

sauren Salzes wurde in einem langen Scheidetrichter mit konzentrierter Lauge versetzt, abgehoben, mit Alkali und Natrium getrocknet und destilliert. Unter normalem Druck zeigte die Base den Sdp.  $181^{\circ}$ , den A. v. Baeyer<sup>1)</sup> für das *p*-Diamino-hexahydrobenzol fand, das er durch Reduktion des Dioxims des Diketo-hexamethylens erhalten hatte. Die Identität mit dieser Substanz wurde noch durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt, das, aus dem salzsauren Salz mit der äquimolekularen Menge Chlorwasserstoffsäure hergestellt, in schönen gelben Krystallen erhalten wurde.

0.02303 g Sbst.: 0.008517 g Pt.

$C_6H_{16}N_2PtCl_6$  (524). Ber. Pt 37.20. Gef. Pt 36.98.

Das 1.4-Diamino-cyclohexan war in Menge von 3.2 g oder 45% der Theorie erhalten worden. Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin wurden in Mengen von je 0.75 g isoliert.

#### 171. A. Hantzsch: Optisch-chemisches über Oxoniumsalze aus Pyronen und Thio-pyronen.

(Eingegangen am 25. Juni 1919.)

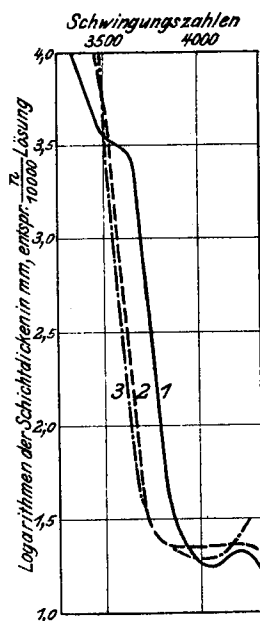
In dieser mit Hrn. Dr. Walter Schulze ausgeführten Arbeit werden vermittels der optischen Methode der Lichtabsorption einige Beiträge zur Konstitution der Pyroxoniumsalze im speziellen und der Oxoniumsalze im allgemeinen geliefert.

Der einfachste hierher gehörige und optisch gut zu verfolgende Vorgang ist die Veränderung der Absorption des Dimethyl-2.6-[pyrons-1.4] bei der Salzbildung. Nach Tafel 1 zeigt die Kurve des freien Dimethyl-pyrons nicht nur, wie in Ergänzung der von Baly, Collie und Watson<sup>2)</sup> angeführten Kurve bemerkt wurde, im äußersten Ultraviolett, etwa bei  $1/\lambda = 4050$ , in sehr verdünnter Lösung ein flaches, tiefliegendes Band, sondern auch in konzentrierter Lösung, nach dem Rot zu, bei etwa  $1/\lambda = 3600$  einen deutlichen Sprung, d. i. das Rudiment eines Bandes in derselben Region, in der das deutliche Band des Acetons liegt. Dieses Aceton-Band ist also beim Dimethyl-pyron noch angedeutet, aber durch die fast im gleichen Spektralgebiete liegende Allgemeinabsorption größtenteils verdeckt: es ist also das optische Zeichen für das Vorhandensein des Keton-Carbonyls im Dimethyl-pyron; die fast gleichliegende allgemeine Absorption kommt den mit der Ketongruppe verbundenen ungesättigten Gruppen zu (Formel 1).

<sup>1)</sup> B. 22, 2171 [1889].

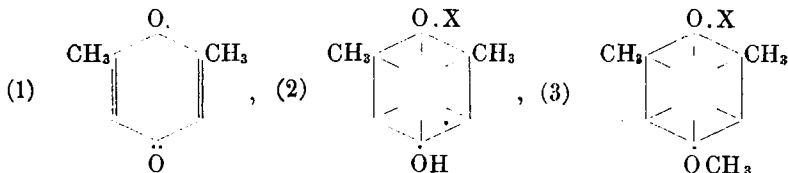
<sup>2)</sup> Soc. 95, 146 [1909].

Tafel I. Dimethyl-pyron und Salze.



1.  $C_6H_8O_2$  in  $C_2H_6O$
2. In konz.  $SO_4H_2 = [C_5H_2(CH_3)_2O]SO_4H$
3.  $[C_5H_2(CH_3)_2O]ClO_4$  in konz.  $SO_4H_2$ .

analoge Formel (2) besitzen, weil sie wegen ihres der Säure entstammenden beweglichen H-Atoms auch anderen, bereits diskutierten Formeln entsprechen könnten.



