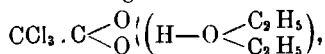


vorhanden ist, mit Äther also gar kein Oxoniumsalz



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.

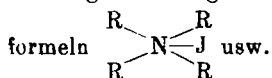
172. A. Hantzsch: Über Isomerie zwischen echten und Pseudo-Haloidsalzen.

(Eingegangen am 25. Juni 1919.)

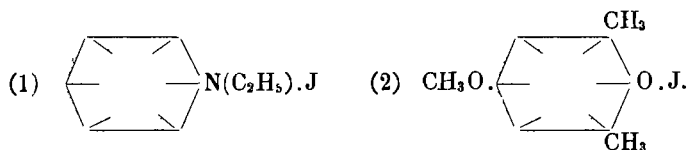
Durch diese Arbeit wird die Frage nach der Konstitution der organischen Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Sulfonium- und Oxoniumsalze und indirekt auch der anorganischen Ammoniumsalze endgültig entschieden, und zwar durch die Entdeckung zweier »chromoisomerer« Reihen bei organischen Oniumhaloiden und 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:

1. Echte Haloidsalze; Elektrolyte mit indirekter oder ionogener Bindung des Halogens in zweiter Sphäre vom Zentralatom, entsprechend den Komplexformeln $\left(\begin{smallmatrix} R & R \\ R & N \\ R & R \end{smallmatrix}\right)J$ usw.

2. Pseudo-Haloidsalze; Nichtelektrolyte mit direkter, struktureller Bindung des Halogens an das Zentralatom, entsprechend den Struktur-



Dieses einfache Resultat ist indes erst auf Umwegen, die über kompliziertere Salze führten, erreicht worden. Und da bei letzteren auch die Isomerien einfacher direkt nachgewiesen werden konnten, sei in Folgendem derselbe Weg eingeschlagen. Diese ebenfalls mit Hrn. Dr. Walter Schulze ausgeführte Untersuchung nahm ihren Ausgangspunkt von den in der vorangehenden Arbeit entwickelten Analogien zwischen Pyroxoniumsalzen und Pyridoniumsalzen. Wie danach zu erwarten war, zeigt sich diese Ähnlichkeit auch darin, daß die merkwürdigste Eigentümlichkeit der Pyridoniumhaloide, nämlich deren von mir mit S. Kyropoulos¹⁾ untersuchte Chromoisomerie auch bei den Pyroxoniumjodiden auftritt, und zwar in so ähnlicher Weise, daß alle wesentlichen Eigenschaften und gegenseitigen Beziehungen der isomeren Pyridoniumjodide sich auch bei gewissen Pyroxoniumjodiden geradezu wiederholen, namentlich wenn man statt des bisher ausschließlich untersuchten Methyl-pyridoniumjodids das in allen Medien viel leichter lösliche Äthyl-pyridoniumjodid (1) mit dem gleichfalls äußerst löslichen Methoxy-dimethyl-pyroxoniumjodid (2) vergleicht.



Zunächst die chemische Charakteristik der beiden Salze und ihr Verhalten zu Lösungsmitteln.

N-Äthyl-pyridoniumjodid scheidet sich beim Erwärmen von trockenem Pyridin mit etwas überschüssigem, durch molekulares Silber völlig entfärbtem Äthyljodid zuerst als orangefarbenes Öl ab, bis die ganze Masse in letzteres verwandelt worden ist. Das beim Erkalten langsam krystallisierende Jodid wird durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und vorsichtiges Ausfällen mit absolutem Äther,

¹⁾ B. 44, 1783 [1911].

zweckmäßig auch durch Animpfen, in schönen glitzernden Täfelchen von ganz schwach gelbem Stich erhalten.

Ber. J 54.01. Gef. J 54.32.

Wegen seiner Hygroskopizität wird es zweckmäßig über Phosphorperoxyd aufbewahrt. Beim Erwärmen färbt es sich gelb, schmilzt bei 90.5° zu einer tiefgelben Flüssigkeit und bleibt auch nach dem Wiedererstarren noch längere Zeit gelb. Ist in fast allen Medien mit Ausnahme von Äther und Kohlenwasserstoffen sehr leicht löslich.

Dimethyl-2.6-methoxy-4-pyroxoniumjodid. Dieses dem Äthyl-pyridoniumjodid chemisch und optisch ähnlichste Oxoniumsalz kann aus dem nach A. v. Baeyer¹⁾ aus Dimethyl-pyron und Dimethylsulfat erhaltenen rohen methylschwefelsauren Salz bequemer als nach F. Kehrman²⁾ unter Benutzung seiner Leichtlöslichkeit in Chloroform³⁾ folgendermaßen gewonnen werden: Man versetzt das sirupöse, rohe methylschwefelsaure Salz mit konzentrierter Jodkalium-Lösung und dann noch mit etwas festem Salz. Schüttelt man hierauf mit Chloroform, so wird das zuerst ausgeschiedene Jodid von erstem sofort mit gelber Farbe gelöst. Aus der abgezogenen, durch Umgießen von Suspensionen befreiten und mit etwas festem Jodkalium getrockneten Chloroform-Lösung wird es durch absoluten Äther fast vollständig, und zwar in einer Ausbeute von reichlich 60 % der berechneten Menge, gefällt. Das reine Salz wurde durch wiederholtes Lösen in Methylalkohol und Fällen mit absolutem Äther und schließlich durch Waschen mit Aceton, allerdings nur schwierig und unter Verlusten, in weißen, kaum gelbstichigen Krystallen erhalten. Ist nicht zerfließlich, aber sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Chloroform, weniger in Äthyl- und Amylalkohol sowie Tetrachlor-äthan und Aceton, nicht in Äther. Die wäßrige Lösung ist farblos, die in Alkoholen blaßgelb, die in Chloroform und Acetylentetrachlorid tiefgelb. Die frisch bereitete wäßrige Lösung reagiert auch gegen empfindlichstes Lackmus völlig neutral, zersetzt sich aber rasch und wird dann sauer. Auch die gelben Chloroform-Lösungen werden langsam unter Entfärbung zersetzt.

Beim Erhitzen wird das feste Salz, ähnlich den Pyridoniumjodiden, deutlich gelb; und das über 90° geschmolzene Jod ist intensiv gelb,

¹⁾ A. 407, 337 [1915].

²⁾ B. 39, 1299 [1906].

³⁾ Für alle feineren Versuche wurde das Chloroform vor der Verwendung erst mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit wäßrigem Ammoniak ausgeschüttelt, durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Ammoniak befreit und schließlich mit Kaliumcarbonat getrocknet. Ein solches Chloroform war auch ohne vorherige Destillation chemisch und optisch rein, aber auch dann nicht lange unverändert haltbar.

besteht also im wesentlichen aus dem homogenen gelben Isomeren, da die gelbe Flüssigkeit nach dem Erstarren und Erkalten langsam wieder farblos wird. Diese Erscheinungen enthalten also den Nachweis, daß auch die gelben Isomeren der farblosen Pyroxoniumjodide frei von Lösungsmitteln in homogenem Zustande bestehen können.

Besonderes Interesse verdient das Verhalten dieser und verwandter Jodide gegen Chloroform und Acetylentetrachlorid, da hierdurch häufig »Solvate« von merkwürdigen Eigenschaften gebildet werden. Solche Solvate sind Äthyl-pyridoniumjodid + Chloroform, Methyl-pyridoniumjodid + Acetylentetrachlorid und Dimethyl-methoxy-pyroxoniumjodid + Acetylentetrachlorid. Dagegen bilden die beiden letzterwähnten Salze mit Chloroform und das Äthyl-pyridoniumjodid mit Acetylentetrachlorid keine Solvate.

Besonders charakteristisch und deshalb ausführlicher zu behandeln ist das System

N-Äthyl-pyridoniumjodid + Chloroform.

Das fast farblose feste Äthyl-pyridoniumjodid zerfließt beim Übergießen mit Chloroform zu einem tief gelben Öl, das sich erst in einem großen Überschuß des Lösungsmittels klar auflöst. Es gelang nicht, die Zusammensetzung dieses Öles durch Zutropfen abzumessender Mengen von Chloroform zu abgewogenen Mengen des trocknen Salzes zu bestimmen, bis die eintretende Trübung die Bildung von zwei Phasen erkennen ließ, weil infolge der großen Zähigkeit und des hohen spezifischen Gewichtes des Öls sich das Chloroform in Tröpfchen an der Glaswandung festsetzte, ohne daß eine Trübung den Endpunkt der Reaktion anzeigte. Doch konnte das Öl dadurch analysiert werden, daß es gegen 90°, aber erst nach längerer Zeit, sein Chloroform vollständig wieder abgab. Nach diesen Versuchen ist die Menge des addierten Chloroforms nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Temperatur stark ab. Auch die Löslichkeit des Öles in Chloroform, sowie seine Farbe sind stark abhängig von der Temperatur. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung, bei der sich also das Öl im Überschuß des Lösungsmittels gerade gelöst hat, trübt sich bei gelindem Erwärmen (z. B. schon durch Handwärme) unter Bildung von zwei Phasen und wird beim Erkalten wieder homogen. Dem entsprechend nimmt die Chloroform-Löslichkeit des Jodids mit steigender Temperatur so stark ab, daß siedendes Chloroform nur noch sehr wenig davon gelöst enthält. Da aber die Farbe der Lösung mit steigender Temperatur stark zunimmt, erscheint auch diese Lösung noch ziemlich stark gelb. Umgekehrt wird eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung beim Abkühlen im Äther-Kohlensäure-

Gemisch fast farblos. Enthält die Flüssigkeit neben der gesättigten Lösung auch noch gelbes Solvat, so verschwinden bei starkem Abkühlen und Schütteln die zwei Phasen unter gleichzeitiger Entfärbung. Auch das vorher isolierte gelbe Chloroform-Solvat wird im Äther-Kohlensäure-Gemisch immer heller und allmählich farblos, um schließlich zu einer aus farblosen Nadeln bestehenden Masse zu erstarren. Beim Herausnehmen aus dem Kältegemisch zeigen sich dieselben Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge.

Diese Systeme verhalten sich also ganz ähnlich und zeigen analoge kritische Erscheinungen wie die von V. Rothmund¹⁾ genau untersuchten Systeme Resorcin + Benzol und Amine + Wasser, so daß hierauf nicht weiter eingegangen zu werden braucht. Nur tritt hier eine Komplikation hinzu: Es bestehen je nach der Temperatur farblose und gelbe Chloroform-Lösungen, sowie gelbe und farblose Chloroform-Solvate, genau so wie nach obigem auch die lösungsmittelfreien homogenen Pyridonium- und Pyroxoniumjodide in farblosen und gelben Formen bestehen. Stets sind die homogenen und gelösten farblosen Formen bezw. deren Solvate bei tiefer Temperatur, die gelben Formen und deren Solvate bei hoher Temperatur stabil.

