fluss von Metallchloriden stattfindet, ist bei Zutritt von Feuchtigkeit oder bei nachträglicher Zugabe von Wasser das Auftreten von *Säureanhydriden* zu beobachten.

4) Findet die Einwirkung in *ätherischer* Verdünnung statt, so nimmt — hauptsächlich bei Gegenwart von Metallchlorid — das Lösungsmittel an der Reaction theil unter Bildung von Aethylestern der betreffenden Säuren.

Da die weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete, namentlich die definitive Constitutionsermittlung der nur kurz erwähnten Condensationsproducte (siehe Satz 1), vorübergehend abgebrochen werden müssen, so möchte ich mir durch die vorliegende Mittheilung die ungestörte Vollendung meiner Versuche sichern.

Ueber die Natur der Radicale;

von E. Wedekind.

Eine vor einigen Monaten in diesen Annalen¹⁾ unter dem gleichen Titel erschienene Abhandlung von D. Vorländer sucht mit dem schwankenden und unsicheren Begriff von positiven und negativen Atomgruppen aufzuräumen. Dass die Anschauungen über die Natur der letzteren zur Erklärung mancher chemischer Reactionen verwandt werden, erläutert der Verfasser an der Hand einiger Beispiele aus der neueren Literatur.

Unter denselben befindet sich auch meine unlängst in diesen Annalen²⁾ publicirte Angabe, dass Säurechloride nicht in normaler Weise an tertiäre Amine addirt werden können. Vorländer unterwirft diesen aus meinen Beobachtungen abgeleiteten Satz einer kritischen Besprechung³⁾, welche darauf hinausläuft, dass diese sogenannte Regel in Folge mehrerer

¹⁾ Diese Annalen **320**, 99 ff.

²⁾ Diese Annalen **318**, 102 und 110.

³⁾ loc. cit. **320**, 105.

Ausnahmen oder Einschränkungen hinfällig sei und dass daher die negative Natur der Säureradiale auf das Verhalten der Halogenacyle gegen tertiäre Basen ohne wesentlichen Einfluss sei.

Die erste Einschränkung, dass nämlich mit Rücksicht auf die Existenz eines Additionsproductes von Pikrylchlorid⁴⁾ an Pyridin die Regel auf Halogenacyle zu beschränken sei, welche sich von Carbonsäuren ableiten, brauche ich nicht weiter zu discutiren, da mein empirischer Satz sich thatsächlich nur auf Säureradiale vom Typus CO.R bezieht, wie auch aus dem ersten Citat der Vorländer'schen Abhandlung (Seite 100) hervorgeht.

Desto wichtiger ist die zweite von Vorländer hervorgehobene Ausnahme; es handelt sich um die von mir kurz erwähnte Beobachtung, dass beim Zusammenmischen von Chlorameisensäureester mit Benzylpiperidin lebhafte Selbsterwärmung stattfindet, „welche nur auf die Bildung des Additionsproductes $(C_7H_7)(C_5H_{10})N(CO_2.C_2H_5)Cl$ zurückgeführt werden könne“. Da diese Notiz, die nur zur Einführung in die Versuche über die Additionsfähigkeit der Halogenessigsäureester diente, durch keinerlei experimentelle Daten begründet war, so habe ich mit Rücksicht auf die Vorländer'schen Speculationen die erforderlichen Versuche nachgeholt und im Gegensatze zu meiner früheren Vermuthung gefunden, dass der Chlorameisensäureester mit starken Tertiärbasen *keine Additionsproducte* bildet, sich also in dieser Beziehung wie das Chlorid einer Carbonsäure verhält, analog den bisher untersuchten Chloriden von Monocarbonsäuren, dem Acetylchlorid, Propionylchlorid, Phenylacetylchlorid u. s. w.

⁴⁾ In Bezug auf den Charakter des Pikrinsäurechlorides habe ich mich in der citirten Abhandlung (diese Annalen **318**, 103 (1901)) incorrect ausgedrückt; es musste nicht heissen „Chloride von schwachen Säuren, die kein Carboxyl enthalten, wie das Pikrylchlorid . . .“, sondern „schwache, d. h. nicht energisch auf Tertiärbasen wirkende Säurechloride, die sich nicht von Carbonsäuren ableiten, wie das Pikrylchlorid . . .“, was hiermit berichtigt sei.