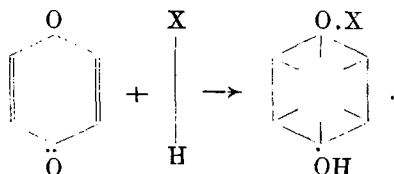
Dieser Beweis wird dadurch erbracht, daß die Salze aus Dimethylpyron nach Tafel I optisch so gut wie identisch sind mit den Salzen der Formel (3). Experimentell wurde diese optische Identität, um wieder jede Hydrolyse auszuschließen, ebenfalls in Lösungen von konzentrierter Schwefelsäure festgestellt: Dimethylpyron-Sulfat ab-

Bei der Salzbildung, die zur völligen Vermeidung der Hydrolyse an der Lösung von Dimethylpyron in konzentrierter Schwefelsäure optisch untersucht wurde, ist dieser Sprung verschwunden; dies bedeutet, daß in den Dimethylpyron-Salzen das Carbonyl durch die Addition von Säure verschwunden ist, in Übereinstimmung mit der von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> aufgestellten Formel (2) der Salze aus Dimethylpyron, wonach sie »Oxy-pyroxoniumsalze« sind. Diese Formel war bisher aber durch den Übergang des methoxylierten Salzes in Methoxylutidin zwar bereits sehr wahrscheinlich gemacht worden, weil danach für dieses Salz die Formel (3) erwiesen worden ist; immerhin fehlte es noch an einem sicheren Beweis dafür, daß die Salze aus Dimethylpyron wirklich die

<sup>1)</sup> B. 43, 2339 [1910].

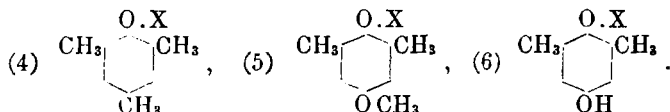
sorbiert also ebenso wie die Lösung des am leichtesten rein darzustellenden Methoxy-4-dimethyl-2.6-pyroxonium-Perchlorats in Schwefelsäure; ersteres Salz ist also sicher das dem letzteren analog konstituierte Oxy-dimethyl-pyroxoniumsalz.

Bei der Salzbildung des Dimethyl-pyrans wird also die Säure weder von dem Ring-Sauerstoff, noch vom Carbonyl-Sauerstoff ausschließlich gebunden. Vielmehr sind an der Salzbildung diese beiden Sauerstoffatome beteiligt; der saure Wasserstoff wird an das Carbonyl, das Säure-Ion an den Brücken-Sauerstoff angelagert. Die Salzbildung ist also von einer intramolekularen Umlagerung begleitet:



Hierdurch wird also ein benzol-ähnlicher Ring erzeugt, in dem der salzbildende Oxonium-Sauerstoff ähnlich wie der Stickstoff in den Pyridinring eingefügt ist. Damit erklärt sich auch die große optische Ähnlichkeit dieser Pyroxoniumsalze mit den Pyridoniumsalzen nach Tafel II. Denn Methoxy-dimethyl-pyroxonium-Perchlorat und Dimethyl-pyran in konzentrierter Schwefelsäure, d. i. Oxy-dimethyl-pyroxoniumsulfat, sind vom Methyl-pyridoniumchlorid und von Pyridin in konzentrierter Schwefelsäure nur durch eine etwas stärkere Absorption verschieden.

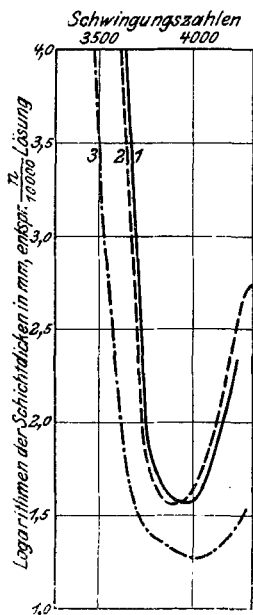
Um so merkwürdiger ist es, daß die aus Dimethyl-pyran durch Magnesiummethyljodid erhaltenen symmetrischen Trimethyl-pyroxoniumsalze (4) wesentlich stärker und auch sonst etwas anders absorbieren als die Methoxy- und Oxy-dimethyl-pyroxoniumsalze (5) und (6), wie Tafel III für die Lösung des durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle gereinigten Perchlorats in konzentrierter Schwefelsäure zeigt.



