

40. W. Schlenk und Johanna Holtz: Über einige neuartige Ammoniumverbindungen.

[Aus dem 1. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. Januar 1917.)

Unsere in einer früheren¹⁾ und in der vorausgehenden Abhandlung mitgeteilte Beobachtung, daß man Triphenylmethylnatrium und ebenso Benzylnatrium mit Tetramethylammoniumchlorid umsetzen kann, veranlaßte uns zu Versuchen, auch Diphenylaminium und Ditolylaminium mit dem genannten Ammoniumsalz in Reaktion zu bringen. Wir fanden dabei, daß in der Tat die erwartete Einwirkung entsprechend dem Reaktionsschema:

$(\text{Aryl})_2\text{N.K} + \text{Cl.N(CH}_3)_4 = (\text{Aryl})_2\text{N.N(CH}_3)_4 + \text{KCl}$
eintritt, und daß man ohne besondere Schwierigkeit das

Diphenylamino-tetramethyl-ammonium, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.N(CH}_3)_4$,
und das

Di-*p*-tolylamino-tetramethyl-ammonium,
 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N.N(CH}_3)_4$,

erhalten kann.

Diese beiden Verbindungen besitzen kein Analogon unter den bekannten Ammoniumverbindungen. In der Formel den substituierten Hydrazinen nahestehend, haben sie in ihrer chemischen Natur mit diesen Verbindungen nichts gemeinsam, da sie sich (in Übereinstimmung mit ihrer Bildungsweise) in ihrem Verhalten als Salze erweisen. Sie sind nämlich in ihren Lösungen in Pyridin Elektrolyte, und es läßt dieser Umstand im Verein mit der Tatsache, daß die Verbindungen von Wasser zu Tetramethylammoniumhydroxyd und Diphenylamin bzw. Ditolylamin hydrolysiert werden, erkennen, daß in ihnen die Stickstoff-Stickstoff-Bindung salzartige (ionogene) Natur besitzt.

Von valenztheoretischem Interesse sind die neuen Verbindungen deshalb, weil in ihnen die fünfte Valenz des Ammoniumstickstoffs mit Gruppen abgesättigt ist, welche — im Gegensatz zu den Säureresten der gewöhnlichen Ammoniumsalze — mehr basischen als sauren Charakter haben, und weil trotz dieses Umstandes die »Ammoniumvalenz« unter den 5 Stickstoffvalenzen ihre besondere, nämlich ionogene Natur bewahrt. Wir sehen darin eine Bestätigung der Annahme, daß in den Ammoniumverbindungen die fünfte Valenz des Stickstoffs unter allen Umständen anders geartet ist als die vier anderen Affinitäten.

¹⁾ B. 49, 608 [1916].

Di-*p*-tolylamino-tetramethyl-ammonium,
 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N.N}(\text{CH}_3)_4$.

Die Darstellung und Isolierung dieses Ammoniumamides geschah in folgender Weise:

Zur ätherischen Lösung von 2 g Ditolylaminkalium (dargestellt nach Schlenk und Marcus¹⁾), die sich unter Stickstoff²⁾ befand, wurde feingepulvertes trocknes Tetramethylammoniumchlorid im Überschuß zugesetzt. Das Gefäß wurde dann zugeschmolzen und geschüttelt. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung eines grünstichig-gelben Niederschlages; durch 12-stündigem Schütteln auf der Maschine wurde die Umsetzung zu Ende geführt. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde nun die Flüssigkeit (unter Stickstoff) abgegossen und die Substanz mehrmals mit trocknem, luftfreiem Äther gewaschen. Schließlich wurde der Äther wieder abgegossen.

Zur Abtrennung des Ditolylamino-tetramethylammoniums von Kaliumchlorid und Tetramethylammoniumchlorid wurde seine Löslichkeit in Pyridin benutzt. Auf Zusatz von reinstem, über Bariumoxyd getrocknetem Pyridin ging die gelbe Verbindung mit braunroter, grünlich tingierender Farbe in Lösung. Die Flüssigkeit wurde nun unter Stickstoff filtriert und dann wieder mit trocknem Äther versetzt. Es erfolgte nun fast augenblicklich die Ausscheidung von grünlichgelben Krystallen (Nadeln, die sich rasch zu Blättern verbreiterten). Die Substanz, die sich schön absetzte, wurde zur Entfernung des Pyridins mehrmals mit Äther gewaschen, dann wurde sie filtriert und im Stickstoffstrom getrocknet.

Zum Zweck der Analyse wurde eine gewogene Menge der Substanz mit Wasser zersetzt, wobei quantitativ Hydrolyse eintritt:

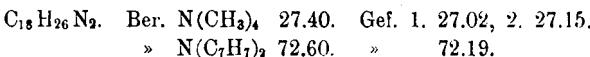


Das Ammoniumhydroxyd wurde titriert, das Ditolylamin abfiltriert und getrocknet.

1. 0.1561 g Sbst. verbrauchten 5.7 ccm $\text{N}/10\text{-HCl}$, entspr. 0.04218 g $\text{N}(\text{CH}_3)_4$.

2a. 0.2780 g Sbst. verbrauchten 10.2 ccm $\text{N}/10\text{-HCl}$, entspr. 0.07548 g $\text{N}(\text{CH}_3)_4$.

2b. 0.2780 g Sbst. gaben 0.2017 g Ditolylamin, entspr. 0.2007 g $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$.



Zur Identifizierung des bei der Hydrolyse entstandenen Tetramethylammoniumhydroxyds wurde dessen Lösung eingeengt und mit Jodkalium versetzt. Der entstandene Niederschlag (Tetramethylaminoniumjodid) wurde umkristallisiert und analysiert.

0.1072 g Sbst. verbrauchten 5.27 ccm $\text{N}/10\text{-AgNO}_3$, entspr. 0.06693 g Jod. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N.J.}$ Ber. J. 63.18. Gef. J. 62.43.

¹⁾ B. 47, 1673 [1914].

²⁾ Über die Apparatur s. B. 46, 2843 [1913].

Das Ditolylamino-tetramethylammonium stellt eine in schönen grünlichgelben Blättern krystallisierte Verbindung dar. Sie ist in Äther unlöslich, dagegen löslich in Pyridin. Ihre Lösung in diesem Solvens leitet den elektrischen Strom.

Leitfähigkeitsbestimmung: In einem Leitfähigkeitsgefäß von der Kapazität 0.091611 wurde der Widerstand einer Lösung von 0.5456 g Substanz in 40 ccm Pyridin (unter Stickstoff) zu $\omega = 316.6 \Omega$ ermittelt (Temperatur: 13°). Das Äquivalentleitvermögen berechnet sich daraus zu $\lambda = 5.72$.

An der Luft wird die Substanz sehr schnell braun. Die Hydrolysebarkeit durch Wasser wurde schon oben erwähnt.

Diphenylamino-tetramethyl-ammonium, $(C_6H_5)_2N \cdot N(CH_3)_3$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde unter Anwendung von Diphenylaminkalium¹⁾ ganz ebenso verfahren wie bei der eben besprochenen Tolylverbindung.

0.5069 g Sbst. verbrauchten 21.3 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl, entspr. 0.15764 g $N(CH_3)_3$.
 $C_{16}H_{22}N_2$. Ber. $(CH_3)_3N$ 30.57. Gef. 31.09.

Die Substanz krystallisiert in grünlichgelben Nadeln. Sie entspricht in ihren Eigenschaften ganz dem Ditolylamino-tetramethylammonium. Von Wasser wird sie quantitativ zu Diphenylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd hydrolysiert.

**41. Gerhard Grüttner und Erich Krause:
Über Tetralsoamyl-blei, Tetraisobutyl-blei, Tetra-n-propyl-blei
und deren Abkömmlinge.**

(VI. Mitteilung über organische Bleiverbindungen²⁾.)

[Aus dem Anorgan. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 16. Januar 1917.)

Nach früheren Untersuchungen³⁾ ist es nicht möglich, aus dem Einwirkungsprodukt von Bleichlorid auf Isoamyl- und Isobutyl-magnesiumchlorid die entsprechenden Bleitetraalkyle direkt zu isolieren, weil der Gehalt an ungesättigten Bleialkylen, selbst wenn er durch geeignete

¹⁾ B. 47, 1673 [1914].

²⁾ Die experimentellen Ergebnisse unserer ersten 6 Mitteilungen über organische Bleiverbindungen, insbesondere ihre physikalischen Konstanten, werden demnächst in einer besonderen Mitteilung für physikalisch-chemische Erörterungen verwertet werden.

³⁾ B. 49, 1415 [1916].