

zuteilen wollen, es besteht also kein Grund mehr gegen die Annahme zahlreicher Polypeptid-Bindungen<sup>6)</sup> im Eiweiß.

Daß trotz dieser Darlegung, die sich ja nur gegen gewisse Schlußfolgerungen wendet, die Methode von Ssadicow und Zelinsky als wichtige Eiweiß-Spaltmethode bestehen bleibt, bedarf wohl keiner näheren Begründung. Gestattet sie doch, in viel reicherm Maß als bisher Dipeptide in Form ihrer Anhydride zu fassen und so einen Überblick darüber zu gewinnen, welche Amino-säuren im Proteid miteinander verknüpft waren.

### 310. Hans Heinrich Schlubach und Gustav von Zwehl: Über das Tetraäthyl-ammonium, III.: Die Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen. (4. Mitteilung über Ammonium-Radikale<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 29. Mai 1923.)

Auf zwei voneinander unabhängigen Wegen, durch Elektrolyse des Tetraäthyl-ammoniumjodids und durch Reduktion des Tetraäthyl-ammoniumchlorids mittels metallischen Kaliums in flüssigem Ammoniak hat der eine von uns gemeinsam mit F. Ballauf<sup>2)</sup> Lösungen des freien Tetraäthyl-ammoniums in diesem Lösungsmittel erhalten. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktionen dieser Lösungen denjenigen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak in mancher Beziehung sehr ähnlich sind, in anderer sich deutlich von ihnen unterscheiden.

Zur weiteren, zunächst qualitativen Charakterisierung des Tetraäthyl-ammoniums haben wir uns wiederum der Lösungen in flüssigem Ammoniak bedient, welche durch Elektrolyse des Tetraäthyl-ammoniumjodids bereitet waren. Wir haben hinsichtlich des Ausgangsmaterials und der gewählten Versuchsbedingungen besondere Sorgfalt darauf verwendet, jede Spur von Salzen der Alkalimetalle auszuschließen, deren Elektrolyse zu Täuschungen hätte Anlaß geben können.

Das Tetraäthyl-ammoniumjodid wurde aus frisch destilliertem Triäthylamin und Äthyljodid in Gefäßen, die mit Salzsäure ausgekocht waren, dargestellt. Aus dem früher<sup>3)</sup> beschriebenen Elektrolysiergefäß wurden Tonzelle und Kohleanode entfernt und letztere durch eine Platinanode ersetzt, so daß nur Platin und Glas mit dem flüssigen Ammoniak in Berührung kommen konnten. Das Ammoniak selbst wurde einer kleinen Stahlflasche entnommen, in der es zur Trocknung direkt über einigen Stücken Natrium kondensiert war. Ein zwischengeschaltetes Filter mit geglühtem Asbest verhinderte, daß durch Spritzen Natrium aus der Stahlflasche mitgerissen werden konnte. Sämtliche Verbindungen waren durch Schiffe hergestellt. In das Elektrolysiergefäß wurden etwa 0.5 g Tetraäthyl-ammoniumjodid und einige Krystalle des zu untersuchenden Reagens gegeben, dann etwa 20 ccm Ammoniak darüber kondensiert, auf  $-75^{\circ}$  abgekühlt und mit einer Stromstärke von 0.05–0.1 Amp. elektrolysiert. In den meisten Fällen, in denen das Reagens in Ammoniak löslich war,

<sup>6)</sup> Einen weiteren Beleg für das Vorkommen längerer Polypeptid-Ketten im Eiweiß konnte auch der Verfasser in einer gemeinsam mit Hrn. Kienk unternommenen Arbeit erbringen, in der das Verhalten von Eiweiß bei der Spaltung durch geschmolzenes Phthalsäure-anhydrid untersucht wurde. Über die Arbeit wird in Kürze in der Zeitschrift für physiol. Chem. berichtet werden.

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: B. 54, 2825 [1921].    <sup>2)</sup> B. 54, 2811 [1921].

