

Über die Möglichkeit, auch bei meiner Deutung der Kekulé'schen Formel Voraussagen über die Reaktionsfähigkeit zu machen, möchte ich mich hier nicht auslassen; eine Andeutung über Reaktionsverlauf auf Grund meiner Doppelbindungstheorie habe ich an anderer Stelle¹⁾ gegeben.

Mit der Partialvalenzentheorie läßt sich tatsächlich, das gebe ich Gebhard gerne zu, viel erklären. Aber die vielseitige Anwendungsmöglichkeit haben die guten Theorien mit jenen gemeinsam, die sich wegen ihres Mangels an scharfer Durcharbeitung und fester Grenzen beliebig in die Länge und Breite ziehen lassen. Die Philosophen älteren Schlages vermochten mit ihren Theorien ganze Weltsysteme zu erklären, nicht, weil die Theorien so vortrefflich waren, sondern weil sie elastisch genug waren, um alles in ihnen unterbringen zu können. Die Gefahr, die in solchen Theorien für die Naturwissenschaften liegt, ist die, daß Probleme als gelöst betrachtet werden in einem Zeitpunkt, wo noch Rätsel in jeder Richtung vorliegen und die Forschung eigentlich erst einzusetzen hätte.

Über einige Tetramethylammoniumverbindungen;

von

Prof. Dr. Jaroslav Milbauer.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der k. k. böhmischen technischen Hochschule in Prag.]

Perchlorsaures Tetramethylammonium.

Diese Substanz kann leicht durch Sättigung der Perchlorsäure (spez. Gew. 1,125 v. E. Merck, Darmstadt) mit einer wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxydlösung bereitet werden. Die Lösung wird auf Lackmus neutralisiert, sodann mit einigen Tropfen Perchlorsäure schwach angesäuert und zur Krystallisation eingedampft. Gegebenenfalls kann man das Salz auch mit Alkohol ausfällen, die kleinen Krystalle ab-

¹⁾ Ann. Chem. 360, 138 Anm. (1908).

398 Milbauer: Über einige Tetramethylammoniumverb.

saugen, mit Eiswasser auswaschen und aus heißem Wasser umkrystallisieren. Der Körper wird zuletzt entweder über konz. Schwefelsäure oder im Lufttrockenschrank bei 110° getrocknet.

Einfacher ist es, dieses Salz aus den leicht löslichen Tetramethylammoniumverbindungen, z. B. Sulfat, durch direkte Fällung mit Perchlorsäure im Überschuß darzustellen; eine besonders rasche Abscheidung der Krystalle wird in Gegenwart von Alkohol erzielt, wobei dieselben mit Alkohol ausgewaschen, aus heißem Wasser umkrystallisiert folgende Zusammensetzung besitzen:

Gef.:			Ber. f. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$:
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$	45,22	46,02	45,56 %
ClO_4	54,66	54,34	54,44 „
	99,88	100,36	100,00 %.

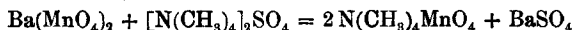
Die $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Gruppe wurde nach vorherigem Kochen mit konz. Schwefelsäure nach Kjeldahl als NH_3 bestimmt. Die Menge der Perchlorsäure wurde dagegen in der Weise ermittelt, daß dieselbe durch vorsichtiges Verschmelzen mit Soda reduziert und zu NaCl verwandelt wurde.

Das perchlorsaure Tetramethylammonium, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$, bildet weiße, neutral reagierende Krystalle, welche zum Unterschied von KClO_4 geschmacklos sind; sie enthalten kein Wasser eingeschlossen, so daß sie beim Erhitzen nicht prasseln. Beim stärkeren Erhitzen verbrennen sie unter Verpuffung und gleichzeitiger Violettfärbung der Flamme. In 100 T. kaltes Wasser werden 1,126 T. Salz gelöst; mit Rücksicht auf diese geringe Löslichkeit wollte man auf diesem Salze eine gewichtsanalytische Methode zur Tetramethylammoniumbestimmung gründen, es wurde jedoch hiervon Abstand genommen, denn die Löslichkeit dieses Salzes im Alkohol wurde zu stark gefunden (100 T. Alkohol lösen 0,04 T. Salz).