Bei langsamem Zusammenmischen von Chlorkohlensäureester mit molekularen Mengen von Benzylpiperidin, Triäthylamin, Tripropylamin oder Pyridin tritt namentlich zu Anfang eine mehr oder minder lebhaft Reaction ein, welche ohne weiteres zu den *Hydrochloriden* der betreffenden Basen führt und daher wohl durch folgende Gleichung wiederzugeben ist:

Es konnten folgende salzsaure Salze an ihren Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten und sonstigen Eigenschaften erkannt werden:

*Tripropylaminhydrochlorid*⁵⁾ vom Zersetzungsp. 136—138° (farblose Blättchen, sehr hygroskopisch, löst sich klar in Wasser und scheidet auf Alkalizusatz Tripropylamin ab).

*Triäthylaminhydrochlorid*⁶⁾ vom Zersetzungsp. 252—253° (farbloses, krystallinisches Pulver, bildet nach einmaliger Krystallisation aus absolutem Alkohol schöne Nadeln vom Zersetzungspunkt 253—254°, klar löslich in Wasser, entwickelt mit Kali Triäthylamin).

*Pyridinhydrochlorid*⁷⁾ (schneeweisser, äusserst hygroskopischer Niederschlag, der sich momentan völlig klar in Wasser löst; diese Lösung lässt auf Zusatz von Sublimat den charakteristischen krystallinischen Niederschlag des Quecksilberchlorid-doppelsalzes vom Schmelzp. 177° fallen).

Die Ausbeute an Hydrochloriden ist nur bei Anwendung von Triäthylamin eine gute, wenn auch nicht quantitativ; die Aufarbeitung geschah in der Weise, dass die ausgefallenen Salze — möglichst unter Abschluss von Luft und Feuchtigkeit — mehrmals mit absolutem Aether digerirt, ausgewaschen und schnell in den Exsiccator gebracht wurden. Aus dem ätherischen Filtrate konnte in einem Falle eine angenehm riechende, wasserklare Flüssigkeit gewonnen werden, welche bei circa 123° siedet und gelegentlich näher untersucht werden soll.

⁵⁾ Vergl. E. Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2076 (1901).

⁶⁾ Vergl. E. Wedekind, diese Annalen **318**, 100, 101 (1901).

⁷⁾ Vergl. E. Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2073 (1901).

Aus den skizzirten Versuchen ergibt sich, dass der *Chlor-kohlensäureester* — dieser Name entspricht dem chemischen Verhalten weit besser als die Bezeichnung Chlorameisensäureester — sich starken tertiären Aminen gegenüber verhält wie die von mir bisher untersuchten Acylchloride und dass der von mir aufgestellte Satz, *dass zwei negative Radicale, von denen das eine ein starkes Säureradical ist, nicht in normaler Weise an starke tertiäre Amine addirt werden können, unveränderte Gültigkeit hat.*

Welche Deutung für das eigenartige Verhalten der Carbonsäurechloride zu bevorzugen ist, die von Vorländer entwickelte oder die von mir an der Hand des gangbaren Begriffes „negativ“ versuchte, müssen weitere Untersuchungen und vor allem der Erfolg der von Vorländer angestrebten Reform unserer Anschauungen über die Natur der Radicale lehren. Zweifellos ist der Begriff „negativ“ (ebenso „positiv“) für Atomgruppen ein sehr schwankender und unzuverlässiger, namentlich führt die Bezeichnung der ungesättigten Radicale als negative zu Widersprüchen; andererseits ist nicht zu verkennen, dass Vorländer's Erklärungen einzelner chemischer Reactionen häufig die wünschenswerthe Einfachheit vermissen lassen und vor allem zu wenig umfassend sind. Die Radicale haben nach Vorländer „eine Doppelnatur, die einerseits der negativen und positiven Natur der Elemente, andererseits dem gesättigten und ungesättigten⁸⁾ Zustande entspricht“. Diese zusammengesetzte Wir-