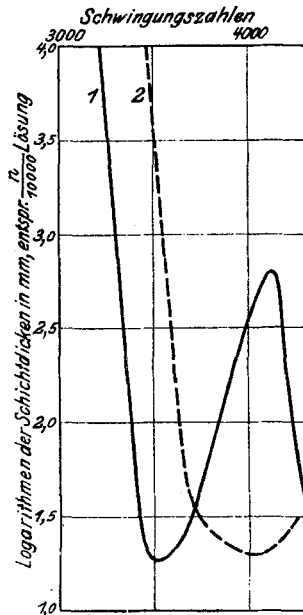
Die Abnormität liegt also darin, daß, entgegen den an den Benzolderivaten entwickelten Regeln über auxochrome Wirkungen, im Pyronring Methoxyl als Substituent für Methyl nicht auxochrom, sondern umgekehrt hypsochrom wirkt. Aber gerade auch bei dieser Anomalie zeigt sich die große optische Ähnlichkeit der Pyridoniumsalze mit Pyroxoniumsalzen. Denn auch die entsprechenden

Tafel II.

Pyridonium- und Pyroxoniumsalze. Methyl- und Methoxy-Pyroxoniumsalze.



Tafel III.

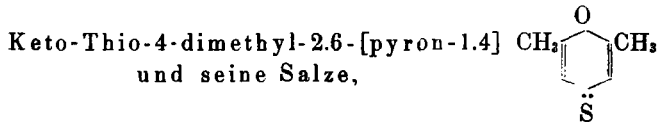


- |  |  |
|--|--|
| 1. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}] \text{Cl}$ in $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4\text{H}_2$ | 1. $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{O}] \text{ClO}_4$ in konz. $\text{SO}_4\text{H}_2$ |
| 2. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3] \text{Cl}$ in $\text{H}_2\text{O}$                          | 2. $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}] \text{ClO}_4$ » » »                            |
| 3. $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3] \text{ClO}_4$ in $\text{SO}_4\text{H}_2$ .                 |  |

Pyridinderivate, die Methoxy-lutidinsalze mit gleicher Stellung der Substituenten, absorbieren ähnlich<sup>1)</sup> wie die obigen Salze (2), also schwächer als die symmetrischen Trimethyl-pyridinsalze<sup>2)</sup>, die wieder den Trimethyl-pyroxoniumsalzen optisch sehr ähnlich sind. Die chemische, konstitutive Ursache dieser Anomalie ist noch nicht zu erklären, könnte aber wenigstens am einfachsten mit Hilfe der üblichen Strukturformeln durch eine Verschiedenheit des Ausgleichs der disponiblen Bindungen im ungesättigten Pyroxonium- und Pyridoniumring dargestellt werden, der durch die Natur der Substituenten verschieden beeinflusst werden könnte, etwa so, daß z. B. in den schwächer absorbierenden  $\gamma$ -methoxylierten Salzen zentrische Bindungen und in den stärker absorbierenden  $\gamma$ -methylierten Salzen doppelte Bindungen innerhalb der Ringe vorhanden sein könnten.

<sup>1)</sup> Purvis, Soc. 95, 295 [1909].

<sup>2)</sup> Baker und Baly, Soc. 91, 1130 [1901].



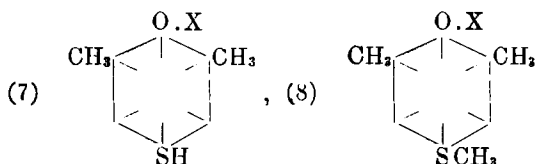
Während kompliziertere Keto-Thio-pyrone mit einem oder mehreren Benzolringen, z. B. Thio-chromone, und Thioxymethane namentlich durch Simonis und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> untersucht worden sind, fehlte bisher noch der analoge Repräsentant der einfachsten Pyrone, der der geeignetste Ausgangspunkt für die optische Untersuchung auch der Thio-pyrone-salze ist.

