

gen hätte angreifen wollen, richtig zu stellen, und ich bitte daher, l. c. S. 10, Zeile 15 v. o. die Worte »wie Nernst angibt« zu streichen. Meine weiteren Ausführungen, die sich in dem gleichen Absatz finden, bleiben dagegen hiervon natürlich vollkommen unberührt.

London, 14. März 1913. Imperial College of Science and Technology.

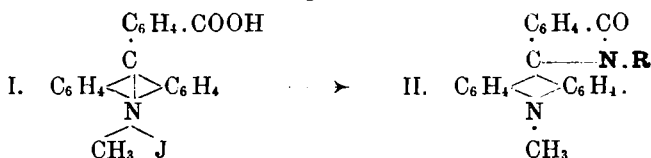
#### 114. Herman Decker und Paul Becker: Über Ammonium-amide und die Einwirkung von Aminen auf Cyclammonium-Salze und analoge Verbindungen.

(28. Mitteilung über Ammoniumverbindungen<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Organischen Labor. der Königl. Techn. Hochschule in Hannover.]

(Eingegangen am 10. März 1913.)

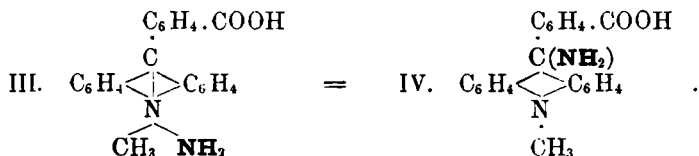
Vor einigen Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit C. Schenk<sup>2)</sup> festgestellt, daß die Jodalkylate der Acridyl-benzoesäure (I) mit Ammoniak oder Aminen nicht nur die Lactone<sup>3)</sup> wie mit Alkali, sondern daneben auch in der Kälte die Lactame der Phenyl-acridanol-carbonsäure (II) geben:



Wie damals schon angedeutet, ist bei dieser Reaktion primär Ersatz des Jods durch die Aminogruppe unter Bildung einer Verbindung der Formel III wahrscheinlich, die sich von einem hypothetischen, dem Ammoniumhydroxyd  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$  entsprechenden

Ammonium-amid,  $\text{H}_4\text{N}\cdot\text{NH}_2$

bzw. von seinen quaternären Derivaten ableitet.



<sup>1)</sup> B. 42, 1736 [1909].

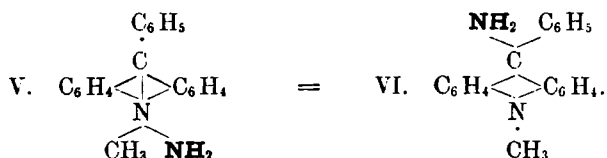
<sup>2)</sup> B. 39, 749 [1906]. Über die Einwirkung von Aminen auf quartäre Salze der Phenyl-acridyl-carbonsäure.

<sup>3)</sup> Decker und Hock, B. 37, 1002 [1904].

Eine derartige farbige Phenyl-acridinium-amid-carbonsäure (Formel III) wird durch Wanderung der Aminogruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff der Cyclammonium-cyclaminan-Umlagerung entsprechend in ein farbloses Phenyl-acridan-amin (IV) übergehen. Daß nun Aminogruppe und Carboxyl unter Wasserabspaltung den Ring zum Lactam (II) schließen, ist ohne weiteres verständlich und danach der ganze Vorgang der von Decker und Hock beobachteten Lactonbildung vollkommen analog.

Die Annahme, die Lactame seien sekundär durch nochmalige Reaktion von Aminen mit primär durch alkalische Wirkung der Amine in wäßriger Lösung gebildetem Lacton entstanden, wird durch den Versuch widerlegt, wonach Ammoniak und Amine unter diesen Bedingungen mit Lacton nicht reagieren. Da ferner Ammoniak ohne Einwirkung auf das aus Phenylacridin-jodmethylat bereitete *N*-Methyl-phenyl-acridanol ist, darf auch nicht angenommen werden, daß die Carbinolgruppe der dem Lacton zugehörigen Oxsäure, der Methyl-phenyl-acridanol-carbonsäure, durch Austausch von OH gegen NH<sub>2</sub> in die Verbindung IV übergeht und zum Lactam II schließt. Es war aber nicht ausgeschlossen, das Lactam sei aus jener Oxsäure über ein Carbonsäureamid entstanden. Wenn die Bildung eines Säureamids unter den Bedingungen der Reaktion auch nicht wahrscheinlich ist, so wird infolge dieser Möglichkeit der zwingende Schluß auf die Existenz von Ammoniumamiden durchbrochen.

