

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. Palmær<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 verschieden 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].

lich empfindlicher als die beschriebene Blaufärbung erwiesen; denn es gelang uns mit seiner Hilfe, auch bei solchen Ammonium-Radikalen, bei der letztere Reaktion versagt hatte, die vorübergehende Bildung von Radikalen nachzuweisen. Außerdem gestattete es, große Unterschiede in der Beständigkeit der verschiedenen Radikale festzustellen.

Da ganz allgemein, wie aus der starken Zerfallstendenz hervorgeht, in den Ammonium-Radikalen eine Überlastung des Stickstoffatoms vorliegt, hofften wir durch Einführung solcher Gruppen, welche weniger belastend als die Äthylgruppen wirken, zu stabilen Ammonium-Radikalen zu gelangen. Ausgehend von der Beobachtung von H. Wieland<sup>7)</sup>, daß das Tetrabenzylhydrazin eine besonders feste Stickstoff-Stickstoff-Bindung aufweist, daß demzufolge die Benzylgruppen anscheinend das Stickstoffatom weniger belasten als andere Gruppen, eine Tatsache, die auch von S. Skraup<sup>8)</sup> bei der Spaltung des Benzyl-benzoxazols bestätigt wurde, ersetzen wir im Tetraäthyl-ammonium nacheinander die Äthylgruppen durch 1, 2 und 3 Benzylgruppen. Schon mit dem Eintritt der ersten Benzylgruppe schwand die Fähigkeit zur Blaufärbung, mit dem Dimethyl-pyron bildete sich aber eine recht stabile gelbe Lösung. Mit wachsender Anzahl der Benzylgruppen nahm die Beständigkeit der gelben Lösungen ab. Analog wie die Einführung von Benzylgruppen wirkt eine Triphenylmethylegruppe. Die Gelbfärbung, welche bei der Elektrolyse des Triphenylmethyl-triäthyl-ammoniumjodids entsteht, ist sehr unbeständig. Noch stärker wird die Beständigkeit durch die Einführung einer Phenylgruppe vermindert. Das Phenyltrimethyl-ammoniumjodid gibt nur wenige Augenblicke eine schwache Gelbfärbung.

Von dem einen von uns ist früher nachgewiesen worden<sup>9)</sup>, daß bei der Umsetzung des Kaliums mit Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak bei  $-75^{\circ}$  das Ammonium wahrscheinlich als eine höchst labile Verbindung gebildet wird. Wir haben nun den Übergang vom verhältnismäßig stabilen Tetraäthyl-ammonium zum instabilen Ammonium verfolgt, indem wir stufenweise die Äthylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzten. Es zeigte sich, daß bereits beim Übergang vom Tetraäthyl- zum Triäthyl-ammonium ein scharfer Sprung besteht, indem bei der Elektrolyse des Triäthyl-ammoniumjodids keine Blaufärbung und nur eine sehr unbeständige Gelbfärbung mit Dimethyl-pyron auftritt. Beim Diäthyl- und Monomethyl-ammonium versagt dann auch die letztere Reaktion ebenso wie beim Ammonium selbst. In dieser ausgesprochenen Abstufung der Beständigkeiten tritt uns eine deutliche Parallele zu der analogen Abstufung in der elektrolytischen Dissoziation der entsprechenden Salze in Wasser entgegen, wie sie durch die Untersuchung von G. Bredig<sup>10)</sup> bekannt geworden ist und nach P. Walden<sup>11)</sup> in analoger Weise auch in flüssigem Schwefel-dioxyd stattfindet.

Wir geben nachstehend eine Tabelle der Werte für die Dissoziationskonstante K wieder, aus der hervorgeht, daß auch hier der scharfe Sprung zwischen den vollständig substituierten Ammoniumsalzen und den auch nur ein Wasserstoffatom enthaltenden liegt.

<sup>7)</sup> B. 53, 1330 [1920].      <sup>8)</sup> A. 419, 34 [1919].      <sup>9)</sup> B. 54, 2828 [1921].