<sup>3)</sup> B. 34, 2818 [1921].

entstand direkt an der Kathode die charakteristische Färbung. Ihre Beständigkeit war sehr verschieden. Mit Ausnahme der gelben Dimethyl-pyron-Lösung wurden sie sämtlich entfärbt, sobald das Ammoniak bis zum Siedepunkt erwärmt war.

Unter den früher erwähnten Reaktionen verdient diejenige mit 2,6-Dimethyl-pyron als besonders charakteristisch hervorgehoben zu werden. Die intensive Gelbfärbung der farblosen Lösung des Dimethyl-pyrons in flüssigem Ammoniak tritt nach Zusatz der Lösung des Tetraäthyl-ammoniums augenblicklich ein, und die nach dem Eindampfen der Lösung hinterbleibende ziegelrote Verbindung ist äußerlich von dem analogen, von W. Schlenk<sup>4)</sup> hergestellten Dimethyl-pyron-Kalium kaum zu unterscheiden.

Da nach genanntem Forscher Alkalimetalle sich ganz allgemein an Doppelbindungen verschiedener Art unter Bildung charakteristisch gefärbter Additionsprodukte anlagern<sup>5)</sup>, lag es nahe zu prüfen, inwieweit diese Fähigkeit auch dem Tetraäthyl-ammonium zukommt. In Erweiterung unseres Befundes beim Dimethyl-pyron wurden zunächst Verbindungen mit Carbonyl-Doppelbindungen auf ihr Verhalten gegenüber dem Tetraäthyl-ammonium untersucht und gefunden, daß sie in ganz ähnlicher Weise wie die Alkalimetalle charakteristisch gefärbte Produkte bilden. So gab Benzophenon eine schön blaue, Phenyl-biphenyl-yl-keton eine gelbe und  $\beta$ -Benzpinakolin eine ziegelrote Färbung. Bei der Einwirkung auf Diketone waren deutlich zwei Farbstufen zu unterscheiden. Benzil gab anfangs eine gelbe Färbung, die in grün überging, Phenanthrenchinon eine gelbbraune Lösung, die sofort prachtvoll carminrot wurde.

Weiter wurden auch Körper mit Kohlenstoff-Doppelbindungen auf ihre Additionsfähigkeit geprüft. Auch hier fanden wir eine weitgehende Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen. So gab Anthracen eine gelbgrüne, Stilben eine rötlichbraune, sehr unbeständige Färbung. Beim Tetraphenyl-äthylen, das in Ammoniak fast unlöslich ist, färbten sich die am Boden des Gefäßes liegenden Krystalle nach Hinzutritt des Tetraäthyl-ammoniums schön braunviolett, in dieser Farbe vollkommen der entsprechenden Kaliumverbindung gleichend.

Als Vertreter der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung gab Benzal-anilin eine hellgelbe, Azobenzol als Vertreter der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung eine dunkelrotbraune Lösung.

W. Schlenk erwähnt<sup>6)</sup>, daß auch Körper mit dreifachen Bindungen mit den Alkalimetallen Additionsprodukte geben, ohne jedoch einzelne Vertreter zu beschreiben. Als wir Tolan prüften, konnten wir ähnlich wie bei den Diketonen deutlich zwei Stufen der Einwirkung unterscheiden: Die anfängliche Gelbfärbung ging über grünschwarz in fleischfarben über. Das Tolunitril dagegen gab lediglich eine dunkelbraune Färbung.

Beim Vergleich der Färbungen muß der Unterschied im Aggregatzustand (die Dimethyl-pyron-Verbindung z. B. ist fest ziegelrot, gelöst hellgelb) und im Lösungsmittel (Ammoniak und Äther) berücksichtigt werden.

In der nachstehenden Tabelle sind die gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt und zum Vergleich die Färbungen der analogen Verbindungen mit den Alkalimetallen daneben gesetzt.

<sup>4)</sup> B. 46, 2848 [1913].

<sup>5)</sup> B. 47, 473 [1914].