Wir glauben nun für die Entscheidung der Frage im Sinne der ersten Annahme und somit auch für die Existenz von Ammoniumamiden feste Grundlagen gewonnen zu haben, und zwar durch die Feststellung, daß die Muttersubstanz jener Carbonsäure, das Phenylacridin-jodmethylat, mit konzentriertem Ammoniak *N*-Methyl-phenyl-acridan-amin (VI) gibt, also diejenige Verbindung, deren Bildung die Ammonium-amid-Hypothese eben als Resultat der intramolekularen Umlagerung des unbeständigen primär entstehenden quaternären Ammonium-amids (V) voraussieht.



Im Falle der oben behandelten Carbonsäure hatte sich also richtig im Sinne der Formeln III zu IV ein Amin gebildet, das infolge innerer Kondensation mit dem benachbarten Carboxyl nur als Lactam gefaßt werden kann.

Die Umlagerung (V zu VI) verläuft vollkommen analog der Isomerisation der Cyclammonium-hydroxyde zu Cyclaminanolen, speziell der eingehend studierten Verwandlung des Methyl-phenyl-acridinumhydroxyds in das Methyl-phenyl-acridanol.

Wie vorauszusehen war, verhält sich demnach das am Ammoniumstickstoff stehende  $\text{NH}_2$  wie OH oder die Cyangruppe, oder die durch Einwirkung von Grignardschem Reagens auf die Ammoniumsalze der fünften Valenz des Stickstoffs zugeführten Alkylgruppen; alle diese Reste wandern, wie bekannt, unter Verschiebung der Bindung an ein Kohlenstoffatom des Cyclaminringes. Die Ursache ist in allen Fällen darin zu suchen, daß die genannten Gruppen positiv sind und sich infolgedessen an der ebenfalls stark positiven fünften Valenz des Stickstoffs nicht absättigen können, daher das Bestreben haben, unter Umlagerung an das verhältnismäßig negative Kohlenstoffatom des Ringes zu treten. Dagegen sättigt eine negative Gruppe (Jod, Säurereste) in den neutralen quaternären Ammoniumsalzen die positive fünfte Valenz vollkommen ab. Diese Salze sind im Gegensatz zu den basischen quaternären Hydroxyden und Amidinen daher verhältnismäßig beständig, bei erhöhter Temperatur aber wandert der negative Säurerest mit dem positiven an der vierten Valenz des Stickstoffs gebundenen Alkylrest unter Dissoziation ab. Damit stimmt auch, daß in der Regel bei den quaternären Ammoniumhydroxyden der Fettreihe das Hydroxyl mit dem kohlenstoffreichsten Alkyl, in den entsprechenden neutralen Salzen aber der Säurerest mit dem wasserstoffreichsten sich abspaltet<sup>1)</sup>.

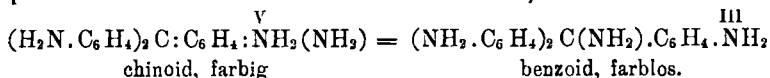
Die neuerdings von Nölting und Saß<sup>2)</sup> einerseits und Villiger und Kopetschni<sup>3)</sup> andererseits beobachtete Verwandlung der Tri-

<sup>1)</sup> Man kann dies auch in anderer Weise ausdrücken, ohne die Strukturtheorie heranzuziehen: die Jodmethyle sind beständiger als die Ammoniumhydroxyde, weil sie neutral (gesättigt) sind, die basischen Hydroxyde streben durch die Umlagerung einer neutraleren (gesättigten) Form zu. Wenn aber der an der vierten Valenz des Stickstoffs stehende Rest negativer ist, als die Kohlenstoffatome des Ringes, dann kann auch die Ammoniumhydroxyd-Gruppe mit diesem Rest sich abtrennen. Dies ist der Fall in den quaternären Salzen, die Zincke aus Pikrylchlorid und Pyridin darstellte; bei Einwirkung von Alkalien tritt neben dem leicht zersetzlichen Cyclaminanol auch Pikrinsäure und Pyridin auf. Umgekehrt kann man negative Radikale an die vierte Valenz einführen und die quaternären Salze zersetzen. Dann tritt der Säurerest an die Kohlenstoffatome des Ringes und das Stickstoffatom bleibt mit den negativen Radikalen zurück (Bildung von 1.5-Dibrompentan aus Piperidin usw.). Siehe auch Schlußsatz dieser Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 1912, 1421, Nr. 146.