⁸⁾ Auch dieser ist zuweilen durch den Einfluss anderer Atomgruppen versteckt bzw. modificirt; so versagt z. B. in *basischen* Resten mitunter die Sättigung mit Wasserstoff sowohl an der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung als auch an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Das N-Phenacyltetrahydrochinolin, $C_6H_4 : C_3H_6 : N.CH_2.CO.C_6H_5$, lässt sich beispielsweise *nicht* durch die üblichen Reductionsmittel (Natrium- oder Aluminiumamalgam, Natrium in feuchtätherischer Lösung), auch nicht durch Zinn und Salzsäure in das entsprechende Carbinol, $C_6H_4 : C_3H_6 : N.CH_2.CH.(OH).C_6H_5$, umwandeln; man erhält das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Dass ferner die Doppel-

kung muss aber naturgemäss die Ermittlung der jeweilig theiligten Factoren erschweren. Diese Schwierigkeiten zeigen sich besonders deutlich in dem oben besprochenen Falle: für jedes Säurechlorid muss eine besondere und nicht immer einfache Erklärung⁹⁾ zugeschnitten werden.

Bei Aufstellung meines oben discutirten Satzes war es mir hauptsächlich darum zu thun, möglichst umfassend zum Ausdruck zu bringen, dass *Carbonsäurechloride keine Neigung* haben mit Tertiärbasen *quartäre Ammoniumsalze* zu bilden; ob statt dessen die abnorme Reaction — Chlorwasserstoffabspaltung unter Entnahme von Wasserstoff aus der Gruppe CO.R — in allen Fällen eintritt oder nicht, ist eine zweite Frage, die im Wesentlichen von der Constitution, aber auch von der Energie des Säurechlorides abhängt. Das Benzoylchlorid addirt sich z. B. ebensowenig an Triäthylamin oder dergl. wie die bisher erwähnten Säurehaloide, aber es spaltet keine Salzsäure aus *seiner Molekel* ab, da die Benzolwasserstoffatome¹⁰⁾ nicht beweglich genug sind. Das langsam sich bildende Hydrochlorid der Base verdankt seine Entstehung der Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit; das Wasser liefert dabei den zur Salzsäurebildung erforderlichen Wasserstoff, während der disponible Sauerstoff die Entstehung von *Säureanhydriden* veranlasst, ein Vorgang, den ich schon früher¹¹⁾ durch folgende summarische Gleichung wiedergegeben habe:

bindung des Allyls in Derivaten des *Allylamins* gegen saure Reductionsmittel ausserordentlich resistent ist, habe ich sehr oft beobachten können; so entsteht das ungesättigte N-Allyltetrahydrochinolin aus Chinolinjodallylat durch Reduction (vergl. E. Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 183 (1902)). Ebenso beständig sind die Arylallylamine, wie ich demnächst zeigen werde.

⁹⁾ Die Deutung des Charakters des Radicals Aethoxycarbonyl, bei welchem der früheren Meinung zu Folge die Chlorwasserstoffabspaltung weniger begünstigt sein sollte, muss jetzt z. B. im entgegengesetzten Sinne umgeformt werden.

¹⁰⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung: „Ueber das Verhalten einiger Säurechloride bei der Chlorwasserstoffentziehung“.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2072.

Der Mechanismus dieser Umsetzung wird am besten im Sinne der Schotten-Baumann'schen Reaction gedeutet, d. h. das Wasser wandelt zunächst einen Theil des Säurechlorides in das Hydrat bzw. in das Aminsalz um, worauf Umsetzung des letzteren mit unverändertem Haloïd unter Abspaltung von Hydrochlorid erfolgt; man kann folgende Reactionsphasen annehmen:

Meine weiteren Beobachtungen haben mich zu dem empirischen Satze geführt: *Je schneller und vollständiger ein Säurechlorid sich mit einer Tertiärbase umsetzt, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit einer Entnahme von Wasserstoff aus seiner eignen Molekel (Bildung von Ausweichproducten), je langsamer und unvollständiger die Hydrochloridabscheidung hingegen erfolgt, desto grösser die Neigung zur Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit (Bildung von Säureanhydriden).*

So lange also für die Regel, dass Carbonsäurechloride keine Neigung zur Addition¹²⁾ an Tertiärbasen haben, nicht entscheidende Ausnahmen gefunden werden, ist man auch berechtigt, diese Eigenthümlichkeit der Natur der Säureradiale zuzuschreiben, mag man dieselbe nun mit dem gebräuchlichen Ausdruck „negativ“ kennzeichnen, oder nach Vorländer's Vorgang in der Stellung „reactiver“ Gruppen erblicken.