<sup>10)</sup> Ph. Ch. 13, 289 [1899].      <sup>11)</sup> Z. a. Ch. 30, 168 [1902].

Salze	Dissoziationskonstante	Stabilität der Radikale
Tetraäthyl-ammoniumhydrat . . .	0.9600	beständig
Triäthyl- " . . .	0.064	wenig beständig
Diäthyl- " . . .	0.126	sehr unbeständig
Monomethyl- " . . .	0.0500	" "
Ammonium-hydrat . . . . .	0.0023	" "

Die Tatsachen, daß Oniumsalze und Triphenyl-methylchlorid dissoziiert sind und Radikale zu bilden vermögen, daß Methylchlorid nicht dissoziiert und kein stabiles Radikal zu bilden vermag, führen zu der Annahme, daß zwischen der Fähigkeit eines Restes, Ionen zu bilden, und seiner Existenzmöglichkeit als Radikal eine direkte Beziehung besteht.

Bei der Elektrolyse des *N*-Äthyl-pyridiniumjodids tritt keine Blaufärbung auf, und auch mit Dimethyl-pyron nur einen ganz kurzen Augenblick eine schwache Gelbfärbung. Es entsteht also unter diesen Bedingungen kein normales und stabiles Ammonium-Radikal, sondern es findet augenscheinlich eine sehr rasche Umlagerung statt, eine Beobachtung, die in Hinblick auf die Arbeiten von B. Emmert<sup>12)</sup> und E. Weitz<sup>13)</sup> von Interesse ist.

Als nächster Verwandter des Tetraäthyl-ammoniums wurde das Tetraäthyl-phosphonium gewählt. Bei der Elektrolyse des Jodids in flüssigem Ammoniak trat keine Blaufärbung auf, wohl aber eine recht beständige Gelbfärbung mit Dimethyl-pyron, mit Tetraphenyl-äthylen rosafarbene Schlieren und braune Flocken. Ebenso war bei der Elektrolyse des Tetraäthyl-arsoniumjodids keine Blaufärbung, wohl aber eine sehr beständige Gelbfärbung mit Dimethyl-pyron zu bemerken. Es bilden also die der Stickstoffgruppe zugehörigen Elemente Phosphor und Arsen analoge Radikale wie der Stickstoff selbst.

Von besonderem Interesse erschien uns die Frage, ob auch Elemente anderer Gruppen, von denen Oniumsalze bekannt sind, ähnliche Eigenschaften aufweisen. Da von der nächsthöheren Gruppe die Oxoniumsalze meist recht unbeständig sind, elektrolysierten wir das Triäthylsulfoniumjodid. Auch in diesem Falle konnte keine Blaufärbung beobachtet werden, dagegen mit Dimethyl-pyron eine Gelbfärbung und Abscheidung eines roten Körpers, mit Azobenzol braune Schlieren und mit Tetraphenyl-äthylen schwache Rosafärbung, alles Zeichen, daß das Triäthylsulfonium als Radikal existenzfähig ist. Der Zerfall scheint in analoger Weise wie beim Tetraäthyl-ammonium stattzufinden, denn es konnte nach Verdampfen des Ammoniaks als Rückstand Diäthylsulfid in größerer Menge nachgewiesen werden.

Von den Elementen der VII. Gruppe sind nur beim Jod Salze vom Oniumtyp bekannt. Als wir daher Diphenyl-jodoniumjodid elektrolysierten, trat keine Blaufärbung<sup>14)</sup> und auch mit Dimethyl-pyron keine Gelbfärbung auf. Bedenkt man, daß das Diphenyl-jodonium-Ion dem Thal-

<sup>12)</sup> vergl. B. 55, 2322 [1922]. <sup>13)</sup> B. 55, 395 [1922].

