyse) liess sich allerdings, wenigstens bei den Kehrman'schen sogenannten Monoanilido- und Dianilido-Phenazthioniumchloriden wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht wohl ausführen; denn die Angabe ihres Entdeckers²⁾, dass das Monoanilidosalz in Wasser leicht löslich sei, konnte nicht bestätigt werden, obgleich an der Reinheit des Salzes nach seiner Analyse:

¹⁾ Ann. d. Chem. 322, 64.

²⁾ Ann. d. Chem. 322, 40.

$C_{18}H_{13}N_2SCl$. Ber. S 9.86, Cl 10.94
Gef. » 9.98, » 10.65

und nach dem Schmelzpunkt (150°) der durch Natron abgeschiedenen Base nicht gezwweifelt werden konnte. Auch das aus dieser Base regenerirte Chlorid war wieder so schwer löslich, dass die Leitfähigkeit und daraus die Hydrolyse in wässriger Lösung nicht genau genug bestimmt werden konnte. Mindestens ebenso schwer löslich, also ebenso ungeeignet, ist auch das aus Phenazthioniumbromid und Anilin gewonnene Bromid sowie das aus der wässrig-alkoholischen Lösung des Chlorids durch Salpetersäure krystallinisch niederfallende Nitrat.

Dagegen besitzen von sogenannten amidirten Phenazthioniumsalzen das Methylenblau und das Lauth'sche Violett die erforderliche Leichtlöslichkeit in Wasser, ebenso von sogenannten amidirten Phenoxazoniumsalzen das Meldola-Blau.

Lauth's Violett wurde aus dem technischen Präparat am besten durch Abdunsten einer bei 70° gesättigten, wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur völlig rein in kupferrothen Nadeln, Meldola-blau analog durch vorsichtiges, mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewonnen; als Kriterium der Reinheit beider Salze diente die Constanz der Leitfähigkeit bei weiterem Umkrystallisiren. Beide erwiesen sich, gleich dem schon früher untersuchten Methylenblau¹⁾, als nicht hydrolysirte Neutralsalze; sie besitzen — besonders das Meldola-Blau — fast dieselben absoluten Werthe der Leitfähigkeit wie Pararosaniliniumchlorid und dasselbe Wachstum mit steigender Verdünnung:

Leitfähigkeit der Chlorhydrate bei 25° .

	1. Lauth's Violett		2. Meldola-Blau		3. Pararosanilin
v	μ_1	μ_2	μ_1	μ_2	"
64	—	—	78.2	78.0	—
128	75.6	75.9	82.3	82.4	—
256	78.2	78.0	86.9	87.0	87.7
512	80.5	81.0	88.7	88.8	89.3
1024	81.7	82.1	91.9	92.1	91.1.

Alle diese Salze sind also in wässriger Lösung so wenig hydrolysirte wie das Ammoniumchlorid; denn der Leitfähigkeitszuwachs bei steigender Verdünnung ist nicht wesentlich höher (ca. 14 Einheiten) als bei Salmiak und Chlorkalium (12 bzw. 13 Einheiten)²⁾. Diese Salze stehen also in scharfem Gegensatz zu allen echten Oxoniumsalzen.

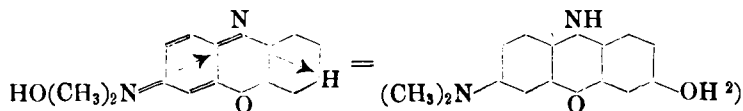
¹⁾ Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278 [1900].

²⁾ Bredig, Zeitschr. für phys. Chem. 13, 289.

Auch die aus diesen Farbstoffsalzen entstehenden Basen verhalten sich genau wie Ammoniumbasen, da sie sich je nach ihrer Constitution entweder zu Pseudobasen isomerisiren oder zu Ammoniakbasen anhydrisiren oder endlich — bei Unmöglichkeit einer intramolekularen Veränderung — als quaternäre Ammoniumbasen in wässriger Lösung vom Dissociationsgrade der Alkalien intact bleiben.

Die Farbstoffbasen wurden nach Hantzsch und Osswald¹⁾ in wässrigen Lösungen von 1 Mol. Farbstoffsalz + 1 Mol. Natron sofort nach der Mischung untersucht; der Kochsalzwerth ist in Folgendem bereits abgezogen, sodass die Leitfähigkeiten ausschliesslich durch die Farbstoffbasen bedingt sind.

