

stellung aus Methyl-phenyl-acridon und schwefliger Säure und wegen der dunkelgrünen Farbe seiner aus wäßriger Lösung entstehenden Krystalle vielleicht ein *meri*-chinoides Salz hätte sein können, ist das Sulfid. Allein auch seine wäßrige Lösung ist von derselben gelben Farbe wie die der übrigen Salze und von derselben Luftbeständigkeit, natürlich abgesehen von seiner langsamen Oxydation zu Sulfat.

Aber auch umgekehrt, nämlich durch Oxydation von Hydroacridinen entstehen unter denselben Bedingungen, unter denen Hydrophenazin und *p*-Aminodimethylanilin nach Piccard und Willstätter zuerst die dunkelfarbigten *meri*-chinoiden Salze erzeugen, ohne Bildung andersfarbiger Zwischenprodukte direkt die *holo*-chinoiden, in Lösung gelben Phenylacridinsalze. So liefert die gelbstichige Alkohol- und Eisessiglösung des Phenyl-hydroacridins auch durch Zusatz unzureichender Mengen von Brom nur das intensiv gelbe Phenyl-acridoniumbromid. Und endlich erhält man auch durch Mischen gleicher Mole von Phenylacridin und Hydrophenylacridin in alkoholischer Lösung weder beim Stehen an der Luft noch nach Zusatz von Säuren eine dunklere Farbe, die die additive Bildung einer *meri*-chinoiden Verbindung angezeigt haben würde. *Meri*-chinoide Acridoniumsalze bestehen also nicht; Hr. F. Kehrman hat danach die Chromoisomerie der Acridoniumsalze ohne jeden Grund angezweifelt.

### 163. A. Hantzsch: Über die Konstitution der Salze aus Benzyliden-anilinen.

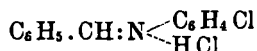
(Eingegangen am 22. Juli 1915.)

Daß die Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren an Schiffsche Basen echte Salze sind, daß also z. B. das Benzylidenanilin-Hydrochlorid der Formel  $C_6H_5 \cdot CH=N \begin{array}{c} \diagup C_6H_5 \\ H \\ \diagdown Cl \end{array}$  oder richtiger

nach A. Werner der Formel  $C_6H_5 \cdot CH=N \begin{array}{c} \diagup C_6H_5 \\ H \\ \diagdown HCl \end{array}$  entspricht, ist bis vor kurzem allgemein als selbstverständlich angenommen worden. Einige dieser Salze verhalten sich allerdings gegenüber Sodalösung, wie O. Schwab und ich<sup>1)</sup> fanden, abnorm: sie regenerieren alsdann nicht die ursprünglichen Benzyliden-aniline, sondern liefern die 1 Mol.

<sup>1)</sup> B. 34, 830 [1901].

Wasser mehr enthaltenden Benzaldehyd-Aniline; so entsteht z. B. aus dem Hydrochlorid des Benzyliden-*p*-chloranilins

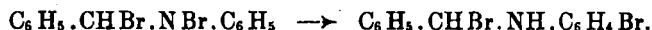


das Benzaldehyd-*p*-Chlor-anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ .

Allein schon damals habe ich betont, daß die ursprünglichen Hydrochloride trotz dieser genetischen Beziehung zu den Benzaldehyd-Anilinen  $\text{Ar}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{Ar}$  nicht analog entsprechend der Formel  $\text{Ar}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{NH}\cdot\text{Ar}$  konstituiert sind, weil dies mit ihrem Verhalten als echte Salze nicht vereinbar ist.

Dennoch haben die HHrn. Franzen und Henglein<sup>1)</sup> sich kürzlich dahin geäußert, es sei »trotz der gegenteiligen Ansicht von Hantzsch und Schwab einfacher anzunehmen, daß in diesen Additionsprodukten der Benzyliden-aniline der Halogenwasserstoff nicht salzartig gebunden ist«; diese Verbindungen sollen vielmehr der Formel  $\text{Ar}\cdot\text{CHX}\cdot\text{NH}\cdot\text{Ar}$  entsprechen und würden danach analog konstituiert sein, wie die Benzaldehyd-Aniline.

Als Hauptstütze dieser Auffassung wird außer der obigen Reaktion die Umwandlung des Benzyliden-anilin-Dibromids in das Hydrobromid des Benzyliden-*p*-Bromanilins betrachtet, und zwar nur deshalb, weil sich diese Reaktion alsdann am einfachsten formulieren läßt:



Diese Auffassung ist von einem allgemeineren Standpunkte aus bemerkenswert: einmal weil danach die vor Jahrzehnten weit verbreitete Ansicht, daß die Konstitution mehrdeutiger oder tautomerer Stoffe durch die einfachsten Formulierungen ihrer Bildung und ihrer Umsetzungen bestimmt werden könnte, auch jetzt noch bisweilen wieder auftaucht; sodann deshalb, weil im vorliegenden Fall zugunsten dieses »Prinzips der einfachen Formulierung« der große und leicht festzustellende Unterschied zwischen Salzen (also zwischen Elektrolyten) und nicht dissoziierenden organischen Verbindungen (zu denen die Anilhydrochloride nach Franzen gehören würden) außer acht gelassen worden ist. Nur von diesem Standpunkte aus habe ich es nicht für unnötig gehalten, hiermit nochmals festzustellen, daß die fraglichen Säure-Additionsprodukte echte Ammoniumsalze im Sinne der bisher allgemein gültigen Formel sind.