<sup>6)</sup> B. 47, 475 [1914].

Typ	Verbindung	mit Tetraäthyl-ammonium	mit Alkalimetallen	Zustand
>C:O	Benzophenon	blau	blau	Lösung
	Phenyl-biphenyl- keton	gelb	mono-: gelb-tief- grün, di-: tiefblau	»
	Dimethyl-pyron	gelb, fest ziegelrot	ziegelrot	fest
O O —C:C—	$\beta$ -Benzpinakolin	ziegelrot	violett-tiefrot	Lösung
	Benzil	1. gelb, 2. grün	violett	fest
>C:C<	Phenanthrenchinon	{ 1. gelbbraun, 2. fuchsinrot	dunkelbraun	»
	Anthracen	{ gelbgrün, braune Flocken	blauviolett	Lösung
	Stilben	rötlichbraun	braunviolett	fest
>C:N— —N:N—	Tetraphenyl-äthylen	rotviolett, fest	dunkelrot	Lösung
	Benzal-anilin	hellgelb, weinrot	hellgelb	»
—C:C— —C:N	Azobenzol	dunkelrotbraun	dunkelviolett	fest
	Tolan	{ 1. grünschwarz, 2. fleischfarben	—	»
	Tolunitril	dunkelbraun	—	»

Ist trotzdem die Übereinstimmung eine weitgehende, so muß dies auf die gleiche Ursache, die Fähigkeit, leicht ein Elektron abzugeben, zurückgeführt werden. Für die Alkalimetalle untereinander wurde diese Erscheinung bereits von W. Schlenk nachgewiesen<sup>7)</sup>; denn es konnte ein Einfluß des angewandten Metalls (K, Na, Li, Ca, Mg) auf die Färbung der Additionsprodukte nicht festgestellt werden. Das Pseudometall Tetraäthyl-ammonium gehört ganz in diese Reihe hinein und bedingt infolgedessen auch keinen Unterschied in dem Charakter der Färbung.

Auch in Pyridin wurden charakteristische Färbungen festgestellt. Bei der Elektrolyse des Tetraäthyl-ammoniumjodids in diesem Lösungsmittel beobachteten wir an der Kathode die gleichen schwarzgrünen Schlieren, wie sie bei der analogen Behandlung von Kaliumjodid auftreten und nach den Untersuchungen von B. Emmert<sup>8)</sup> auf Additionsprodukte des Metalls an Pyridin zurückzuführen sind. Wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse der zur Elektrolyse gelangenden Salze bei tiefen Temperaturen wurde von der weiteren Verwendung dieses Lösungsmittels Abstand genommen.

Neben die von A. W. Hofmann<sup>9)</sup> erwiesene Analogie des Tetraäthyl-ammonium-Ions mit den Alkali-Ionen tritt daher nunmehr die Analogie Tetraäthyl-ammonium — Alkalimetall. Zusammen mit der von H. Mc. Coy und F. L. West<sup>10)</sup> beim Tetramethyl-ammonium festgestellten Eigenschaft, mit Quecksilber ein verhältnismäßig stabiles Amalgam zu geben, vervollständigt sich uns das Bild eines wahren »Pseudometalls«, das wir im Tetraäthyl-ammonium vor uns haben<sup>11)</sup>. Es bietet uns zugleich das beste Beispiel für

<sup>7)</sup> B. 46, 2847 [1913].      <sup>8)</sup> B. 47, 2598 [1914].

<sup>9)</sup> A. 78, 261 [1851].      <sup>10)</sup> Journ. Physical. Chem. 16, 261 [1912].

