

z. B. auf S. 3068 l. c. angeführten und daselbst eingeklammerten, geringen Unstimmigkeiten einiger weniger Zahlen sind zweifellos darauf zurückzuführen, daß sich das Gleichgewicht bei Bestimmung des Brechungsexponenten noch nicht völlig eingestellt hatte.

239. A. Hantzsch und O. K. Hofmann:
Über den Molekularzustand organischer Ammoniumhaloide
in nicht dissozzierenden Medien.

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

Die von mir und H. Leupold entdeckte Tatsache, daß die Methylphenylacridoniumhaloide sehr verschiedene Farbe, aber in Chloroformlösung auch sehr verschiedene Molekulargrößen besitzen, hat uns zur Annahme von »Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit« geführt¹⁾. Etwas später hat Ch. K. Tinkler²⁾ auf Grund ähnlicher Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform und Diphenylamin das in beiden Medien anscheinend trimolekulare Jodid analog den schon vorher bekannten Additionsprodukten von Di- und Trijodmethan an Chinolin³⁾ durch eine eigenartige Strukturformel mit dreiwertigem Jod dargestellt. Derartige, auf der Annahme wirklicher Polymerie basierte Strukturformeln sind jedoch nicht haltbar; denn es wird gezeigt werden, daß diese vermeintlichen Polymerien tatsächlich nur Molekular-Assoziationen sind, die bei allen Ammoniumsalzen, auch bei den gesättigten Tetralkylderivaten, in indifferenten Medien auftreten, und die sich als Assoziationen, also nicht als Polymere, dadurch charakterisieren, daß die Molekulargewichte aller dieser Haloidsalze nach der Natur der Anionen in demselben Medium derart variieren, daß die Chloride stets das geringste, die Bromide und Rhodanide steigende, und die Jodide die größten Molekulargewichte aufweisen. Ferner ist Polymerie auch dadurch ausgeschlossen, daß ein und dasselbe Salz in verschiedenen, nicht dissozzierenden Lösungsmitteln je nach deren größerer oder geringerer »assoziierenden Kraft« größere oder geringere Molekulargewichte aufweist, wie denn z. B. das in Chloroform und Diphenylamin sehr stark assoziierte Methylphenylacridoniumjodid in Pyridin und Phenol monomolekular ist. Endlich ist auch bisweilen das sicherste Charakteristikum der Assoziation, nämlich Steigen der Molekulargewichte mit Steigen der Konzentration in demselben Lösungsmittel, nachgewiesen worden.

¹⁾ B. 42, 68 [1909]. ²⁾ Soc. 95, 921 [1909]. ³⁾ B. 16, 202, 880 [1883].

Die Bestimmung von Molekulargrößen organischer Ammoniumsalze mußte auf die Haloidsalze beschränkt bleiben, da die Sauerstoffsalze von indifferenten Medien nicht oder wenigstens nicht genügend aufgenommen werden. Da die Chloroformlösungen meist sehr geringe Siedepunktserhöhungen, also sehr große Molgewichte, ergeben, und da diese Werte vor allem durch Spuren von Wasser oder Alkohol sehr stark beeinflußt werden, so genügte für diese Bestimmungen selbst nicht das sonst hierfür empfohlene »Chloroform Anschütz«. Denn durch die darin enthaltenen Spuren von Alkohol wurde nicht nur der Siedepunkt inkonstant, oder erst sehr langsam konstant, sondern auch das Molekulargewicht des gelösten Haloidsalzes fast stets inkonstant gefunden; die Werte stiegen erst mit Zunahme der Konzentration langsam bis auf einen annähernd konstanten Maximalwert. Aber auch dieser lag in nicht absolutem Chloroform häufig noch zu niedrig, wie denn gerade das nach H. Leupold und Tinkler trimolekulare Methylphenylacridoniumjodid in ganz reinem Chloroform tatsächlich pentamolekular ist. Dies bedeutet natürlich, daß schon Spuren von Alkohol (oder Wasser) den Assoziationsfaktor der Salze verkleinern.