<sup>3)</sup> B. 45, 2910 [1912].

phenylmethan-Farbstoffsalze durch Ammoniak in »Carbinolamide« ist ein weiterer Beleg für die Existenz der Ammoniumamide. Genau wie in den Cyclammoniumbasen nimmt hier die an den fünfwertigen Stickstoff an Stelle des Säurerestes primär eintretende Aminogruppe denselben Weg wie die Oxygruppe und bildet sekundär unter Bindungswechsel die farblosen Amine, die den Tritanolen<sup>1)</sup> entsprechen. So für den Fall des Parafuchsin's,



Decker und Schenk erhielten mit Methyl- und Äthylamin *N*-substituierte Lactame der Acridan-Reihe, während Villiger und Kopetschni auch die »Carbinol-anilide« aus den Tritanfarbstoffen und Anilin dargestellt haben. Es können sich demnach primär und wahrscheinlich auch sekundär in der Aminogruppe substituierte Ammonium-amide bilden.

Auf einem anderen Wege, aus dem Carbinolmethyläther mit Anilin auf 130°, erhielten Villiger und Kopetschni dasselbe Anilid, doch zeigen die Bedingungen dieser Umsetzung, daß nicht daran zu denken ist, die in der Kälte aus den Salzen durch Amine ausgefällten Carbinolamide seien über die Carbinole entstanden. Wir haben diese Reaktion in der Cyclaminreihe ebenfalls festgestellt. Sie ist auf die aldehydische Funktion der Carbinolbase zurückzuführen, die der eine von uns früher ausführlicher bei allen Carbinolbasen und Cyclaminanolen nachgewiesen hat<sup>2)</sup>. Nach dieser zweiten Bildungsweise ist z. B. das von Kaufmann und Strübin<sup>3)</sup> durch Erhitzen des *N*-Methyl-dinitro-chinolanols mit Anilin hergestellte Anil entstanden; es bedarf dazu also keineswegs der Annahme einer Ringöffnung.

#### *N*-Methyl-phenyl-acridan-amin (Formel VI).

Man tropft eine konzentrierte Lösung von Phenyl-acridin-chlormethylat unter dauerndem Schütteln langsam in einen großen Überschuß von 20-proz.

<sup>1)</sup> Tritan = Triphenylmethan. Tritanol = Triphenylcarbinol. (Nach Liebig.)

<sup>2)</sup> Decker und Kaufmann, J. pr. [2] 84, 241 [1911]. In der von mir allein stammenden Nachschrift zu dieser Abhandlung habe ich irrümlicherweise die Farbenreaktion auf Aldehyde mit Diazobenzolsulfonsäure in Verwechslung mit der Fuchsin-schwefligsäure-Reaktion als unzuverlässig bezeichnet, es stimmt aber vollkommen mit dem allgemeinen Verhalten eines Cyclaminanols von geschlossener Formel, wenn es, wie Kaufmann, B. 44, 685 [1911], gefunden hat, auch diese Aldehydreaktion zeigt. Decker.

<sup>3)</sup> B. 44, 688 [1911].

Ammoniak. Die gelbe Farbe der Chloridlösung verschwindet rasch und das Amin scheidet sich in Form eines ganz schwach gelb angefärbten öligen Niederschlages ab, der beim kräftigen Durchschütteln völlig krystallinisch erstarrt und abfiltriert werden kann. Das auf diese Weise dargestellte Amin ist bereits ziemlich rein und frei von Carbinol.

Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Benzol, schwer in siedendem Petroläther und Ligroin, aus welchem es nach wiederholtem Umkrystallisieren derbe farblose Stäbchen vom Schmp. 121—122° bildet. Sie sehen den Krystallen des Carbinols außerordentlich ähnlich, sind aber in allen Lösungsmitteln merklich leichter löslich. Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Zahlen fallen mit denen des Carbinols zusammen, der Stickstoffgehalt ist aber doppelt so groß.