<sup>14)</sup> Nach längerer Einwirkung des Stroms trat allerdings eine schwache Blaufärbung auf, die aber wahrscheinlich einer noch ungeklärten Sekundärreaktion zuzuschreiben ist.

lium-Ion und nicht den Alkali-Ionen ähnelt, so darf es nicht überraschen, wenn die Reaktionen, welche gerade für die Alkalimetalle charakteristisch sind, beim Diphenyl-jodonium ausbleiben. Wir konnten auch feststellen, als wir unter gleichen Bedingungen Thallochlorid in flüssigem Ammoniak elektrolysierten, daß sich das Metall ohne Blaufärbung als grauer Schwamm an der Kathode abscheidet und daß mit Dimethyl-pyron keine Färbung auftritt. Um also die Existenz des Diphenyl-jodoniums nachweisen zu können, wird es erforderlich sein, zuerst Reaktionen ausfindig zu machen, welche in flüssigem Ammoniak für das Thalliummetall charakteristisch sind.

Die gesamten Ergebnisse finden sich auf der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Salz	Blaufärbung	Reaktion mit Dimethyl-pyron	Reaktion mit anderen Reagenzien
Tetramethyl-ammoniumjodid . . . . .	+		
Tetraäthyl- " . . . . .	+	vergl. die voranstehende Arbeit	
Tetra-n-propyl- " . . . . .	+	Gelbfärbung	[Gelbfärbung Phenanthrenchinon: . . . . .
Tetraisoamyl- " . . . . .	+	"	
Triäthyl-isoamyl- " . . . . .	+	schwache Gelbfärbung	
Triäthyl-cetyl- " . . . . .	-	Gelbfärbung	
Diäthyl-piperidiniumjodid . . . . .	+	"	
Bisperidinumbromid . . . . .	+	"	
Benzyl-triäthyl-ammoniumjodid . . . . .	-	"	
Dibenzyl-diäthyl- " . . . . .	-	schwache Gelbfärbung	
Tribenzyl-äthyl- " . . . . .	-	"	
Triphenylmethyl-triäthyl-ammoniumjodid . . . . .	-	grünstichig gelbe Schlieren	
Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid . . . . .	-	sehr schwache Gelbfärbung	
Triäthyl-ammoniumchlorid . . . . .	-	sehr schwache Gelbfärbung	
Diäthyl- " . . . . .	-	-	
Monomethyl-ammoniumchlorid . . . . .	-	sehr schwache Gelbfärbung	
Äthyl-pyridiniumjodid . . . . .	-	Gelbfärbung, brauner Niederschlag	Tetraphenyl-äthylen: rosa Schlieren
Tetraäthyl-phosphoniumjodid . . . . .	-	Gelbfärbung, roter Niederschlag	
Tetraäthyl-arsoniumjodid . . . . .	-	Gelbfärbung, rosa Schlieren	
Triäthyl-sulfoniumjodid . . . . .	-	Gelbfärbung, roter Niederschlag	
Diphenyl-jodoniumjodid . . . . .	-	-	Azobenzol: braune Schlieren
Thallochlorid . . . . .	-	graues Metall	Tetraphenyl-äthylen: Rosafärbung

Durch den Nachweis, daß sich nicht nur aus den Ammoniumsalzen, sondern ebenfalls aus den Phosphonium-, Arsonium- und Sulfoniumsalzen Radikale gewinnen lassen, ist es sicher geworden, daß wir hier eine große Klasse von Radikalen vor uns haben, die wir wegen ihrer gemeinsamen Darstellung aus den Oniumsalzen als Onium-Radikale bezeichnen möchten.

Sie unterscheiden sich in formaler Hinsicht von den bisher bekannten Radikalen, in denen die normale Valenzzahl, welche durch die Anzahl der Wasserstoffatome gegeben ist, die mit dem betreffenden Zen-

tralatom die stabilste Verbindung zu bilden vermögen, um eins unterschritten wurde, dadurch, daß in ihnen diese Zahl um eins überschritten ist, sie sind überwertig im Gegensatz zu den unterwertigen. Wesentlich für die Bildung eines Radikal-Komplexes ist die Abweichung von der Normalvalenzzahl, einerlei in welcher Richtung diese Abweichung liegt.