Im Äther ist es unlöslich, durch Alkalilauge wird es nicht angegriffen, ebenso wie von gewöhnlichen Reduktionsmitteln in wäßriger Lösung. Mit konz. Schwefelsäure während einiger Stunden erhitzt wird es zu Ammoniumsulfat oxydiert.

Permangansaures Tetramethylammonium wurde durch gegenseitige Einwirkung von berechneten Mengen

Baryumpermanganat und Tetramethylammoniumsulfat in wäßriger Lösung gemäß der Gleichung:



erhalten und zwar in der Weise, daß das Filtrat mit keiner von beiden Substanzen reagierte. Das ausgeschiedene Baryumsulfat wurde abfiltriert und die violettgefärbte Lösung am Wasserbade eingedampft. Nach dem Erkalten schieden sich feine Nadeln bzw. aus verdünnteren Lösungen schöne Prismen aus, welche herausgenommen und am Tonteller abgepreßt wurden.

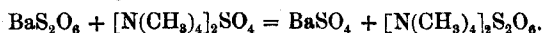
Die MnO_4^- -Gruppe wurde in der Weise bestimmt, daß man sie entweder durch vorsichtiges Erhitzen mit Oxalsäure in Mn_2O_4 überführte, oder es wurde eine Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Oxalsäure vorgenommen. Die $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Menge wurde durch Kochen der Substanz mit konz. Schwefelsäure und Überführen in schwefelsaures Ammon ermittelt.

	Gef.:		Ber.:
MnO_4^-	62,02	61,80	61,66 %
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	37,96	38,29	38,34 „
	99,98	99,99	100,00 %.

Das permangansaure Tetramethylammonium, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{MnO}_4$, bildet tetragonale, purpurrot gefärbte, undurchsichtige Krystalle von ähnlichem Geschmack wie das Kaliumpermanganat. In trockener Luftatmosphäre ist es beständig, während es sich in Gegenwart von Feuchtigkeit schnell zersetzt. Im trockenen Zustand erhitzt, explodiert es heftig, wobei in den Verbrennungsgasen der Geruch von Trimethylamin leicht wahrnehmbar ist. In übrigen Eigenschaften ist es ähnlich dem entsprechenden Kaliumsalze und ist außerdem isomorph dem eben beschriebenen Perchlorat.

Dithionsaures Tetramethylammonium.

Analog wie die vorangehenden wurde auch diese Verbindung bereitet; es wurden nämlich eine konz. Baryumdithionat- und Tetramethylammoniumsulfatlösung so miteinander vermischt, daß das Filtrat vom abgeschiedenen Baryumsulfat mit keiner der beiden Lösungen Niederschlag lieferte:



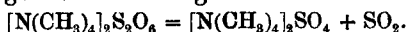
Die so erhaltene Salzlösung schied nach längerem Stehen sehr schöne, farblose, glänzende und durchsichtige Krystalle aus.

400 Milbauer: Über einige Tetramethylammoniumverb.

Die $S_2O_6^{--}$ -Gruppe wurde nach vorherigem längerem Kochen der Verbindung mit Salpetersäure als SO_4^{--} bestimmt. Das Kation ermittelte man entweder durch N-Bestimmung nach Kjeldahl oder es wurde als Chlorplatin doppelsalz gefällt und gewogen.

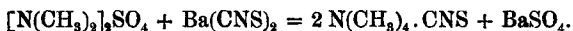
Gef.:		Ber. f. $N(CH_3)_4SO_3$:	
$N(CH_3)_4$	47,80	47,90	48,06 %
SO_3	51,93	52,10	51,94 „
	99,73	100,09	100,00 %.