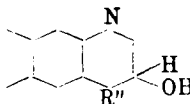
Die echte Meldolablau-Base ist vorübergehend nachzuweisen; denn das System (Meldola-Blau + Natron) zeigte kaum sofort nach dem Mischen bei 25° und v_{64} fast genau die Leitfähigkeit von Chlornatrium = 110. Diesen sehr raschen Zerfall der echten (zweifellos ebenfalls blauen) Farbstoff-Ammoniumbase erkennt man auch durch die fast momentane Entfärbung der intensiv blauvioletten Lösung durch den Alkalisatz; die echte Ammoniumbase wandelt sich also jedenfalls analog der echten Flavindulinbase sofort in eine Pseudobase um, wohl indem die Hydroxylgruppe vom Ammoniumstickstoff zuerst an den in Parastellung befindlichen Oxazinstickstoff und von dem so gebildeten Derivat mit der Gruppe .N(OH). wieder an den in Parastellung befindlichen Kohlenstoff transportirt wird, analog der Umwandlung von Phenylhydroxylamin in *p*-Amidophenol:

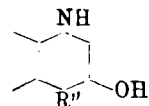


Dass hier eine Pseudobase gebildet ist, erkennt man auch daran, dass die entfärbte Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wieder die blaue Lösung des ursprünglichen Farbstoffs zurückbildet.

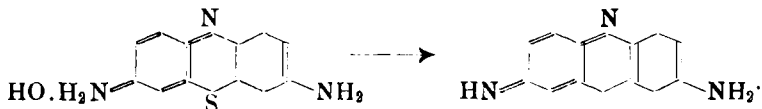
¹⁾ Diese Berichte 33, 278 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 291 [1900]. Dasselbst sind übrigens die Formeln der Pseudobase des Flavindulins und verwandter Körper versehentlich mit

der Gruppe  formulirt, während sie natürlich, was hier

berichtigt werde, die Gruppe  enthalten werden.

Die echte Lauth'sche Violett-Base ist schon etwas beständiger; sie lässt sich in wässriger Lösung noch als ephemeres Gebilde nachweisen, das sich freilich äusserst verändert, wohl indem es sich zu einer der Homolka'schen Base aus Fuchsin vergleichbaren Imidbase anhydriert:



Denn die Leitfähigkeit im System (Lauth's Violett + Natronlauge) ist nach Abzug des Kochsalzwertes sehr gering und sinkt anfangs sehr rasch, schliesslich bis fast auf Null:

Leitfähigkeit der Base aus Lauth's Violett bei 25° und $v = 256$.

Zeit	5 ^m	10 ^m	20 ^m	2 ^h	10 ^h	15 ^h	28 ^h
„	17.7	16.1	14.5	13.6	9.3	5.8	0.6

Es sind also schon nach 5 Minuten nur noch geringe Mengen der echten dissociirten Ammoniumbase vorhanden, deren letzte Reste aber, wie wiederholt gefunden, ziemlich langsam verschwinden. Hand in Hand mit der Leitfähigkeit geht auch die Farbe zurück, die also ebenfalls schliesslich fast völlig verschwindet. Dass eine Imidbase der obigen Form trotz ihrer chinoiden Structur farblos sein kann, zeigt Willstätter's Nachweis der Farblosigkeit des Chinondiimids.

Die echte Methylenblaubase steht im schärfsten Gegensatz zu den beiden eben behandelten, intramolekular veränderlichen Farbasen; entsprechend ihrer Auffassung als quaternäre nicht umwandelbare Ammoniumbase ist sie in wässriger Lösung als »zusammengesetztes Alkali« stabil; ihre Leitfähigkeit ist von ganz anderer Grössenordnung und so gut wie unveränderlich; denn der allmähliche, geringe Rückgang der Werthe kann theils durch Absorption von Kohlensäure, theils durch autokatalytische Zersetzung (Bildung von Methylenazur), keinesfalls aber durch intramolekulare Umlagerung, hervorgerufen werden:

Leitfähigkeit der Methylenblau-Base bei 25° und $v = 256$.