Durch Lösungsmittel wie Chloroform und Acetylen-tetrachlorid werden also streng genommen nicht die farblosen Salze in die gelben Salze verwandelt, sondern es werden primär zunächst die Stabilitätsverhältnisse der beiden Jodide zugunsten der gelben Formen verschoben, die damit also schon bei niederen Temperaturen auftreten, und zwar deshalb, weil die Stabilitätsverhältnisse der farblosen und gelben Solvate im Vergleich mit denen der homogenen farblosen und gelben Salze verändert sind: Die Chloroform-Solvate der gelben Reihe sind schon bei mittlerer Temperatur stabiler als die der farblosen Reihe und werden daher schon beim Lösen der farblosen Salze in kaltem Chloroform gebildet.

Wasser einerseits und Chloroform bezw. Acetylen-tetrachlorid andererseits sind aber nur die extremsten Glieder in der Reihe sämtlicher übrigen, anscheinend indifferenten Lösungsmittel, die also ebenfalls in Form von Anlagerungsprodukten die Stabilitätsverhältnisse zwischen den farblosen und gelben Jodiden beeinflussen. Eine qualitative Untersuchung der meisten üblichen Lösungsmittel auf ihre spezifische Fähigkeit, das Äthyl-pyridoniumjodid mehr oder minder stark gelb zu lösen, erwies es als zweckmäßig, nach Ausschaltung der das Salz nicht oder nur sehr wenig lösenden Medien (CH_3J , C_2H_5 , Br , $\text{C}_2\text{H}_7\text{Cl}$, CCl_4 , C_2HCl_5 , $\text{CHCl}:\text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2:\text{CCl}_2$, CS_2 , $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, C_6H_6 , $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$) die eigentlichen Lösungsmittel zunächst in leicht und

¹⁾ Ph. Ch. 26, 433 [1898].

schwer lösende zu teilen und dann jede der beiden Gruppen nach steigender Intensität des Gelbs ihrer annähernd gleich konzentrierten Salzlösungen anzuordnen — wobei allerdings diese Reihenfolge nur durch Schätzung der Farbintensität mit dem Auge bestimmt wurde, also nur annähernd genau ist.

a) Leicht lösende Medien: $\text{CH}_3.\text{OH}$ (nur konzentrierte Lösung gelblich) — $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ (konzentrierte Lösung deutlich gelb) — $\text{CH}_2\langle\text{O}\rangle\text{CH}.\text{CH}_2\text{Cl}$ (Epichlorhydrin) — $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, $\text{CH}_3.\text{CN}$ (Lösungen etwa gleich stark gelb) — $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CN}$, CH_2Cl_2 (Lösungen tief gelb) — CHCl_3 , $\text{CHCl}_2.\text{CHCl}_2$ (Lösung intensiv gelb).

b) Schwer lösende Medien: $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}.\text{OH}$, $(\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}_3$, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Lösungsfarbe von gelblich bis stark gelb steigend) — $\text{CHCl}:\text{CHCl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{Cl}$ (tief gelb) — $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NO}_2$ (intensiv gelb).

Hiernach sind wohl in allen Lösungen, und sogar, wie gezeigt werden wird, einschließlich der wäßrigen, Lösungsgleichgewichte der beiden Formen enthalten, deren Lage allerdings durch die Natur der Medien sehr stark, aber nach der obigen Zusammenstellung durchaus nicht in erkennbarer Abhängigkeit von deren sonstiger chemischen Ähnlichkeit beeinflusst wird, da sich z. B. CCl_4 ganz anders verhält als CHCl_3 . Nur scheinen von den halogenierten Kohlenwasserstoffen diejenigen, die leicht Halogenwasserstoff abspalten, als Lösungsmittel auch besonders weitgehend die gelben Jodide herzustellen; so könnte deshalb CCl_4 gar nicht, CHCl_3 aber sehr stark und $\text{CHCl}_2.\text{CHCl}_2$, das schon beim Destillieren spurenweise HCl abspaltet, vielleicht noch stärker wirken — während CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ mehr oder minder hinter diesen beiden zurückstehen. Sicher ist allerdings nur, daß bei den sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, namentlich den Alkoholen, mit Abnahme ihres Ionisierungsvermögens ihre Tendenz zur Isomerisation der farblosen Jodide zu den gelben zunimmt.

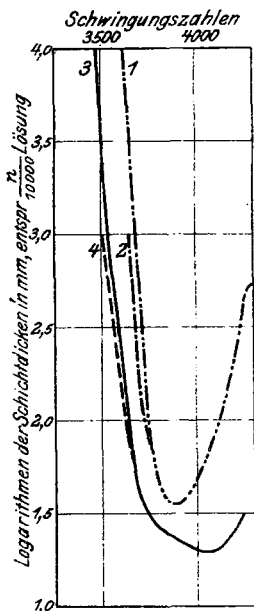
Die optische Analyse hat ebenfalls eine weitgehende Analogie zwischen Pyridoniumjodiden und Pyroxoniumjodiden festgestellt. Wie nach den früheren Versuchen von Kyropoulos und mir am Methylpyridoniumjodid gezeigt wurde, wird auch das Methoxy-dimethylpyroxoniumjodid beim Übergang der farblosen in die gelbe Form optisch ganz ähnlich, also sehr viel stärker und komplizierter verändert, als man nach der dem Auge gering erscheinenden Farbveränderung (farblos \rightarrow gelb) erwarten konnte. Genau untersucht wurden nur die Lösungen des erwähnten Pyroxoniumjodids und des Äthylpyridoniumjodids in den zwei chemisch am verschiedensten wirkenden Medien

von zu vernachlässigender Eigenabsorption, also in Wasser und Chloroform, während von dem wahrscheinlich die Bildung der gelben Salze am stärksten begünstigenden Acetylentetrachlorid deshalb abgesehen wurde, weil es bereits im Gebiete von etwa 3400 Schwingungszahlen an selbst absorbiert. Daß die Lösungen des sehr zersetzlichen Pyroxoniumjodids innerhalb der Versuchszeit optisch konstant geblieben waren, wurde jedesmal festgestellt.

Die verdünnten wässrigen Lösungen der beiden Jodide sind, wie Tafel I zeigt, optisch fast identisch mit denen der farblosen Salze mit Sauerstoffsäuren und damit natürlich auch mit den zugehörigen

Tafel I.

Pyridonium- und Pyroxoniumsalze
in H_2O und SO_4H_2 .

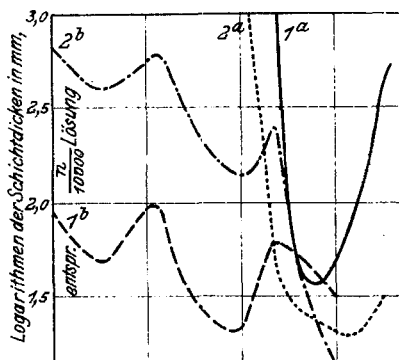


1. $[C_5H_5N \cdot CH_3]Cl$ in H_2O
2. $[C_5H_5N \cdot CH_3]J$ in H_2O
3. $[C_5H_2 \begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ O \end{smallmatrix} O]ClO_4$ in SO_4H_2
4. $[C_5H_2 \begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ O \end{smallmatrix} O]J$ in H_2O

allgemein. Die gelben Salze beider Reihen absorbieren aber nach Tafel II völlig anders, nämlich nicht nur viel stärker, sondern auch ausgesprochen selektiv. Beide sind durch zwei Banden charakterisiert,

Tafel II.

Pyridonium- und Pyroxoniumjodide
in H_2O und $CHCl_3$.



- 1^a Äthyl-pyridoniumjodid in H_2O
- 1^b » » $CHCl_3$
- 2^a Dimethyl-methoxy-pyroxoniumjodid
in H_2O
- 2^b Dimethyl-methoxy-pyroxoniumjodid
in $CHCl_3$

Pyridonium- und Pyroxonium-Ionen; die Eigenabsorption des Jod-Ions wird also durch die sehr viel stärkere Absorption der Kationen fast völlig verdeckt. Diese farblosen Salze absorbieren — abgesehen von einem sehr flachen und schwachen, tiefliegenden Band im äußersten Ultraviolett — nur

deren Maxima fast bei denselben Schwingungszahlen $\nu_{\lambda} = 2700$ und $\nu_{\lambda} = 3450$ liegen; sie unterscheiden sich nur darin graduell, daß unter gleichen Bedingungen die Absorptionskurven der gelben Lösungen des Pyroxoniumjodids höher liegen als die des Pyridoniumjodids, daß also erstere weniger stark absorbieren oder weniger intensiv gelb sind, als letztere. So ist der optische Unterschied zwischen den farblosen und gelben Lösungen in der Pyridinreihe am stärksten.

Die genaue optische Analyse der Chloroformlösungen, die mit chemisch reinem Lösungsmittel meist nur an dem stabileren Äthylpyridoniumjodid angestellt wurde, ergab aber noch zwei neue beachtenswerte Eigentümlichkeiten: Die Lichtabsorption dieser Lösungen ist nämlich nicht nur abhängig von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration und sogar von der Zeit.

Die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Temperatur ist nach den bereits mitgeteilten Beobachtungen bei starken Temperaturdifferenzen direkt wahrzunehmen: Die bei gewöhnlicher Temperatur intensiv gelben Lösungen beider Jodide werden bei etwa -60° völlig farblos, enthalten also alsdann nur noch die farblosen Isomeren. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt natürlich auch die gelbe Farbe wieder auf und nimmt beim Erwärmen, namentlich beim Erhitzen bis zum Sieden, noch merklich zu. Ob die auf Tafel II wiedergegebene Beobachtung, daß das Pyroxoniumjodid in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur weniger stark absorbiert, als das Pyridoniumjodid, davon herrührt, daß ersteres bei gewöhnlicher Temperatur weniger weitgehend auf die Seite des gelben Isomeren verschoben ist, oder ob das gelbe Pyroxoniumjodid an sich schwächer absorbiert als das gelbe Pyridoniumjodid, ließ sich leider deshalb nicht feststellen, weil sich das Pyroxoniumjodid in Chloroformlösung beim Erwärmen (ähnlich wie über seinem Schmelzpunkte) zersetzt und deshalb die Zunahme der Absorption bezw. deren Konstantwerden bei steigender Temperatur hier nicht verfolgt werden konnte.