Dies wird schon durch ihre Löslichkeitsverhältnisse angezeigt. Indifferenten Verbindungen wie  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  sollten eben-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 91, 245 [1915].

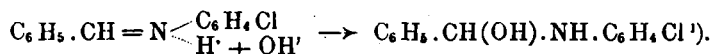
so wie ihre danach nächsten halogenfreien Verwandten  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Benzaldehyd-Anilin) und  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Benzylanilin) in Äther löslich sein. Die Salzsäure-Additionsprodukte fallen aber beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung der Anile wie alle echten Haloidsalze aus.

Wichtiger ist, daß sie sich auch gegenüber dissoziierenden Lösungsmitteln wie Wasser und Alkohol physikochemisch durchweg wie Salze schwacher Basen, also z. B. wie die Hydrochloride von halogenisierten Anilinen oder von Diphenylamin verhalten: sie werden nicht nur ionisiert, sondern entsprechend der Schwäche der neutral reagierenden Anile, weitgehend hydrolysiert bzw. alkoholysiert und bilden entsprechend dem Massenwirkungsgesetz Lösungsgleichgewichte zwischen den Ionen  $ArCH:NArH^+ + Cl^-$  einerseits sowie zwischen freier Salzsäure und freien (nicht dissoziierten) Schiffischen Basen andererseits — wie schon einfache qualitative Versuche zeigen. Derartige Vorgänge sind bei organischen Verbindungen,  $Ar \cdot CHCl \cdot NH \cdot Ar$ , in denen also das Chlor nach Franzen in der Gruppe  $-CHCl-$  an Kohlenstoff gebunden wäre, nicht möglich: alle derartigen Stoffe können keine Ionen bilden und nicht die dem Massenwirkungsgesetz unterworfenen Phänomene der Hydrolyse zeigen. Höchstens könnte an Stelle der Hydrolyse eine Verseifung durch Wasser treten, also z. B. aus der Halogenverbindung  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot NH \cdot Ar$  die Hydroxyilverbindung  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot Ar$  (das Benzaldehyd-Anilin) entstehen. Allein gerade in rein wäßriger Lösung entstehen nicht Benzaldehyd-Aniline, sondern die ursprünglichen Anile.

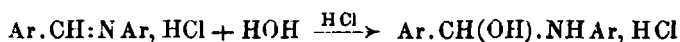
Auf die eingehende Behandlung aller dieser nur mit der Salzformel erklärbaren Phänomene kann aber deshalb verzichtet werden, weil durch eine dritte Eigenschaft direkt am einfachsten diese Verbindungen als Salze erwiesen werden: die Anile werden aus ätherischer Lösung nicht nur durch Salzsäure, sondern auch durch Schwefel- und Salpetersäure als Nitrate und Sulfate, sowie vor allem durch alkoholische Chlorplatinssäure sofort als Platindoppelsalze gefällt. Eine organische Verbindung mit der Gruppe  $-CHCl-$  oder  $-CHBr-$  kann aber mit  $PtCl_6H_2$  kein Chloroplatinat bilden, und damit ist die Formel der Halogenwasserstoff-Additionsprodukte  $Ar \cdot CHCl \cdot NH \cdot Ar$  auch für jeden Organiker erledigt.

Schließlich noch ein Wort über die anscheinend abnormen Reaktionen, die Franzen zu seiner hiermit widerlegten Formel verleitet haben. Der eingangs erwähnte Übergang einiger Anilsalze, z. B. des Benzyliden-chloranilins  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4Cl$ ,  $HCl$ , durch Sodalösung in Benzaldehyd-Chlor-anilin  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$  ist danach eine

indirekte Reaktion und wohl auf eine Isomerisation der echten Ammonbase in die Pseudobase zurückzuführen, analog der Umlagerung der ersten Acridiniumbasen in die Acridone: das Hydrochlorid wird durch überschüssige Sodalösung zunächst in das Carbonat, dann durch dessen Hydrolyse in die Ammonbase und letztere durch Wanderung des abdissoziierten Hydroxyls an das benachbarte Kohlenstoffatom in die Pseudobase Benzaldehyd-Chloranilin verwandelt werden:

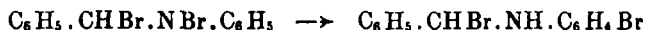


Übrigens liefert auch die von Dimroth und Zöppritz (l. c.) entdeckte Hydratisierung von Benzyliden-anilin-Hydrochloriden durch verdünnte Salzsäure zu Benzaldehyd-Anilin-Hydrochloriden:

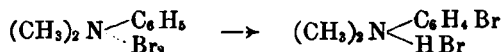


ein gutes Beispiel dafür, daß solche anscheinend einfachste Formeln wie die von Franzén, andere ebenso einfache Beziehungen gar nicht so einfach wiederzugeben gestatten. Denn danach wären die beiden nächsten Verwandten, die Hydrochloride der Benzyliden-aniline und die der Benzaldehyd-Aniline völlig verschiedene Körperklassen und der Übergang der ersteren in die letzteren wäre ein komplizierter, nicht einmal eindeutig zu formulierender Vorgang — wie wohl nicht erst gezeigt zu werden braucht.

Mit der Unhaltbarkeit von Franzén's Formel der Anilsalze wird natürlich auch die von ihm als deren Hauptstütze betrachtete Umwandlung von Benzyliden-anilin-Dibromid in Benzyliden-*p*-bromanilin bzw. ihre Erklärung im Sinne der Formeln:



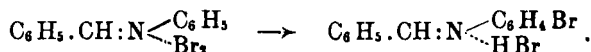
unhaltbar. Bei der Erklärung dieser Umlagerung ist zu berücksichtigen, daß auch die obige Formel des Benzyliden-anilin-Dibromids nicht bewiesen ist. Meines Erachtens dürfte dieses Dibromid ein Analogon der von Graf, Denstorff und mir<sup>1)</sup> untersuchten Dibromide tertiärer Basen, z. B. des Dimethylanilin-Dibromids sein, das sich äußerst leicht zu *p*-Brom-dimethylanilin-Hydrobromid isomerisiert:



<sup>1)</sup> Die von Dimroth und Zöppritz (B. 35, 987 [1902]) gemachte Annahme, daß sich die Benzaldehyd-Aniline aus den Anil-hydrochloriden durch direkte Hydratisierung auch in alkalischer Lösung bilden, halte ich für weniger wahrscheinlich.

<sup>2)</sup> B. 38, 2157 [1905].

Danach dürfte die Umlagerung von Benzyliden-anilin-Dibromid zu Benzyliden-*p*-bromanilin-Hydrobromid wohl auch analog verlaufen:



### 169. A. Hantzsch: Notiz über Diazoniumperhaloide.

(Eingegangen am 22. Juli 1915.)

Nach H. F. D. Chattaway<sup>1)</sup> sollen die Diazotrihaloide,  $\text{ArN}_2\cdot\text{X}_3$ , die ich schon vor Jahren in großer Zahl dargestellt habe<sup>2)</sup>, nicht die von mir gleichzeitig begründete Diazoniumformel  $\begin{array}{c} \text{Ar}\cdot\text{N}\cdot\text{X}_3 \\ \text{N} \end{array}$ , sondern die Formel von Trihalogenhydrazinen,  $\text{Ar}\cdot\text{NX}\cdot\text{NX}_2$ , besitzen, und zwar nur deshalb, weil sie viel weniger löslich in Wasser und viel beständiger sind als die von Chattaway kürzlich (l. c.) dargestellten Ammoniumtrihaloide,  $\text{NH}_4\cdot\text{X}_3$ , und sich nicht unter denselben Bedingungen wie diese, z. B. beim Aufbewahren über Kalk in freies Halogen und Diazoniumhaloid spalten.

Diese etwas merkwürdige, schon von M. O. Förster<sup>3)</sup> angezweifelte Schlußfolgerung ist nach den folgenden einfachen Versuchen, die ich meinem Privatassistenten Dr. A. Schwiete verdanke, nicht aufrecht zu erhalten. Die von Chattaway als prinzipiell hervorgehobenen Unterschiede zwischen den beiden Gruppen dieser Trihaloide sind, wie von vornherein zu erwarten, nur graduell, und entsprechen durchaus der Verschiedenheit zwischen Ammonium- und Diazonium-Ionen. Nach meinen physikochemischen Untersuchungen über das Di-

azonium<sup>4)</sup> ist dieses Ion,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{array} \text{N}$ , von allen Ammonium-Ionen, die

am Stickstoff Wasserstoffatome enthalten, nicht unwesentlich verschieden, und den quaternären Ammonium-Ionen, vor allem dem Phenyltrimethyl-

ammonium,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \text{N}$ , nächst verwandt. So ist auch das Diazonium-

tribromid das vollkommene Analogon des Phenyltrimethylammoniumtribromids,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Br}_3$ . Dieses noch nicht beschriebene Salz wurde aus dem in Benzollösung dargestellten Additionsprodukt von Dimethylsulfat an Dimethylanilin, also aus dem Trimethylphenyl-

<sup>1)</sup> Soc. 107, 105 [1915].

<sup>2)</sup> B. 28, 2754 [1895].

<sup>3)</sup> Soc. 107, 260 [1915].

<sup>4)</sup> B. 29, 1067 [1896].