<sup>11)</sup> Die besonders interessante Frage, ob das Tetraäthyl-ammonium auch in festem Zustand charakteristische metallische Eigenschaften wie Eigenleitfähigkeit und metallische Reflexion zeigt, konnte wegen der Instabilität der Verbindung bisher noch nicht geprüft werden. Die von Ch. A. Kraus bei radikal-artigen Verbindungen des Quecksilbers (Am. Soc. 35, 1732 [1913]) gefundenen metallischen Eigenschaften zeigen jedoch, daß etwas derartiges im Bereich der Möglichkeiten liegt.

die jüngst von Ch. A. Kraus<sup>12)</sup> entwickelte Anschauung, daß die metallischen Eigenschaften nicht Atom-Eigenschaften sind; denn wir haben ja in unserem Falle eine vollständig aus nichtmetallischen Elementen bestehende Gruppe vor uns, welche trotzdem als Metall zu fungieren vermag. Sowohl bei den Metallen selbst als auch bei den analog fungierenden Gruppen, und in diesem Falle unabhängig von dem Charakter der sie zusammensetzenden Elemente, ist es außer den ebenfalls von Ch. A. Kraus hervorgehobenen besonderen Konzentrationsverhältnissen lediglich die Fähigkeit, leicht ein Elektron abzugeben, welche den wesentlichsten Teil des metallischen Charakters bedingt.

### 311. Hans Heinrich Schlubach und Hermann Miedel: Über Onium-Radikale. (5. Mitteilung über Ammonium-Radikale<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 29. Mai 1923.)

Die alkali-ähnlichen Eigenschaften des Tetraäthyl-ammoniums haben uns veranlaßt zu untersuchen, ob die verschiedenen Arten anders substituierter Ammoniumgruppen ein ähnliches Verhalten zeigen und festzustellen, wie der Charakter der Substitution die Metallähnlichkeit beeinflusst. Wir haben ferner unsere Untersuchung auf Gruppen mit anderen Zentralatomen als dem Stickstoff ausgedehnt und die Frage geprüft, ob sich aus den organischen Salzen, welche wegen ihrer Ähnlichkeit im Bau und Verhalten mit dem gemeinsamen Namen von Oniumsalzen bezeichnet werden, analoge Radikale gewinnen lassen.

Als eine der charakteristischen Eigenschaften des Tetraäthyl-ammoniums ist seine tiefblaue Lösung beschrieben worden, wie sie bei der Elektrolyse des Jodids im Kathodenraum entsteht<sup>2)</sup>. Eine ähnliche Blaufärbung ist schon früher von W. Palmaer<sup>3)</sup> bei der Elektrolyse von Tetramethyl-, und von Ch. A. Kraus<sup>4)</sup> auch von Tetra-*n*-propyl-ammoniumsalzen beschrieben worden. Unter Anwendung der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Versuchsanordnung wurde eine große Anzahl verschieden substituierter Ammoniumsalze, die sämtlich aus frisch destillierten tertiären Aminen und den entsprechenden Alkylhalogeniden hergestellt waren, auf ihre Fähigkeit, diese Reaktion zu geben, geprüft. Es hat sich gezeigt, daß lediglich bei Anwesenheit von Resten der Fettreihe die Blaufärbung auftritt, also auch z.B. beim Diäthyl-piperidinium und dem interessanten Bispiperidinium v. Brauns<sup>5)</sup>. Das Ausbleiben der Reaktion beim Cetyl-triäthyl-ammonium ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Jodid sehr schwer löslich in Ammoniak ist und die Lösung den Strom sehr wenig leitet. Ein wesentlicher Unterschied in der Beständigkeit der Blaufärbung bei den verschiedenen substituierten Ammonium-Radikalen konnte nicht festgestellt werden.

Im 2,6-Dimethyl-pyron war ebenfalls ein charakteristisches Reagens beim Tetraäthyl-ammonium aufgefunden worden<sup>6)</sup>. Es hat sich als wesent-

<sup>12)</sup> Am. Soc. 45, 1216 [1922].

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung siehe die voranstehende Abhandlung. <sup>2)</sup> B. 53, 1691 [1920].

<sup>3)</sup> Z. El. Ch. 8, 729 [1902]. <sup>4)</sup> Am. Soc. 35, 1732 [1913].

<sup>5)</sup> B. 39, 4359 [1906]. <sup>6)</sup> B. 54, 2812 [1921].