

Die Drehungsbestimmung der Krystallmasse bestätigte die Vermutung daß es sich um Traubensäure handelte, denn es wurde ihre 5³/₄-proz. Lösung praktisch inaktiv befunden. Außerdem wies auch die Gipswasser-Reaktion darauf hin, daß Traubensäure vorlag; es schied sich nämlich aus der mit Gipswasser versetzten Lösung der erwähnten inaktiven Säure im Verlaufe von 24 Stunden ebenso reichlich ein krystallinischer Niederschlag des Calcium-Racemates aus, wie es auch bei einem parallelen Versuche mit reiner Traubensäure-Lösung der Fall war.

Aus allem Gesagten geht hervor, daß der Abbau der Isorhodoose zur Linksweinsäure führt.

Organisches Laborat. der K. K. Böhm. Techn. Hochschule zu Prag.

440. A. Hantzsch:

Bemerkungen über valenzisomere Ammoniumsalze.

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Die von mir nachgewiesene Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin-, und Acridinsalzen, sowie deren Deutung als Valenzisomerie¹⁾ mußte zu Versuchen anregen, analoge Isomerien auch bei den einfachsten Ammoniumsalzen von asymmetrischer Struktur, also bei den Salzen aus Mono-, Di- und Trialkylaminen nachzuweisen.

Das Vorhandensein einer solchen Isomerie ist auch in den von Schryver²⁾ entdeckten zwei Modifikationen des Dimethylammonium-Platinchlorids angedeutet, denn dieselben könnten wohl als Valenzisomere im Sinne der folgenden Formeln aufgefaßt werden:



Allein die Versuche, eine solche Isomerie in Lösungen optisch nachzuweisen, sind erfolglos geblieben, was freilich nicht wundernehmen kann und auch nicht gegen ihre Existenz bei aliphatischen Ammoniumsalzen spricht. Denn da die valenzisomeren Alkylpyridoniumsalze,



nur wegen der großen Verschiedenheit zwischen dem gesättigten Alkyl und dem ungesättigten Pyridinring auch optisch deutlich verschieden sind, so müssen valenzisomere Alkylammoniumsalze wegen

¹⁾ B. 44, 1783 [1911]. ²⁾ P. R. S. 7, 39 [1891].

der großen Ähnlichkeit der Alkyle unter einander und mit dem Wasserstoff auch optisch einander außerordentlich ähnlich und außerdem wegen ihrer äußerst schwachen Ultraviolett-Absorption optisch nur sehr schwer nachzuweisen sein. Man braucht nur daran zu erinnern, daß die einander homologen echten oder benzoiden Pyridoniumsalze $C_5H_5 \equiv N \cdot HCl$ und $C_5H_5 \equiv N \cdot CH_3Cl$ sich optisch kaum unterscheiden.

Analog wie bei den Alkylpyridoniumsalzen könnten Lösungsgleichgewichte valenzisomerer Alkylammoniumsalze am einfachsten durch die Ungültigkeit von Beers Gesetz angezeigt werden. Doch erwies sich die »molekulare« Absorption aller Lösungen von reinen Alkylammoniumsalzen in allen Medien unabhängig von der Konzentration, so daß die weiteren Versuche zum Nachweis dieser Isomerie abgebrochen wurden. Immerhin ist durch die Unabhängigkeit der Absorption von der Konzentration der Haloidsalze doch das bemerkenswerte Resultat gewonnen worden, daß die Absorption analog wie die Refraktion durch die Verschiedenheit des Assoziationsgrades nicht merklich beeinflusst wird. Denn da Alkylammoniumhaloide in Chloroform nach den fast gleichzeitig publizierten Arbeiten von W. E. St. Turner¹⁾, sowie von Dr. O. K. Hofmann und mir²⁾ stark assoziiert sind und die Assoziation bekanntlich mit der Verdünnung abnimmt³⁾, so sollte auch die »molekulare« Absorption mit der Verdünnung abnehmen, wenn die stärker assoziierten Moleküle auch stärker absorbierten. Tatsächlich bleibt die »molekulare« Absorption aber im Gebiete von $\frac{n}{5}$ - bis $\frac{n}{5000}$ -Lösungen konstant. Beiläufig bemerkt, wird durch diese Versuche auch die Unabhängigkeit der Absorption von der Dissoziation bestätigt. Denn da die Lösungen der Alkylammoniumsalze auch in Wasser und Alkohol dem Gesetz von Beer folgen, können die mit steigender Verdünnung zunehmenden Ionen nicht anders als die undissoziierten Salze absorbieren.

Alle aliphatischen Ammoniumsalze zeigen nur sehr schwach allgemeine Absorption; relativ am stärksten absorbieren die Jodide. Alle Kurven verlaufen in der üblichen graphischen Darstellung fast als Gerade und neigen sich im Kurvennetz nur sehr wenig von links oben nach rechts unten. Deshalb kann auf ihre Wiedergabe verzichtet werden.

¹⁾ P. Ch. S. 99, 897 [1911]. ²⁾ B. 44, 1776 [1911]

³⁾ Für die Chloroformlösungen der Alkylammoniumhaloide konnte dies nur deshalb nicht scharf nachgewiesen werden, weil sich wegen der sehr kleinen Siedepunktserhöhungen nur konzentrierte Lösungen kryoskopisch untersuchen ließen. Eine Tendenz zur Abnahme der Assoziation mit Abnahme der Konzentration war aber auch hier bereits angedeutet.