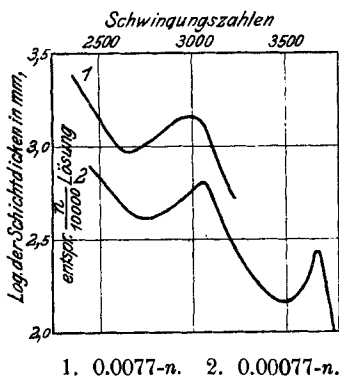
Übrigens verstärken auch alle oben angeführten, bei gewöhnlicher Temperatur nur mehr oder minder schwach gelb lösenden Medien diesen Effekt beim Erwärmen und namentlich beim Sieden, wie natürlich am besten an den Lösungen der Pyridoniumjodide zu beobachten ist. Dieselben werden also hierbei stets intensiver gelb und nehmen beim Erkalten, falls keine Zersetzung eingetreten ist, wieder den ursprünglichen helleren Farbenton an. Besonders stark tritt dies bei den Lösungen des Methylpyridoniumjodids in Nitrobenzol hervor, deren gelbe Farbe beim Erhitzen sich fast bis zu blutrot vertieft — vielleicht auch deshalb, weil das aus zwei chromophoren Gruppen zu-

sammengesetzte Nitro-benzol besonders stark farbige oder besonders stabile Solvate bildet. Übrigens werden auch diese bis zum Sieden erhitzten dunkelroten Lösungen beim Abkühlen wieder gelb und nehmen erst nach längerem Kochen einen braunen Stich, gleichzeitig aber auch eine hellere Farbe an; wahrscheinlich weil das Methylpyridoniumjodid bei dieser hohen Temperatur gleichzeitig etwas zersetzt und vor allem in seine Komponenten gespalten wird. Deshalb krystallisiert aus solchen Lösungen, die nach kurzem Erhitzen und Wiedererkalten das ursprüngliche Jodid abscheiden, dieses Salz um so schwieriger wieder aus, je länger dessen Lösung vorher gekocht worden war. Unerwarteter ist die Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration: Die Absorption, und damit natürlich die Menge der gelben Jodide, nimmt nämlich mit steigender Menge des Chloroforms, also mit steigender Verdünnung der Lösung der Jodide, noch merklich zu. Sehr deutlich kommt dies bei der optischen Analyse durch die Vertikalverschiebungen der Kurven beider Jodide auf den Tafeln IIIa und IIIb zum Ausdruck, die also mit der Verdünnung, d. i. mit Zunahme der Konzentration des umlagernd wirkenden

Tafel IIIa.

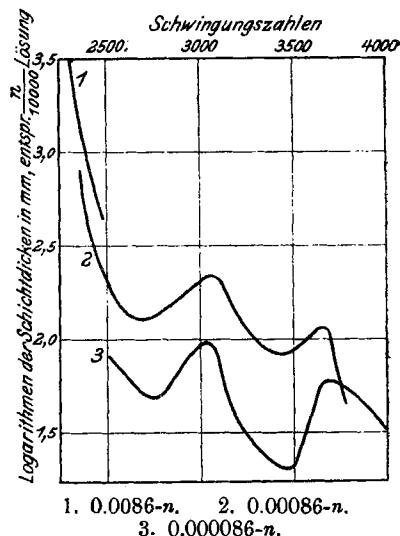
Dimethyl-methoxy-pyroxoniumjodid
in CHCl_3 .

Einfluß der Konzentration.



Tafel IIIb.

Äthyl-pyridoniumjodid in Chloroform.
Einfluß der Konzentration.

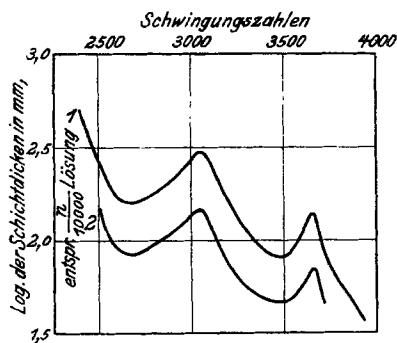


Lösungsmittels, sich immer tiefer senken, um erst bei genügend großer Verdünnung fast unverändert zu bleiben, weil alsdann fast nur noch die gelben Jodide in diesen Lösungen als Chloroform-Solvate enthalten sind.

Durch diese Erklärung der umlagernden Wirkung derartiger Lösungsmittel wird auch der anscheinende Widerspruch dieser Beobachtungen mit J. Piccards¹⁾ colorimetrischem Verdünnungsgesetz am einfachsten gelöst. Nach diesem kann die Veränderlichkeit der Lichtabsorption mit der Konzentration, also die Ungültigkeit von Beers Gesetz, nur bei Gleichgewichten zwischen Polymeren, nicht aber bei Gleichgewichten zwischen Isomeren auftreten. Nun werden aber die gelben Jodide als Isomere der farblosen Jodide erwiesen werden (s. unten), und dennoch folgt die Absorption ihrer Lösungsgleichgewichte in Chloroform nicht dem Gesetze von Beer. Allein Piccards Gesetz basiert auf der als selbstverständlich angenommenen Voraussetzung, daß die Lösungsmittel wirklich nur als solche, also rein physikalisch als Verdünnungsmittel, nicht aber auch chemisch, z. B. dissoziierend oder umlagernd wirken, worauf ich bereits in einer Notiz »über das colorimetrische Verdünnungsgesetz«²⁾ hingewiesen habe. Nunmehr kann aber auch die schon damals bei den Pyridoniumjodiden aufgefundene, aber nicht erklärliche Zunahme der gelben Jodide in Chloroformlösung mit Zunahme der Menge des Lösungsmittels durch dessen umlagernde Wirkung erklärt werden: Aus den farblosen Jodiden entstehen zunächst auch farblose Chloroform-Solvate, die erst bei Anlagerung von viel Chloroform in die Solvate der gelben Jodide übergehen und deshalb erst bei Vorhandensein einer sehr großen Chloroform-Menge, also erst in sehr verdünnter Chloroformlösung vollständig zu den gelben Chloroform-Solvaten isomerisiert werden.

Am merkwürdigsten und wichtigsten ist aber die Abhängigkeit der Lichtabsorption dieser Chloroformlösungen von der Zeit: Die frisch bereiteten Chloroformlösungen beider Jodide sind zwar schon intensiv gelb, werden aber nach kurzem Stehen noch etwas dunkler. Deutlicher noch wird dies auf Tafel IV dadurch veranschaulicht, daß die Absorption in derartigen Lösungen nach einer Stunde noch erheblich, nach 3 Stunden noch ein wenig stärker geworden und erst nach etwa

Tafel IV.
Äthyl-pyridoniumjodid in CHCl_3 .
Einfluß der Zeit.



1. 0.000697-n. sofort gemessen.
2. 0.000697-n. nach 1 Stunde.

¹⁾ A. 381, 347 [1911].

²⁾ A. 398, 379 [1913].

6 Stunden konstant geworden war. Das bedeutet natürlich: Die Umwandlung der farblosen in die gelben Jodide ist ein Zeitphänomen.

Endlich sei der Vollständigkeit halber daran erinnert, daß nach meiner früheren Untersuchung die Pyridoniumjodide schon in wäßriger Lösung mit Zunahme der Konzentration merklich stärker absorbieren, also selbst in diesem stärksten dissoziierenden Medium dann bereits eine kleine, mit Abnahme der Wassermenge noch wachsende Menge der gelben Salze enthalten; sowie daß die Existenz dieser zwei Salzreihen zwar bei den Jodiden am deutlichsten ausgeprägt ist, aber auch bei den Pyridoniumbromiden durch deren optische Untersuchung wenigstens indirekt noch deutlich nachzuweisen, aber bei den Chloriden nur noch angedeutet ist. Da die Pyroxoniumsalze den Pyridoniumsalzen in jeder Weise ähnlich sind, dürfte dasselbe auch für deren Haloide gelten, obgleich die Bromide und Chloride dieser Oxoniumsalze wegen ihrer großen Unbeständigkeit optisch nicht untersucht wurden. Jedenfalls ist also die Neigung zur Bildung der abnormen, stärker absorbierenden Haloidsalze bei den Jodiden am größten, bei den Bromiden viel geringer, bei den Chloriden am schwächsten und bei den Sauerstoffsalzen überhaupt nicht vorhanden.

Nachweis der Isomerie der farblosen und gelben Jodide.

Daß die Ursache der Verschiedenheit beider Salzreihen nicht auf Verschiedenheit der Molekulargewichte, also nicht auf Polymerie (etwa durch Übergang des Jods in den dreiwertigen Zustand) oder auf Verschiedenheit des Assoziationsgrades zurückgeführt werden kann, sondern auf Isomerie beruhen muß, läßt sich jetzt noch vollständiger dartun, als dies für die beiden Formen des Methyl-pyridoniumjodids früher geschehen konnte.

Direkt läßt sich die Isomerie allerdings nicht durch Molekulargewichtsbestimmungen nachweisen, da alle organischen Haloidsalze von den einfachsten Alkylammoniumchloriden bis zu den Pyridoniumhaloiden nächst verwandten Acridoniumhaloiden nach den Untersuchungen von mir¹⁾ sowie von Turner²⁾ je nach der Natur der Anionen und Kationen und oft auch je nach der Konzentration in Chloroformlösungen verschieden stark assoziiert sind. Indirekt läßt sich aber die Isomerie beider Reihen eindeutig aus den oben mitgeteilten Tatsachen ableiten.

Zunächst folgt die monomolekulare Natur der farblosen Salze aus deren optischer Identität mit ihren Ionen, die natürlich monomolekular sind; also daraus, daß die Sauerstoffsalze in ihren farblosen Lösungen in

¹⁾ B. 44, 1776 [1911]. ²⁾ Soc. 99, 880 [1911]

Wasser und konz. Schwefelsäure bei sehr großer und sehr geringer Konzentration optisch identisch sind, also mit anderen Worten daraus, daß die Ionisation auch hier (wie überall) ein optisch indifferentes Vorgang ist. Die gelben Salze können nun aber schon deshalb nicht Polymere oder höher molekulare Assoziationsprodukte der farblosen Salze sein, weil sie aus letzteren im homogenen Zustand durch Erwärmung hervorgehen, und weil sich auch in Chloroformlösung mit steigender Temperatur und steigender Verdünnung die Lösungs-gleichgewichte zugunsten der gelben Salze verschieben. Denn steigende Temperatur und steigende Verdünnung wirken niemals im Sinne der Bildung größerer Moleküle aus kleineren, sondern gerade umgekehrt. Da hiernach die gelben Formen nicht Assoziationen oder Polymere der monomolekularen farblosen Formen sein können, bleibt nur der einfachste Fall übrig: Die gelben Jodide sind Isomere der farblosen Jodide. In bester Übereinstimmung hiermit sind danach die oben nachgewiesenen Zeitphänomene beim Übergang der farblosen in die gelben Salze durch Chloroform nichts anderes als Zeichen einer meßbaren Umlagerungsgeschwindigkeit, wie sie auch bei anderen feineren Isomerisationen, z. B. bei Einstellung von Keto-Enol-Gleichgewichten oder beim Übergang zwischen grünen und violetten Chromsalzlösungen, nachgewiesen worden ist.