Keto-Thio-dimethyl-pyron entsteht aus Dimethyl-pyron durch Phosphorpentasulfid. Dimethyl-pyron wird in Benzol gelöst, die doppelte Gewichtsmenge Phosphorpentasulfid hinzugefügt, im Wasserbade einige Zeit erwärmt, die dunkel gewordene Lösung abfiltriert und der violetten Rückstand mehrmals mit heißem Benzol ausgezogen. Beim Abdestillieren der vereinigten Benzollösungen hinterbleibt ein gelber Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser neben etwas braunem Öl das Keto-Thio-dimethyl-pyron in gelben Nadeln liefert, die bei 145° schmelzen. Ist in Wasser viel schwerer löslich als Dimethyl-pyron, leicht in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, aber noch schwerer in Petroläther. Trotz seines scharfen Geruches ist es mit Wasserdämpfen so wenig flüchtig, daß die Destillate stets nur hellgelb sind, während die rückständige Lösung stets dunkler bleibt. Seine gelbe Farbe verdankt es natürlich dem stark chromophoren Thio-carbonyl. Gelb sind auch die Lösungen in Wasser, Alkohol und Chloroform; dagegen löst es sich auffallenderweise in Äther und Petroläther mit kirschroter Farbe — eine Eigentümlichkeit, die schon Guthzeit und Epstein<sup>2)</sup> an dem analog konstituierten Thio-dimethyl-pyron-dicarbonsäureester beobachteten.

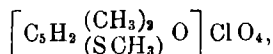
Mit starken Säuren bildet das Thio-dimethyl-pyron gut krystallisierende, farblose Salze, die jedoch sehr leicht, z. B. schon an feuchter Luft, unter Rückbildung der gelben Muttersubstanz, hydrolysiert werden. Daß diese Salze farblos sind, erklärt sich natürlich dadurch, daß das chromophore Thio-carbonyl bei der Salzbildung zerstört, d. i. in die Gruppe SH übergeführt wird. Denn die Thio-pyrone-salze sind den Pyrone-salzen analog konstituiert; es ist in ihnen der Wasserrest durch den Schwefelwasserstoffrest ersetzt (Formel 7). Dieser Auffassung entsprechend wird Keto-Thio-dimethyl-pyron durch Dimethylsulfat in ein methylschwefelsaures Salz und dieses in ein Perchlorat übergeführt, das sich vom Methoxy-dimethyl-pyroxonium-

<sup>1)</sup> B. 47, 1232 [1914]; 49, 770 [1916] u. a. O.    <sup>2)</sup> B. 20, 2011 [1887].

salz analog durch den Ersatz von  $\text{OCH}_3$  durch  $\text{SCH}_3$  (Formel 8) unterscheidet:



Dieses Dimethyl-2.6-mercapto-4-pyroxoniumperchlorat,



bildet sich aus Dimethylsulfat und Thio-dimethyl-pyron noch leichter als das entsprechende Salz aus Dimethyl-pyron. 1 g des Thiokörpers wurde mit 1.5 g Dimethylsulfat digeriert, löste sich dabei schon in der Kälte zu einem roten Sirup und ergab aus letzterem durch Zusatz von 5 g 20-proz. Perchlorsäure farblose Krystalle des Perchlorats. Letzteres wurde abgepreßt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OS.ClO}_4$ . Ber. Cl 13.93. Gef. Cl 14.12.

Die wäßrige Lösung reagiert zunächst neutral und wird zwar bald sauer, ist aber doch viel beständiger als die des schwefelsauren Salzes, denn sie bleibt selbst beim Kochen farblos und wird erst durch Natriumcarbonat unter Abscheidung von gelbem Thio-dimethyl-pyron zersetzt.

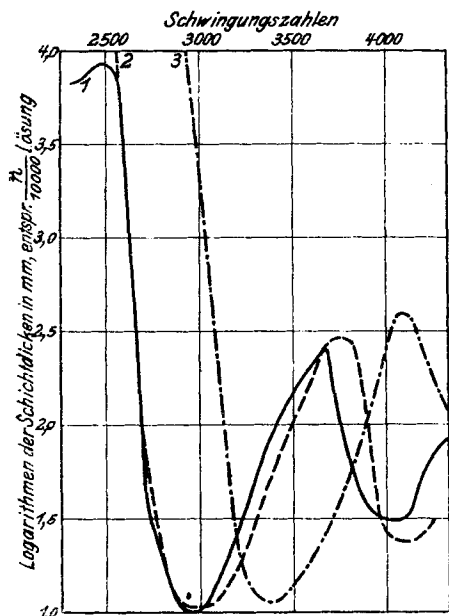
Die Lichtabsorption des Keto-Thio-pyrons und seiner Salze wird auf den Tafeln IV und V dargestellt. Sie ist in doppelter Hinsicht merkwürdig.