0.1388 g über Paraffin b. z. k. G. getrocknete Sbst.: 0.4264 g CO<sub>2</sub>, 0.0823 g H<sub>2</sub>O. — 0.1658 g Sbst.: 13.4 ccm N (16°, 768 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub> (286.2). Ber. C 83.86, H 6.43, N 9.81.

Gef. » 83.78, » 6.63, » 9.64.

In verdünnten Säuren löst sich die Verbindung mit der gelben Farbe der Methyl-phenyl-acridiniumsalze, die man aus der Lösung isolieren kann. Das Ammoniak findet sich in der sauren Lösung.

Beim Kochen desamins mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols findet Entwicklung von Ammoniak statt, die nach etwa 10—15 Min. langem Sieden beendet ist. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert nach dem Einengen auf das halbe Volumen der bekannte Äthyläther des *N*-Methyl-phenyl-acridanols<sup>1)</sup> in einer Ausbeute von 85% aus. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper derbe farblose Prismen, die bei 112—113° schmelzen und beim Stehen an der Luft eine gelbgrüne Farbe annehmen. Mit einem aus früheren Arbeiten stammenden Präparat verglichen, besteht er die Mischprobe.

Die Abspaltung von Ammoniak und Bildung des Äthyläthers erfolgt auch dann, wenn man dem Alkohol einige Tropfen 5-prozentiger Natronlauge zusetzt und dann eine Stunde am Rückflußkühler kocht. Auch die Verwandlung des *N*-Methyl-phenyl-acridanols in seinen Äthyläther durch Kochen mit Alkohol, eine Reaktion, die der eine von uns früher gefunden hat, wird, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugten, durch die Gegenwart von Alkali nicht verhindert. Villiger und Kopetschni fanden a. a. O., daß in der Tritanreihe bei Gegenwart von Alkali die Ätherbildung nicht eintritt.

Übergießt man das Carbinolamid vom Schmp. 122° mit Anilin und erwärmt vorsichtig, so tritt etwa bei 100° eine heftige Ammoniak-

<sup>1)</sup> B. 35, 3037 [1902].

entwicklung auf. Die ganze Masse gerät ins Sieden, nach einigen Minuten ist die Reaktion vollendet, und man findet in der Schmelze nach Krystallisieren aus Benzol und Petroläther nun ein Carbinol-anilid. Diese Reaktion erinnert außerordentlich an die Bildung der Alkyläther durch Kochen der Carbinole mit Alkoholen, wie dort das Hydroxyl durch Alkoxyl, wird hier die Aminogruppe durch die Anilinogruppe verdrängt. Dasselbe Anilid kann man leicht erhalten, wenn man *N*-Methyl-phenyl-acridanol vom Schmp. 140° mit Anilin übergießt und vorsichtig erwärmt. Es tritt über dem Siedepunkte des Wassers eine spontane Wasserdampf-Entwicklung ein und die Reaktion ist in wenigen Minuten vollendet. Die Reaktionsschmelze ist stark durch einen roten Farbstoff verunreinigt, welcher sich stets<sup>1)</sup> beim Erhitzen des Carbinols für sich über seinen Schmelzpunkt bildet.

Läßt man, statt die oben gegebene Vorschrift zu verfolgen, verdünntes Ammoniak in geringem Überschusse auf eine verdünnte Lösung von Phenyl-acridyl-jodmethylat einwirken, wie Decker und Hock<sup>2)</sup> angeben, so besteht der Niederschlag hauptsächlich aus Carbinol, welches mit wenig Amin verunreinigt ist. Durch Krystallisation aus Benzol bleibt das leicht lösliche Amin in den Mutterlaugen und man erhält reines Carbinol. Dies Verhalten erklärt den Widerspruch zwischen den Angaben von Hantzsch<sup>3)</sup> und Decker.