Die Rolle des Chloroforms und ähnlich umlagernd wirkender Medien ist danach folgendermaßen zu charakterisieren: An sich, also durch bloße Addition, wird die Farbe bzw. Lichtabsorption weder bei den farblosen, noch bei den gelben Isomeren merklich geändert; denn die Chloroformlösungen sind je nach der Temperatur sowohl farblos als gelb und scheiden auch entweder farblose oder gelbe Chloroform-Solvate aus. Geändert werden nur die Stabilitätsverhältnisse beider isomerer Reihen, ähnlich wie die von Keto-Enolen, durch Solvatbildung. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabileren farblosen Salze werden in Form ihrer Chloroform-Additionsprodukte unbeständiger, die der gelben Salze also beständiger — so daß sich die der farblosen Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur weitgehend in die Chloroform-Solvate der gelben Isomeren umwandeln.

Für die Erkenntnis der Natur dieser Isomerie zwischen farblosen und gelben Pyridonium- und Pyroxoniumjodiden, bei denen das salzbildende Stickstoff- und Sauerstoffatom einem benzolähnlich-ungesättigten Ring eingefügt ist, war es weiterhin wichtig festzustellen, ob dieselbe Isomerie auch bei nicht ringförmigen Oniumjodiden auftritt. In der Tat ist schließlich auch der Nachweis derselben Isomerie bei einfacheren offenen Oniumjodiden gelungen, allerdings erst bei längerem Suchen nach geeigneten Objekten. Denn nicht nur die einfachsten aliphatischen Oniumjodide, sondern auch die phenylierten

Salze $[\text{C}_6\text{H}_5. \text{NR}_3]\text{J}$ absorbieren soviel schwächer im Ultraviolett als die Pyridoniumjodide, daß selbst die Absorption ihrer in Chloroformlösung anzunehmenden, optisch stärker wirksamen Isomeren noch nicht merklich in das sichtbare Spektralgebiet verschoben wird. Sonst würde wohl auch E. Wedekind bei seinen zahlreichen vortrefflichen Arbeiten über die optisch aktiven quaternären Anilinsalze und deren Verhalten in Chloroformlösung die gelbe Farbe der letzteren gegenüber der Farblosigkeit ihrer wäßrigen Lösungen hervorgehoben haben. Und von den mehrfach phenylierten Ammoniumjodiden, die zweifellos stärker absorbieren würden, sind schon die Salze aus Diphenylaminen bekanntlich sehr unbeständig und die aus Triphenylamin überhaupt nicht isolierbar — so daß diese Oniumjodide sich der optischen Untersuchung entziehen.

Wohl aber eignen sich hierfür die entsprechenden Phosphoniumjodide. Namentlich die aus Triphenylphosphin leicht herstellbaren quaternären Salze Triphenyl-methyl- und Triphenyl-benzylphosphoniumjodid. Hier ist zwar die anomale gelbe Reihe im homogenen Zustande (frei von Lösungsmitteln) nicht mehr beständig, da die beiden Jodide sich beim Erhitzen auf ihren Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt nicht gelb färben, wohl aber ist sie dadurch indirekt noch scharf nachzuweisen, daß diese in Wasser und Alkohol sich farblos lösenden Salze gleich den Pyridoniumjodiden von Chloroform und noch intensiver von Acetylentetrachlorid mit gelber Farbe und mit völlig anderer, viel stärkerer Absorption gelöst werden.

Triphenyl-benzyl-phosphoniumjodid $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CH}_2. \text{C}_6\text{H}_5)]\text{J}$, bisher nur indirekt aus dem Chlorid durch Jodkalium aus wäßriger Lösung gefällt¹⁾, entsteht bequemer direkt aus Triphenylphosphin und rohem Benzyljodid, da man letzteres leicht aus Benzylchlorid und Jodkalium erhält. (Ber. J 26.44 %. Gef. J 26.44, 26.41 %). Im Unterschiede zu den farblosen wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind die in Chloroform und Acetylentetrachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur deutlich gelb und werden beim Erhitzen noch dunkler, was namentlich bei der Lösung in Acetylentetrachlorid wegen des höheren Siedepunkts dieses Mediums (114°) sehr schön zu beobachten ist — um beim Abkühlen den ursprünglichen helleren Farbenton wieder anzunehmen und sich durch Zusatz von Alkohol und etwas Wasser völlig zu entfärben.

Beim Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CH}_3)]\text{J}$ ist diese Chromoisomerie nur gerade noch mit dem Auge wahrnehmbar, da seine Chloroformlösung nur noch schwach gelblich ist. Aber auch diese Lösung absorbiert, ähnlich den Chloroformlösungen der Pyridonium-

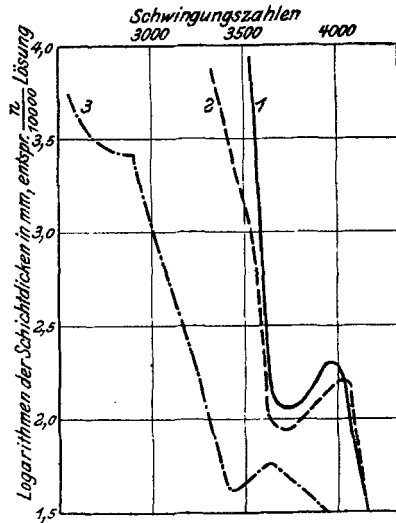
¹⁾ Michaelis, A. 229, 321 [1885].

und Pyroxoniumjodide, nach Tafel V sehr viel stärker als die wäßrigen Lösungen und besitzt außerdem noch ein neues Band, also eine so wesentlich stärkere und veränderte Lichtabsorption, wie sie nicht durch das Chloroform an sich durch bloße Solvatbildung erzeugt worden sein kann, sondern nur dadurch, daß durch dieses Medium auch hier ein isomeres Salz von wesentlich stärkerer und veränderter Absorption entstanden ist.

Selbst die noch farblos erscheinende alkoholische Lösung unterscheidet sich, wie auch Tafel V zeigt, optisch von der wäßrigen Lösung bereits durch eine zwar schwache, aber doch deutliche Verstärkung im Sinne der Chloroformlösung und zeigt dadurch an, daß von diesem Jodid ähnlich wie von den Pyridoniumjodiden schon in Alkohollösung neben dem schwächer absorbierenden Salz auch das stärker absorbierende Isomere, obgleich in sehr geringer Konzentration, vorhanden ist.

Hiermit war die neue Isomerie also auch bei offenen, tetrasubstituierten Oniumjodiden nachgewiesen — aber doch nur bei asymmetrischen von der Form $(R_3PR')J$. Und so blieb schließlich nur noch die Frage zu beantworten, ob sie auch bei den völlig symmetrischen Salzen mit vier gleichen, an das Zentralatom gebundenen Gruppen auftrate. Auch hier führten die Versuche mit genügender Sicherheit zu einem positiven Ergebnis. Die für diesen Nachweis geeignetsten Oniumjodide sollten noch eine so starke Eigenabsorption im Ultraviolett besitzen, daß ihre neu aufzufindenden, stärker absorbierenden Isomeren bereits im violetten Spektralgebiet absorbieren, also gleich den bisher entdeckten Repräsentanten gelb erscheinen müßten. Diesen Bedingungen genügen die einfachsten aliphatischen tetraalkylierten Ammoniumjodide natürlich nicht, da sie nach meinen früheren Untersuchungen nur in dem vom sichtbaren Spektralgebiet zu weit entfernten Ultraviolett absorbieren — und tetraphenylierte Jodide, z. B. $P(C_6H_5)_4J$, die analog den triphenylierten Phosphoniumjodiden

Tafel V.
Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid.



1. in H_2O . 2. in C_2H_5O . 3. in $CHCl_3$.

sicher stark genug absorbieren würden, fehlen leider vollständig. Somit konnte diese Chromoisomerie höchstens an den farblosen tetrabenzyl- lierten Oniumjodiden noch direkt durch das Auftreten gelber Salze oder wenigstens gelber Salzlösungen nachgewiesen werden, da nach den eben mitgeteilten Versuchen das Benzyl-triphenyl-phosphonium- jodid gelbere Lösungen erzeugt, als das Methyl-triphenyl-phosphonium- jodid, also die Substitution von C_6H_5 am Methyl auch hier deutlich auxochrom wirkt. Nun fehlt in dieser Reihe allerdings das Tetra- benzyl-ammoniumjodid, $[(C_6H_5.CH_2)_4N]J$, da sich, wie bestätigt wurde, Tribenzylamin nicht mit Benzyljodid vereinigt. Dafür empfahl sich aber in doppelter Hinsicht als Versuchsobjekt das Tetrabenzyl- arsoniumjodid, $[(C_6H_5.CH_2)_4As]J$, da mit diesem Salze die bisher bereits bei Ammonium-, Oxonium- und Phosphoniumjodiden entdeckte Chromoisomerie zugleich auch bei den Arsoniumjodiden nachgewiesen wäre. Tatsächlich ist sie auch nachgewiesen worden.

Tetrabenzylarsoniumjodid, das nach A. Michaelis¹⁾ in völlig farblosen Krystallen vom Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte 168° erhalten wurde, löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Alkohol, Aceton und Acetonitril, sehr leicht in Methylen- chlorid und Chloroform, aber auch in den beiden letzteren Medien noch farblos, und läßt sich auch aus reinem siedendem Amylalkohol, ohne sich hierbei vorübergehend gelb zu färben, umkrystallisieren²⁾. Dagegen sind die Lösungen in Acetylendichlorid und *symm.* Trichlor- propan bereits gelblich und die in farblosem Nitro-benzol dunkelgelb; vor allem aber ist bemerkenswert, daß die frisch bereiteten Lösungen in Acetylentetrachlorid zunächst nur gelblich und die in Acetessigester sogar farblos sind, aber nach wenigen Minuten dunkelgelb werden. Da- nach liegen also hier, wie beim Äthyl-pyridoniumjodid in Chloroform- lösung, Zeitphänomene vor, die ebenfalls nur als eine mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgende intramolekulare Umlagerung des farblosen Jodids in das gelbe Isomere gedeutet werden können. Bei längerem Erhitzen zersetzen sich aber die gelben Lösungen des Salzes in Acetylen- tetrachlorid und Acetessigester; denn sie werden beim Erwärmen zwar

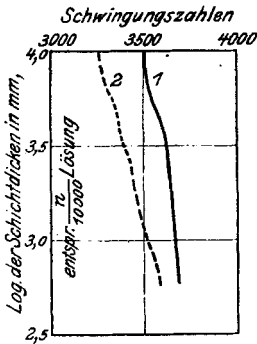
¹⁾ A. 233, 78 [1886].

²⁾ Ein mehrere Jahre lang aufbewahrter Amylalkohol gab allerdings, trotz seines konstanten Siedepunktes, auch in seinen verschiedenen Fraktionen, beim Umkrystallisieren ein gelbliches Salz, aber wohl infolge einer minimalen Zer- setzung und Bildung von etwas freiem Jod (oder Polyjodid) durch einen minimalen Gehalt an Valerat. Denn dieses Salz löste sich auch in Wasser gelblich und wurde durch Schwefeldioxyd entfärbt. Ebenso verlor das betr. Präparat von Amylalkohol seine Eigentümlichkeit nach dem Schütteln mit Natriumbisulfit und löste das Jodid selbst beim Sieden farblos.

zunächst noch intensiver gelb, verschoben also auch hier mit steigender Temperatur die Gleichgewichte noch stärker zugunsten des gelben Jodids, entfärben sich aber beim längeren Sieden, wohl durch Spaltung in Tribenzyl-arsin und Benzyljodid, und werden dann auch nach dem Erkalten nicht wieder gelb, wohl weil sich diese beiden Komponenten in den beiden Lösungsmitteln nicht oder nur sehr langsam wieder zu dem gelb gelösten Salz vereinigen.

Hervorgehoben sei noch, daß nach dem Verhalten des Tetrabenzyl-aroniumjodids, sowie des methylierten und benzylierten Triphenylphosphoniumjodids zu nicht dissoziierenden Medien, das Acetylen-tetrachlorid an der Spitze der isomerisierend wirkenden Medien, also noch vor dem Chloroform steht, da die Lösungen dieser drei Salze in Acetylen-tetrachlorid intensiv gelb, die in Chloroform aber nur gelblich oder farblos sind. Daß aber auch die Lösung des Tetrabenzyl-aroniumjodids in Chloroform trotz ihrer Farblosigkeit doch bereits in merklicher Konzentration auch gelbes Jodid enthält, zeigt Tafel VI dadurch an, daß die Kurve dieser Lösung viel weiter nach längeren

Tafel VI.
Tetrabenzyl-aroniumjodid
in $\frac{1}{100}$ -Lösung.



1. in H_2O . 2. in $CHCl_3$.

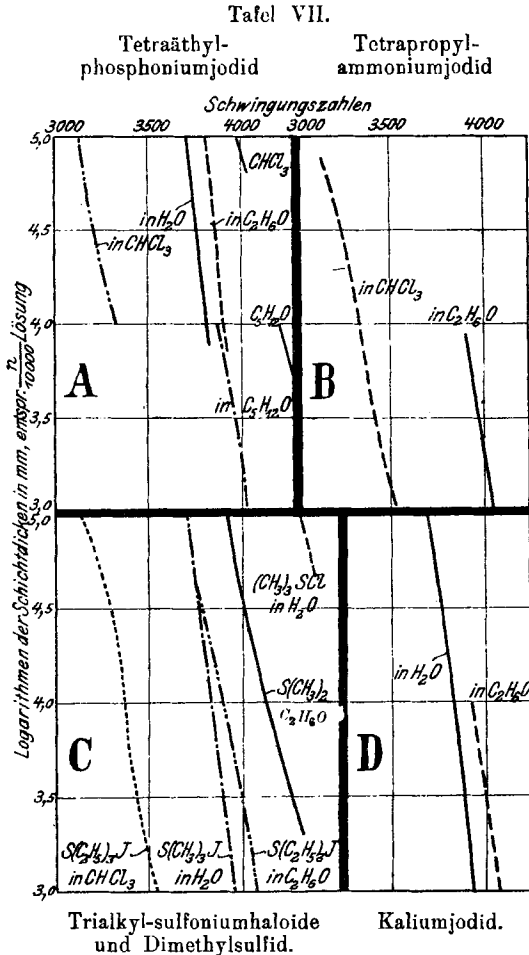
Und obwohl es hierbei deutlich nach Benzyljodid riecht, also bereits ähnlich dem Äthyl-pyridoniumjodid in seine Komponenten zu zerfallen beginnt, so kann die gelbe Farbe der Schmelze dennoch nur durch die Isomerisation zu dem farbigen Isomeren und nicht durch sekundäre Zersetzungsprodukte hervorgerufen werden, weil beim Erstarren und Wiederabkühlen das ursprüngliche farblose Jodid zurückgebildet wird.

Schließlich hat sich sogar die neue Isomerie bei den einfachsten, rein aliphatischen Oniumjodiden wenigstens indirekt zu erkennen

Wellen hin verschoben ist, als die der alkoholischen Lösung, und sich der Grenze des sichtbaren Spektralgebiets nähert. Die gelben Lösungen in Acetylen-tetrachlorid eigneten sich leider nicht zur optischen Untersuchung, weil dieses Medium bereits im Spektralgebiet des gelösten Jodids, nämlich bei etwa $\frac{1}{\lambda} = 3400$ Schwingungszahlen, absorbiert.

Aber es ließ sich auch die Existenz des gelben Tetrabenzyl-aroniumjodids im homogenen Zustande nachweisen. Denn das feste Salz bleibt zwar beim Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt von 169° farblos, verwandelt sich aber alsdann in eine intensiv braungelbe Flüssigkeit.

gegeben; denn alle diese peralkylierten Jodide sind, wenn sie sich nur in Chloroform lösen, den eben behandelten Salzen optisch insofern ähnlich, als sie in Wasser und Alkohol sehr schwach, aber in Chloroform abnorm stark absorbieren: ihre sehr steil und fast geradlinig verlaufende Absorptionskurve wird durch letzteres Medium um 500—600 Schwingungszahlen nach längeren Wellen verschoben. Dies gilt nach Tafel VII für die folgenden tetraäthylierten und tetrapropylierten Jodide, die im Unterschiede zu den Salzen mit kleineren Alkoholradikalen sich in Chloroform leicht genug lösen, um darin optisch untersucht



werden zu können: Tetraäthyl-phosphoniumjodid (Tafel VII, A), Tetrapropyl-ammoniumjodid (Tafel VII, B), und Triäthyl-sulfoniumjodid (Tafel VII, C). Die reinsten käuflichen Präparate

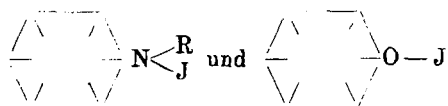
waren meist gelblich und wurden dann durch Umkrystallisieren oder Fällen der alkoholischen Lösungen mit Äther farblos erhalten, lösten sich aber auch dann in nicht frisch gereinigtem Chloroform meist gelblich; doch absorbierten die gelblichen Salze und Lösungen kaum merklich stärker, als die farblosen Lösungen in reinem Chloroform.

Die abnorm starke Absorption dieser einfachsten Oniumjodide in Chloroformlösung kann nicht durch die von mir in diesem Medium nachgewiesene mehr oder minder starke Assoziation¹⁾ verursacht sein, da, wie schon erwähnt, assoziierte Moleküle nicht merklich stärker absorbieren als das entsprechende Multiplum der betr. nicht assoziierten Moleküle; sie kann also auch hier nur als Isomerisation der schwächer absorbierenden normalen Salze zu deren viel stärker absorbierenden »Ultraviolett-Chromoisomeren« mit Hilfe von Chloroform-Solvaten gedeutet werden. Dieser Schluß wird dadurch bestätigt, daß die in Chloroform löslichen alkylierten Ammoniumchloride, z. B. Dimethyl- und Diäthyl-ammoniumchlorid, in diesem Medium zwar auch stark assoziiert sind, dennoch aber nicht abnorm stark absorbieren.

Zur Erklärung der Isomerie von Oniumjodiden

gehen wir zweckmäßig von den farblosen und gelben Alkyl-pyridoniumjodiden und dem Dimethyl-2.6-methoxy-4-pyroxoniumjodid aus, wobei der Einfachheit halber bei den folgenden Formulierungen die hierfür unwesentlichen Substituenten (Methyl und Methoxyl) weggelassen werden sollen.

Danach müssen die üblichen Strukturformeln von Pyridonium- und Pyroxoniumjodid mit fünfwertigem Stickstoff und vierwertigem Sauerstoff:

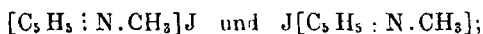


so erweitert werden, daß die neuen Formeln nicht nur diese beiden Chromoisomeren erklären, sondern modifiziert auch auf die übrigen Oniumjodide übertragen werden können.

Daraus folgt zunächst, daß die früher von mir²⁾ für die damals allein bekannten chromoisomeren Pyridoniumjodide aufgestellten Formeln nicht beibehalten werden können, wonach deren Chromoisomerie dadurch bedingt sein sollte, daß in beiden Salzen das Jod in zweiter Sphäre ionogen gebunden, aber bei den farblosen Salzen in der Sphäre des Methyls, und bei den gelben Salzen in der des Pyridinringes fixiert sei, entsprechend den Formeln:

¹⁾ B. 44, 1776 [1911].

²⁾ B. 44, 1801 [1911].



denn diese Auffassung versagt schon bei den Pyroxoniumsalzen deshalb, weil in ihnen gar kein Alkyl, sondern nur der Pyroxoniumring vorhanden ist.