Zeit	2 ^m	5 ^m	10 ^m	30 ^m	60 ^m
„	149.9	148.1	147.2	139.8	132.4

Das verschiedene Verhalten dieser drei Farbstoffbasen erklärt sich also völlig befriedigend durch die Annahme, dass aus den Farbstoff-Ammoniumsalzen primär die echten Farbstoff-Ammoniumbasen entstehen; können sich diese Basen intramolekular umwandeln (Base

aus Meldola-Blau und aus Lauth's Violett), so folgen sie dieser Neigung mehr oder minder schnell; ist die Möglichkeit hierzu ausgeschlossen (Base aus Methylenblau), so verharren sie unverändert im dissociirten Zustande. Nun liesse sich freilich dieses verschiedene Verhalten der freien Basen allenfalls auch durch die Thionium- und Oxonium-Formeln ähnlich erklären; unerklärt bleibt aber jedenfalls durch diese Formeln die Thatsache, dass aus ganz unbeständigen Salzen wie Phenazoxoniumbromid durch Einführung einer oder zweier Amino- bzw. Dimethylamino-Gruppen in die Benzolreste Salze ohne jede Hydrolyse entstehen; ebenso, dass durch dieselbe Substitution die minimal basischen Oxoniumhydrate zu starken, ja sogar kaliähnlichen Basen werden. Denn die früher verbreitete Ansicht, dass der basische Charakter eines Complexes durch Einführung weiterer Amino- oder Dimethylamino-Gruppen verstärkt werde, lässt sich bekanntlich nach den Untersuchungen Bredig's¹⁾ nicht einmal durch Analogien stützen. Denn danach sind Diamine im Vergleich zu Monaminen nur bisweilen etwas stärker, meist sogar aber schwächer — und in allen Fällen bleibt die Stärke der Base von derselben Grössenordnung. Ebenso verliert das Anilin durch Einführung einer Dimethylaminogruppe nicht seinen Charakter als schwache Base; denn Dimethyl-*p*-phenylendiamin giebt, als nahezu farbloses, reines Präparat, nur mit empfindlichstem Lakmus eine sehr schwach alkalische Reaction und selbst in recht concentrirter Lösung nur die sehr geringe Leitfähigkeit λ bei $v_{13} = 0.19$ (bei 25°). Da die Leitfähigkeit in Folge von Oxydation an den Elektroden schon während des Versuchs merklich zunimmt, ist der obige Werth sicher noch zu hoch, die Stärke der Base also jedenfalls sehr gering²⁾.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem., l. c.

²⁾ Auch v. Baeyer beantwortet die von ihm (diese Berichte 38, 578 [1905]) gestellte Frage: »Ist es denkbar, dass der Eintritt von ein oder zwei Amidgruppen in die Benzolringe eine äusserst schwache Base in eine starke verwandeln kann,« verneinend. Jedoch sei bei diesem Anlass der Hinweis darauf gestattet, dass in dem von A. v. Baeyer angeführten Falle (Vergleich von Monoamino-, Diamino- und Triamino-Triphenylcarbinolen) alle Carbinolbasen einschliesslich des Triaminoderivates schwache anilinähnliche Basen sind und erst nach der Anhydrisirung ihrer farblosen Salze zu den (chinoïden) Farbstoffsalzen zu starken, alkaliähnlichen Ammoniumbasen werden. Diese Ammoniumbasen sind auch wohl kaum verschieden stark, als verschieden beständig, d. i. sie isomeriren sich verschieden leicht zu den Pseudo-Carbinolbasen. So erscheinen bezw. fungiren die Fuchsin- und Hexamethylviolett-Base als besonders starke Basen, weil in ihnen (allerdings wohl durch Mitwirkung der anderen Aminogruppen) der Ammoniumtypus besonders beständig ist. (Vergl. Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 279 ff. [1900].)

