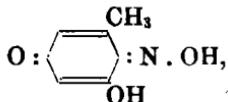


Acetate und lässt sich mit Lakmus titriren. Bei der Leitfähigkeit wurden höhere Werthe als von Henrich gefunden,

v	128	256	512	1024
$\mu$	76.3	102.6	134.7	170.4
K	0.047	0.041	0.046	0.044

während Henrich eine Constante von nur 0.032 fand.

Dieser sehr stark saure Charakter des sogen. Nitrosoorcins ist auffallend; denn es ist kaum wahrscheinlich, dass diese Substanz wenn sie sich von den Nitrosophenolen nur durch den Mehrgehalt eines Hydroxyls unterschiede, mehr als 1000-mal stärker wäre als diese. Ob angesichts der Thatsache, dass Verbindungen vom Typus der Oxychinone (z. B. die Anilsäuren) starke Säuren sind, das sogen. Nitrosoorcin umgekehrt, wie die vorher untersuchten Körper, sich als Oxychinonoxim,



ionisiert, bleibe dahingestellt.

---

#### 463. A. Hantzsch und M. Kalb: Ueber Pseudoammoniumbasen.

(Eingeg. am 6. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unter Pseudobasen sollen Isomere echter Basen verstanden werden, welche sich von letzteren durch Abwesenheit der eigentlichen Basenreactionen, namentlich also durch elektrische Indifferenz unterscheiden, und die sich somit zu echten Basen und ihren Salzen ähnlich verhalten, wie die sogen. Pseudosäuren zu echten Säuren und ihren Salzen. Beide, Pseudobasen und Pseudosäuren, bilden also nicht direct, sondern nur indirect, d. i. unter Atomverschiebung, Salze von verschiedener Constitution. Pseudoammoniumbasen im Speciellen sind natürlich Isomere echter Ammoniumbasen.

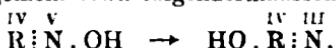
Die Ammoniumhydrate lassen sich nach dem Grade ihrer Beständigkeit und nach der Art ihres Zerfalls in drei Klassen theilen.

1. Stabile Ammoniumhydrate, auch im undissoziirten, festen Zustand beständig, also nicht freiwillig zerfallend; in Lösung völlige Analoga des Kaliumhydrats: Tetralkylammoniumhydrate.

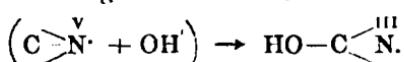
2. Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zum Uebergang in Anhydride vom Ammoniaktypus. Ammoniumhydrate

mit (ein bis vier) Ammoniumwasserstoffatomen. Tri-, Di-, Mono-Alkylammoniumhydrate, einschliesslich des Ammoniumhydrates selbst. Bekanntlich schwache Basen; aber weniger deshalb schwach, weil sie geringe Ionisationstendenz haben (also im undissoziirten Zustande existiren), sondern vielmehr deshalb, weil sie sich, selbst in wässriger Lösung, anhydriren, sodass sie auch in wässriger Lösung nur untergeordnet als undissoziirte Hydrate, z. B. als  $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{OH}$  oder  $(\text{CH}_3)_3\text{HN} \cdot \text{OH}$ , sondern ganz vorwiegend als Anhydride ( $\text{H}_3\text{N}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  u. s. w.) existiren. Dies ist in der Zeitschrift für physikalische Chemie in einer Arbeit über die Natur der wässrigen Ammoniak- und Amin-Lösungen ausgeführt worden<sup>1)</sup>.

3. Labile Ammoniumhydrate mit der Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten. Nur in völlig dissociirten Zustande als labile Phase aus den echten Ammoniumsalzen primär entstehend, aber selbst in wässriger Lösung mehr oder minder rasch in die in fester Form stabilen isomeren Pseudobasen übergehend. Mit dieser Gruppe beschäftigt sich die vorliegende Arbeit. Hierher gehören die meisten Ammoniumhydrate mit ringsförmiger, oder auch doppelter, namentlich chinoïder Bindung zwischen Ammoniumstickstoff und Kohlenstoff. Pseudoammoniumhydrate sind also die meisten (wenn nicht alle) festen Basen, die aus den Jodalkylaten pyridinähnlicher Basen, namentlich der Chinolin- und Acridin-Reihe, aber auch die, welche aus vielen Farbstoffsalzen von chinoïder Natur entstehen. Diese Umwandlung der echten, primär gebildeten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate (die unten bewiesen werden wird) lässt sich allgemein etwa folgendermaassen darstellen:



und erfolgt also dadurch, dass sich das ursprünglich am Ammoniumstickstoff befindliche, abdissociirte basische Hydroxyl an einem Kohlenstoffatom des mehrwerthigen Radicals festsetzt. Man kann sagen, dass sich hierbei ein zusammengesetztes organisches Alkali in ein indifferentes organisches Hydrat verwandelt; oder mit anderen Worten: die Pseudoammoniumbasen sind (meistens) Carbinole. Die obige Umwandlung lässt sich also genauer so darstellen:



Dass die meisten Basen der Triphenylmethanfarbstoffe bereits seit geraumer Zeit als Carbinole gelten, ist allerdings bekannt; aber trotzdem ist dies, jedenfalls wegen des Mangels eines exacten Beweises, nicht verallgemeinert worden. Denn zahlreiche, andere, feste Farbstoffbasen von den oben charakterisirten Typen sind einfach als

<sup>1)</sup> Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. phys. Chem. 30, 258.

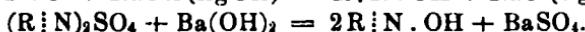
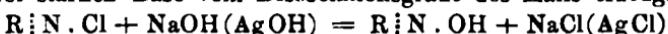
Ammoniumhydrate formulirt worden, und die festen Basen aus den Jodalkylaten der Acridinreihe werden auch jetzt noch dahin gerechnet, wie denn z. B. die Base aus dem Jodmethylat des Phenylacridins in der Literatur und auch in Lehrbüchern als Methyl-Phenylacridinium-hydrat fortgeführt wird, während sie tatsächlich die Pseudobase Methyl-Phenylacridol ist. Ueberhaupt gehört die ganze Gruppe der sogen. ätherlöslichen Ammoniumbasen, also der angeblichen Ammoniumhydrate mit abnormen Eigenschaften (neutraler Reaction, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln), vielmehr den Pseudoammoniumbasen zu, die nur deshalb scheinbar starke Basen sind, weil sie scheinbar direct, tatsächlich aber unter Constitutionsveränderung, wieder mit Säuren in echte Ammoniumsalze übergehen, etwa nach dem Schema:



Der directe Beweis für diese Entwickelungen liegt in Folgendem:

In einigen, wenn auch seltenen Fällen, lässt sich die Existenz der echten Ammoniumbase, welche der festen Pseudobase isomer ist, mit aller Schärfe als primäre, direct aus den Ammoniumsalzen gebildete Form nachweisen; allerdings nur in wässriger Lösung, aber in derselben quantitativ und von allen wesentlichen Eigenschaften des Kalihydrats. Dieses äusserst starke, zusammengesetzte Alkalihydrat isomerisiert sich als labile Form mehr oder minder schnell zu der stabilen, indifferenten Pseudobase.

Diese Isomerisation eines »zusammengesetzten Alkalihydats« in eine echte organische Verbindung lässt sich also, ganz wie die Bildung von Pseudosäuren aus den Salzen echter Säuren, durch das Vorhandensein sogen. »zeitlicher oder abnormer Neutralisationsphänomene<sup>1)</sup> — und zwar bisweilen mit quantitativer Schärfe — nachweisen. Aus echten (ringförmigen oder chinoïden) Ammoniumchloriden wird also durch Natron oder Silberoxyd, natürlich auch aus den Ammoniumsulfaten und Baryt, primär eine Lösung einer äusserst starken Base vom Dissociationsgrade des Kalis erzeugt:



Die Ionen dieser echten Ammoniumbase treten aber allmählich zu der undissozierten Pseudobase zusammen und verschwinden schliesslich vollkommen, da die anfangs sehr stark alkalische Lösung unter Ausscheidung der kaum löslichen Pseudobase neutral wird:

Ionisirte echte Ammoniumbase Pseudoammoniumbase



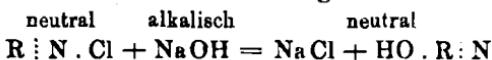
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 578.