Zunächst wurde der Einfluß der Lösungsmittel und der Verdünnung auf die Absorption an einem Ammoniumsalz mit vier gleichen, am Stickstoff gebundenen Gruppen studiert, da ein solches natürlich nicht in Valenzisomeren auftreten kann. Hierfür eignet sich besonders das Tetrapropyl-ammoniumjodid, da es sich auch in Chloroform leicht löst. Nun absorbiert das in konzentrierter Chloroform-Lösung pentamolekulare Salz allerdings in Chloroform bedeutend stärker als in Alkohol und Wasser; doch ist diese Differenz im wesentlichen bedingt durch die nicht unbeträchtliche Eigenabsorption des Chloroforms, die besonders hier bei der nur wenig stärkeren Absorption des Salzes nicht zu vernachlässigen ist und sich vielleicht auch durch die bisweilen nachgewiesene Bildung von Chloroform-Additionsprodukten der Haloidsalze verstärken könnte. Wenn aber die Zunahme der Assoziation eine merkliche Zunahme der Absorption bewirkte, so müßte z. B. die 0.1-norm. Lösung stärker absorbieren, als die 0.01-norm. Lösung von zehnfacher Schichtdicke, also das Gesetz von Beer ungültig sein. Das Gesetz gilt aber in Chloroformlösung für alle Konzentrationen, da z. B. die Kurven der zehntel-, hundertstel- und tausendstel-Normallösungen an der Berührungsstelle genau aneinander stoßen. Auch wird durch seine Gültigkeit in alkoholischen und wäßrigen Lösungen (von 0.1- bis 0.001-n.) die optische Identität der Ionen mit dem undissoziierten Salz bestätigt.

Tripropyl-methyl-ammoniumjodid, aus Tripropylamin und Methyljodid in Alkohol dargestellt und durch Äther gefällt (ber. J 44.52, gef. J 44.51), verhielt sich in Chloroform, Alkohol und Wasser genau so, obgleich seine asymmetrische Struktur die Existenz von Valenzisomeren zuläßt. Dasselbe gilt für Dimethylpiperidoniumjodid, das jedoch wegen zu geringer Löslichkeit nicht in Chloroform untersucht werden konnte. Merkwürdigerweise zeigten aber anfangs alle aus Kahlbaumschen konstant siedenden Aminen (Tripropyl-, Triäthyl-, Diäthyl-amin usw.) direkt hergestellten Salze, und sogar das aus Chloroform gut krystallisierende »analysereine« Isamylammoniumchlorid in Lösung recht starke Abweichungen von Beers Gesetz und manchmal sogar deutliche Selektiv-Absorption. Doch sind diese Phänomene nicht, wie anfangs vermutet wurde, auf Gleichgewichts-Verschiebungen von Valenzisomeren, sondern auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen. Denn beispielsweise ergab ein durch Umkrystallisieren des Pikrats bis zu konstantem Schmelzpunkt gereinigtes Isamylamin ein Hydrochlorid, das viel schwächer, nicht mehr selektiv und in allen Verdünnungen gleichartig absorbierte. Übrigens wurde mir von Seite der Kahlbaumschen Fabrik freundlichst bestätigt, daß in Alkylaminen leicht gewisse, noch nicht gefaßte

Verunreinigungen vorhanden sind, bezw. sich aus ihnen namentlich bei längerem Stehen bilden.

Für die Ausführung dieser Versuche habe ich meinem Privatassistenten Dr. I. Lifschitz bestens zu danken.

Dieser Notiz möchte ich eine Berichtigung anfügen. In der oben erwähnten Arbeit über Chromoisomerie von Pyridoniumsalzen und deren Deutung als Valenzisomerie ist meinem Mitarbeiter Dr. O. K. Hofmann bei der Zitierung und Behandlung der Ansichten von H. Decker und Ch. K. Tinkler über die Natur der farbigen Jodide leider eine Verwechslung untergelaufen, auf die mich Hr. Decker freundlichst aufmerksam gemacht hat. Die von mir l. c. S. 1802 als unhaltbar erwiesene Strukturformel für Methylpyridoniumjodid, $C_5H_5N:J.CH_3$, ist nicht, wie daselbst angegeben, von Decker, sondern von Tinkler (P. Ch. S. 35, 926 [1909]) aufgestellt und diskutiert worden. In diesem Sinne ist auch der in der Einleitung meiner Arbeit S. 1783 enthaltene Satz zu berichtigen, daß die Farbveränderungen bei den Jodiden von H. Decker neuerdings auf Strukturisomerie zurückgeführt worden seien.

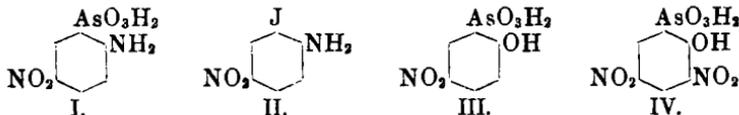
441. L. Benda: Über die *p*-Nitranilin-arsinsäure¹⁾.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 10. November 1911.)

Ich habe früher gezeigt²⁾, daß beim »Arsinieren« von aromatischen Aminen mit unbesetzter *p*-Stellung stets die *p*-Aminoaryl-arsinsäuren und daneben die sekundären *p,p*₁-Diaminodiaryl-arsinsäuren³⁾ entstehen. Ist die *p*-Stellung besetzt, so tritt entweder überhaupt kein Arsen in den Kern ein, oder aber es bilden sich *o*-Aminoaryl-arsinsäuren⁴⁾. Die Ausbeuten an letzteren sind jedoch äußerst niedrige.

Eine Ausnahme bildet, wie ich seitdem gefunden habe, das *p*-Nitranilin, das sich verhältnismäßig leicht arsinieren läßt. Die so erhältliche Nitro-amino-phenyl-arsinsäure besitzt die Konstitutionsformel I,



¹⁾ Zum Patent angemeldet durch die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

²⁾ B. 41, 1673 [1908].

³⁾ B. 41, 2367 [1908].

⁴⁾ B. 42, 3619 [1909].