Die freie Thioverbindung absorbiert, wie zu erwarten, viel stärker und auch wesentlich anders, als das schwefelfreie Dimethyl-pyron; doch sind seine bereits oben erwähnten verschiedenfarbigen — gelben und roten — Lösungen in anscheinend indifferenten Lösungsmitteln zwar im Ultraviolett optisch so gut wie identisch, werden aber beim Eintritt in das sichtbare Spektralgebiet, wie Tafel IV zeigt, völlig verschieden, da die Kurve der roten Lösungen sich nach oben fortsetzt, die der gelben aber scharf nach unten abbiegt. Danach wird also der gelbe feste Thiokörper, der in den gelben Lösungen unverändert enthalten ist, in den roten Lösungen gerade durch die anscheinend indifferenten Medien, Ligroin und Äther, chemisch wesentlich verändert; vielleicht dürfte das in ihnen enthaltene Chromo-isomere einer der beiden folgenden Formeln entsprechen:



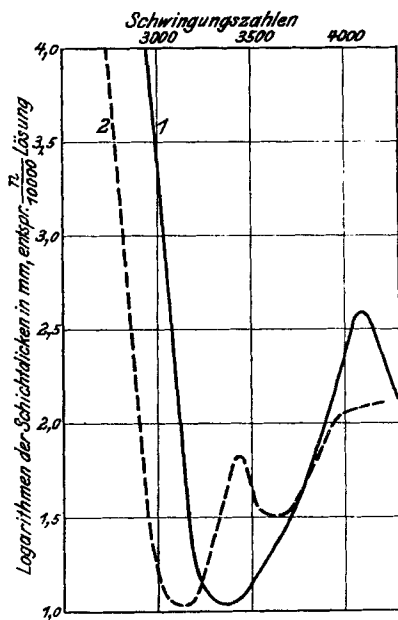
von denen die letztere als die eines inneren Oxoniumsalzes wohl vorzuziehen sein dürfte.

Tafel IV.  
Keto-Thio-dimethyl-pyron und Salze.



1. In  $C_2H_6O$  (gelb)
2. In  $(C_2H_5)_2O$  rot
3. In konz.  $SO_4H_2$  (Salz aus Thio pyron).

Tafel V.  
Salze aus Keto-Thio-dimethyl-pyron.



1.  $\left[ C_5H_2 \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ SH \end{matrix} O \right] SO_4H$  in konz.  $SO_4H_2$
2.  $\left[ C_5H_2 \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ SCH_3 \end{matrix} O \right] ClO_4$  » » »

Daß die farblosen Salze aus gelbem Thio-pyron, wie auch Tafel IV zeigt, viel schwächer absorbieren, ist aus den bereits angeführten Gründen selbstverständlich. Aber merkwürdig ist, daß zwar in der Sauerstoffreihe die Salze aus Dimethyl-pyron als Oxy-pyroxoniumsalze und die zugehörigen Methoxy-pyroxoniumsalze erwartungsgemäß optisch fast identisch sind, also OH und  $OCH_3$  optisch denselben Effekt hervorbringen, daß aber in der Thio-pyronreihe die Lichtabsorption beim Ersatz von SH durch  $SCH_3$  sehr wesentlich verändert wird; denn nach Tafel V wird die Kurve der Salze aus Keto-Thio-pyron, d. i. der Mercapto-pyroxoniumsalze, durch Verwandlung der Gruppe SH in  $SCH_3$  stark nach dem Rot zu verschoben, also ganz ähnlich verändert, wie dies in der Sauerstoffreihe beim Übergang der Methoxy-dimethyl-pyroxoniumsalze in Trimethyl-pyroxoniumsalze, also

beim Ersatz von Methoxyl ( $\text{OCH}_3$ ) durch Methyl an derselben Stelle des Pyronringes (siehe Tafel III) geschieht. Auch diese Anomalie scheint also auf die Existenz zweier verschiedener Reihen von Pyroxoniumsalzen hinzuweisen. Je nach der Natur anscheinend nicht wesentlich verschiedener Substituenten könnten zwei durch verschiedenen Ausgleich der zentrischen Bindungen verschiedene Ringsysteme erzeugt werden.