So stellt sich der stationäre Endzustand in dem oben formulirten System nicht augenblicklich, sondern erst nach einer gewissen Zeit langsam her (zeitliche oder langsame Neutralisation). Quantitativ verfolgen lassen sich diese Phänomene natürlich auch hier durch Leitfähigkeitsbestimmungen. So z. B. hat das aus (Ammoniumsulfat + Baryt) hergestellte System (Baryumsulfat + Ammoniumbase) anfangs die Leitfähigkeit des Kalis von gleicher Concentration. In dem Maasse, als die Umlagerung fortschreitet, sinkt auch die Leitfähigkeit, und schliesslich bis auf Null, wenn der Process vollendet ist. Untersucht man, was praktisch bequemer ist, das System (Ammoniumchlorid + Natron), so ist die Leitfähigkeit anfangs die Summe der Leitfähigkeit der beiden Componenten, um schliesslich auf die des Kochsalzes zu sinken und dann constant zu bleiben.

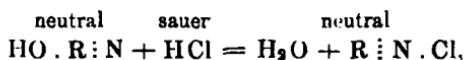
Diese langsamen Neutralisationsphänomene lassen sich freilich, wie schon erwähnt, nur bei einigen Substanzen in vollem Umfange nachweisen. Die meisten Umwandlungen echter Ammoniumbasen in Pseudoammoniumbasen vollziehen sich aber so rasch, dass man dieselbe elektrisch gerade noch in ihren letzten Stadien, manchmal sogar garnicht mehr nachweisen kann; Neutralität und constante Leitfähigkeit werden alsdann äusserst rasch, manchmal sogar geradezu blitzartig schnell erreicht. Aber auch in diesen Fällen lässt sich alsdann (wie bei Pseudosäuren) die constitutive Verschiedenheit zwischen den echten Ammoniumsalzen und den Pseudoammoniumhydraten durch die »abnormen Neutralisationsphänomene« nachweisen, oder mit anderen Worten, durch das Vorhandensein eines (ohne Annahme constitutiver Verschiedenheit nicht erklärblichen) Widerspruchs zwischen dem elektrochemischen Verhalten der Salze und der Base. So ist der aus ( $R:N\cdot Cl + NaOH$ ) erzeugte stabile Endzustand ( $HO\cdot R:N + NaCl$ ) insofern abnorm, als aus einem neutralen, nicht hydrolysierten Chlorid ein nicht alkalisches, indifferentes Hydrat erzeugt worden ist, während doch in allen normalen Fällen, also bei Ausschluss von Atomverschiebungen, aus neutralen Ammoniumchloriden stets alkalisch reagirende Hydrate von erheblichem Leitvermögen erhalten werden. Man kann also einfach so schliessen: wird aus einem neutral reagirenden Ammoniumchlorid ein ebenfalls neutral reagirendes (nicht leitendes) Hydrat erhalten, so ist letzteres nicht ein echtes Ammoniumhydrat, sondern ein Pseudoammoniumhydrat. Oder umgekehrt: wenn eine solche neutral reagirende Base nicht der Erwartung gemäss, wie z. B. die Anilinbasen, ein sauer reagirendes, hydrolytisch gespaltenes Chlorid, sondern ein Neutralsalz erzeugt, so sind die ursprüngliche Base und das gebildete Salz constitutiv verschieden; erstere ist also eine Pseudoammoniumbase. Die Bezeichnung dieser Vorgänge als »normale« Neutralisationsphänomene rechtfertigt sich am deutlichsten dadurch, dass man die

**Bildung von Pseudobasen** (wie die von Pseudosäuren) einfach durch Titration nachweisen kann; versetzt man z. B. ein Neutralsalz, dessen echte Ammoniumbase sich äusserst rasch in die Pseudoammoniumbase isomerisiert, mit Natron, so bleibt die ursprünglich neutrale, wässrige Lösung trotz Zufügen des Alkalis so lange neutral, bis alles Ammoniumsalz zersetzt, d. i. in Alkalichlorid und indifferente Pseudobase verwandelt ist. Es wird also das Alkali, die stärkste Base, nicht durch eine saure Flüssigkeit, sondern (wenigstens scheinbar) durch ein Neutralsalz neutralisiert. Oder umgekehrt: wenn die stärksten Säuren nicht durch basische, sondern durch indifferente Stoffe unter Bildung von Neutralsalzen neutralisiert werden, so sind die betreffenden indifferenten Stoffe keine echten Basen, sondern Pseudobasen.

Diese abnormalen Neutralisationserscheinungen lassen sich — unter Nichtberücksichtigung der häufig kaum oder garnicht mehr nachzuweisenden, echten Ammoniumbase — folgendermaassen darstellen:



und umgekehrt:

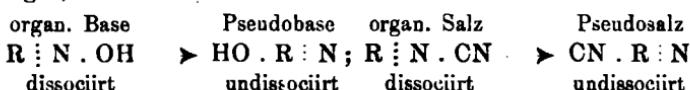


wobei im letzteren Falle aus der Pseudobase wohl nicht direct das Chlorid der echten Ammoniumbase, sondern zuerst ein Additionsproduct  $\text{HO} . \text{R} : \text{N} <_{\text{Cl}}^{\text{H}}$  entstehen dürfte, das erst unter Abspaltung von Wasser das quaternäre Chlorid  $\text{R} : \text{N} . \text{Cl}$  liefert.

Auch gewisse rein chemische Reactionen können zur Diagnose von Pseudobasen dienen. Dieselben beruhen, wie die entsprechenden Reactionen von Pseudosäuren, auf ihrer Indifferenz, sind also allerdings mehr negativer Art. Wie z. B. manche Pseudosäuren (z. B. echtes Phenyl-nitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{CH}_2 . \text{NO}_2$ , ecbe primäre Nitrosamine,  $\text{R} . \text{NH} . \text{NO}$ ) nur mit wässrigem, nicht aber mit trocknem Ammoniak Ammoniumsalze der echten Säuren (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{CH} : \text{NO} . \text{ONH}_4$ ,  $\text{R} . \text{N} : \text{N} . \text{ONH}_4$ ) bilden, so erzeugen auch gewisse Pseudoammoniumbasen mit trocknen Säureanhydriden (z. B.  $\text{CO}_2$ , HCN) keine Salze; in beiden Fällen aus demselben Grunde: weil die Salzbildung der Pseudoverbindung nicht direct, sondern nur indirect erfolgt, und zur Umlagerung in die salzbildende Form vielfach bei Pseudosäuren Hydroxylionen, bei Pseudobasen Wasserstoffionen erforderlich sind.

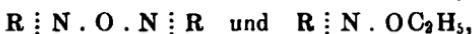
Dem Verhalten der Hydrate entspricht das Verhalten der Cyanide. Aus solchen Ammoniumsalzen, welche durch Alkalien in Pseudoammoniumbasen übergehen, bilden sich durch Alkalicyanide häufig zuerst die ionisierten, echten Ammoniumcyanide  $\text{R} : \text{N} . \text{CN}$ , die dem  $\text{K} . \text{CN}$  ganz analog sind; aber wie sich das echte Ammoniumhydrat zum

nicht dissociirten Pseudoammoniumhydrat isomerisirt, so geht auch das echte Ammoniumcyanid allmählich in das nicht dissociirte Pseudoammoniumcyanid über, welches sich durch seine Säurestabilität, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in indifferenten Flüssigkeiten, ebenso als echte organische Verbindung von dem ihm isomeren ionisierten Salze unterscheidet, wie die Pseudobase von der echten Base. Die beiden Atomverschiebungen: Umlagerung eines organischen Alkalis und eines organischen Salzes (Cyanids) in indifference organische Verbindungen, Pseudobase und »Pseudosalz«:



sind einander auch darin analog, dass sie autokatalytisch durch Hydroxylionen vor sich gehen, die nicht nur in der Lösung der echten Base vorhanden sind, sondern auch in der ihres Cyanids wie beim Kaliumcyanid durch Hydrolyse erzeugt werden. Damit stimmt es überein, dass sich die echten Ammoniumcyanide viel langsamer in die Pseudoammoniumcyanide verwandeln, als die echten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate; denn die wässrigen Lösungen der Cyanide enthalten natürlich bei ihrer geringen Hydrolyse viel weniger Hydroxylionen, als die der echten Ammoniumhydrate.

Andere »abnorme« Reactionen der labilen, in Pseudobasen übergehenden (ringförmigen oder chinoïden) Ammoniumhydrate sind deshalb mit gewissem Recht als abnorm bezeichnet worden, weil sie bei nicht isomerisirbaren, z. B. quaternären Tetralkylammoniumhydraten ebenso wenig wie bei den Alkalihydraten beobachtet werden, und weil die hierbei entstehenden Producte ganz andere Eigenschaften aufweisen, wie sie als Ammoniumderivate aufweisen sollten. So entstehen aus gewissen echten, ionisierten, labilen Ammoniumhydraten statt der isomeren Pseudobasen vielmehr Anhydride, und bei Anwesenheit von Alkohol Alkoholate. Beiden wird meist jetzt noch die Formel von Ammoniumoxyden und Ammoniumalkoholaten beigelegt:



obgleich sie sich in wässriger Lösung bilden und durch Wasser nicht verändert werden, wie dies der Fall sein sollte, wenn sie den Alkalioxyden und Alkalialkoholaten entsprächen.

Aus den vorstehenden Entwickelungen folgt mit Sicherheit, dass diese den Pseudobasen in jeder Hinsicht ähnlichen Verbindungen auch die Constitution von Pseudo-, also Carbinol-Derivaten besitzen; sie sind also ätherartige Verbindungen von der Formel



Die Richtigkeit dieser Auffassung lässt sich auch chemisch stützen, indem z. B. einige dieser angeblichen Ammoniumoxyde mit trocknem

Chlorwasserstoff nicht glatt die ursprünglichen Ammoniumchloride regeneriren, was sie gemäss dieser Auffassung doch thun sollten, und dass die angeblichen Ammoniumalkoholate durch Wasser garnicht angegriffen, sondern unverändert ausgefällt werden, während sie doch weitgehend hydrolysiert werden sollen. Diese Indifferenz ist nur mit ihrer Auffassung als Carbinolderivate vereinbar.

Endlich werde noch die auffallende Reactionsfähigkeit der hier besprochenen Verbindungen hervorgehoben. So bilden sich aus vielen Pseudobasen, die doch Carbinole und sogar bisweilen tertiäre Alkohole sind, mit einer überraschenden Leichtigkeit durch Berühring mit Aethylalkohol quantitativ die betreffenden Alkoholate; noch grösser ist aber die Reactionsfähigkeit der ionisierten echten Basen, während sie sich in die Pseudobasen umwandeln. So entstehen die erwähnten Pseudoammoniumcyanide,  $\text{CN} \cdot \text{R} : \text{N}$ , meist überhaupt nicht aus den Pseudobasen,  $\text{HO} \cdot \text{R} : \text{N}$ , durch HCN, sondern nur aus den echten Basen, sodass gerade die in Umwandlung begriffene labile Form ganz besonders reactionsfähig ist, wie auch für die freien Isonitrokörper,  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NOOH}$ , im Gegensatz zu den echten Nitrokörpern,  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , in der folgenden Arbeit von Hantzsch und Kissel gezeigt werden wird.

Die Tendenz zur Isomerisation ringförmiger Ammoniumhydrate in Pseudobasen verhält sich im Allgemeinen umgekehrt wie die Festigkeit des Ringes, dem der Ammoniumstickstoff eingefügt ist. So sind nach den folgenden Versuchen die Alkylpyridiniumhydrate am stabilsten und erzeugen überhaupt keine glatten, sondern tief eingreifend veränderte Umwandlungsproducte. Alkylchinoliniumhydrate und Isochinoliniumhydrate gehen langsam in Verbindungen vom Pseudotypus über; Alkylacridiniumhydrate isomerisiren sich in der Regel so rasch, dass nur besonders schwerfällige Moleküle, wie z. B. die Basen aus Phenylacridin, vorübergehend in Form der echten Ammoniumhydrate bestehen. Doch erwies sich gerade die letzterwähnte Reihe am geeignetsten, um die Isomerisation des Ammoniumhydrats zum Carbinol quantitativ nachzuweisen.

#### Experimentelles.

Da alle echten Ammoniumhydrate die Stärke des Kalis besitzen, so machte sich auch bei den Leitfähigkeitsbestimmungen der »Kohlen-säurefehler« mehr oder minder geltend, dem zu Folge wegen der Absorption von Kohlensäure aus der Luft, ja schon wegen des Kohlen-säuregehalts des Wassers die Bildung von Carbonat und damit ein Rückgang der Leitfähigkeit namentlich bei stärkeren Verdünnungen kaum vermeidlich ist. Zur thunlichsten Ausschliessung dieser Fehler-

quelle empfiehlt es sich häufig, alles Operiren mit den Lösungen der freien Basen dadurch auf ein Minimum zu reduciren, dass man entweder die Lösungen ihrer Sulfate in kohlensäurefreiem Leitfähigkeitswasser durch die genau berechnete Menge Baryt oder die ihrer Haloïdsalze durch Silberoxyd im Leitfähigkeitsgefasse direct zersetzt und die so erhaltenen Flüssigkeiten ohne Rücksicht auf das in ihnen suspendirte Baryumsulfat bzw. Silberhaloid unfiltrirt möglichst rasch misst.

Die »Barytinethode« verdient an sich deshalb den Vorzug vor der »Silbermethode«, weil letztere stets einen geringen Ueberschuss von Silberoxyd erfordert, wodurch leichter Verunreinigungen möglich sind und auch leicht etwas Base fixirt wird (wovon wir uns durch Behandeln von Tetramethylammoniumjodid mit überschüssigem Silberoxyd überzeugten).

Für exacte Messungen wäre natürlich die Leitfähigkeit des Baryumsulfats bzw. Silberoxyds in Abzug zu bringen; doch war dies bei mittleren Verdünnungen wenigstens für unsere Zwecke meist nicht nöthig. Mit Rücksicht auf die später folgenden, grundlegenden Versuche mit der Base aus Phenylacridin führen wir jedoch unsere Versuche über die Leitfähigkeit von Baryumsulfat bzw. (Barythydrat + Schwefelsäure) an.

1. Reinstes Baryumsulfat mit Leitfähigkeitswasser anhaltend turbinirt, ergab bei  $25^{\circ}$  die spezifische Leitfähigkeit  $s = 7.9 \times 10^{-6}$ .

2. Reinstes Barytwasser mit reinster Schwefelsäure und einer Spur Phenolphthalein neutralisiert, ergab analog  $s = 10.0 \times 10^{-6}$ .

3. Schwefelsäure durch Baryt in umgekehrter Weise neutralisiert, ergab  $s = 8.6 \times 10^{-6}$ . Also im Mittel:  $s$  für  $\text{BaSO}_4 = 9 \times 10^{-6}$ .

Hieraus berechnet sich in bekannter Weise die folgende Corrections-tabelle, nach welcher von der in einem System (Sulfat + Baryt) beobachteten Leitfähigkeit in Abzug zu bringen sind für

v	32	64	128	256	512	[1024]
"	0.3	0.5	1.1	2.2	4.4	[ 8.8 ]

Die Versuche in der Pyridinreihe zeigten nur, dass das Pyridin-methyliumhydrat,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\text{---CH}_3\text{OH}$ , eine äusserst starke, aber auch relativ sehr beständige Base ist, die sich selbst durch überschüssiges Kali nicht zu einer Pseudobase isomerisirt; diese Abneigung gegen eine Verschiebung des Hydroxyls von Stickstoff an den Kohlenstoff wird jedenfalls durch das festere Gefüge des Pyridinringes gegenüber dem Chinolin- und Acridin-Ring erklärt, ganz ähnlich dem bekannten Unterschiede des Benzolringes vom Naphtalinring.

Aus Methylpyridiniumjodid und Silberoxyd wird eine klare, selbst beim Kochen nicht veränderliche alkalische Flüssigkeit erhalten, die .

zu Folge der Leitfähigkeitsbestimmungen den Dissociationsgrad des Kalis besitzt und ihre Leitfähigkeit auch nach beliebig langer Zeit (abgesehen vom »Kohlensäurefehler«) nicht vermindert.

Leitfähigkeit von Methylpyridiniumhydrat bei 25°.

v	32	64	128	256.
$\mu$	213	214.5	216	219.

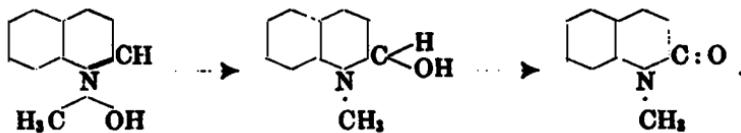
Die Base ist also schon bei mässiger Verdünnung der Grenze der vollständigen Dissociation sehr nahe.

Die betreffende Flüssigkeit war durch Abfiltriren vom Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd gewonnen, hatte also jedenfalls etwas Kohlensäure angezogen. Vermied man diesen Fehler möglichst, indem das Methylpyridiniumjodid in wässriger Lösung erst durch die berechnete Menge Silbersulfat in das Sulfat verwandelt, und dieses dann durch die berechnete Menge Baryt zersetzt wurde, so ergab die (nachweislich von Silber, Jod, Baryum und Schwefelsäure freie) Flüssigkeit, in der das Baryumsulfat suspendirt gelassen wurde, folgende, etwas höhere Werthe:

v	32	256.
$\mu$	217.4	224.

Wenn man die Lösung des Methylpyridiniumhydrats im Exsiccator eindunstet, so zersetzt sie sich, ähnlich wie nach A. W. Hofmann beim Kochen des Jodids mit überschüssigem Kali, unter Bildung rother Schmieren, denen ein gut charakterisiertes Product nicht entzogen werden konnte.

In der Chinolinreihe (und Isochinolinreihe) ist dagegen die Atomverschiebung wahrzunehmen und die Natur der so entstehenden, ätherlöslichen, neutralen Stoffe bereits von Decker gegenüber Claus wenigstens theilweise richtig gedeutet worden. So nimmt Decker auf Grund seiner Entdeckung von der Oxydirbarkeit der Chinolin-methyliumbasen zu Methylchinolonen ganz richtig an, dass sich die echte Ammonbase zuerst in ein Carbinol (also eine Pseudoammonium-base) umlagert, welche sich als secundärer Alkohol leicht zum Keton, dem Metbylchinolon, oxydirt:



Freilich sind andere Annahmen Decker's, namentlich betr. der entsprechenden Verbindungen in der Acridinreihe und der Natur des Alkoholats, nicht haltbar, worauf später eingegangen werden wird.

Methylchinoliniumhydrat,  $C_9H_7:N<^{CH_3}OH$ , lässt sich als echte, quaternäre, weitgehend dissocierte Ammoniumbase in wässriger

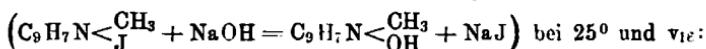
Lösung nachweisen. Dieselbe ist aber schon viel unbeständiger, als Pyridinmethylumhydrat. Digerirt man z. B. das Chinolin-Jodmethylat mit überschüssigem Silberoxyd, so wird der Titer des Filtrats stets niedriger gefunden, als berechnet — theils wegen Bildung von unlöslichem Chinolinmetbyloxyd, theils vielleicht auch wegen Oxydation zu Methylchinolon. Auch bleibt das Filtrat nur bei 0° klar; bei gewöhnlicher Temperatur trübt es sich um so rascher, je concentrirter es ist. Wird dagegen das Jodmethylat nur mit so viel Silberoxyd geschüttelt, bis das Jod gerade aus der wässrigen Lösung entfernt ist, so war der Titer der Lösung gleich dem berechneten und die Leitfähigkeit sehr bedeutend:

$$\mu_{32} = 207.5.$$

Ein noch etwas höherer Werth wurde auch hier (durch thunlichste Beseitigung des Kohlensäurefehlers) in einer Lösung gefunden, die in der oben beschriebenen Weise aus dem Sulfat und der berechneten Menge Baryt erhalten und sammt dem Baryumsulfat gemessen wurde, nämlich:

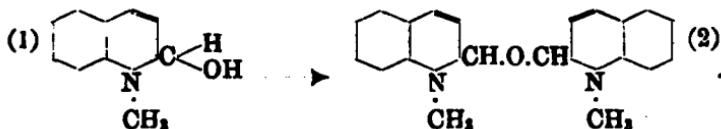
$$\mu_{32} = 209.$$

Dass die zunehmende Trübung derartiger Lösungen durch die Abscheidung des von La Coste bereits dargestellten Oxyds,  $[C_9H_7(CH_3)_2O]$ , bedingt ist und von einem entsprechenden Rückgang der Leitfähigkeit begleitet wird, geht aus folgenden Versuchen hervor:



Zeit in Minuten	0	10	30	60	120	180.
Leitfähigkeit	299.4	299.1	293	290	283.5	281.8.

Nach 19 Stunden war die Leitfähigkeit auf 242.0 gesunken, und die ursprünglich  $\frac{1}{16}$ -normale Lösung nur noch etwa  $\frac{1}{24}$ -normal. Dabei hatte sich eine röthlich-weiße Abscheidung in beträchtlicher Menge gebildet. Wie man sieht, wird die Ammoniumbase, obgleich nicht sehr rasch, autokatalytisch zerstört. Jedoch tritt hier, trotz allen Suchens, nicht wie in der Acridinreihe später gezeigt werden wird, die zu erwartende einfache Pseudobase, also das dem ionisirten Chinolinmethylumhydrat isomere Methylchinolol (1) auf, sondern stets dessen Anhydrid (2), also das Methylchinolinoxyd:



Warum sich statt des ersten, directen Umlagerungsproductes stets das zweite, das Oxyd, bildet, ist nicht anzugeben. Thatsache ist, dass der Körper wirklich, gemäss La Coste, Chinolinmethyl-oxyd ist. Da dieses Product aber nach Decker nur unreines Methyl-

chinolon sein sollte, wurde die Analyse wiederholt. Das sehr empfindliche und durch Umkristallisation kaum zu reinigende Product erhält man sofort rein, wenn man reinstes Chinolinjodmethyleat mit reinem Natron in wässriger Lösung verschlossen mehrere Tage stehen lässt. Die ausgeschiedenen, fast rein weissen, mikrokristallinen Nadelchen ergaben nach gutem Auswaschen und Trocknen bis zur Gewichtsconstanz:

Methylchinolon,  $C_9H_8N(CH_3)O$ . Ber. C 75.5, H 5.6.

Methylchinolinoxyd,  $[C_9H_7N(CH_3)_2]_2O$ . > > 78.8, > 6.7.

Gef. > 78.8, 78.1, > 6.7, 6.7.

Beim Umlösen aus Aether, Benzol oder Alkohol wird das Oxyd unter Rothfärbung und Verharzung sehr leicht verschmiert. Trotz seiner Empfindlichkeit liess der Körper doch wenigstens erkennen, dass er kein Ammoniumoxyd sein kann: er bildet mit Salzsäuregas in benzolischer Lösung — also bei Ausschluss des dissociirend und umlagernd wirkenden Wassers — nicht wie mit wässriger Salzsäure sofort das ursprüngliche, gut krystallisirende Methylchinoliniumsalz zurück; vielmehr fällt durch Chlorwasserstoffgas aus der benzolischen Lösung zuerst ein kaum krystallinischer, röthlicher Niederschlag aus, der sich durch weiteren Zutritt von Chlorwasserstoff in ein rothes Öl verwandelt. Wurden die zuerst entstaudenen, mikrokristallinen Fällungen in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, so enthielten sie zu Folge verschiedener Analysen stets einige Procente Chlor mehr, als das ursprüngliche Ammoniumsalz. Wahrscheinlich war der Chlorwasserstoff theilweise additionell von der im Methylchinolinoxyd an zunehmenden Doppelbindung fixirt worden. Mit Wasser gehen die erwähnten Produkte in das normale Chlorid über. — Analoge Versuche, aus dem Oxyd und der Pikrinsäure in wasserfreien Lösungsmitteln ein von dem La Coate'schen echten Pikrat vom Schmp. 164° verschiedenes Salz darzustellen, verliefen unenttäuscht. Zwar wurden primär stets Salze von niedrigerem Schmelzpunkt und abweichender Zusammensetzung erhalten — allein sie waren trotz vielfach variirter Bedingungen gemäss zahlreichen Analysen niemals von einheitlicher Beschaffenheit.

Auch die Einwirkung von Blausäure (die in der Acridinreihe sehr merkwürdig ist) hat hier nur in so fern eine gewisse Bedeutung, als aus dem Methylchinoliniumchlorid und Cyankalium, auch bei Anwesenheit überschüssiger Blausäure, nur gelbe, bald dunkel werdende Öle ausfallen, die nicht zum Erstarren zu bringen waren, während aus dem Methylchinolinoxyd und Blausäure ein fester, etwa bei 86° schmelzender Körper entstand, der allerdings bei seiner Empfindlichkeit nicht näher untersucht wurde. Es genügte, festgestellt zu haben, dass das vermeintliche Ammoniumoxyd sich auch hier anders verhält, als sich ein wirkliches Ammoniumoxyd verhalten sollte.

Die erwähnten Umlagerungen mit den Chinolinchlorbenzylaten statt mit den Jodmethylaten vorzunehmen, bot keinerlei Vortheile, sondern nur Nachtheile dar, da alle Producte noch viel leichter verharzten. Auch die Producte aus Chinaldinmethylumjodid verhielten sich ähnlich.

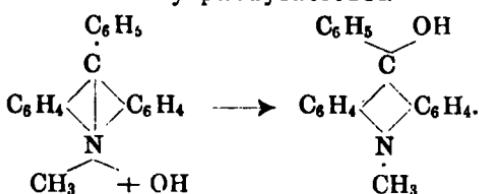
Methylisochinoliniumhydrat, aus dem Jodid durch Behandlung mit der gerade nötigen Menge Silberoxyd in wässriger Lösung erhalten, verbält sich ähnlich wie Chinolinmethylumhydrat, zersetzt sich aber unter Abscheidung rother Flocken noch rascher. Die Ammoniumbase ist weitgehend dissociirt; sie ergab, sofort gemessen,

$$\mu_{32} = 206.9,$$

doch war der Titer schon nach 2 Stunden auf ca.  $\frac{1}{70}$ -, nach 15 Stunden auf ca.  $\frac{1}{150}$ -normal gesunken, während auch hier, wie beim Chinolinumhydrat, Zersetzungspoducte in der vorher farblosen Flüssigkeit aufgetreten waren. Dieselben erschienen noch viel rascher bei Anwesenheit von Kali, gestatteten aber nicht die Isolirung eines reinen Körpers.

Die Versuche in der Acridinreihe verlaufen weitaus glatter und normaler; namentlich diejenigen mit den Jodalkylaten des Phenylacridins sind so durchsichtig, dass sie bei ihrer entscheidenden Bedeutung als Beweise für die Umlagerung der ionisierten echten Basen in undissozierte Pseudobasen an die Spitze gestellt werden mögen.

#### Umwandlung von Methyl-Phenylacridiniumhydrat in Methylphenylacridol.



Nach Decker<sup>1)</sup> entsteht aus dem Jodmethylat des Phenylacridins durch Kali eine Verbindung von der Formel  $C_{19}H_{13}N, CH_3.OH$ , die er trotz ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in indifferenten organischen Flüssigkeiten, Neutralität u. s. w. für die echte quaternäre Ammoniumbase hält. Obgleich er also ganz richtig annimmt, dass in der Chinolinreihe der Sauerstoff vom Stickstoff zum benachbarten  $\alpha$ -Kohlenstoff, und bei den entsprechenden Basen der Acridinreihe, deren  $\alpha$ -Stellung nicht mehr frei ist, als dann in die  $\gamma$ -Stellung wandert, soll bei der Base aus Phenylacridinjodmethylat das Hydroxyl nicht

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 45, 161.

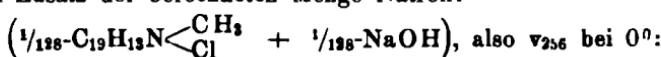
verschoben sein, und zwar nur deshalb, weil sie nicht wie die übrigen Körper zu einem ketonartigen Körper oxydirt werden könne. Die auffallenden, physikalischen und chemischen Eigenschaften sollen durch das hohe Molekulargewicht bedingt sein, wie denn überhaupt nach Decker durch passende Wahl der Substituenten Uebergänge zwischen dem leicht löslichen, äusserst basischen Tetramethylammoniumhydrat und dem unlöslichen, nicht mehr basischen Methyl-phenylacridiniumhydrat möglich sein sollen.

Allein die aus den Methylphenylacridiniumsalzen (Chlorid + Natron, und auch Sulfat + Baryt) freigemachte Substanz ist zunächst eine völlig wasserlösliche Base vom Dissociationsgrade des Kalis, also das echte, völlig ionisierte Methylphenylacridiniumhydrat, woraus wieder hervorgeht, dass alle quaternären Ammoniumbasen, ganz unabhängig von der Natur der am Stickstoff gebundenen Koblenwasserstoffradicale, echte zusammengesetzte Alkalien sind.

Erst allmählich wandelt sie sich, und zwar quantitativ, in die unlösliche, neutrale Decker'sche Base um, die danach eben nicht die Ammoniumbase, sondern die Pseudoammoniumbase ist. Sie entsteht, indem gemäss obiger Formulirung das in der Sphäre des Ammoniums abdissociirte Hydroxyl sich unter Lösung der centralen Bindung am gegenüberstehenden Koblenstoff festsetzt; die Pseudobase ist also als Methylphenylacridol zu bezeichnen, oder eigentlich, da sie ein Hydroacridinderivat ist, Methylphenyl-Hydroacridol.

Diese Umlagerung lässt sich schon qualitativ wahrnehmen: Versetzt man eine  $\frac{1}{5_{12}}$ -normale Lösung von Phenylacridin-Jodmethyle (concentrirtere Lösungen lassen sich nicht gut herstellen) mit demselben Volum einer  $\frac{1}{5_{12}}$ -normalen Natronlauge, so bleibt die Lösung bei  $0^{\circ}$  lange klar, trübt sich aber bei mittlerer Temperatur rasch und scheidet beim Erhitzen fast augenblicklich die Pseudobase ab; bei Vollendung des Vorgangs ist die vorher stark alkalisch reagirende Flüssigkeit vollständig neutral geworden. Das abgeschiedene Acridol löst sich nunmehr in Wasser garnicht, ist aber ätherlöslich, während gerade umgekehrt die ursprüngliche Flüssigkeit bei  $0^{\circ}$  und sofortigem Ausschütteln mit Aether an letzteren so gut wie nichts abgibt.

Ganz genau konnte die Umlagerung durch Leitfähigkeitsbestimmungen, und zwar am besten bei  $0^{\circ}$  verfolgt werden, da sie als dann so langsam verläuft, dass, da bei raschem Arbeiten bis zur ersten Messung nur einige Secunden verstrichen, die beobachteten Anfangswerte der Leitfähigkeit mit den berechneten fast zusammenfielen. Durch Digestion mit Chlorsilber wurde aus dem Jodmethyle das leichter lösliche Chloromethyle erhalten. Als dann ergab sich durch Zusatz der berechneten Menge Natron:



Zeit in Minuten	$\mu$	Zeit in Stunden	$\mu$
ca. 0	178.1	1	76.8
1	160.4	2	74.3
2	150.0	5	72.5
5	133.8	-	-
10	120.9	-	-
30	101.8	18	61.6

Der Endwerth des constant und neutral gewordenen Systems fällt mit den des Kochsalzes fast zusammen; denn man hat für NaCl :  $\mu_{256}$  bei  $0^\circ = 61.1$ . Die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Werthe ( $178.1 - 61.6 = 116.5$ ) kommt also der echten Acridiniumbase zu. Um den Versuch jedoch ganz einwandfrei zu gestalten, d. h. eine von Kochsalz freie, rein wässrige Lösung messen zu können, wurde der Versuch mit der in früher angegebener Weise hergestellten Lösung des Sulfats + der berechneten Menge Baryt wiederholt; das Baryumsulfat blieb in der gemessenen Flüssigkeit suspendirt.

So ergab sich :

$^1_{256}$ -norm. $C_{19}H_{13}N \cdot CH_3 \cdot OH$ bei $0^\circ$ :			
Zeit in Minuten	$\mu$	Zeit in Stunden	$\mu$
ca. 0	119.2	1	15.8
1	99.8	2	13.1
5	70.9	5	10.4
10	59.1	-	-
30	40.9	15	1.7
45	25.4	constant.	

Die Leitfähigkeit sinkt also von 119.2 auf 1.7; letzterer sehr geringe Werth ist der des (gelösten) Baryumsulfats bei  $v_{256}$ , die Leitfähigkeit der Acridiniumbase beträgt nach diesem Versuche 117.5, nach dem vorigen 116.5, im Mittel also = 117.0. Aus diesen gut stimmenden Zahlen lässt sich ferner ableiten, dass die echte Ammoniumbase ebenso weitgehend wie Kali dissociirt ist, nämlich folgendermaassen:

Die Leitfähigkeit des Methylphenylacridiniumchlorids beträgt bei  $0^\circ$  und  $v_{128} = 45.6$ . Um hieraus  $\mu_\infty$  bei  $0^\circ$  für das Chlorid zu extrapoliiren, berechneten wir aus den Messungen von Wood und Davidson für NaCl bei  $0^\circ$  die folgende Tabelle der Entfernung vom Grenzwert der Chloride bei  $0^\circ$ :

$d_{32}$	$d_{64}$	$d_{128}$	$d_{256}$	$d_{512}$	$d_{1024}$
7.5	5.8	4.4	3.2	2.3	1.4,

woraus sich also ergiebt für  $C_{19}H_{13}N \cdot CH_3Cl : \mu_\infty = 50.0$ . Durch Subtraction von  $a'$  für Chlor bei  $0^\circ = 38.8$  erhält man die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations  $a'$  von Methylphenylacridinium = 11.2.

Setzt man nun für  $OH$  bei  $0^\circ = 116^1)$ , so ergiebt sich

$$\mu_\infty C_{19}H_{13}N \cdot CH_3 \cdot OH \text{ bei } 0^\circ = 116 + 11.2 = 127.2.$$

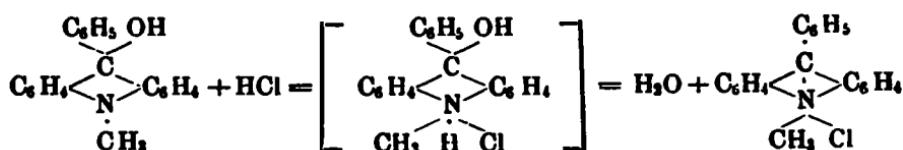
<sup>1)</sup> Vergl. Hantzsch und Davidson, diese Berichte 30, 555.

Der wirklich beobachtete Werth bei der Verdünnung 256 beträgt 117.0, ist also nur rund 10 Einheiten niedriger. Diese geringe Differenz ist theils durch die bei  $v=256$  noch nicht zu vernachlässigende Entfernung vom Grenzwerthe, noch mehr aber dadurch bedingt, dass vom Momenten des Mischens bis zu dem der ersten Messung doch immer einige Secunden vergeben, während deren natürlich bereits eine gewisse Isomerisation der echten Base zur Pseudobase sich vollzogen hat. Auf alle Fälle ist aber durch die geringe Differenz vom Grenzwerth der volleudeten Dissociation erwiesen, dass auch diese sehr complicirte Base ebenso weitgehend ionisiert ist, wie die Alkalien.

Bei  $25^\circ$  erfolgt die Isomerisation von Methyl-Phenylacridiniumhydrat zu Methyl-Phenylacridol natürlich viel rascher. Das System ( $\frac{1}{5_{12}}\text{-C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}, \text{CH}_3\text{J} + \frac{1}{5_{12}}\text{-NaOH}$ ) =  $\frac{1}{1024}\text{-}(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}, \text{CH}_3\text{.OH} + \text{NaJ})$  besass bei  $25^\circ$  sofort nach dem Mischen den Anfangswert  $\mu = 258.6$ , der rapid zurückging und schon nach 6 Stunden bei  $\mu = 119.4$  constant wurde und damit den Werth für Natriumjodid ( $\mu_{1024} = 118.2$ ) annähernd erreicht hatte. Da sich aus nicht näher angeführten Messungen und Rechnungen die Wanderungsgeschwindigkeit von Methylphenylacridinium bei  $25^\circ$  zu 25.8, und daraus für die Base bei  $25^\circ$   $\mu_z = 221.8$  ergiebt, so bleibt der beobachtete Anfangswert der Leitfähigkeit  $258.6 - 118.2$  (NaJ) = 140.4 bei  $25^\circ$  bereits um mehr als 80 Einheiten hinter dem berechneten zurück — ein Zeichen, wie rasch sich bereits in den ersten Secunden die Isomerisation bei dieser höheren Temperatur vollzieht.

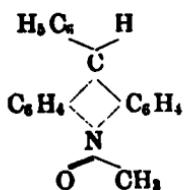
Nebenbei sei noch bemerkt, dass sich aus den Leitfähigkeitswerten bei den verschiedenen Zeiten nicht, nach den bekannten Gleichungen 1. oder 2. Ordnung, eine Geschwindigkeitskonstante berechnen liess; die Zahlen sanken mit zunehmender Zeit sehr stark.

Das Methylphenylacridol ist bereits (obgleich unter dem Namen der echten Base) so eingehend charakterisiert, dass wir nur noch einige ergänzende Versuche anstellen, die seine Natur als Pseudobase darthun. Die völlige Unlöslichkeit in Wasser und Neutralität der Verbindung geht daraus hervor, dass das Leitfähigkeitswasser nach dem Kochen mit überschüssiger Pseudobase, nach dem Erkalten dieselbe specifische Leitfähigkeit ( $2.1 \times 10^{-6}$ ) besass, wie vorher; ihre chemische Indifferenz daraus, dass sie sich weder mit Kohlendioxyd noch mit Blausäure verbindet, was doch eine quaternäre Ammoniumbase thun sollte. Durch stärkere Säuren wird sie allerdings, und zwar auch bei Ausschluss von Wasser, anscheinend sofort wieder in die ursprünglichen Methylphenylacridiniumsalze verwandelt; dies erklärt sich, gemäss folgender Gleichungen, dadurch, dass Chlorwasserstoff von der Pseudoammoniumbase, da sie ja ein Amino-Alkohol ist, addirt werden wird; darauf wird sich erst unter Abspaltung von Wasser das echte quaternäre Chlorid bilden:



Auch mit Acetylchlorid und Phosphorchloriden wird stets das Ammoniumchlorid erzeugt, wohl indem sich zuerst durch Reaction mit dem alkoholischen Hydroxyl Salzsäure bildet. Essigsäure und Essigsäureanhydrid bilden analog das wasserlösliche Acetat.

Gegen Oxydations- und Reductions-Mittel ist die Pseudobase völlig beständig; die Unmöglichkeit, sie zu reduciren, schliesst auch für dieselbe die an sich schon sehr unwahrscheinliche Formel



aus, da sie alsdann als ein Aminoxyd leicht in *N*-Methylhydroacridin übergehen müsste.

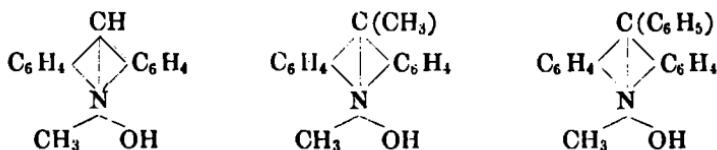
#### Isomerisation anderer Acridiniumbasen.

Die Isomerisation der echten Ammoniumbasen in die Pseudoammoniumbasen, die sich in den Systemen (Phenylacridin-Jodmethylat + Natron) wenigstens bei 0° geradezu quantitativ verfolgen lässt, verläuft bei anderen analogen Basen der Acridinreihe, nämlich bei den Systemen (Methylacridin-Jodmethylat + Natron) und (Acridin-Jodmethylat + Natron) weit rascher, sodass selbst bei raschem Arbeiten bei 0° sich die Flüssigkeit beim Zusatz des Natrons augenblicklich trübt und der beobachtete Anfangswert weit unter dem berechneten liegt, die Isomerisation also nur noch in ihren letzten Phasen elektrisch nachweisbar ist. Gefunden wurden bei 0°:

	1/256-norm. Methylacridin-Jodmethylat + 1/256-norm. NaOH.					
Zeit nach dem Mischen	1 Min.	5 Min.	20 Min.	45 Min.	2 Stdn.	3 Stdn.
μ <sub>512</sub>	114.9	92.1	77.5	70.3	68.0	64.5
	1/128-norm. Acridin-Jodmethylat + 1/128-norm. NaOH.					
Zeit nach dem Mischen	1/2 Min.	2 Min.	5 Min.	10 Min.	20 Min.	
μ <sub>256</sub>	85.0	78.3	69.6	66.2	63.6	62.3

Beide Systeme erreichen also viel rascher, das letztere sogar äusserst schnell, den Werth des Natriumjodids und sind alsdann neutral und unveränderlich. Der nach Abzug des Natriumjodidwerthes ver-

bleibende, den Basen zukommende Anfangswert (der bei der Phenyl-acridiniumbase 117 statt 127 ergab) betrug bei der Methylacridinbase noch etwa 52, und bei der Acridiniumbase nur noch etwa 23 Einheiten. Ferner ist die Isomerisation zu den betr. Pseudobasen bei der Phenylbase erst nach 15 Stunden, bei der Methylbase nach etwa 3 Stunden, bei der ursprünglichen Acridiniumbase schon nach einigen Minuten selbst bei  $0^{\circ}$  vollendet. Von den drei Basen



wird die erste also am raschesten, die letzte am langsamsten in das isomere Carbinol verwandelt.

Bei  $25^{\circ}$  vollzieht sich die Isomerisation der beiden ersteren Basen so schnell, dass überhaupt keine »langsam«, sondern nur noch »abnorme« Neutralisationsphänomene zu beobachten sind; die Jodmethylate + Natron geben sofort ein neutral reagirendes System von der Leitfähigkeit des Jodnatriums.

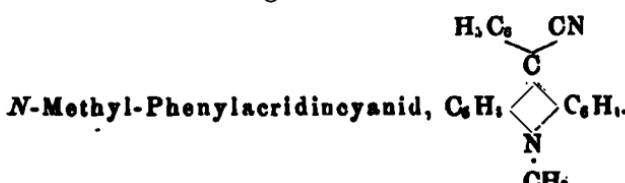
Entsprechend dem erwähnten Unterschiede wird auch Acridin-jodmethyle durch Sodalösung sofort in Form der Pseudobase, Phenyl-acridin-jodmethyle aber bei  $0^{\circ}$  nur äusserst langsam, sondern erst beim Erwärmen gefällt.

Das Verhalten dieser Ammoniumsalze gegen wässriges Ammoniak ist etwas anders, als es nach Decker's Angabe (l. c.) erscheint. Danach sollen durch Ammoniak ebenfalls die freien Hydrate (Pseudobasen) abgeschieden werden. Thatsächlich schmilzt die alkalische Fällung aus Acridin-jodmethyle bei  $160^{\circ}$  und bleibt geschmolzen gelb, die ammoniakalische Fällung schmilzt schon bei  $117^{\circ}$  und färbt sich unter Zersetzung dunkelrot. Ebenso schmilzt die entsprechende alkalische Fällung aus Phenyl-acridin-jodmethyle bei  $140^{\circ}$ , die ammoniakalische schon bei  $115^{\circ}$ . Auch sind diese Ammoniakfällungen in geringem Maasse mit prächtig blaugrüner Fluorescenz in Wasser löslich und geben auch beim Kochen mit Natronlauge geringe Mengen von Ammoniak ab, sind also nicht mit den Alkalifällungen, den Carbinolen, identisch. Die Untersuchung derselben bleibt vorbehalten.

#### Methyl-Phenylacridiniumhydrat und Blausäure

zeigen ähnlich merkwürdige Reactionsverhältnisse, wie die freie Base an sich. Letztere isomerisirt sich langsam zur Pseudobase, dem Carbinol; bei der ersteren Reaction wandelt sich das primär entstehende Ammoniumcyanid langsam in das Pseudocyanid vom Carbinoltypus um.

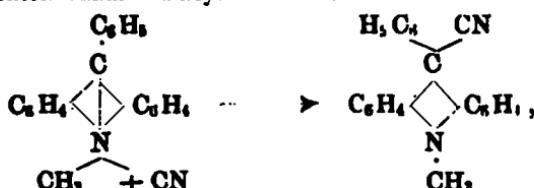
Eine wässrige Lösung von Phenylacridinjodmethyatl bleibt bei dem Versetzen mit reinem Cyankalium (auch bei Anwesenheit überschüssiger freier Blausäure) aufangs völlig klar, scheidet aber langsam amorphe, graue Flocken ab, die sich allmählich, rascher bei gelindem Erwärmen, in eine weisse, deutlich krystallinische Substanz vom Schmp. 176° verwandeln, die gleich der Pseudobase nicht in Wasser, wohl aber in den meisten organischen Flüssigkeiten löslich ist, aber von Säuren nicht angegriffen wird. Die direct ausgesetzte Substanz ist bereits das völlig reine



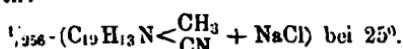
Ber. C 85.1, H 5.4.

Gef. + 85.5, + 5.4.

Dass dieses indifferente Cyanid sich durch Isomerisation aus dem ionisierten echten Ammoniumcyanid bildet:



geht aus folgenden Leitfähigkeitsversuchen hervor: eine  $1/128$ -norm. Lösung von Phenylacridin-Chlormethylat wurde mit einer  $1/128$ -norm. reiner (aus NaOH + HCN) bereiteter Cyannatriumlösung gemischt und gemessen. Bei 0° bleibt das so erhaltene System  $1/256$ -(Phenylacridiniumcyanid + NaCl) fast unveränderlich. Erst bei 25° ging die Leitfähigkeit langsam zurück und erreichte nach etwa 16 Stunden den Kochsalzwerth:



Zeit	ca. 0	10 Min.	20 Min.	1 Std.	16 Stdn.
Leitfähigkeit	207.6	180.4	169.4	154.5	122.0 const.

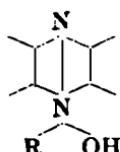
Zieht man vom Anfangswert den des NaCl bei  $\mu_{256} = 114.3$  ab, so bleiben 93.3 Einheiten; darnach ist also aufangs ein sehr guter Elektrolyt in der Lösung vorhanden. Derselbe kann nur das fast völlig ionisierte echte Metabol-Phenylacridiniumcyanid vom Ammoniumtypus sein. Auch stimmt dieser Wert gut mit dem berechneten: ( $\alpha$ -Phenylmethylacridinium = 21.8 +  $\alpha$ -CN = 73.5) ergibt  $\mu_\infty = 95.3$ . Zieht man von diesem Grenzwert einige Einheiten ab, so gelangt man annähernd zu  $\mu_{256} = 94$ .

Dieses ionisierte, echte Methyl-Phenylacridiniumcyanid ist also, gleich dem Kaliumcyanid wasserlöslich und als echtes Salz stark ionisiert. Dass das durch Isomerisation erzeugte Pseudocyanid fast unlöslich ist und nicht leitet, geht quantitativ daraus hervor, dass eine Auskochung des letzteren mit Leitfähigkeitswasser die spezifische Leitfähigkeit  $s = 6 \times 10^{-6}$  ergab, also einen äusserst minimalen Werth.

Gegenüber der leichten und quantitativen Bildung des Pseudocyanids durch Isomerisation des echten Ammoniumcyanids ist es um so auffallender, dass Ersteres unter keinen Umständen aus dem Carbinol (der Pseudobase) und Blausäure erhältlich ist. Die Pseudobase bleibt, gleichviel ob man sie in benzolischer Lösung mit wasserfreier Blausäure, oder in wässrig-alkoholischer Lösung mit Blausäure behandelt, stets unangegriffen. Die wässrige Lösung zeigte nie einen höheren Leitfähigkeitswerth, als den sehr geringen der Blausäure.

Um so auffallender erscheint gegenüber der Indifferenz zu Blausäure die Leichtigkeit, mit der die Pseudobase schon beim Lösen in Alkohol in das Alkoholat übergeht, da hier doch — wenigstens anscheinend — eine einfache Aetherification eines Carbinols, und noch dazu eines tertiären Carbinols, vorliegt. Diese Erscheinung ist vorläufig nicht genügend zu erklären; sie findet aber ein Analogon in den Beobachtungen von Auwers<sup>1)</sup>, wonach sich gewisse labile Phenolalkohole ebenfalls überraschend leicht ätherificiren und anhydrisiren. Es muss also wohl eine spezifische, grosse Reactionsfähigkeit derartiger «labiler» Hydroxylverbindungen vorliegen, wenn auch die specielle Ursache noch unbekannt ist.

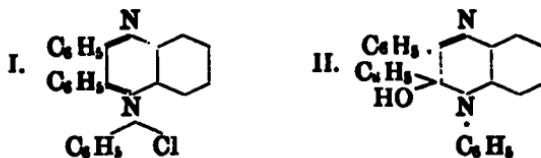
#### Freie Azoniumbasen vom Typus



dürften im Allgemeinen den freien Ammoniumbasen mit einer lösbarer Bindung entsprechen; wenn sie auch bisweilen in Lösung ionisiert existieren, so dürften doch alle bisher im festen Zustand erhaltenen Basen vielmehr Pseudobasen sein. Nur wird das abdissociirte Ammoniumhydroxyl nicht an den gegenüberstehenden Stickstoff wandern, sondern womöglich ein benachbartes Kohlenstoffatom aufsuchen, wie bei der Umwandlung der Chinoliniumbasen. Darnach ist die aus den Ammoniumsalzen des Condensationsproductes aus *o*-Amidodiphe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 17.

nylamin und Benzil (I) abgeschiedene Base nicht die wirkliche, echte Ammoniumbase von gleicher Constitution, sondern eine Pseudobase vom Carbinoltypus, wohl von der Formel (II):



Dass das Chlorid ein echtes quaternäres Ammoniumchlorid ist, erweist sich schon durch den Mangel der sauren Reaction, d. i. der Hydrolyse. Freilich wird das Salz bei der leichten Spaltbarkeit des Condensationsproductes in seine Componenten nicht ganz leicht rein und neutral erhalten; am besten durch gelindes Erwärmen des letzteren mit unterschüssiger Salzsäure, wobei es im Filtrate gut auskry-stallisirt.

C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 9.0. Gef. Cl 8.8.

Leitfähigkeit bei 25°:  $\mu_{512} = 95.6$ .

Die Pseudobase bildet sich aus dem Chlorid durch Zusatz von Natron nach Art »abnormaler Neutralisationsphänomene« und zwar nicht nur bei 25°, sondern auch bei 0°, augenblicklich. Die echte Ammoniumbase ist in dieser Lösung auch nicht vorübergehend nachzuweisen, ihre Umlagerung erfolgt also äusserst rasch. Sofort nach dem Mischen von 1 Mol.-Gew. Salz mit 1 Mol.-Gew. Natron war die Flüssigkeit neutral. Gefunden wurde:

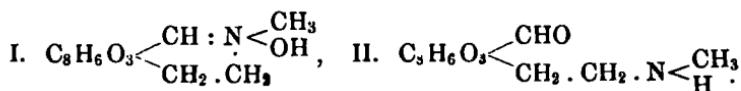
bei 25°: Leitfähigkeit des Gemisches bei  $\nu_{102} = 117.1$ ; des NaCl = 118.0.  
» 0°:      »      »      »      »      » = 63.0;      »      » = 63.7.

Auch die Eigenschaften der ausgeschiedenen Base — völlige Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten u. s. w. — sind die der Pseudobasen, z. B. des Phenylacridols.

Ueber das Verhalten der übrigen Azoniumbasen wird später berichtet werden.

Freies Cotarnin kann auf Grund der Roser'schen Versuche ebenfalls als eine Pseudobase bezeichnet werden. Doch nimmt dieselbe im Vergleich mit den hier untersuchten Verbindungen eine besondere Stellung ein. Die aus den Cotarninsalzen primär zu erwartende echte Ammoniumbase müsste, bei unveränderter Constitution, nicht wie die bisher besprochenen, sich zu Pseudobasen isomerisirenden Basen eine ringförmige, sondern eine wirkliche Aethylen-Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und dem Ammoniumstickstoff enthalten (Formel I). Dass dieselbe sich isomerisirt, ist ebenfalls zweifellos. Roser nimmt bekanntlich an, dass das freie Cotarnin eine unter-

Sprengung der Doppelbindung erzeugte, isomere, offene Aldehydbase (Formel II) darstelle:



Die physikochemischen Untersuchungen über den Zustand wässriger Cotarninlösungen haben ein eigenartiges, nicht ganz durchsichtiges Resultat ergeben.

Cotarnin ist zwar keine Ammoniumbase vom Dissociationsgrade der Alkalien, wohl aber eine so starke Base, dass sie darin alle echten Aminbasen und auch das Diazoniumhydrat übertrifft. Jedoch lässt sie sich mit Phenolphthalein nicht wie mit Methylorange titriren; obgleich beide Indicatoren vollkommen scharf umschlagen, so wird der Titer durch Methylorange doch stets erheblich höher gefunden, als durch Phenolphthalein. Daher wurde der erstere stets den Messungen zu Grunde gelegt.

Wässrige Cotarninlösung zeigt verschiedene auffallende Eigenchaften, die trotz Verwendung reinsten Materials stets erhalten blieben. Aus den Messungen von Cotarninchlorhydrat bei 25°:  $\mu_{25} = 86.6$  berechnet sich  $\alpha$  für Cotarninium = 30.4 und  $\mu_\infty$  für Cotarniniumhydrat = 226.

Cotarninlösung bei 25°.  $\mu_\infty = 226$ .

v	$\mu$	100 m	100 k
128	124.2	54.9	0.5202
256	140.2	61.9	0.3934
512	146.3	64.6	0.2304
1024	148.2	65.5	0.1210

Cotarninlösung bei 0°.  $\mu_\infty = 132$  (geschätzt).

v	$\mu$	100 m	100 k
128	53.5	40.5	0.2154
256	60.9	46.1	0.1544
512	66.1	50.1	0.0982
1024	68.5	52.0	0.0547

Die Lösungen zeigen bei beiden Temperaturen mit steigender Verdünnung sehr stark abnehmende K-Werthe, die an sich wohl dadurch erklärt werden könnten, dass die Base als recht starker Elektrolyt dem Verdünnungsgesetz nicht mehr gehorcht. Auffallender ist aber, dass die K-Werthe bei 0° ausserordentlich viel kleiner sind als bei 25°; dem entspricht, dass das Cotarnin einen abnorm hohen Temperaturcoefficienten  $\beta$  besitzt; derselbe berechnet sich aus den obigen Messungen wie folgt.

v	128	256	512	1024
$\beta$ (0 - 25°)	0.0538	0.0521	0.0485	0.0465

Abnorm stark veränderliche Affinitätsconstanten und abnorm hohe Temperaturcoefficienten sind aber, wie zuerst von Hantzsch und Guinchard an der Violursäure<sup>1)</sup> gezeigt wurde, Anzeichen für constitutive Äenderung des in Lösung befindlichen Stoffes. So wird es auch für wässrige Cotarninlösungen wahrscheinlich, dass sie ein bewegliches Gleichgewicht zwischen mindestens zwei verschiedenen Stoffen (Basen) enthalten.

Auffallend ist ferner, dass die aus Cotarninchlorhydrat durch Silberoxyd gerade chlorfrei gemachte »Cotarninlösung« noch höhere (aber ebenfalls mit der Verdünnung sinkende) K-Werthe ergab.

(Cotarninchlorhydrat + Ag <sub>2</sub> O) bei 25°.		100 m	100 k
v	"		
64	116.3	51.4	0.8493
128	139.5	61.6	0.7720
256	158.6	70.0	0.6378
512	169.8	75.0	0.4394

Alle diese Lösungen ergaben beim vorsichtigen Eindunsten das bekannte Cotarnin; nur beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Trübung und Rückgang der Leitfähigkeit.

Erheblich kleinere Leitfähigkeit besass (nach Abzug des Kochsalzwerthes) die aus dem Cotarninchlorhydrat durch Natron erhaltene Cotarninlösung; der Dissociationsgrad der Base wird auch nachweislich, z. B. durch nachherigen Zusatz von Chlornatrium, erheblich zurückgedrängt. Auf Anführung dieser Messungen werde verzichtet.

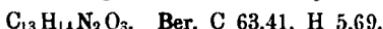
Auch auf die Aufklärung der erwähnten Abnormitäten haben wir nicht noch mehr Mühe verwandt; wohl aber wurde noch constatirt, dass das System (Cotarninchlorhydrat + NaOH) sofort einen constanten Leitfähigkeitswerth ergiebt, dass die Isomerisation des Cotarniniumhydrats also keine messbare Zeit erfordert.

Jedenfalls ist aber wegen des auffallenden Verhaltens der Cotarninlösungen in Betracht zu ziehen, dass das vermutete »bewegliche Gleichgewicht« vielleicht dadurch hergestellt werden könnte, dass ausser Ionen der wirklichen Ammoniumbase nicht nur die Rosersche offene Aldehydbase, sondern eine noch ringsförmig geschlossene Carbinolbase, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>— $\begin{array}{c} \text{CH(OH).N.CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , anzunehmen wäre, die eigentlich das primäre Product der Wanderung des Hydroxyls vom Ammoniumstickstoff zum benachbarten Kohlenstoffatom sein müsste und »Pseudocotarnin« zu nennen wäre. Dass Verbindungen von diesem Typus aus Cotarnin entstehen können, wird bewiesen durch das

Verhalten des Cotaruins zu Blausäure, welches zudem ganz an das der ionisirten, in Pseudobasen umwandelbaren Ammonium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1723.

basen der Acridinreihe erinnert. Versetzt man eine Cotarninlösung mit überschüssiger wässriger Blausäure<sup>1)</sup> oder auch Cotarninchlorhydrat mit überschüssigem Cyankalium, so erhält man sofort auch in einer Kältemischung eine ölige Fällung, die sich jedoch rasch in eine krystallinische Masse vom Schmp. 86° verwandelt. Diese Substanz besitzt die Zusammensetzung eines »Cotarnincyanids«.

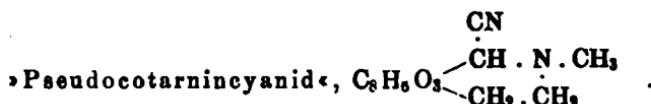


Gef. » 64.01, » 5.70.

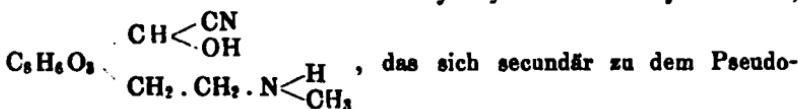
Für ein einfaches Anlagerungsproduct von Blausäure an Cotarnin berechnet sich C = 59.46 pCt., H = 6.06 pCt.

Dieses Cyanid ist in organischen Flüssigkeiten leicht, in kaltem Wasser kaum löslich. Aus warmem Wasser kann es unverändert umkristallisiert werden, zeigt aber auch in dieser wässrigen Lösung nicht die Reactionen der ionisierten Cyanmetalle, also z. B. keine Reaction mit Silbernitrat, reagiert neutral, ist indifferent gegen Salzsäure — und endlich auch von ganz minimaler Leitfähigkeit.

Dieses Cyanid verhält sich also genau so wie die Cyanide aus Acridinammoniumbasen, die der Pseudoreihe zugehören; es ist also mit Sicherheit aufzufassen als



Das oben erwähnte, primäre, ölige Reactionsproduct aus Cotarnin und Blausäure könnte vielleicht das Cyanhydrin der Aldehydbase sein,



cyanid anhydriert.

Die Untersuchungen über die Umwandlungen der chinoïden Ammoniumfarbbasen, die den zweiten Theil dieser Arbeit bilden, werden demnächst erscheinen.

<sup>1)</sup> Gelegentlich sei bemerkt, dass sich Cotarnin, aber auch Alkalien, mit Blausäure bei Anwendung von Phenolphthalein anscheinend neutralisieren lassen; derartige Lösungen bleiben aber natürlich auch durch überschüssige Blausäure stets alkalisch gegen Lakmus und Methylorange.