Nun sind in den Kationen der Pyroxoniumsalze wie in denen der Pyridoniumsalze allerdings noch benzol-ähnliche Ringe, also ziemlich komplizierte Komplexe, vorhanden, durch deren strukturelle Umformung diese Isomerie wenigstens formell erklärt werden könnte. Dies ist in der Tat, wenigstens indirekt, von Cone¹⁾ insofern versucht worden, als er die beim Erhitzen der gelben Nitro-benzol-Lösung von ihm beobachtete Braunfärbung auf die Bildung eines freien, Triphenylmethyl-ähnlichen, chinoiden Radikals (3) zurückführen will, die ihrerseits für das gelbe Jodid die analoge chinoiden Formel (4) eines Carboniumsalzes voraussetzt:



So soll auch nach W. Ismailski²⁾, der seine später zu diskutierende »Chromonium-Theorie« der Triphenyl-carboniumsalze durch die von mir ermittelten Beziehungen zwischen den farblosen und gelben Pyridoniumjodiden stützen will, ohne übrigens die betr. Arbeit³⁾ zu zitieren, diese Farbvertiefung durch Veränderung bzw. Verstärkung einer eigentümlichen »Chromonium-Valenz« bzw. durch Übergangsformen zwischen benzoidem und chinoidem Zustand hervorgebracht werden. Allein derartige Formeln werden — abgesehen von dem nicht exakt definierbaren Begriff dieser neuen Valenz — ebenso wie die von Cone dadurch widerlegt, daß nach meinen obigen Versuchen auch offene Oniumjodide wie $\text{As}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}$ von ähnlichen Lösungsmitteln zu gelben Isomeren gelöst und sogar die einfachsten, peralkylierten Jodide, wie $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$, durch Chloroform in stärker absorbierende »Ultraviolett-Chromoisomere« verwandelt werden⁴⁾.

Eine auf alle, auch die einfachsten Oniumsalze übertragbare Erklärung dieser Isomerie ist nur auf eine einzige Weise möglich und zwar dadurch, daß die inzwischen von mir⁵⁾ bei den Carbonsäuren

¹⁾ Am. 43, 1704 [1912].

²⁾ B. 46, 70 [1913] und C. 1916, I 704. ³⁾ B. 44, 1783 [1911].

⁴⁾ Danach wird es auch mindestens sehr zweifelhaft, ob die oben erwähnte Braunfärbung des in Nitro-benzol-Lösung erhitzten Methyl-pyridoniumjodids einem ungesättigten chinoiden Radikal von der obigen Formel (3) zuzuschreiben ist. Auch erhält man bei der schon oben beschriebenen Wiederholung dieses Versuchs den Eindruck, daß diese Braunfärbung lediglich von einem schwer zu fassenden komplizierteren Zersetzungsprodukt herrühren dürfte. ⁵⁾ B. 50, 1422 [1917].

optisch und chemisch nachgewiesenen Verschiedenheiten und deren Deutung auch auf diese Salze übertragen werden. Bei den Carbon-säuren hat man danach (analog wie bei der Salpetersäure) zwei optisch und auch chemisch verschiedene Formen zu unterscheiden, die ganz ähnlich wie die isomeren Oniumjodide durch gewisse anscheinend indifferente Lösungsmittel ineinander übergehen, nämlich:

1. Echte Säuren, optisch so gut wie identisch mit den zugehörigen Ionen und Alkalisalzen, chemisch reaktionsfähig gegen Diazo-essigester, mit ionogener Bindung des sauren Wasserstoffes an (mindestens) zwei Sauerstoffatome, entsprechend der Koordinations- oder Komplexformel $R.C \begin{matrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{O} \end{matrix} \} H$.

2. Pseudosäuren, optisch mit den zugehörigen Estern fast identisch, auch chemisch gegen Diazo-essigester ebenso indifferent wie die Ester, mit Bindung des sauren Wasserstoffatoms (analog der des Alkyls in den Estern) an ein einziges Sauerstoffatom; also entsprechend der bisher üblichen Strukturformel $R.C \begin{matrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Somit kann also durch gewisse Lösungsmittel, und zwar in Form von Solvaten, ein Wechsel zwischen ionogener und nicht ionogener Bindung des sauren abdissoziierbaren Wasserstoffatoms stattfinden.

Dieselbe Auffassung läßt sich nun auch auf die Salze mit komplexen Kationen, also auf alle Oniumsalze bzw. deren Jodide, übertragen, zumal da letztere auch durch anscheinend indifferente Medien in Lösung optisch und chemisch verändert werden. Aus dieser Auffassung ergibt sich nun auch die einzige, auf bekannten und anerkannten Prinzipien basierte Erklärung dieser Isomerie:

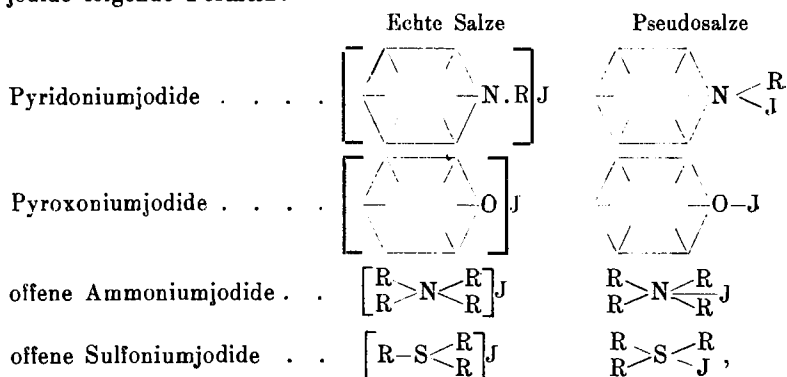
Alle organischen Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium- (Stibonium-?), Sulfonium- und Oxoniumhaloide können in zwei »Valenzisomeren« auftreten; die zentralen Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- (Antimon-) bzw. Schwefel- und Sauerstoffatome sind und bleiben zwar stets fünfwertig bzw. vierwertig, können aber mit ihrer fünften bzw. vierten Valenz das Halogen entweder direkt (in erster Sphäre) oder indirekt (in zweiter Sphäre) binden. Man hat danach zu unterscheiden:

1. Echte Oniumhaloide (-jodide); mit komplexer ionogener Bindung des Halogens (Jods), das also vom zentralen Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Schwefel- oder Sauerstoffatom nicht direkt gebunden wird, sondern sich in zweiter Sphäre, d. i. in der Sphäre der vom Zentralatom direkt gebundenen Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffreste, befindet, gemäß A. Werners Koordinationsformeln z. B.

für Ammoniumjodid $\left[\begin{matrix} H & H \\ | & | \\ H-N & H \\ | & | \\ H & H \end{matrix} \right] J$.

2. Pseudo-Oniumhaloide (-jodide); mit nicht ionogener, also direkter Bindung des Halogens (Jods) an die zentralen, mehrwertigen Atome im Sinne der üblichen Strukturformeln mit echtem fünfwertigem Stickstoff, Arsen und Phosphor bzw. mit echtem vierwertigem Schwefel und Sauerstoff.

Danach erhalten die verschiedenen Gruppen der isomeren Oniumjodide folgende Formeln:



welche Formeln natürlich auch auf die Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumjodide zu übertragen sind.

Welchem Typus die farblosen bzw. schwächer absorbierenden Salze und welchem die gelben bzw. stärker absorbierenden Isomeren entsprechen, ist leicht zu entscheiden.

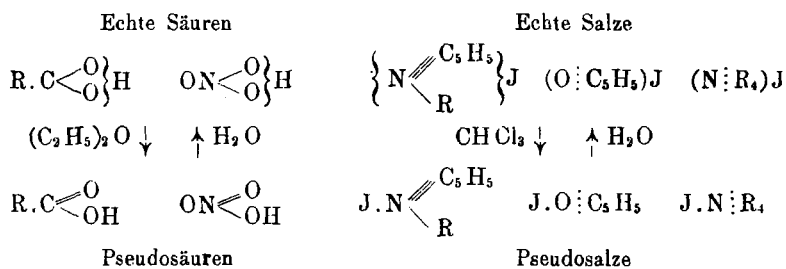
Von den chromoisomeren (farblosen und gelben) Pyridonium- und Pyroxoniumjodiden absorbieren die farblosen Formen ebenso wie die farblosen Salze mit Sauerstoffsäuren in wäßrigen, auch stark verdünnten, praktisch fast völlig dissoziierten Lösungen, also wie die farblosen Pyridonium- und Pyroxonium-Ionen. Da sich also diese farblosen Jodide ohne optische Veränderung ionisieren, enthalten sie das Jod auch im undissoziierten Zustande in ionogener Bindung. Dasselbe gilt für die schwächer absorbierenden Formen aller übrigen Oniumjodide. Daraus folgt also:

Die farblosen bzw. schwächer absorbierenden Jodide sind die echten Salze entsprechend A. Werners Koordinationsformeln; die gelben bzw. stärker absorbierenden Jodide können also nur die Pseudosalze sein, entsprechend den alten, früher allgemein angenommenen Strukturformeln.

Dementsprechend sind nur die farblosen echten Haloidsalze als Elektrolyte den anorganischen Ammonium- und Alkalihaloiden durch

Löslichkeit in Wasser und sehr schwache Lichtabsorption ähnlich. Die stärker absorbierenden, häufig gelben ψ -Haloidsalze sind als Nicht-Elektrolyte von beiden sehr verschieden, dafür aber den organischen nicht ionisierbaren Halogenverbindungen ähnlich, weil in beiden die Halogenatome nicht ionogen, sondern direkt an ein einziges (C-, N-, P-, As-, S- oder O-) Atom gebunden sind. So lösen sich die ψ -Jodide leicht in vielen chlorierten Kohlenwasserstoffen; so sind die Pyridonium- ψ -Jodide gelb, wie Jod-dimethylamin $J.N(CH_3)_2$, wie denn auch in beiden das Jod direkt am Stickstoff gebunden ist; so besitzen die Onium- ψ -Jodide eine abnorm starke und häufig selektive Lichtabsorption, gleich dem Äthyljodid im Vergleich mit den anderen Äthylhaloiden, aber auch nur den Alkalijodiden.

Andererseits verhalten sich aber auch die Oniumjodide gegen Lösungsmittel ähnlich wie die Carbonsäuren. Denn die Bildung der Elektrolyte, also der echten Salze und echten Säuren, wird durch ionisierende Medien, vor allem durch Wasser und sodann durch Alkohole, begünstigt; die Bildung der Nicht-Elektrolyte, also der Pseudosäuren und Pseudosalze, umgekehrt durch nicht ionisierende Medien. Ein Unterschied besteht nur darin, daß die Bildung der Pseudosäuren durch Äther und die der Pseudo-Haloidsalze durch Chloroform und verwandte Stoffe am meisten begünstigt wird. Man kann danach diese Beziehungen zwischen diesen beiden isomeren Reihen der Elektrolyte und Nicht-Elektrolyte durch das folgende Schema kurz veranschaulichen:



An sich sind die gelben Jodide als Pseudosalze ohne ionogene Bindung auch nicht ionisierbar, also keine Elektrolyte. Wenn daher die gelben Lösungen in nicht ionisierenden Medien doch den Strom noch deutlich, obgleich sehr schwach leiten, wie für die Lösung von Methyl-pyridoniumjodid in Acetylentetrachlorid festgestellt wurde:

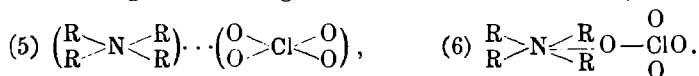
0.0646 g Jodid in 10 ccm $C_2H_2Cl_4$ bei $25^\circ = 1.13$,

so wird diese Leitfähigkeit nicht dem gelben Pseudosalz, sondern dem farblosen echten Salze zukommen, das ja nach obigen Versuchen

auch in diesen gelben Lösungen bei niederen Temperaturen immer noch in beträchtlicher Konzentration neben dem gelben Isomeren vorhanden ist.

Daß die Pyridoniumbromide ähnlich den Jodiden, aber viel unvollständiger und die Chloride nur spurenweise durch Chloroform und verwandte Medien isomerisiert werden, bedeutet natürlich, daß von den Halogenen das Jod die größte und das Chlor die geringste Neigung zur Bildung von Pseudosalzen hat — was auf diesem neuen Gebiete die alte Erfahrung bestätigt, daß das Chlor das stärkste und das Jod das schwächste Halogen ist. So sind von den echten Oniumhaloiden die Chloride deshalb am beständigsten und die Jodide am unbeständigsten, weil das Jodid die relativ größte Neigung zu der nur in den Pseudohaloiden vorhandenen direkten Bindung an negative Elemente besitzt.

Völlig gleich null ist aber die Tendenz der Sauerstoffsäuren zur Bildung von ψ -Oniumsalzen; zweifellos deshalb, weil sie überhaupt nur mit ionogener Bindung des Wasserstoffs echte Säuren sind, und weil die starken Säuren, eben infolge ihrer Stärke, schon den schwach positiven ionogen gebundenen Wasserstoff nicht in den Hydroxyl-Wasserstoff der zugehörigen Pseudosäuren umwandeln. So werden also Säuren wie Perchlorsäure mit den noch positiveren Onium-Kationen, wie z. B. NR_4 ., ausschließlich echte Salze (5), niemals aber Pseudosalze (6) mit nicht ionogener Bindung zwischen Anion und Kation, erzeugen:



Die beim Übergang der farblosen Jodide in die gelben Formen mehrfach nachgewiesenen Zeitphänomene bedeuten dementsprechend, daß der Übergang von Halogenatomen zwischen der ersten und zweiten Sphäre oder zwischen direkter, nicht ionogener Bindung und indirekter, ionogener Bindung mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgen kann, wie dies auch für die violetten und grünen Chrom-aquo-Chloride, aber im scharfen Gegensatz hierzu noch nie für den Wechsel zwischen ionogenem und ionisiertem Zustand, also bei der Dissoziation in wäßriger Lösung, nachgewiesen worden ist. So können diese Zeitphänomene beim Übergang zwischen den chromoisomeren Jodiden auch als eine Bestätigung für deren Auffassung als Valenzisomere dienen.

Bemerkenswert ist noch, daß die von Wedekind¹⁾ genau untersuchte Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze durch dieselben Bedingungen begünstigt wird, wie die Umwandlung der echten Salze in die Pseudo-Ammoniumsalze. Denn die Geschwindigkeit der

¹⁾ B. 41, 1029, 2659 [1908].

Autoracemisation ist abhängig erstens von der Natur der Anionen und zweitens von der der Lösungsmittel. Sie tritt nur bei Haloidsalzen auf und erfolgt bei den Chloriden am langsamsten, bei den Bromiden rascher und bei den Jodiden am schnellsten, genau entsprechend der Tendenz zur Bildung der Pseudo-Haloidsalze aus den echten Haloidsalzen, die bei den Chloriden am geringsten und bei den Jodiden am größten ist. Die Geschwindigkeit der Autoracemisation nimmt ferner zu mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, also in der Reihenfolge Wasser, Äthylalkohol, Äthylenchlorid, Tetrachloräthan, Chloroform (Bromoform), wieder fast symbar mit dem Übergang der echten in die Pseudo-Oniumjodide, welche letztere nur in sehr konzentrierter wäßriger Lösung spurenweise, in äthylalkoholischer Lösung in geringer Konzentration, aber in Chloroform und Tetrachloräthan fast ausschließlich bestehen. Da nun Wedekind nachgewiesen hat, daß diese Autoracemisation von einer Spaltung der Ammoniumjodide in Amin und Alkylhaloid begleitet wird und der Umfang dieser Spaltung der Geschwindigkeit dieser Autoracemisation proportional ist, so werden sehr wahrscheinlich nicht die echten Jodide $\left[\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} \right] > N < \begin{array}{c} R_3 \\ R_4 \end{array}] J$, sondern die Pseudojodide $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} > N < \begin{array}{c} R_3 \\ R_4 \end{array} J$ zerfallen, und so wird wohl auch schon beim Übergang der echten Salze mit tetraedrisch konfigurierten Kationen in die Pseudosalze mit wirklich fünfwertigem Stickstoff dadurch, daß das Jod in direkte Bindung mit dem Stickstoffatom und zwischen die Alkyle tritt, die asymmetrische tetraedrische Anordnung der vier Kohlenwasserstoffreste um dieses Zentralatom gestört und dadurch die Autoracemisation vorbereitet werden.

Schließlich noch einiges über die Beziehungen zwischen der Konstitution und Lichtabsorption der echten Oniumjodide und ihrer Isomeren.

Begonnen sei mit den echten Salzen, da diese, wie bereits erwähnt, viel einfacher absorbieren als die zugehörigen Pseudosalze, und unter ersteren wieder mit den peralkylierten Salzen, da sich diese nicht nur chemisch, sondern auch optisch genau so einfach wie die Kaliumsalze verhalten. Denn wie die Tafel VI A—D zeigt, sind die peralkylierten Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumsalze untereinander und mit den entsprechenden Kaliumsalzen optisch fast identisch. Ihre Chloride absorbieren wie Kaliumchlorid in dem noch gerade zugänglichen Ultraviolett so schwach, daß ihre Absorption mit den gewöhnlichen Spektrographen nicht mehr genügend genau bestimmt werden kann. Ihre Jodide absorbieren viel stärker, sind aber ebenfalls untereinander, aber auch mit Kaliumjodid in Wasser und Alkohol optisch

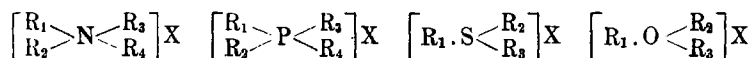
fast identisch; sogar insoweit, als alle Jodide in wäßriger Lösung fast genau um denselben geringen Betrag stärker absorbieren, als in alkoholischer Lösung. Alle alkylierten Onium-Ionen sind also zufolge der minimalen Absorption ihrer Chloride optisch ebenso durchlässig wie die Kalium-Ionen, so daß die Absorption ihrer Jodide praktisch nur die des Jod-Ions ist. Die Absorption der verschiedenen Kationen ist trotz der großen chemischen und optischen Verschiedenheit ihrer Zentralatome (N, P und S) nicht merklich verschieden und bei allen praktisch fast = 0 geworden. So macht sich z. B. das S-Atom zwar noch im Dimethylsulfid durch dessen ziemlich starke Absorption optisch bemerklich, aber auch diese Wirkung ist in seinen Alkylchlorid-Additionsprodukten, den Trialkyl-sulfoniumchloriden, vollständig verschwunden — wie Tafel VI, C zeigt. Die alkylierten Onium-Ionen sind also auch optisch »zusammengesetzte Alkalimetalle«. Aber während diese Jodide mit praktisch durchlässigen Kationen relativ viel stärker absorbieren als die zugehörigen Chloride, weil eben das Jod-Ion ziemlich stark, das Chlor-Ion aber äußerst schwach absorbiert, wird der optische Unterschied zwischen Chloriden und Jodiden in dem Maße geringer, als die Absorption der Kationen zunimmt und damit allmählich die des Jod-Ions verdeckt. So sind schon Pyridonium- und Pyroxoniumjodide in ihren farblosen Formen von den zugehörigen Chloriden optisch kaum noch merklich verschieden, weil eben die Absorption dieser Haloidsalze fast nur noch die ihrer Kationen ist. Daß die Pseudojodide sehr viel stärker absorbieren, zeigt sich schon bei den einfachsten aliphatischen Salzen. Aber auch dieselben Veränderungen bezw. Substitutionen, die die Absorption der echten Jodide nur wenig und zwar entsprechend ihren sonstigen optischen Wirkungen beeinflussen, verändern die Absorption der isomeren Pseudojodide weit stärker. So wird die Absorption der aliphatischen echten Phosphoniumjodide selbst durch Ersatz dreier Alkyle durch drei Phenyle, d. i. in den echten Triphenyl-alkyl-phosphoniumjodiden $[P(C_6H_5)_3R]J$, nur ganz analog verstärkt, wie bei vielen anderen analogen Veränderungen: Es tritt ein bei zahlreichen Benzolderivaten beobachtetes tiefliegendes Ultraviolett-Band auf, das den entsprechenden aliphatischen Derivaten natürlich fehlt. Dagegen besitzt das isomere Pseudojodid $J.P(C_6H_5)_3.R$ nicht nur eine viel stärkere, sondern auch eine durch ein neues, hochgelegenes Band kompliziertere Absorption, die bereits in das sichtbare Spektralgebiet übergreift (s. Tafel V). Und am schärfsten unterscheiden sich diejenigen isomeren Jodide, in denen das Zentralatom direkt in einen benzol-ähnlichen ungesättigten Ring eingefügt ist: Die echten Pyridoniumjodide und Pyroxoniumjodide absorbieren wie die übrigen nor-

malen Salze nicht wesentlich anders als Pyridin und Dimethyl-pyron; aber die isomeren tief gelben Pseudojodide absorbieren wieder nicht nur viel stärker, sondern infolge des Auftretens zweier ausgesprochener neuer Banden sehr viel komplizierter (s. Tafel II dieser Arbeit und Tafeln I und II der vorangehenden Arbeit).

Zusammenfassung.

Deduktiv sind die Resultate dieser Arbeit kurz folgendermaßen darzustellen: Ähnlich wie die Sauerstoffsäuren (besonders die Carbonsäuren und die Salpetersäure) je nach der Natur der Säure-Ionen und der Lösungsmittel in zwei »Valenz-Isomeren« existieren können, nämlich erstens als echte Säuren mit ionogener Bindung des H-Kations an mindestens zwei Sauerstoffatome $X \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle H$ und zweitens als Pseudosäuren mit struktureller Bindung des H-Atoms an nur ein einziges Sauerstoffatom $X \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ OH \end{smallmatrix} \right\rangle$, so können auch organische Haloidsalze in zwei ganz analog verschiedenen Valenz-Isomeren bestehen. Man hat zu unterscheiden:

1. Echte Haloidsalze; mit ionogener Bindung der Halogene als Anionen an die komplexen Kationen der organischen Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Sulfonium- und Oxoniumsalze, also mit indirekter Bindung an die zentralen Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Schwefel- und Sauerstoffatome in zweiter Sphäre, entsprechend A. Werners Koordinationsformeln der Oniumsalze; optisch identisch mit ihren Ionen, stets farblos, wenn die Anionen farblos sind:



oder kürzer



2. Pseudo-Haloidsalze; mit nicht-ionogener, also direkter Bindung der Halogene an die mehrwertigen Zentralatome derselben Kationen, also mit echtem fünfwertigen Stickstoff und Phosphor bzw. echtem vierwertigen Schwefel und Sauerstoff, entsprechend den üblichen alten Strukturformeln der Oniumsalze; optisch verschieden von ihren Ionen; viel stärker absorbierend als die echten Haloidsalze und daher oft gelb:



Die echten Haloidsalze sind die stabileren, also normalen Salze. Ihre Tendenz zum Übergang in die Pseudohaloide hängt ab von der Natur der Anionen und Kationen, sowie von der Temperatur und der Natur der Lösungsmittel. Höhere Temperaturen und nicht-ioni-

sierende Lösungsmittel, wie Chloroform und Acetylentetrachlorid, begünstigen die Umlagerung der echten in die Pseudo-Haloidsalze. Von den Anionen wirkt in demselben Sinne am günstigsten das Jod, schwach das Brom, kaum das Chlor, und gar nicht die Ionen der starken Sauerstoffsäuren; letztere deshalb nicht, weil sie überhaupt keine Pseudosalze von der Form OX.O.NR_4 , sondern nur echte Salze, d. i. solche mit ionogenen Bindungen zwischen Anion und Kation $\text{X} \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \left\{ \begin{array}{l} \text{R} \text{N} \text{R} \\ \text{R} \text{R} \end{array} \right\}$ erzeugen. Von den organischen Kationen begünstigen die Bildung der Pseudojodide am meisten diejenigen, deren Zentralatom, wie bei den Pyridonium- und Pyroxonium-Ionen, einem ungesättigten benzol-ähnlichen Ring eingefügt ist. Ihre Lichtabsorption ist völlig anders und viel komplizierter als die der echten Jodide. Ihnen folgen von den offenen Oniumsalsen die möglichst hoch phenylierten Jodide wie Triphenyl-benzyl-phosphoniumjodid, das sich z. B. in Chloroform und Tetrachlor-äthan noch mit gelber Farbe löst, und Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid, dessen gelbliche Chloroformlösung durch ihre wesentliche Veränderung der Lichtabsorption das Vorhandensein des Pseudojodids noch sicher anzeigt. Aber schon bei den halb-aliphatischen Salzen, wie Tetrabenzyl-arsoniumjodid, sind diese optischen Anzeichen ihres Überganges in Pseudojodide geschwächt und bei den völlig gesättigten alkylierten Ammonium-, Phosphonium- und Sulfonium-Jodiden nur noch daran zu erkennen, daß sich deren in Wasser und Alkohol sehr schwache Absorption ohne sonstige Veränderung in Chloroformlösung abnorm stark nach dem sichtbaren Spektralgebiet zu verschiebt.

Die Isomerisation der echten Jodide zu den gelben Pseudojodiden durch derartige Lösungsmittel ist, wie an den Lösungen von Pyridonium- und Pyroxoniumjodiden, aber auch von Tetrabenzyl-arsoniumjodid festgestellt wurde, ein Zeitphänomen und damit analog den Zeitphänomenen bei der Isomerisation zwischen Ketonen und Enolen oder auch beim Übergang von Halogenatomen von der ersten in die zweite Sphäre bei komplexen Salzen, z. B. den isomeren Chromchlorid-Hydraten.

In derartigen Lösungen sind im allgemeinen Gleichgewichte zwischen echten Jodiden und Pseudojodiden vorhanden, die sich nicht nur erwartungsgemäß mit steigender Temperatur, sondern auch mit steigender Konzentration des umlagernd wirkenden Mediums (also mit zunehmender Verdünnung des Jodids in den Chloroformlösungen) auf die Seite der Pseudosalze verschieben. Wie am Äthyl-pyridoniumjodid nachgewiesen wurde, bildet das Chloroform mit den gelben Jodiden gelbe, und mit den farblosen Jodiden farblose Chloroform-Solvate, bewirkt also durch die bloße Addition keine Farbver-

änderung. Letztere tritt erst dadurch ein, daß diese Solvate der beiden Isomeren andere Stabilitätsverhältnisse besitzen als die homogenen Salze. Die stabileren echten Jodide werden in Form ihrer Chloroform-Solvate instabiler, die metastabilen Pseudojodide umgekehrt in Form ihrer Chloroform-Solvate stabiler; letztere bilden sich deshalb unter gleichen Bedingungen leichter und bewirken dadurch die Umlagerung. Bei derselben wirkt also das anscheinend indifferente Chloroform chemisch ähnlich stark, wie der anscheinend gleichfalls indifferente Äther bei der Umlagerung echter Carbonsäuren, z. B. von Trichlor-essigsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{H}$, in Pseudo-Trichlor-essigsäure,

$\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, wobei die ebenfalls von mir nachgewiesenen Äther-Solvate auch dieselbe Rolle spielen, wie die Chloroform-Solvate bei der Umlagerung echter in Pseudo-Haloidsalze.

Weiter noch einige Bemerkungen allgemeiner Natur. Der Nachweis der Existenz zweier valenzisomerer Onium-Haloide bringt zugleich den Nachweis, daß die beiden einander entgegengesetzten Ansichten über die Konstitution der Oniumsalze je nach den Bedingungen richtig sind; also z. B. für die Ammoniumsalze sowohl deren ältere Formulierung der Strukturchemie als Derivate des echten fünfwertigen Stickstoffs mit direkter Bindung des Halogens am Zentralatom: $\text{X} \cdot \text{NH}_4$, als auch deren neuere Auffassung von A. Werner als einfachste Komplexsalze mit indirekter, ionogener Bindung des Halogens in zweiter Sphäre: $[\text{NH}_4]\text{X}$; allerdings mit dem Unterschiede, daß A. Werners Formel als die der echten Salze den normalen, weiter verbreiteten, und für die Sauerstoffsalze wohl ausschließlich reellen Typus darstellt, während die Strukturformel als die der Pseudo-salze nur einem bei gewissen Haloidsalzen unter gewissen Bedingungen herstellbaren abnormen Bindungszustand entspricht, der speziell bei den anorganischen Ammoniumsalzen noch nicht einmal indirekt nachgewiesen ist. In diesen Tatsachen ist natürlich auch ein direkter Beweis enthalten erstens für die Richtigkeit von A. Werners Komplexformeln, also für die Unrichtigkeit der immer noch üblichen Strukturformeln der echten Ammoniumsalze — zweitens aber auch andererseits für die Existenz eines strukturell echten fünfwertigen Stickstoffatoms in den Pseudo-Haloidsalzen. — Schließlich bestätigt sich auch bei den echten Salzen genau wie bei den echten Säuren, daß die Ionisation ein optisch indifferenter Vorgang ist, und daß scheinbare optische Veränderungen des Dissoziationsgrades auf chemischen Veränderungen beruhen. Denn die farblosen echten Salze sind in Wasser, aber auch in konzentrierter Schwefelsäure bei allen Konzentrationen optisch konstant, während sie beim Übergang in Chloroformlösung

optisch sehr stark verändert werden, aber nur deshalb, weil sie sich hierbei in Form von Chloroform-Solvaten zu den meist gelben Haloidsalzen isomerisieren, ebenso wie z. B. die in wäßriger Lösung als echte Säuren vorhandenen Säuren durch Übergang in ätherische Lösung dann optisch verändert werden, wenn sie hierbei in Form von Ätheraten in Pseudosäuren übergehen. Auch hier gilt also: Anscheinend indifferenten Lösungsmittel können durch Umlagerung sehr starke optische Veränderungen hervorbringen, ionisierend wirkende Lösungsmittel bringen dagegen in dieser Eigenschaft überhaupt keine optischen Veränderungen hervor. — Ebensowenig nimmt auch hier die Lichtabsorption mit Zunahme der Valenz-Zersplitterung zu — im Gegenteil. Denn, um dies nur bei den einfachsten Repräsentanten zu zeigen, so ist bei den echten peralkylierten Oniumjodiden, wie $\left[\begin{array}{c} R & N & R \\ | & & | \\ R & & R \end{array} \right] J$, die Affinität oder Valenz des ionogen gebundenen Jodatoms sicher auf mehrere andere Atome verteilt, also mehr zersplittert, als bei den isomeren Pseudojodiden $R_4 \equiv N - J$ mit direkter Bindung desselben Jodatoms an den fünfwertigen Stickstoff. Dennoch absorbieren aber die einfachsten echten Oniumjodide ebenso wie ihre komplizierteren Abkömmlinge stets weniger stark, als die isomeren Pseudojodide — ähnlich wie auch die echten Carbonsäuren, $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \{ H$, trotz stärkerer Valenz-Zersplitterung stets weniger stark absorbieren als die Pseudocarbonsäuren, $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$.

173. A. Hantzsch: Notiz zur Isomerie der 2-Benzoylbenzoessäureester.

(Eingegangen am 25. Juni 1919.)

Wie ich erst vor kurzem bemerkt habe, hat Hr. T. C. Mc. Mullon¹⁾ die Existenz der zwei isomeren 2-Benzoylbenzoessäureester deshalb in Abrede stellen wollen, weil er den dem normalen Ester isomeren Pseudoester $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C(OCH_3) \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{array} \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ nach den Angaben von Hans

Meyer²⁾ nicht erhalten konnte, obwohl er von letzterem ausführlich charakterisiert worden ist. Da ich denselben Pseudoester in einer mit Hrn. Dr. W. Schwiete³⁾ ausgeführten, aber von Hrn. Mc. Mullon übersehenen Arbeit ohne Schwierigkeit zum Zwecke einer optischen Untersuchung dargestellt, also die Resultate seines Entdeckers, wie zu

¹⁾ Am. Soc. 38, 1228 [1916] (C. 1917, I 409).

²⁾ M. 25, 475 [1904]. ³⁾ B. 49, 215 [1916].