Für die unterwertige Reihe schlugen wir den Namen Yl-Reihe vor, da mit dieser Endsilbe schon verschiedene Vertreter, z. B. die Hydrazyle und Phenanthroxyle, bezeichnet werden.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die beiden Reihen. Die Typen, von denen Vertreter bekannt oder wahrscheinlich gemacht worden sind, wurden durch Unterstreichung hervorgehoben.

Yl-Reihe			Onium-Reihe		
—	<u>OR<sub>1</sub></u>	<u>NR<sub>2</sub></u>	CR <sub>3</sub>	—	OR <sub>3</sub>
—	<u>SR<sub>1</sub></u>	<u>PR<sub>2</sub></u>	<u>SiR<sub>3</sub></u>	—	<u>SR<sub>3</sub></u>
—	SeR <sub>1</sub>	AsR <sub>2</sub>	GeR <sub>3</sub>	—	<u>SeR<sub>3</sub></u>
—	TeR <sub>1</sub>	SbR <sub>2</sub>	<u>SnR<sub>3</sub></u>	J. R <sub>2</sub>	TeR <sub>3</sub>
					SbR <sub>4</sub>
					SnR <sub>5</sub>
	BiR <sub>2</sub>	<u>PbR<sub>3</sub></u>	—	—	BiR <sub>4</sub>
					PbR <sub>5</sub>

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß die Carboniumsalze in formaler Hinsicht unzweifelhaft zur ersten Reihe gehören, also nach diesem Prinzip besser, dem Vorschlage M. Gombergs<sup>15)</sup> folgend, als Carbysalze zu bezeichnen wären. Wahre Carboniumsalze in formaler Hinsicht vom Typus CR<sub>5</sub>.X sind nicht mit Sicherheit bekannt<sup>16)</sup>, und so lange dies nicht der Fall ist, besteht auch wenig Aussicht, wahre Carbonium-Radikale CR<sub>5</sub> zu gewinnen.

Während die Onium-Radikale sich wie stark positive Metalle verhalten und damit die Brücke zwischen den früher bekannten Radikalen und den wahren Metallen bilden, tritt der Metallcharakter bei den Radikalen der Yl-Reihe fast ganz zurück, einige von ihnen verhalten sich eher wie Metalloide etwa vom Typ des Arsen oder Selens<sup>17)</sup>. Hierin wie in seinen übrigen Eigenschaften<sup>18)</sup> nimmt der Kohlenstoff eine Mittelstellung ein; denn das Triphenylmethyl verrät deutlich metallische Eigenschaften und ist deshalb auch von A. v. Baeyer<sup>19)</sup> als ein »zusammengesetztes Metall«, welches in seinem Charakter allerdings mehr an das Aluminium erinnert, bezeichnet worden. Die Benennung der Salze des Kohlenstoffs muß daher erfolgen, je nachdem man den formalen Gesichtspunkt oder die Eigenschaften in den Vordergrund stellt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik für das zu den zahlreichen Versuchen überlassene flüssige Ammoniak, der Lindes Eismaschinen-Gesellschaft für die in liberalster Weise zur Verfügung gestellte flüssige Luft unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

<sup>15)</sup> B. 35, 2408 [1902].

<sup>16)</sup> vergl. F. Kehrmann, B. 54, 417 [1921] und dagegen A. Hantzsch, B. 54, 2569 [1921].

<sup>17)</sup> Daß bei organischen Salzen verschiedener Wertigkeitsstufen ein und desselben Elementes eine große Ähnlichkeit im Verhalten möglich ist, hat F. Heim in seinen Arbeiten über Chrom-organische Verbindungen ausführlich gezeigt (B. 54, 1905, 2708, 2727 [1921]).

<sup>18)</sup> vergl. A. Hantzsch, B. 54, 2578 [1921].

<sup>19)</sup> B. 35, 1196 [1902].