Ersterer vermutete richtig in den Ammoniak-Fällungen der Acridin-jodmethylate ein anderes Produkt als in den Alkali-Fällungen, weil jene mit Alkali gekocht Ammoniak entwickelten. Beide hatten demnach entsprechend der angewandten Ammoniak-Konzentrationen verschieden zusammengesetzte Gemische von Carbinol und Carbinolamid in den Händen. Berechnet man aus der Menge des durch Kochen mit Alkali freigewordenen und damals von Decker bestimmten Ammoniaks, den Gehalt von Amin im Carbinol, so ergibt sich für sein Präparat etwa 6% Amin, das natürlich beim Umkrystallisieren in den Mutterlaugen bleiben mußte. Nach diesem Resultat ist es nicht ausgeschlossen, daß auch in anderen Fällen<sup>4)</sup>, wo Cyclaminanole vermittlels verdünnten

<sup>1)</sup> Das Phenylacridanol kann in Xylollösung mehrere Stunden gekocht werden, ohne Wasser abzuspalten und einen in solchen Fällen öfter beobachteten symmetrischen Äther zu geben. Durch die Luft-Oxydation ist aber die Lösung hier ebenfalls durch denselben roten, benzollöslichen, beim Verdunsten in grün übergehenden Farbstoff stark verunreinigt.

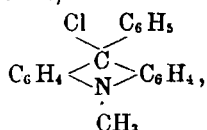
<sup>2)</sup> B. 35, 3069 [1902]. Auf Seite 3070 der Abhandlung, elfte Zeile von oben ist statt 0.03 zu lesen 0.23.

<sup>3)</sup> B. 32, 3134 [1899].

<sup>4)</sup> Bis jetzt hat man allgemein keinen Unterschied zwischen Fällungen mit Ammoniak und kohlensauren Alkalien gemacht. Siehe auch Zincke und Weißpfennig, A. 396, 116 [1913].

Ammoniak dargestellt worden sind, sie Amine enthalten haben, was leicht zu übersehen ist, da der Kohlenstoff-Wasserstoff-Gehalt der Substanz dadurch kaum beeinflusst wird.

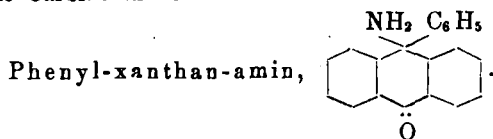
Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob die Acridiniumsalze nicht Strukturanaloga der farbigen Tritanolsalze<sup>1)</sup>, also Carboniumsalze seien. Chemische Gründe sprechen aber dagegen. Die granatroten Jodmethylate der Acridinreihe spalten mit Leichtigkeit Jodmethyl ab und geben quantitativ Acridinbasen. Nach einer wichtigen methodischen Verbesserung A. Kaufmanns, die Dissoziation in hohem Vakuum vorzunehmen, genügt verhältnismäßig niedrige Temperatur dazu. Im Tageslichte zerfallen die krystallinischen Jodmethylate sogar bei gewöhnlicher Temperatur in dieser Richtung und auch die wäßrigen Lösungen der quaternären Acridiniumsalze enthalten, wenn man sie Wochen und Monate lang am Tageslicht stehen läßt, stets tertiäre Acridinbase. Das Jod steht also mit dem Methyl chemisch in nächster Beziehung. Sollten hier Carboniumsalze vorliegen, so müßte das Jod mit einem der Ringkohlenstoffatome in Beziehung stehen und z. B. beim Erhitzen des entsprechenden Chlormethylats wäre die Bildung eines farblosen Acridanchlorids,



das dem farblosen Tritanchlorid entspricht, zu erwarten.

Die von verschiedenen Seiten unternommenen Versuche, derartige Verbindungen mit dem negativen Säurerest am Kohlenstoff in der Acridinreihe darzustellen, sind aber bis jetzt ohne Erfolg geblieben, was infolge der Verwandtschaft der Säurereste zum tertiären Stickstoff nicht wundernehmen kann.

Die den Acridiniumsalzen so nahe stehenden Xanthylum- und Thioxanthylumsalze geben mit Ammoniak, wie bei der alle Reaktionen dieser isologen Reihen verbindenden Analogie zu erwarten war, ebenfalls Carbinolamide.



Verfährt man in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung des Acridinderivats angegeben, indem man die Phenyl-xanthylumsalz

<sup>1)</sup> Tritan = Triphenylmethan; Tritanol = Triphenylcarbinol (nach Liebig).

Lösungen in Ammoniak einträgt, so erhält man stets als Reaktionsprodukt ein Gemisch von Amin und Carbinol<sup>1)</sup>.