Ich bin übrigens mit Vorländer der Ansicht, dass in diesem Falle ausnahmsweise der *Name* für die Sache von Bedeutung ist, vorausgesetzt, dass sich unter den darunter

¹²⁾ Unbeständige Additionsproducte, wie sie Vorländer bei seinen Erklärungsversuchen für die Chlorwasserstoffabspaltung annimmt, habe ich niemals beobachten können; ebensowenig kann natürlich von einem Gleichgewichtssystem:

bei energisch wirkenden Säurechloriden die Rede sein.

verstandenen Begriff alle zusammengehörigen Erscheinungen unterordnen lassen. Der Name „reactiv“ wird für die reactions-erleichternde Wirkung der ungesättigten Radicale nützlich sein; es fragt sich nur, ob er sich auch eignet für die oben besprochenen abnormen Erscheinungen, die eher den Charakter einer *Reactionshinderung* haben.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass solche Säurechloride, welche sich *nicht* von Carbonsäuren ableiten, wie das Pikrylchlorid, bei Abwesenheit von Wasser und hydroxylhaltigen Lösungsmitteln allerdings zur Addition an sehr starke Tertiärbasen gebracht werden können; aber das entstandene quartäre Ammoniumsalz ist so unbeständig, dass es schon durch die Feuchtigkeit der Luft, ja selbst beim Umkrystallisiren aus hydroxylhaltigen Lösungsmitteln in ein stabiles Salz umgewandelt wird:

Hier kommt also die geringe Neigung des Stickstoffes, die beiden letzten Valenzen mit sauren Atomgruppen zu besetzen, in der Labilität des unbegünstigten Systems zum Ausdruck und zwar in ähnlicher Weise, wie bei den unbeständigen Ammoniumverbindungen mit zwei anorganischen negativen Radicales vom Typus des Triäthylamindibromides,

das Trimethylamindibromid wird z. B. durch Wasser momentan zersetzt¹³⁾.

Das *Pyridin-pikrylchlorid*, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{N}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]\text{Cl}$, wird dargestellt¹⁴⁾ durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Componenten in Benzollösung; es fällt ein gelbliches, amorphes Pulver heraus, das möglichst unter Abschluss von Luft filtrirt, gewaschen und wiederholt aus siedendem Toluol umgelöst wird.

¹³⁾ Vergl. Amer. chem. Journ. **18**, 90 ff.

¹⁴⁾ Nach Versuchen von Dr. J. Haeussermann.

Annalen der Chemie **323**. Bd.

Der Körper ist an der Luft so leicht zersetzlich, dass befriedigende Analysenresultate nicht zu erhalten waren, wie u. a. folgende Daten zeigen:

	Berechnet für $C_{11}H_7N_3O_6Cl$	Gefunden
N	13,5	13,05
Cl	11,3	10,3

Das Pyridinpicrylchlorid zersetzt sich gegen 115^0 ; es ist in kaltem Benzol, sowie in Aether schwer löslich. In heissem Wasser löst es sich auf unter Bildung des Pyridinpikrates; versucht man das Additionsproduct aus hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Eisessig umzukrystallisiren, so erhält man beim Concentriren der Lösungen ebenfalls das Pyridinpikrat in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 163^0 .

Alkoholische Lösungen des Pyridinpicrylchlorides oder vielmehr des Pyridinpikrates werden schon durch geringe Mengen Alkali intensiv roth gefärbt; diese Farbenreaction ist so empfindlich, dass sie noch in einer Verdünnung von 1 : 30 000 zu erkennen ist; der Körper ist als einseitiger Indicator — zur Titration von sauren Flüssigkeiten — verwendbar¹⁵⁾.

Zu erwähnen ist noch, dass aus Tripropylamin und Picrylchlorid bisher kein analoges Additionsproduct erhalten werden konnte; das stärker basische Triäthylamin scheint hingegen ein in röthlichen Nadeln krystallisirendes Quartärsalz zu bilden.

¹⁵⁾ Näheres findet sich in der Inaug.-Dissert. von J. Haessermann „Ueber die Producte der Chlorwasserstoffentziehung aus Säurechloriden unter besonderer Berücksichtigung der Einwirkung tertiärer Basen“, Seite 56. Tübingen, F. Pietzker's Verlag 1902.

(Geschlossen am 24. Juli 1902.)