Das dithionsaure Tetramethylammonium, $[N(CH_3)_4]_2S_2O_6$, bildet regelmäßige, an der Luft leicht zerfließende Krystalle (Kombination von Würfel und Oktaeder), welche einen rein bitteren Geschmack besitzen. Im Kolben erhitzt prasselt die Substanz und schmilzt unter Zersetzung und gleichzeitiger Sulfatbildung:



Im Wasser ist es sehr leicht löslich und es sind seine Lösungen auch in der Wärme beständig. Durch energische Oxydationsmittel wird es zu Sulfat verwandelt, konz. Schwefelsäure führt es bei längerem Stehen in Ammoniumsulfat über.

Rhodanwasserstoffsäures Tetramethylammonium entsteht analog wie die vorherbeschriebenen Verbindungen:



Das Filtrat wird eingedampft, mit heißem Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und stehen gelassen; die ausgeschiedenen feinen Nadeln werden durch nochmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol vollkommen rein erhalten.

Die Rhodanwasserstoffsäure wurde als Rhodansilber, der Schwefel als Baryumsulfat und die $N(CH_3)_4$ -Gruppe in der Form des Chlorplatin doppelsalzes bestimmt.

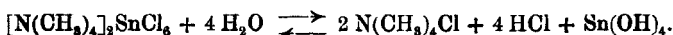
Gef.:		Ber.:	
$N(CH_3)_4$	56,56	55,50	56,06 %
CSN	43,52	43,65	43,94 „
	100,08	99,15	100,00 %.

Das rhodanwasserstoffsäure Tetramethylammonium, $N(CH_3)_4.CNS$, bildet feine weiße, verfilzte, in Wasser sehr, in Alkohol gut lösliche Nadeln, welche zum Unterschiede von Kaliumrhodanat beim Erhitzen zwar schmelzen, jedoch weder braun noch blau werden. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt. Die Oxydationsmittel führen eine langsame Oxydation herbei: Wasserstoffsuperoxyd, verdünnte Salpeter-

säure, Chlorwasser und Bromwasser erzeugen in dessen Lösungen eine braune Färbung bis Niederschlag, welcher, ähnlich wie es bei den Alkalirhodanaten der Fall ist, beim Erhitzen vollständig verschwindet. Beim Schmelzen mit Alkalien wird das Trimethylamin in Freiheit gesetzt.

Chlorzinnsaures Tetramethylammonium.

Eine konz. Tetramethylammoniumchloridlösung wurde in der Kälte mit so viel konz. Zinntetrachloridlösung versetzt, solange sich noch eben ein weißer, krystallinischer Niederschlag bildete; letzterer wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Über Schwefelsäure getrocknet bildet es ein weißes, aus mikrokristallinischen Oktaedern zusammengesetztes Pulver. Seine wäßrigen Lösungen wurden infolge einer, jener dem chlorzinnsauren Ammon analogen Hydrolyse trübe und zwar desto stärker, je mehr Wasser vorhanden ist, gemäß der Gleichung:



Auf diesem Umstande wurde die Analyse dieses Salzes basiert, das ausgeschiedene Hydroxyd wurde nämlich durch Glühen in Zinndioxyd verwandelt und im Filtrate die Chlorbestimmung vorgenommen.

	Gef.:		Ber. f. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{SnCl}_6$:
Sn	24,72	25,20	24,80 %
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$	30,51	30,47	30,85 „
Cl	45,30	44,62	44,35 „
	100,53	99,69	100,00 %.

Das chlorzinnsaure Tetramethylammonium, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SnCl}_6$, stellt rein weiße, oktaedrische Krystalle dar, welche im Wasser löslich sind. Seine wäßrige, in der Kälte beständige Lösung wird beim Kochen schnell hydrolytisch gespalten. Im festen Zustande erhitzt, wird es langsam zersetzt und mit Alkalien geschmolzen wird Trimethylamin frei.

Bromzinnsaures Tetramethylammonium
wurde wie folgt bereitet:

10 g Tetramethylammoniumbromid und 17 g Zinntetrabromid¹⁾ wurden je in der kleinsten Menge kalten Wassers ge-

¹⁾ Rayman u. Preis, Ann. Chem. 233, 324.

402 Milbauer: Über einige Tetramethylammoniumverb.

löst, die beiden Lösungen zusammengebracht, der ausgeschiedene Niederschlag abgenutscht, mit wenig Eiswasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse wurde auf ähnliche Weise wie vorher ausgeführt.

Gef.:	Ber. f. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SnBr}_6$:		
Sn	15,78	15,40	15,93 %
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$	20,16	19,52	19,82 „
Br	63,98	63,90	64,25 „
	99,92	98,82	100,00 %.

Das bromzinnsaure Tetramethylammonium, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SnBr}_6$, bildet ein schwach gelbliches, aus mikroskopischen Oktaedern zusammengesetztes Pulver. Die erwähnte schwache Färbung ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren keineswegs beseitigen, so daß sie als spezifisch angesehen werden muß. Im Wasser ist es zwar löslich, unterliegt jedoch leichter einer Hydrolyse als die entsprechende Chlorverbindung. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Chlorzinnsalz.

Borsaures Tetramethylammonium.

In einer heißen Tetramethylammoniumhydroxydlösung wurde reine Borsäure gelöst, die Lösung von der überschüssigen Säure abfiltriert und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Die erhaltene Masse wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und analysiert.

Gef.:	Ber. f. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{BrO}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$:		
$2[\text{N}(\text{CH}_3)_4] \cdot$	37,32	37,51	37,60 „
BrO_7 „	39,41	39,06	39,55 „
$5 \text{H}_2\text{O}$ (aus d. Differenz)	23,27	23,43	22,85 „
	100,00	100,00	100,00 %.

Der Stickstoff wurde nach Kjeldahl bestimmt, die Säure an Calciumoxyd gebunden und geglüht. Das Krystallwasser ermittelte man aus der Differenz.

Das borsaure Tetramethylammonium ist leicht wasserlöslich und bildet klare (wahrscheinlich triklone) Krystalle von hohem Brechungsvermögen. Beim Erhitzen verliert es Wasser und wird unter gleichzeitiger Grünfärbung der Flamme zersetzt.

Der Tetramethylammonium-Aluminiumalaun scheint bei Zimmertemperatur nicht zu existieren, denn an-

lächlich meiner bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche schied sich aus einem Gemische von Aluminium- und Tetramethylammoniumsulfatlösungen stets nur ersteres krystallinisch aus.

Auch andere Tetramethylammoniumverbindungen wurden dargestellt. Das Tetramethylammoniumsulfid bereitete ich durch Einwirkung von Schwefelbaryum auf Tetramethylammoniumsulfat, das entsprechende Fluorid aus Fluorsilber und Tetramethylammoniumchlorid. Es wiesen jedoch diese bis jetzt dargestellten Präparate keine konstante Zusammensetzung auf, sie waren keine chemischen Individuen.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

Über die Kondensation des Dimethyl- α -resorcylsäurechlorides mit den Phenoläthern;

von

F. Mauthner.

Während das Chlorid der Dimethyl- β -resorcylsäure synthetische Bearbeitung bereits fand¹⁾, liegt über das Chlorid der Dimethyl- α -resorcylsäure nur ein Versuch von Kostanecki und Lampe²⁾ in der Literatur vor. Insbesondere verdient aber die α -Verbindung ein größeres Interesse, seitdem O. Hesse³⁾ in Flechtenstoffen das Divarin als dem Orcintypus zugehörige Verbindung erkannt hatte. Das Chlorid der Dimethyl- α -resorcylsäure war von den genannten Forschern zuerst aus der Dimethyl- α -resorcylsäure und Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt worden und sie verwendeten das Rohprodukt zu ihren Versuchen. Da es insbesondere bei der früher beschriebenen Verkettung der Phenol-

¹⁾ J. Tambor, Ber. 43, 1888 (1910).

²⁾ Ber. 41, 1329 (1908).

³⁾ Dies. Journ. [2] 83, 42 (1911).