Zur Darstellung des reinenamins wurde das früher dargestellte Eisenchloriddoppelsalz des Phenyl-xanthylumchlorids<sup>2)</sup>, fein gepulvert, in kleinen Mengen in überschüssiges, von Benzol überschichtetes 20-prozentiges Ammoniak unter dauerndem Durchschütteln nach und nach eingetragen. Das entstandene Amin wird vom Benzol leicht aufgenommen und kann von der Eisenoxyd in Suspension enthaltenden Ammoniaklösung getrennt werden. Nach Verdunsten des Lösungsmittels im trocknen Luftstrom hinterbleibt es als dickflüssiges, bald krystallinisch erstarrendes Öl.

Benzol löst das Carbinolamid leicht, Petroläther und Ligroin schwer. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert, bildet die Base glänzende Blättchen vom Schmp. 112–113°.

0.1615 g Sbst., i. V. b. z. k. G. getr.: 6.6 ccm N (15°, 764 mm).

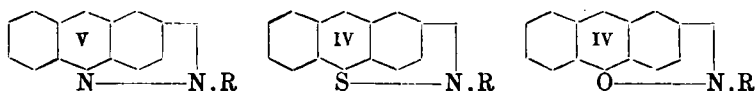
C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. N 5.13. Gef. N 4.87.

Alkohol führt das Carbinolamid beim Kochen in den früher von Decker und Bünzli dargestellten Xanthanol-äthyläther unter Ammoniakentwicklung über.

In mäßig konzentrierten Säuren löst sich das Amin zu den gelben Xanthylumsalz-Lösungen auf.

Wir nehmen hier ebenfalls an, daß sich wie in der Acridinreihe zuerst ein dem Xanthylumhydroxyd entsprechendes Xanthylum-amid gebildet hat, das sich rasch zum farblosen, hier isolierten Xanthamin umlagert.

Die von Kehrman benutzten Formeln für die Farbstoffe der Azonium-, Azoxonium- und Azthionium-Reihe, die in der einfachsten Gestalt auf folgende Grundtypen<sup>3)</sup> zurückzuführen sind:



erscheinen als ringförmige Derivate (Anhydride oder Anamide) derartiger Oxonium-, Ammonium- und Thionium-amide. Diese Formeln werden unserem Verständnis durch die Annahme der Existenz von Onium-amiden nähergerückt. Auch mag darin ein Hinweis liegen, daß in der Fettreihe Derivate der Ammonium-amide am leichtesten zu fassen sein werden, wenn man die Aminogruppe durch einen zweiten

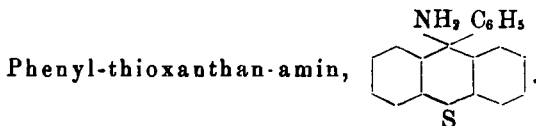
<sup>1)</sup> Decker und Bünzli, B. 37, 1564 [1906].

<sup>2)</sup> Den Schmelzpunkt dieses Salzes finden wir jetzt auch bei 169° statt 174°; siehe auch Gomberg und Cone, A. 370, 161 [1909].

<sup>3)</sup> Vergl. auch Decker und Engler, B. 42, 1136 [1909] über ähnliche Verbindungen in der Chinolinreihe.



im Ringe stehenden Rest fixiert, also z. B. die Stickstoffanaloge der Betaine darstellt.



Das Carbinolamid erhält man auf die oben beschriebene Weise aus dem Phenyl-thioxanthylumchlorid-ferrichlorid-doppelsalz<sup>1)</sup> als krystallinisch erstarrendes Öl, das sich leicht in Benzol, schwer in siedendem Ligroin und Petroläther löst. Aus Ligroin umkrystallisiert bildet der Körper feine, schwach gelbrot angefärbte, zu linsenförmigen Gebilden vereinigte Prismen vom Schmp. 118—120°.

0.1860 g Sbst., i. V. b. z. k. G. getr.: 7.1 ccm N (19°, 767 mm). -

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NS. Ber. N 4.85. Gef. N 4.51.

Beim Kochen mit Alkohol entweicht Ammoniak und entstehen die Thioxanthanoläther von Decker und Bünzli<sup>2)</sup>, Säuren geben die roten Thioxanthylumsalze zurück.

Die Konstitution der festen Thio- und Xanthylumsalze wird durch ihre vollkommene Analogie in allen Eigenschaften und Reaktionen mit den Acridiniumsalzen einerseits und den Phenopyrylium-Salzen andererseits bestimmt, sie können deswegen nicht als Carboniumsalze<sup>3)</sup> aufgefaßt werden.

