

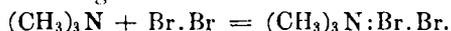
kommen scheint; typisch ist für die Jaffé'sche Reaction, dass sie nur beim Uebergiessen des Trockenrückstandes mit Ammoniak zu Stande kommt, dass es aber nicht gelingt, eine Grünfärbung durch Ammoniak in der Lösung des Rückstandes zu erzeugen.

Es sei hier noch kurz erwähnt, dass sich der Harn von Versuchsthieren, denen ich Chinolin beigebracht hatte, nach dem Kochen mit Salzsäure beim Schütteln mit Ammoniak grün färbte.

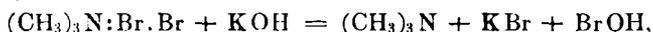
476. John Cannell Cain:  
Zur Constitution der Ammoniumsalze.

(Eingegangen am 5. Juli 1905.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> wurde von Hantzsch gezeigt, dass sich die Reactionen der Dibromide tertiärer Amine  $R_3N \cdot Br_2$ , nach der üblichen Ammoniumtheorie nicht erklären lassen, wohl aber nach der Werner'schen Theorie. Die Reactionen der genannten Substanzen lassen sich indessen sehr leicht mit Hülfe der von mir im vorigen Jahre veröffentlichten<sup>2)</sup> Theorie der Ammoniumsalze erklären. Die Additionsproducte aus tertiären Aminen wurden nach Hantzsch und Graf (loc. cit., S. 2154) durch directe Vereinigung des Amins mit dem Halogen erzeugt; ihre Constitution ist daher nach meiner Theorie die folgende:

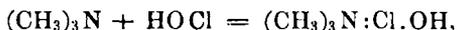


Bei der Einwirkung von Alkali muss die Doppelbindung aufgespalten werden, und die Theorie lässt den folgenden Reactionsverlauf erwarten:



wobei die unterbromige Säure natürlich mit dem Amin weiter reagiren kann. Wie Hantzsch und Graf gezeigt haben, ist dies der thatsächliche Verlauf der Reaction.

Die Bildung des Willstätter'schen Dimethylchloramins erklärt sich in der folgenden einfachen Weise: Trimethylamin und unterchlorige Säure vereinigen sich zunächst direct:



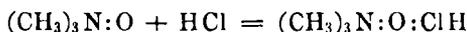
und das Additionsproduct verwandelt sich in Willstätter's Dimethylchloramin:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2164 [1905].

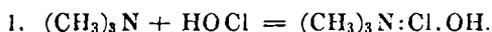
<sup>2)</sup> Memoirs Manchester Lit. and Phil. Soc. 48, No. XIV [1904]; Centralbl. 1904, II, 756.

Das Additionsproduct aus Chlorwasserstoff und Trimethylamin-oxyd muss eine ganz abweichende Constitution haben; es ist nach meiner Theorie ein Oxoniumsalz, wie dies auch Willstätter annahm, und dem Dimethylpyron-Chlorhydrat analog.

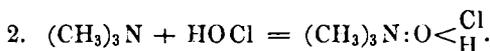


(diese Schreibweise der Oxoniumsalze mit dreiwertigem Chlor ist in Analogie mit meiner oben erwähnten Ammoniumtheorie).

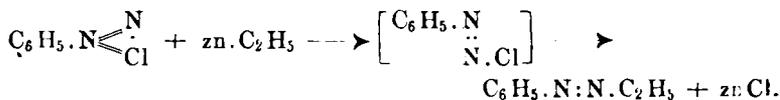
Es ist noch ein drittes Isomeres möglich, wie dies auch von Hantzsch vom Standpunkt der Werner'schen Theorie aus erwähnt wird. Wenn die unterchlorige Säure auf das Trimethylamin einwirkt, so kann entweder das Chlor- oder das Sauerstoff-Atom einen Valenzzuwachs erfahren und wir haben demgemäss:



(Verbindung von Willstätter)



Das hypothetische »Aethyldiazonium« ist auch nach meiner Theorie nicht möglich; doch könnte eine Substanz, wie sie Tichwinski beschreibt, in Form einer *syn*- oder *anti*-Diazoverbindung existiren; sie könnte sich durch molekulare Umlagerung des Diazoniumchlorids bei der Einwirkung von Zinkäthyl bilden:



London, 17. Juli 1905.

#### 477. Hartwig Franzen und W. Deibel: Reducionswirkungen der Organomagnesiumverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. Juli 1905)

Lässt man Magnesiumbromäthyl in ätherischer Lösung auf Azobenzol einwirken, so findet eine ziemlich heftige Reaction statt, und es scheidet sich ein fester Körper ab; zersetzt man die erhaltene Verbindung mit Wasser, so erhält man in sehr guter Ausbeute Hydrazobenzol. Der Verlauf der Reaction ist wie folgt zu erklären: