

In beiden Fällen bildet sich zuerst durch Anlagern von Hydroperoxyd an die angewandte Substanz dasselbe Zwischenproduct. In Abwesenheit von Säuren zerfällt Letzteres in der Weise, dass sein überschüssiger, von dem Hydroperoxyd herstammender Sauerstoff entwickelt wird, während die ursprüngliche Substanz regenerirt wird. In Gegenwart von Säuren erleidet es dagegen eine tiefere Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung und Bildung des entsprechenden Salzes. Enthält die angewandte Substanz schwächer gebundenen (»disponiblen«) Sauerstoff (MnO_2 , PbO_2 , MnO_4H , CrO_3), so wird derselbe dabei mit dem von dem Hydroperoxyd herkommenden gleichzeitig in Freiheit gesetzt. Zwischen dem katalytischen Zerfall und der auf einer glatten chemischen Reaction beruhenden Zersetzung des Hydroperoxyds scheint also kein principieller Unterschied zu existiren.

Von dem Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd in Gegenwart von Säuren wurde das Reactionsverhältniss Chromsäure: Hydroperoxyd = 1:2 abgeleitet. Es wäre von Interesse, durch geeignete Versuche festzustellen, ob dasselbe Reactionsverhältniss auch für die Einwirkung von Chromsäure auf Hydroperoxyd in Abwesenheit von Säuren gilt, mit anderen Worten, ob das Zwischenproduct in beiden Fällen dieselbe Zusammensetzung besitzt.

Genf. Privatlaboratorium.

132. A. Hantzsch und Arthur Horn: Ueber Pseudoammoniumbasen und Derivate derselben.

(Eingeg. am 12. Februar 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Pseudoammoniumbasen¹⁾ lassen sich im Allgemeinen bekanntlich in Kürze dahin zusammenfassen, dass sich aus den Ammoniumsalzen zuerst die echten, stark dissociirten, dem Kali vergleichbaren Ammoniumbasen (I) bilden, die sich aber mehr oder weniger rasch in die indifferenten, meist zu den Carbinolen gehörenden Pseudoammoniumbasen (II) isomeriren, indem sich das vom Ammoniumstickstoff abdisso-ciirte Hydroxyl an einem anderen Atom (meist einem Kohlenstoffatom) festsetzt:



Auch entsprechende Verhältnisse bei den Cyaniden liessen sich nachweisen: aus den echten, primär gebildeten Ammoniumcyaniden,

¹⁾ Hantzsch und Kalb, diese Berichte 32, 595, 3109 [1899].

die dem Cyankalium vergleichbar sind, entstehen meist sehr rasch die indifferenten organischen Cyanide; diese Umwandlung eines Salzes (I) in eine echte organische Verbindung (II) ist ganz analog zu formulieren:



In Fortführung dieser Versuche haben wir geprüft, ob auch andere Gruppen ähnlich zu wandern vermögen. Auch hier wurden meist die Derivate des Methyl-Phenylacridiniums zu Versuchsobjecten gewählt, da in dieser Reihe die obigen Umlagerungen relativ am leichtesten zu studiren waren.

Kaliumsulfid, das vielfach (z. B. gegen Diazoniumsalze) analog dem Kaliumcyanid reagirt, wirkt hier garnicht ein: es sind also in der Lösung ($\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Phenylmethylacridiniumchlorid}$) die Ionen des Phenylmethylacridiniumsulfits vorhanden, die sich nicht zu einer Sulfonsäure vom Carbinoltypus isomeriren. Dieses Verhalten erinnert an das der Triphenylmethanfarbstoffe, deren Sulfonsäuren vom Carbinoltypus (z. B. die sogenannte fuchsin-schweifige Säure) höchst unbeständig sind und sich nur unter besonderen Cautelen isoliren lassen¹⁾.

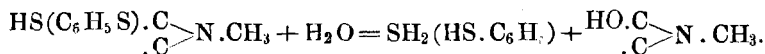
Ebenso sind auch die benzolsulfinsauren Salze nicht, wie in der Diazoreihe, zu Sulfonen vom Typus der Pseudobase isomerirbar.

Dagegen tritt die Wanderung ein bei Einwirkung von Natriumsulfhydrat und Natriummercaptid auf Methylphenylacridiniumchlorid. Die hierbei entstehenden Verbindungen erweisen sich durch ihre physikalischen Eigenschaften nicht als echte Ammoniumsulfhydrate bzw. deren Thioäther mit der Gruppe $\text{N} \cdot \text{SH}$ bzw. $\text{N} \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$, sondern als Pseudo-Ammoniumsulfide, also als Carbinolderivate. Die Atomwanderung



vollzieht sich so rasch, dass (wie auch bei manchen Hydraten) das echte, [dissociirte Ammoniumsulfid nicht einmal vorübergehend durch Leitfähigkeit nachgewiesen werden kann.

Diese Thiole sind sehr unbeständig und verwandeln sich schon durch Wasser leicht unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff bzw. Mercaptan in das Acridol und werden durch Säuren momentan in die Acridiniumsalze zurückverwandelt.



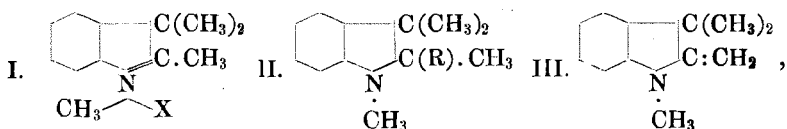
Man würde danach diese Schwefelverbindungen wegen ihres chemischen Verhaltens für echte Acridinium-Thiobasen halten, wenn

¹⁾ Hantzsch und Ostwald, diese Berichte 33, 278 [1900].

sie nicht in ihrem physikalischen Verhalten als indifferente Nicht-elektrolyte den Pseudoammoniumbasen (Carbinolen) ebenso sehr gleichen, als sie von den echten Ammoniumbasen verschieden sind. Denn wie das echte Acridiniumhydrat notorisch ein vollkommenes Analogon des Kalihydrats ist, so sollte das echte Acridiniumsulfhydrat ein vollkommenes Analogon des Kaliumsulfhydrats sein.

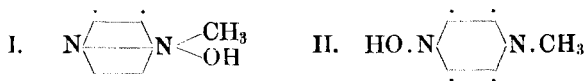
In der Reihe der Methylchinoliniumsalze führten diese Reactionen meist zu schlecht definirten Producten.

Die Methyl-Indoliniumsalze (Formel I) aus der E. Fischer'schen Methylketolbase, deren Constitution Brunner¹⁾ ermittelt hat (Formel III), liefern bei der Einwirkung von Kali, Kaliumcyanid, Kaliumsulfid, Kaliumsulfhydrat u. s. w. nicht einmal vorübergehend die zwischen beiden Endgliedern anzunehmenden Zwischenproducte vom Typus der Pseudoammoniumbase (II), sondern nur die Ammoniakbase selbst (Formel III) bzw. deren Zersetzungsproducte:



sodass also die Verbindungsglieder vom Carbinoltypus (II) — so auch die eigentliche Pseudoammoniumbase — überhaupt nicht bestehen, sondern, so rasch wie sie aus dem Ammoniumsalz entstehen, so rasch auch noch weiter im Sinne der Spaltung: $\text{CR} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{C} : \text{CH}_2 + \text{RH}$ zerfallen.

Auch Methylpiperidiniumhydrat verhielt sich, trotz seiner grossen Beständigkeit, insofern analog, als sich beim Uebergang in sogenanntes Dimethylpiperidin die Zwischenphase vom Carbinoltypus niemals nachweisen liess. Umgekehrt sind Alkylphenazoniumhydrate vom Typus (I) nicht einmal vorübergehend in Lösung nachweisbar; aber auch die zugehörigen Pseudobasen von der Form (II) konnten nicht gefasst werden, sondern nur ihre bereits von O. Fischer²⁾ nachgewiesenen Zersetzungsproducte.

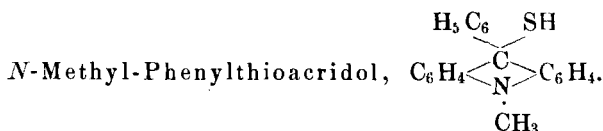


¹⁾ Diese Berichte 31, 1947 [1898].

²⁾ Diese Berichte 26, 182 [1893]; 30, 392 [1897].

Experimentelles.

Derivate aus Methyl-Phenylacridiniumsalzen.



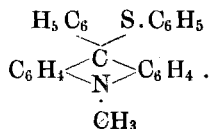
Trägt man eine concentrirte Lösung von Methylphenylacridiniumchlorid in mit Schwefelwasserstoff gesättigte reine Natronlauge ein, so fällt auch beim Abkühlen auf 0° sofort eine gelblichweisse Masse aus, die sich durch Schütteln zu Klumpen zusammenballt. Das ausgewaschene, abgepresste und im Exsiccator getrocknete Product ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt unscharf zwischen $105-109^\circ$; schon bei 100° färbt es sich dunkel. Die Substanz riecht auch in trockenem Zustande schwach nach Schwefelwasserstoff und spaltet beim Behandeln mit Flüssigkeiten vom Wassertypus sehr leicht Schwefelwasserstoff ab unter Bildung von Methylphenylacridol. Aber auch indifferente Lösungsmittel bewirken — wohl durch die blosser Berührung mit Luftsauerstoff — eine Zersetzung in diesem Sinne. So erhält man selbst beim Verdunsten der Benzollösung im Vacuum stets, neben geringen Mengen Schmier, die schön ausgebildeten Krystalle des Acridols.

Da nach diesen Erfahrungen das Sulfid durch Umkrystallisiren nicht rein zu erhalten war, wurde es zur Analyse aus reinen Ausgangsmaterialien hergestellt und nach dem Absaugen, ohne auszuwaschen, auf Thon im Vacuum getrocknet.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NS}$. Ber. S 10.6. Gef. S 9.7.

Der um etwa 1 pCt. zu niedrige Schwefel-Gehalt muss auf die äusserst leichte Zersetzlichkeit des Sulfhydrats in Schwefelwasserstoff, die schon bei seiner Isolirung stattfindet, und die Anwesenheit der dadurch auftretenden Carbinol-Pseudobase zurückgeführt werden.

Phenyläther des Methylphenyl-Thioacridols,



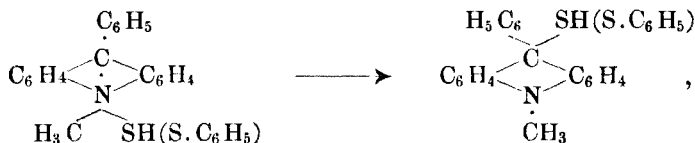
Eine berechnete Menge Thiophenol wird in reiner Natronlauge gelöst und mit einer kalten, verdünnten, wässrigen Lösung von Methylphenylacridiniumchlorid vermischt. Sofort scheidet sich eine graugelbe Masse ab, die sich beim Schütteln zusammenballt. Abgesaugt, etwas nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet, riecht sie schon bei

gewöhnlicher Temperatur nach Phenylmercaptan und löst sich zwar leicht in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, aber unter weitgehender Zersetzung.

Durch verdünnte Säuren, aber auch durch Behandeln mit Wasserdampf, wird Thiophenol in öligen Tröpfchen abgeschieden. Der Versuch, den Körper aus einem der angeführten Lösungsmittel umzu-krystallisiren, war erfolglos, da jedes Mal die grossen glänzenden Tafeln des Acridols entstanden. Daher musste das frisch hergestellte Product bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknet und dann direct analysirt werden.

$C_{26}H_{21}NS$. Ber. S 8.4. Gef. S 8.3.

Dass die beiden eben beschriebenen Thioacridol-Körper analog wie das Acridol aus dem Acridiniumhydrat durch Isomerisation aus der primär gebildeten, dissociirten, echten Acridiniumthiobase entstehen,



lässt sich allerdings hier nicht durch Leitfähigkeit bezw. deren allmählichen Rückgang beobachten; denn die Umlagerung vollzieht sich, selbst bei tiefer Temperatur, so schnell, dass sofort der constante Endwerth des Systems erreicht wird.

Dass diese Atomverschiebung aber stattfindet, kann dadurch nachgewiesen werden, dass bei der Einwirkung von Natriumsulphydrat auf das Acridiniumchlorid ein »abnormes Neutralisations-Phänomen« auftritt: Denn das neutral reagirende Chlorid geht durch das alkalisch reagirende Natriumsulphydrat über in ein neutrales System, bestehend aus Chlornatrium und neutralem, wasserunlöslichem Thioacridol. Wenn das Acridiniumsulphydrat vorläge, so würde dieses, da das Acridiniumhydrat wasserlöslich und fast so stark wie Natron ist, auch wasserlöslich sein und alkalisch reagieren, gleich wie Natriumsulphydrat.

Verhalten gegen Sulfinsäuren.

Methylphenylacridiniumchlorid in wässriger Lösung wird durch benzolsulfinsaures oder toluolsulfinsaures Natrium ebensowenig gefällt wie durch Alkalisulfite, woraus hervorgeht, dass die gebildeten, echten, sulfinsäuren Salze vorhanden sind, und dass sie nicht analog der Umwandlung von Diazoniumchlorid in Diazosulfone, in Sulfone vom Acridoltypus übergehen, sondern unverändert bleiben.

Werden molekulare Mengen von Acridol und Toluolsulfinsäure in absolut-ätherischer Lösung zusammengegeben, so scheidet sich sofort ein gelbes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einer gelben Masse

Alle diese Eigenschaften, namentlich die Löslichkeitsverhältnisse, zeigen, dass ein echtes sulfinsaures Salz und kein Sulfon vorlag; also giebt auch die Pseudobase (das Acridol) mit einer Sulfinsäure kein Sulfon vom Carbinoltypus mit der Gruppe $\text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{N} \cdot \text{CH}_3$,

$$\begin{array}{c} \cdot \text{C} = \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \cdot \text{C} - \end{array}$$

Dimethylpiperidiniumhydrat, aus dem Jodid durch Silberoxyd gewonnen, ist in der wässrigen Lösung selbst beim Kochen sehr beständig und wird erst nach dem Abdestilliren des Wassers in sogen. Dimethylpiperidin verwandelt. Auch durch Natriumsulphydrat oder Thiophenolnatrium wird es ebensowenig umgelagert oder zerstört.

$$(I) \quad C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown N(CH_3) \end{array} > C:CH_2$$

¹⁾ Wiener Monatshefte 21, 156.

(sehr kleinen) Menge der in den Salzen fixirten quaternären Ammoniumbase $C_6H_4 \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad \quad C \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \end{array} + OH$ bzw. deren Ionen zurückzuführen,

sodass eine solche wässrige Lösung ein Gleichgewicht von (sehr viel) undissociirter Ammoniakbase und (sehr wenig) völlig dissociirter Ammoniumbase darstellen dürfte.

Die reine, farblose, bei 130—133° unter 14 mm Druck im Kohlen säurestrom destillirende Base giebt mit Blausäure, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd nur harzige Producte, ebenso resultatlos ist die doppelte Umsetzung zwischen dem Ammoniumjodid und Cyankalium, Sulfiten oder Sulphydraten.

Dass das Methylphenazoniumhydrat (z. B. durch Zusatz von Natron zur alkoholischen Lösung des Jodids) spontan in Methylalkohol und Phenazin zerfällt und das analoge Naphtophenazonium-Jodid bzw. -Hydrat hierbei Methylrosindon liefert, konnte gemäss den Beobachtungen von O. Fischer und Hepp¹⁾ nur bestätigt, also niemals eine Pseudosäure nachgewiesen werden — weshalb unsere Versuche nicht beschrieben werden sollen.

133. A. Hantzsch und Arthur Horn: Zur Isomerie quaternärer Ammoniumsalze.

(Eingeg. am 12. Febr. 1902; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

E. Wedekind²⁾ hat bekanntlich zwei Salzreihen des Phenylmethylallylbenzylammoniums, $(C_6H_5)(CH_3)(C_3H_5)(C_7H_7)N.X$, aufgefunden, die, da sie sich analytisch nicht unterscheiden, von ihm als isomer und zwar als stereoisomer betrachtet werden. Durch Addition von Allyljodid an Benzylmethylanilin, sowie von Benzyljodid an Allylmethylanilin entsteht das Jodid der α -Reihe; aus Methyljodid und Benzylallylanilin entsteht, jedoch nur in sehr geringer Menge, das Jodid der β -Reihe.

Diese Verschiedenheit bleibt bei Ueberführung in andere Salze erhalten. Dagegen ist eine gegenseitige Umwandlung beider Reihen nicht möglich; sie sind als solche von gleicher Stabilität.

Diese letztere Thatsache ist auffallend, besonders für den, der sich mit stereoisomeren Stickstoffverbindungen vielfach befasst hat;

¹⁾ Diese Berichte 30, 392 [1897].

²⁾ Diese Berichte 32, 517 und 3561 [1899].