Danach können die minimal basischen Oxonium- und Thionium-Hydrate, $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ \diagdown \diagup \\ O(S).X \end{array} C_6H_4$, durch Einführung von NH_2 oder $N(CH_3)_2$

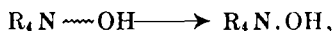
nicht zu starken, geschweige denn alkaliähnlichen Basen werden. Das physikochemische Verhalten der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe spricht also keineswegs für ihre Auffassung als Oxonium- und Thionium-Salze; es ist vielmehr ganz analog dem anderer (sauerstoff- und schwefel-freier) chinoïder Ammonium-Farbsalze. Somit liegt kein Grund vor, die früher allgemein gültige Auffassung der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe als chinoïder Ammoniumsalze zu verlassen. Man wird also vielmehr annehmen müssen, dass die Addition von Säuren am Sauerstoff nur dann stattfindet, wenn nicht stärker salzbildende Aminogruppen im Molekül vorhanden sind, wie z. B. in den unzweifelhaften Pyron-, Benzopyrau- und Carboxonium-Salzen. Die Existenz anderer, namentlich amidirter Oxoniumsalze ist mindestens höchst unwahrscheinlich.

Ganz ähnliches dürfte aber meines Erachtens auch für die »Carboniumsalze« gelten. Denn obgleich deren Existenz, und speciell die Salznatur gewisser nicht amidirter Triphenylmethanderivate von der Form $C(C_6H_5)_3X$ nach P. Walden's und A. v. Baeyer's bedeutensamen Untersuchungen natürlich nicht zu bezweifeln ist, so lassen sich doch gegen die Auffassung der Anilinfarbstoffe als Aminoderivate von Carboniumsalzen, $X.C(C_6H_4.NH_2)_3$, die eben hervorgehobenen Bedenken geltend machen. Denn gegenüber der neuerdings wiederholt geäußerten Ansicht, dass sich unzweifelhafte Carboniumsalze von starken Basen ableiten, steht die fast totale Hydrolyse aller dieser Salze als ein meines Erachtens untrügliches Zeichen dafür, dass echte Carboniumbasen wenigstens in wässriger Lösung¹⁾ gleich den Oxoniumbasen zu den schwächsten Basen gehören müssen. Und so werden aus den vorher angegebenen Gründen auch die minimal basischen echten Carboniumhydrate gleich den Oxoniumhydraten schwerlich durch »passive« Einführung von Amino- oder Dimethylamino-Gruppen zu Basen werden, die an Stärke mit den Alkalien verglichen werden können, wie dies nach den neuerdings verschiedentlich angenommenen Carboniumformeln z. B. für alkaliähnliches Fuchsin- und Krystallviolett-Basen der Fall sein müsste. Auch hier beteiligen sich die Ammoniakreste nach meiner oben begründeten Ansicht an der Salzbildung activ; die Säurereste (Anionen) werden also in diesen Fällen nicht vom Kohlenstoff, sondern vom Ammoniakrest gebunden werden, gemäss der alten Auffassung der Anilinfarbstoffe als Ammoniumsalze

¹⁾ Dass für diese Salze in nicht wässrigen Lösungsmitteln andere Verhältnisse obwalten können, wie dies von Walden für Lösungen in Schwefeldioxyd nachgewiesen ist, soll damit natürlich nicht bestritten werden.

und der primären, aus ihnen hervorgehenden Basen als echter Ammoniumbasen. Und meine hierauf basirte Annahme, dass die betreffenden isomeren Carbinole Pseudobasen sind und durch Wanderung des Hydroxyls vom Ammoniumstickstoff zum Carbinolkohlenstoff hervorgehen, wird, wie gegenüber der Carboniumtheorie der Anilinfarbstoffe betont werden möge, auch dadurch gestützt, dass die Methylacridiniumbasen sich ganz analog den Farbstoffbasen zu Pseudobasen, den Methylacridolen, isomeriren¹⁾. Denn dass z. B. Methylphenylacridiniumhydrat eine echte Ammoniumbase, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(C_6H_5) \\ N(CH_3) \\ OH \end{array} \right\rangle C_6H_4$, und keine Car-

boniumbase ist, kann wegen ihrer Natur als zusammengesetztes Alkali (wonach sie ebenso stark ist wie Methylpyridinium- oder Tetramethylammonium-Hydrat) wohl nicht bezweifelt werden. Wollte man nun den Uebergang in das indifferente, nicht mehr basische Methylphenylacridol nicht durch intramolekulare Umlagerung, sondern durch Annahme einer ionisirbaren Ammoniumvalenz und deren Uebergang in den gewöhnlichen Zustand erklären; so sollte eine solche Ionoisomerie wohl auch bei den anderen quaternären Ammoniumhydraten beobachtet werden.



was aber bekanntlich nicht der Fall ist. Denn nur die intramolekular veränderlichen Ammoniumbasen besitzen, wie ich gezeigt habe, die Fähigkeit (eben in Folge der intramolekularen Veränderung) in Pseudobasen überzugehen. Somit halte ich wegen des vollkommenen Parallelismus der Uebergänge: echte Hexamethylviolettbase \longrightarrow Pseudo- oder Carbinol-Base und Methylacridiniumbase \longrightarrow Pseudo- oder Carbinol-Base an meiner Auffassung fest, dass die Anilinfarbstoffe Ammoniumsalze, die primären Farbstoff-Basen Ammoniumbasen und deren Isomere Pseudobasen und zwar Carbinole sind.

Schliesslich sei noch folgende Bemerkung gestattet. Da die kürzlich von A. v. Baeyer aufgestellte Farbstoff-Theorie — wonach die Körperfarbe auf eine eigenthümliche, ionisirbare Valenz zurückgeführt wird, in gewissem Gegensatz zu der von mir aufgestellten und in vielen Fällen begründeten Auffassung steht, dass das Auftreten von Körperfarbe bei Derivaten an sich farbloser Verbindungen als sichtbare Ursache einer intramolekularen Umlagerung zu deuten ist²⁾, so möchte ich wenigstens darauf aufmerksam machen, dass, wenn auch A. von Baeyer bei der Bildung der farbigen Sulfate aus der farblosen *p*-Trihalogentrphenylcarbinolen die Umlagerung in eine gewöhnliche, d. i.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 3109 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 583 [1899].

para-chinoide Form nach seinen Versuchen für ausgeschlossen hält¹⁾, doch noch die Bildung ortho-chinoider Salze aus diesen Carbinolen mit besetzter para-Stellung möglich wäre.

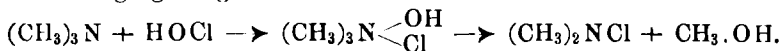
Die rothe, durch Einführung von Halogenen noch intensiver werdende Farbe dieser Sulfate wird durch orthochinoide Formeln wohl mindestens ebenso gut erklärt, als durch Carbonium-Formeln, und die nach den letzteren vorhandene specielle Aehnlichkeit der Sulfate aus Triarylcarbinolen mit dem rothen Fuchsin dürfte doch vielleicht eine zufällige sein, da ja bekanntlich die Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe durch die Zahl und Natur der Ammoniakreste ausserordentlich stark beeinflusst wird.

Jedenfalls aber stimme ich — auf Grund anderer, demnächst zu publicirender Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Körperfarbe und Constitution — mit A. v. Baeyer principiell insofern durchaus überein, als in zahlreichen Fällen die Bildung farbiger Derivate aus farblosen Muttersubstanzen mit der Bildung eines eigenthümlichen, durch die gewöhnlichen, zu starren Structurformeln (einschliesslich der üblichen Chinon- und chinoïden Formeln) nicht befriedigend wiederzugebenden Zustandes zusammenhängt. Doch dürften meines Erachtens diese Erscheinungen vorwiegend durch eine Erweiterung von Werner's Theorie der complexen Verbindungen und eine weitere Fassung des Valenzbegriffs erklärt werden — wie ich demnächst zu zeigen versuchen werde.

374. A. Hantzsch und Wilhelm Graf: Ueber Additionsproducte tertiärer Amine.

(Eingegangen am 22. Mai 1905.)

Die Oxoniumtheorie A. von Baeyer's hat nach Angabe ihres Begründers²⁾ ihren Ausgangspunkt von einer eigenthümlichen Interpretation Willstätter's³⁾ über die Natur der von ihm untersuchten Producte aus unterchloriger Säure und Trimethylamin genommen. Hierbei entsteht als einzig fassbares Reactionsproduct Dimethylchloramin, $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$. Willstätter führt nun dessen Auftreten auf die Zersetzung eines primär gebildeten, salzartigen Additionsproductes der unterchlorigen Säure an das Trimethylamin zurück und formulirt diese Vorgänge folgendermaassen:



¹⁾ Diese Berichte 38, 570 [1905].

²⁾ Diese Berichte 34, 2684 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 33, 1636 [1900].