Absolutes Chloroform kann man sehr einfach schon aus gewöhnlichem (aber natürlich auch aus Anschütz'schem) Handelspräparat erhalten, wenn man es zur Entfernung des Alkohols etwa eine Viertelstunde lang mit konzentrierter Schwefelsäure durchschüttelt, hierauf mehrmals mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser wäscht und schließlich in einem fast ganz gefüllten Kolben über frisch geglühter Pottasche trocknet. Dieses Chloroform braucht auch nicht destilliert, sondern nur durch ein getrocknetes Filter gegossen zu werden, um konstante Molekulargewichte zu ergeben. Nur ist es auch hier erforderlich, den Einfluß des wechselnden Barometerstandes bei den Molekulargewichtsbestimmungen durch einen Kontrollapparat mit reinem Chloroform zu eliminieren und die Temperaturdifferenz zwischen den Thermometern der beiden Apparate als Siedepunktserhöhung anzunehmen. Übrigens zersetzt sich auch dieses reinste Chloroform beim Aufbewahren am Tageslicht und auch über entwässertem Kupfersulfat bald rascher, bald langsamer unter Gelbfärbung und Bildung von Phosgen, hält sich aber im Dunkeln über geglühter Pottasche sehr lange unverändert.

Die früher zu 36 angenommene Siedekonstante ist von E. Beckmann¹⁾ neuerdings zu rund 39 bestimmt worden; fast dieselbe Zahl wurde auch für unser Präparat mit Hilfe von Phenylacridin gefunden.

0.652 g in 22.2 g CHCl_3 . $\Delta = 0.452^\circ$. $K = 39.25$.

¹⁾ Ph. Ch. 63, 177 [1908].

Den folgenden Bestimmungen ist $K = 39.0$ zugrunde gelegt worden. Schon hierdurch erhöhen sich die so berechneten Molgewichte gegenüber den früheren um etwa 8%. Bei der ebullioskopischen Untersuchung verschiedener Mengen eines Salzes in einer konstanten Chloroformmenge wurden die Molgewichte stets nach der Differenzmethode, also für jede neu hinzugefügte Salzmenge gesondert, berechnet, da sich natürlich auf diese Weise die bisweilen, namentlich in nicht absolutem Chloroform, recht beträchtlichen Veränderungen der Molekulargrößen mit der Konzentration am deutlichsten zu erkennen geben.

1. Molgewichte von Alkylammoniumhaloiden.

Von diesen Salzen mußten als in Chloroform zu wenig löslich ausgeschieden werden: $N(CH_3)_4(Cl, Br, J)$ und $N(C_2H_5)_4 J$, sowie $C_2H_5 \cdot NH_3 \cdot Cl$ und $C_3H_7 \cdot NH_3 \cdot Cl$.

Untersucht wurden: $NH_3(C_5H_{11}) \cdot Cl$, $NH_2(CH_2)_2 \cdot Cl$, $NH_2(C_2H_5)_2 \cdot Cl$, $NH(C_2H_5)_3 \cdot Cl$, $N(C_3H_7)_4 \cdot Cl$ und $N(C_3H_7)_4 \cdot J$.

Diese in Chloroform leicht löslichen Alkylammoniumhaloide sind sehr hygroskopisch; sie konnten meist sogar nicht im Vakuum über Phosphorperoxyd, sondern nur folgendermaßen wasserfrei erhalten werden:

Über abgewogene Mengen (ca 10 g) der Salze wurde ein durch Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrockneter Luftstrom in einem Bade von Woodschem Metall durchgesogen und die Temperatur des letzteren langsam bis schließlich auf etwa 130° gesteigert, wobei äußerst hygroskopische Salze wie Tetrapropylammoniumchlorid sehr vorsichtig angewärmt werden mußten, da sie sonst schmolzen und alsdann überhaupt nicht mehr völlig getrocknet werden konnten. Diese Operation mußte mehrere, manchmal sogar fünf Tage lang fortgesetzt werden, bis die Salze gewichtskonstant geworden waren. Auch dann wurden nur solche Salze, die sich durch Halogenbestimmungen als rein erwiesen hatten, zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet. Zu diesem Zweck wurden die getrockneten Salze sofort in Portionen von etwa 0.5—1 g in kleine Röhrchen gebracht, gut verschlossen und über P_2O_5 aufbewahrt, bis ihr Inhalt, möglichst rasch, im Siedegefäß entleert wurde.

Die folgende Tabelle (S. 1779) enthält die Resultate der Molgewichtsbestimmungen der Alkylammoniumhaloide in Chloroform. Der Beginn einer neuen Versuchsreihe ist durch einen Horizontalstrich markiert.