Die Konstitution der Phenopyryliumsalze ist, abgesehen von der weitgehenden Analogie in den Eigenschaften mit den Chinoliniumsalzen, auf rein chemischem Wege durch Öffnung des Ringes der aus ihnen

<sup>1)</sup> Bünzli und Decker, a. a. O.

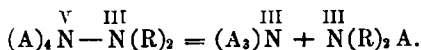
<sup>2)</sup> Wenn man sich die Frage vorlegt, ob nicht, besonders bei erhöhter Temperatur, wo die Valenzdegradation des Sauerstoffs und Schwefels sich geltend macht, diese Salze in eine farbige, den gelben Tritanolsalzen entsprechende Carboniumform übergehen können, so läßt sich gegen diese Möglichkeit nichts einwenden. Die auffallende Tieferfärbung der Xanthylumsalze beim Erhitzen ihrer Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure, die beim Erkalten wieder zurückgeht und im Falle der Cöroxoniumsalze sogar bei der technische Ziele verfolgenden Durcharbeitung zu Anfragen nach der Ursache veranlaßte, würde sogar für eine derartige Ansicht eine Stütze liefern. Diese Erscheinung erstreckt sich allerdings auch auf die festen krystallinischen Salze der Chinolin- und Acridin-Reihe. Doch tritt sie hier nicht so deutlich wie in der Xanthylumreihe auf.

Die Überführung der farbigen Xanthylumsalze in ein farbloses Xanthanchlorid (A. 370, 144 [1909]) war auch vom Standpunkt der Oxoniumtheorie vor auszusehen, kann also ohne weiteres nicht zugunsten der Carboniumformel verwandt werden.

entstehenden Pyranole zu Derivaten des *o*-Oxy-zimtaldehyds (*o*-Cumaraldehyds) und die Bildung der Spiropyrane<sup>1)</sup> unzweideutig als zur Cumarinreihe gehörend, festgelegt. Die alte, wieder von Gomberg und Cone<sup>2)</sup> vertretene Ansicht, die Phenopyryliumsalze seien Carboniumsalze, die sich vom 4-Pyranol ableiten, sind mit jenen Umsetzungen, die nur 2-Pyranole eingehen können, unvereinbar.

Wie sich aus den Tetraalkyl-ammoniumsalzen die quaternären Ammoniumhydroxyde in wäßriger Lösung in Form ihrer Hydrate isolieren lassen, muß man, nach den hier entwickelten Gesichtspunkten, aus einer Lösung der quaternären Salze in absolutem Ammoniak (eventuell mittels Metallamiden, wie Natriumamid usw.) die quaternären Ammoniumamide erhalten.

Experimentell wird das Problem aber dadurch erleichtert, daß man an Stelle von Ammoniak beliebige sekundäre Amine anwenden kann. Abgesehen von ihrer präparativen Darstellung, ergeben sich aus der wahrscheinlichen Richtung der Zersetzung, welche die Ammonium-amide in der Wärme erleiden müssen, bestimmte Folgerungen, die dahin gehen, daß ein Alkyl (A) des quaternären Ammoniumsalzes nach der Zersetzung des daraus gewonnenen Ammoniumamids mit dem neu eingetretenen Amin austreten muß, mit anderen Worten: daß eine Alkylierung von primären und sekundären Aminen auf diesem Wege möglich ist, entsprechend den Formeln (wo R = Alkyl oder H)



In der soeben erschienenen, höchst interessanten Abhandlung von Zincke und Weißpfennig<sup>3)</sup> ist ein schönes Beispiel zu diesen Ausführungen enthalten. Unter den Reaktionsprodukten von Anilin auf *N*-[Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid fanden sie Dinitrodiphenylamin. Dies ist aber das Spaltprodukt, das man aus dem hypothetischen quaternären Anilid des Dinitrophenyl-isochinoliniums, also einem Ammonium-amid, erwarten muß, weil bei der Valenzdegradation der positive Anilinrest sich zum Teil mit dem negativen Dinitrophenyl-Rest als Dinitrodiphenylamin ablöst, während ein anderer Teil sich zum Carbinol-anilid umlagert.

<sup>1)</sup> Decker und Felser, B. 41, 2997 [1908]; siehe auch Fellenberg, A. 364, 1 [1909] und auch Borsche, A. 393, 29 [1912].

<sup>2)</sup> A. 370, 144 [1909]. <sup>3)</sup> A. 396, 123 [1913].