Schließlich noch ein Wort über die Stabilität und die Existenzfähigkeit von Oxoniumsalzen und über die Frage, welche Additionsprodukte von Sauerstoffverbindungen mit Recht als Oxoniumverbindungen anzusehen sind. Denn zahlreiche derartige Molekularverbindungen sind strukturell mit Hilfe der Vierwertigkeit des Sauerstoffs formuliert worden, ohne Rücksicht darauf, ob ihr chemisches Verhalten hiermit übereinstimmt.

In freiem Zustande und in wäßriger Lösung mehr oder minder stabil sind nur solche Oxoniumsalze, die, wie die Trimethyl- und Methoxy-pyroxoniumsalze, sowie die sehr beständigen, komplizierteren aromatischen Oxoniumsalze F. Kehrmanns und die Anthocyane nach Willstätter, den Oxonium-Sauerstoff in einen Ring derartig eingefügt haben, daß in ihrem Molekül (ohne sonstige chemische Veränderung) überhaupt kein H-Atom vorhanden ist, das mit dem Anion als Säure austreten könnte. Aber schon die Salze aus Dimethyl-pyron werden im umgekehrten Sinne ihrer Bildung leicht und total hydrolysiert, obgleich sie als »Oxy-pyroxoniumsalze« noch relativ beständig und deshalb auch leicht isolierbar sind, weil bei ihrer Bildung der Oxonium-Sauerstoff in einen benzol-ähnlichen stabilen Ring eingefügt wird. Noch unbeständiger sind die aus Xanthonen entstehenden Oxy-xanth-

oxoniumsalze,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{X} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C} \cdot \text{OH} \end{array}$ , weil in ihnen der Oxonium-Sauerstoff

sich in einem Mittelring befindet, der zwar noch benzol-ähnlich ist, aber doch wie im Anthracen, dem echten Benzolring an Festigkeit nachsteht. Wenn jedoch ein benzol-ähnlicher stabiler Oxoniumring nicht mehr vorhanden ist, bzw. nicht gebildet werden kann, so sind auch derartige Oxoniumsalze bisher noch nicht isoliert worden, wie namentlich die Versuche von Gosh<sup>1)</sup> gezeigt haben, wonach selbst Tetrahydro-pyron, trotz seines einem Sechsring eingefügten Sauerstoffatoms, mit Säuren nicht wie Pyron reagiert, weil ihm die zur Erzeugung einer benzol-ähnlichen Ringstruktur nötigen Doppelbindungen fehlen. Und die Trialkyl-oxoniumsalze  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{O} \cdot \text{X}$ , die doch den Trialkyl-sulfoniumsalzen analog entstehen und beständig

<sup>1)</sup> Soc. 107, 1588 [1915].



sein sollten, sind wohl eben wegen Mangels eines sie stabilisierenden Ringes aus gesättigten Oxyden und Alkyljodiden nicht darstellbar, also anscheinend überhaupt nicht existenzfähig; zerfallen doch schon gewisse höher molekulare tetrasubstituierte Ammoniumsalze leicht in Alkylhaloide und tertiäre Amine. So ist auch die weitverbreitete Auffassung gewisser Additionsprodukte von Säuren, z. B. der Verbindungen von Halogenwasserstoffsäuren, Ferrocyanwasserstoff<sup>1)</sup> und den komplexen Heteropolysäuren<sup>2)</sup> mit Äther als Oxoniumsalze,  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \text{O}-\text{H} \text{X}$ , noch keineswegs bewiesen. Bewiesen ist nur, daß Oxyde wie Äther in konz. Schwefelsäure als ionisierte Oxoniumsulfate,  $\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \end{array} \right] \text{O}-\text{H} \text{SO}_3\text{H}$ , gelöst sind<sup>3)</sup>. Aber diese Oxoniumsalze sind eben, ähnlich dem Ammoniumhydrat in Wasser, nur in einem Überschuß dieser dissoziierend wirkenden Medien (konz. Schwefelsäure bzw. Wasser) indirekt nachweisbar, und zerfallen bei deren Entfernung oder Veränderung in ihre Komponenten. Und so muß es erst genaueren Untersuchungen vorbehalten bleiben, ob die isolierbaren Verbindungen starker Säuren mit Wasser und Äther wirklich Oxoniumsalze oder nicht Molekular-Additionsprodukte, also nur Hydrate oder Ätherate sind.