Hiernach ist also kein einziges Alkylammoniumchlorid in Chloroform monomolekular, vielmehr sind alle mehr oder minder stark assoziiert. Am einfachsten verhalten sich die Tetraalkylammoniumsalze, da deren Molgewichte gar nicht von der Verdünnung abhängig sind. Tetrapropylammoniumjodid erscheint konstant pentamolekular, wie es

nach Tinkler¹⁾ auch in Diphenylamin tetra- bis pentamolekular ist, und Tetrapropylammoniumchlorid ist höchst wahrscheinlich trimolekular; denn die niedriger gefundenen Molgewichte sind zweifellos durch Spuren von Wasser in dem sehr hygroskopischen Salz herabgedrückt werden.

In je 30 g CHCl ₃	Salz		Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.	
	g	Mol. i. L.			einfach	n-fach
N(C ₃ H ₇) ₄ .J	0.8517	0.136	0.071°	1560	313	fünffach 1565
	0.6700	0.243	0.054°	1613		
	1.2080	0.193	0.099°	1586		
N(C ₃ H ₇) ₄ .Cl	1.0617	0.293	0.241°	573	222	zweifach 444 dreifach 666
	0.6866	0.394	0.155°	576		
NH(C ₂ H ₅) ₂ .Cl	0.6460	0.235	0.417°	202	137.5	zweifach 275
	0.6173	0.459	0.281°	286		
	0.4870	0.636	0.213°	297		
NH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ .Cl	0.4685	0.214	0.237°	257	109.5	dreifach 328.5 vierfach 438 fünffach 547.5
	0.3463	0.372	0.150°	300		
	0.5131	0.607	0.180°	371		
	0.8098	0.370	0.385°	274		
	0.8131	0.741	0.211°	501		
0.9440	1.172	0.230°	534			
NH ₂ (CH ₃) ₂ .Cl	0.2064	0.127	0.104°	258	81.5	fünffach 407.5
	0.8881	0.671	0.269°	429		
NH ₃ (C ₅ H ₁₁).Cl	0.2902	0.118	unbestimmbar klein	unbestimmbar groß	123.5	—
	0.3896	0.275				

Triäthyl-, Diäthyl- und Dimethylammoniumchlorid zeigen mit steigender Konzentration auch steigende und bisweilen sogar stark abweichende Molekulargewichte; zum Teil sicher deshalb, weil auch diese Salze außerordentlich hygroskopisch sind. Triäthylammoniumchlorid erscheint etwa dimolekular, Dimethyl- und Diäthylammoniumchlorid im Maximum pentamolekular. Die früheren Bestimmungen an Dimethylammoniumchlorid²⁾, wonach es drei- und vierfach molekular sein sollte, sind sicher auch durch Spuren von Wasser etwas zu niedrig ausgefallen³⁾.

¹⁾ Soc. **95**, 921 [1909].

²⁾ B. **37**, 1045 [1904].

³⁾ Auch E. Wedekind hat vermittels einer Verteilungsmethode einige quaternäre Ammoniumsalze in Chloroform dimolekular gefunden. Da es sich hierbei aber um wäßriges und sogar mit Wasser gesättigtes Chloroform handelte, wäre es von Interesse, durch direkte Molekulargewichtsbestimmungen in absolutem Chloroform nachzuprüfen, ob auch bei diesen Salzen der Assoziationsgrad an sich höher und nur durch das im Chloroform gelöste Wasser zurückgegangen ist. (Ch. Z. **1910**, Nr. 94, 840.)

Ganz abweichend und eigenartig verhält sich der einzige in Chloroform genügend lösliche Vertreter der Monoalkylammoniumhaloide: Isoamylammoniumchlorid gab gar keine merkliche Siedepunktserhöhung; da das Salz auch aus Chloroform gut krystallisiert und die Lösung keine Kolloiderscheinungen zeigt, kann das Salz nur so stark assoziiert sein, daß der Assoziationsgrad nicht mehr bestimmt werden kann. Übrigens ergab ein zweiter Versuch mit demselben Salz zwar eine sehr geringe und schwankende Siedepunktserhöhung, gleichzeitig aber auch eine Gelbfärbung der Lösung, die eine geringe Zersetzung anzeigte.

Nach alledem ist die Assoziation der Alkylammoniumsalze in Chloroform nicht merklich abhängig von ihren Molekulargewichten, wohl aber vom Substitutionsgrade und der Natur der Halogene. Sie sinkt mit Zunahme der Zahl der Alkyle und dürfte deshalb beim Salmiak am größten sein; sie ist aber auch geringer bei Chloriden als bei Jodiden, was die später folgenden Bestimmungen noch deutlicher erkennen lassen. Am stärksten verändern sich die Molekulargewichte der Salze durch Veränderung der Lösungsmittel —, was bekanntlich ebenfalls ein Charakteristikum der Assoziation ist. Denn Tetraäthylammoniumjodid, das in Chloroform zu wenig löslich ist, aber darin wohl gleich dem Tetrapropylsalz stark assoziiert sein wird, ist nach Walden¹⁾ in Pyridin nahezu monomolekular und höchstens sehr schwach assoziiert²⁾.

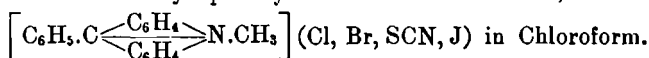
2. Molgewichte von Acridoniumhaloiden.

Während nach H. Leupold (l. c. S. 76 und 77) Methylphenylacridoniumchlorid und Bromid in Chloroform monomolekular, das Jodid aber trimolekular sein soll, ergab die systematische Untersuchung dieser Haloidsalze, einschließlich des später zu beschreibenden Rhodanids, in absolutem Chloroform erheblich höhere Werte, die im allgemeinen mit denen der entsprechenden Alkylammoniumsalze übereinstimmen.

¹⁾ Ph. Ch. 55, 332 [1906].

²⁾ Während des Druckes dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von W. E. St. Turner (Soc. 99, 880 [1911]), in der für organische Ammoniumhaloide in Chloroform relativ gut mit den obigen stimmende Werte gefunden worden sind. Nur Amylammoniumchlorid soll danach rund sechsfach assoziiert sein. Auch wir haben zweimal fast dieselben Resultate erhalten, halten sie aber nicht für zuverlässig weil sich diese Lösungen etwas gelblich gefärbt, also etwas zersetzt hatten.

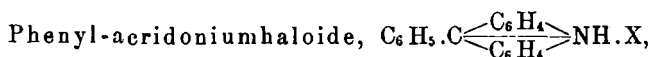
Methyl-phenyl-acridoniumhaloide,



	CHCl ₃ g	Salz g	d	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.	
					einfach	n-fach
1. Chlorid = Lösung grün gelb	35.0	0.2905	0.054°	599	305.5	zweifach 611 dreifach 917
		0.3190	0.053°	671		
		0.6160	0.084°	817		
2. Bromid Lsg. hellrot	22.2	0.5577	0.124°	790	350	zweifach 700 dreifach 1050
3. Rhodanid Lösung rot	22.2	0.2263	0.037°	1075	328	dreifach 984 vierfach 1312
		0.5175	0.056°	1405		
4. Jodid Lsg. tiefrot	22.2	0.4263	0.036°	2080	397	fünffach 1985
		0.4185	0.040°	1952		
		0.7010	0.055°	2240		
	22.2	0.6310	0.058°	1911		
	22.2	2.172	0.183°	2085		

Die Molegewichte dieser Haloidsalze in Chloroform wechseln also ganz regelmäßig je nach der Natur des Halogens vom Chlorid und Bromid (di- bis trimolekular) über das Rhodanid (tri- bis tetramolar) bis zum Jodid (konstant pentamolar), also genau so wie die Löslichkeit der Silberhaloide.

Daß die quaternären Ammoniumsalsze auch hier in Lösung stärker assoziiert sind, als die tertiären, zeigt das Verhalten der einfachen



in Chloroform, deren Molekulargewichte wir, um eine partielle Spaltung in Phenylacridin und freie Säure zu vermeiden, in einer Lösung von überschüssigem Phenylacridin bestimmt haben. Hierdurch wurden auch konstante Anfangswerte erhalten, während dieselben in dem reinen Lösungsmittel infolge der erwähnten Spaltung zu klein ausfielen.

	CHCl ₃ g	Salz g	d	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.	
					einfach	zweifach
1. Chlorid . . . Lösung gelbbraun	30	0.135	0.047°	374	292	584
		0.192	0.065°	384		
2. Jodid Lösung hellrot .	22.2	0.2808	0.089°	555	383	766
		0.2457	0.086°	502		

Diese Haloidsalze sind also, unabhängig von der Natur des Halogens, selbst in Chloroform nur wenig assoziiert.

Endlich zeigt sich auch bei den Methylphenylacridoniumsalzen, daß weniger indifferente Lösungsmittel, nämlich Pyridin und Phenol, selbst die stärkst assoziierten Salze wie das pentamolekulare Jodid in Einzelmoleküle auflösen.

Methyl-phenyl-acridonium-Jodid ebullioskopisch in Pyridin
(K = 29.5).

Pyridin g	Salz g	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
19.71	0.3325	0.122°	408	397
tiefrot	0.2595	0.102°	381	

Jodid und Rhodanid kryoskopisch in Phenol (K = 72.0).

1. Jodid	Phenol g	Salz g	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
Lösung	13.0	0.1220	0.182°	371	397
verdünnt gelb . .	—	0.1905	0.254°	415	
konzentr. bräunlich	—	0.1850	0.235°	435	
	—	0.1915	0.243°	436	
2. Rhodanid	12.4	0.1190	0.233°	297	328
Lösung gelb . . .	12.7	0.2010	0.322°	355	

Daß aliphatische und aromatische Ammoniumhaloide von gleichem Substitutionsgrade in gleichen Medien etwa gleich stark assoziiert sind, zeigt die folgende Zusammenstellung der Molekulargewichte in Chloroformlösung:

Tetrapropylammonium- und Methylphenylacridonium-jodid pentamolar,
 » » » -chlorid tri- bis di-
 molar,

Triäthylammonium- und Phenylacridonium-chlorid di- bis monomolar.

Endlich wird bestätigt, daß überhaupt alle Salze nach Walden in Pyridin und auch in Phenol nach Hantzsch und Heilbrons Versuchen mit Alkaliviolenuraten monomolekular gelöst sind.

Es hat sich also Folgendes ergeben: Alle der Untersuchung zugänglichen Ammoniumhaloide sind in Chloroform stark assoziiert, bilden also im festen Zustande wohl sehr große Molekularkomplexe; dies wird dadurch wahrscheinlich, daß Amylammoniumchlorid in

Chloroform ein nicht mehr zu bestimmendes, also sehr großes Molegewicht besitzt. Die übrigen Haloidsalze sind im Maximum pentamolekular assoziiert. Das gilt ausschließlich für die quaternären Jodide, während die zugehörigen Rhodanide, Bromide und Chloride eine in derselben Reihenfolge abnehmende Assoziationskraft besitzen. Ähnliches gilt für di- und trisubstituierte Salze in Chloroform. Die Tendenz, in kleinere Aggregate zu zerfallen, nimmt bereits in diesem indifferenten Medium meist mit der Verdünnung zu und wird in Pyridin und Phenol vollständig, da in diesen Medien alle Salze nur als Einzelmoleküle (wohl in Verbindung mit dem Medium) gelöst sind.

240. A. Hantzsch: Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen und ihre Deutung als Valenzisomerie.

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

Bekanntlich sind schon längst verschiedenfarbige Modifikationen gewisser Pyridin- und Chinolinsalze, namentlich ihrer Jodmethylate, entdeckt worden¹⁾. Da derartige farbige Salze häufig farblose wäßrige Lösungen erzeugen, wurde diese Farbveränderung von H. Decker zuerst mit der elektrolytischen Dissoziation in Zusammenhang gebracht und auf »Ionisation von Chromophoren«²⁾, neuerdings aber auf Strukturisomerie³⁾ zurückgeführt. Nachdem kürzlich von H. Leupold und mir verschiedenfarbige Acridonium-haloide und -sulfite isoliert worden waren, die in Chloroform verschieden hohe Molekulargewichte ergaben, glaubten wir Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit annehmen zu sollen⁴⁾, welcher Auffassung sich kurz darauf Ch. K. Tinkler aus ähnlichen Gründen anschloß⁵⁾. Da jedoch nach der vorangehenden Arbeit alle organischen Ammoniumsalze in verschiedenen Medien nur verschieden stark assoziiert sind, könnte die Polychromie höchstens noch auf Verschiedenheit des Assoziationsgrades beruhen. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, sind jedoch alle diese Erklärungsversuche nicht aufrecht zu erhalten: Assoziation kann zwar graduelle und untergeordnete Unterschiede der Farbe und der Absorption bedingen, so daß stärker assoziierte Salze auch etwas dunkler

¹⁾ Claus und Decker, J. pr. [2] **39**, 305 [1889].

²⁾ B. **37**, 2939 [1904]. ³⁾ J. pr. [2] **79**, 342 [1909].

⁴⁾ B. **42**, 68 [1909]. ⁵⁾ Soc. **95**, 921 [1909].