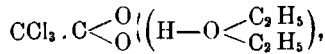
Wenn aber sogar die festen Additionsprodukte schwächerer Säuren, wie Trichlor-essigsäure, mit negativeren Sauerstoffverbindungen, wie Phenolen, ohne weiteres auch als Oxoniumsalze formuliert worden sind<sup>4)</sup>, so ist diese Auffassung schon deshalb ganz unwahrscheinlich, weil gerade Trichlor-essigsäure mit dem neutralen, also noch stärker positiven Äther zwar auch lockere Verbindungen bildet, aber in ätherischer Lösung, wie ich nachgewiesen habe<sup>5)</sup>, gar nicht als echte Säure  $\text{CCl}_3.\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{H}$ , sondern als Pseudosäure  $\text{CCl}_3.\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{H}$

<sup>1)</sup> Die Verbindung von Ferrocyanwasserstoff mit Äther hält, im Gegensatz zu der Angabe von K. C. Browning (B. 35, 93 [1902]), den Äther so locker gebunden, daß sie über Schwefelsäure und auch an der Luft kontinuierlich Äther verliert, um schließlich reine homogene Säure zurückzulassen, wie Hr. Herbst feststellte und durch Titration ermittelte. So ist das Ätherat, dem meist die Formel  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  zuerteilt wird, überhaupt nicht von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Die gegenteiligen Angaben von K. C. Browning, daß es erst beim Erhitzen Äther verliere, sind also unrichtig; was deshalb erwähnt sei, weil dies in der bald danach veröffentlichten Arbeit von A. v. Baeyer und V. Villiger über dieses Ätherat (B. 35, 1205 [1902]) nicht hervorgehoben wird.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 101, 273 [1917]. <sup>3)</sup> A. Hantzsch, Ph. Ch. 61, 284 [1907].

<sup>4)</sup> J. Kendall, C. 1907, I 569. <sup>5)</sup> B. 50, 1422 [1917].

vorhanden ist, mit Äther also gar kein Oxoniumsalz



sondern höchstens ein Ätherat  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bilden kann, und deshalb mit den Phenolen erst recht keine »Phenyl-oxoniumsalze«, sondern auch nur Phenol-Additionsprodukte  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \dots \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  bilden wird.

Neuerdings werden aber bekanntlich sogar Additionsprodukte von indifferenten organischen Sauerstoffverbindungen z. B. von Äther, Dimethyl-pyron u. a. m. mit anderen indifferenten Stoffen z. B. mit Jod, ohne weiteres als Oxoniumverbindungen  $\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{J}$  formuliert. Diese experimentell in keiner Weise begründete rein formale Erweiterung der Oxoniumtheorie ist schon deshalb abzulehnen, weil zahlreiche ähnliche Additionsprodukte von Wasser, Alkoholen usw. unmöglich auf vierwertigen Sauerstoff bezogen werden können. Für diese zahlreichen Verbindungen ist deren ältere Auffassung als Molekular-Additionsprodukte sicher beizubehalten.

Übrigens ist auch die strukturelle Formulierung der Oxoniumsalze als Derivate des echt vierwertigen Sauerstoffs hier nur als die üblichere der Einfachheit halber beibehalten worden. Daß sie aber nur für gewisse besondere Fälle richtig ist, jedoch gerade für die echten Oxoniumsalze zu modifizieren ist, wird in der folgenden Arbeit nachgewiesen werden.

## 172. A. Hantzsch: Über Isomerie zwischen echten und Pseudo-Haloidsalzen.

(Eingegangen am 25. Juni 1919.)

Durch diese Arbeit wird die Frage nach der Konstitution der organischen Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Sulfonium- und Oxoniumsalze und indirekt auch der anorganischen Ammoniumsalze endgültig entschieden, und zwar durch die Entdeckung zweier »chromoisomerer« Reihen bei organischen Oniumhaloiden und speziell Oniumjodiden. Diese Isomeren sind zunächst bei komplizierteren Salzen direkt, alsdann aber auch bei einfachen tetrasubstituierten Oniumjodiden mit vier gleichen Substituenten, also von der Form  $(\text{NR}_4)\text{J}$ ,  $(\text{PR}_4)\text{J}$  usw., nachgewiesen worden und können nur im Sinne folgender Formeln und Bezeichnungen konstitutiv verschieden sein als: