

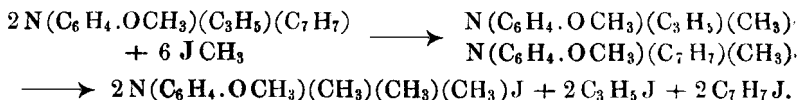
72. E. Wedekind: Ueber die Isomerieverhältnisse bei asymmetrischen Ammoniumsalzen.

(XXIII. Mittheilung<sup>1)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 24. Januar 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In Verfolg meiner früheren Versuche zur Auffindung von inactiven Isomeren des asymmetrischen Stickstoffs habe ich mich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. E. Fröhlich vor Jahresfrist einem asymmetrischen System der *o*-Anisidinreihe, dem *o*-Methoxyphenyl-benzyl-allyl-methyl-ammonium, zugewandt (vergl. experimentellen Theil). Es wurde versucht, das entsprechende Jodid in der üblichen Weise auf drei verschiedenen Wegen darzustellen: Salze von der erwarteten Zusammensetzung entstanden sowohl durch Vereinigung von Methyl-allyl-*o*-anisidin mit Benzyljodid, als auch durch Combination von Allyljodid mit Methyl-benzyl-*o*-anisidin. Dieselben erwiesen sich als identisch; auch die entsprechenden Bromide — aus Benzylbromid bzw. Allylbromid — wiesen keine Verschiedenheiten auf. Dagegen unterschied sich das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzyl-allyl-*o*-anisidin bei Zimmertemperatur erhaltene quartäre Product von den oben erwähnten Jodiden; der Jodgehalt war aber um 10 pCt. höher, als der für das normale Product berechnete. Es hatte also eine ganz eigenartige Verdrängung von kohlenstoffreicheren Radicalen (Benzyl und Allyl) durch Methylgruppen stattgefunden: thatsächlich roch das Reaktionsgemisch in ausgesprochener Weise nach Benzyljodid und Allyljodid. Da das quartäre Ammoniumjodid erst nach öfterem Umkrystallisiren in einigermaassen einheitlichem Zustande erhalten werden konnte, so ist anzunehmen, dass demselben znnächst noch intermediäre Umwandlungsproducte — Dimethyl-benzyl-anisyl-ammoniumjodid bzw. Dimethyl-allyl-anisyl-ammoniumjodid — beigemischt waren, während das Endproduct aus Trimethyl-anisyl-ammoniumjodid besteht. Den Reactionsverlauf könnte man demnach durch folgendes Schema wiedergeben:



Das Trimethylanisylammoniumjodid hat keinen Schmelzpunkt, sondern sublimirt beim Erhitzen auf 200°, wodurch es sich sowohl von dem Rohproduct (Benzyl-allyl-*o*-anisidin + Jodmethyl), als auch

<sup>1)</sup> Frühere Mittheilungen s. Fussnote 1 der voranstehenden Abhandlung.

von dem normalen Salz (*o*-Methoxyphenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumjodid) unterscheidet.

Diese geschilderte Reaction — Ersatz von Benzyl- und Allylradicaleu durch Methylgruppen — ist um so merkwürdiger, als sie schon bei Zimmertemperatur vor sich geht; sie erinnert etwas an die früher von mir aufgefundene Erscheinung der Doppeldissociation<sup>1)</sup> von methylhaltigen Ammoniumessigestern, besonders an die partielle Bildung von Kairolinjodmethylat aus Kairolin und Jodessigester<sup>2)</sup>, ist aber noch gewaltsamer. Wenn der Vorgang in dem vorliegenden Falle anscheinend auch durch die *o*-Stellung des Methoxyls begünstigt wird, so erhob sich doch die Frage, ob nicht bei der früher studirten Einwirkung<sup>3)</sup> von Jodmethyl auf Benzyl-allyl-anilin, die zur Annahme eines Isomeren des Benzyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniumjodides (aus Methyl-benzyl-anilin und Jodallyl bezw. aus Allyl-methyl-anilin und Benzyljodid) geführt hatte, etwas Aehnliches vor sich gegangen sei. Die Ausbeute an diesem » $\beta$ -Salz« war seiner Zeit so gering gewesen, dass das Material nicht einmal zu einer completeu Analyse gereicht hatte; es musste mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass auch hier, wie in der *o*-Anisylreihe, ein theilweiser Ersatz von Allyl- und Benzyl-Gruppen durch »Methyl« erfolgt sei, zumal sich der Additionsvorgang nur schwierig und unvollkommen vollzieht. Andererseits haben Hantzsch und Horn<sup>4)</sup>, die meine Versuche vor einiger Zeit nachgearbeitet und ergänzt haben, Analysenresultate (Jodbestimmungen) ermittelt, die ebenfalls mit meiner damaligen Annahme harmonirten; dieselben Autoren kamen ferner auf Grund einer Reihe von Reactionen — Verhalten der beiden Salzreihen gegen Brom und gegen Oxydationsmittel — zu dem Ergebniss, dass dieselben Allylverbindungen seien, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Ameisensäure liefern und daher beide das echte Allyl enthalten. Diese Feststellungen seitens der genannten Forscher haben mich längere Zeit von weiteren Nachprüfungen zurückgehalten, zumal ich bestrebt war, einen weiteren Isomeriefall zu finden, der sich besser zu einer eingehenden Untersuchung eignete. Erst als mir Hr. H. O. Jones brieflich mittheilte, dass er bei der Darstellung von etwas grösseren Quantitäten des » $\beta$ -Jodides« zu Ergebnissen gekommen sei, welche sich mit der Annahme einer Isomerie nicht vereinigen liessen<sup>5)</sup>, wandte ich mich

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 35, 766 ff. u. 1075 ff. [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 35, 3582 [1902].

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte 32, 517 u. 3561 ff. [1899].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 883 ff. [1902].

<sup>5)</sup> Inzwischen sind die betreffenden Versuche veröffentlicht worden; vergl. Journ. chem. Soc. 87, 1721 ff. [1905].

wieder den Einwirkungsproducten von Jodmethyl bzw. Brommethyl auf Benzyl-allyl-anilin zu.

Zunächst erwies sich das aus meinem Jodid gewonnene Nitrat bei der Reaction mit Permanganat nicht als ungesättigt; es konnte also »Allyl« nur in ganz geringem Betrage enthalten.

Wenn daher die Reaction einen ähnlich abnormen Verlauf nimmt, wie es an dem System Benzyl-allyl-*o*-anisidin beobachtet wurde, so musste zunächst die Allylgruppe durch »Methyl« verdrängt sein und das erhaltene Salz war das Jodmethylat des Benzyl-methyl anilins<sup>1)</sup>. Die Synthese dieses quartären Salzes aus den Componenten brachte die Entscheidung: es erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem sogen. » $\beta$ -Jodid«; besonders wichtig war die krystallographische Bestätigung: Hr. Dr. A. Fock hatte die Güte, festzustellen, dass die Krystalle des synthetisch erhaltenen Benzyl-phenyl-dimethylammoniumjodides identisch seien mit dem früher gemessenen » $\beta$ -Jodid«<sup>2)</sup>. Ebenso konnte das synthetische Benzyl-phenyl-dimethylammoniumbromid chemisch und krystallographisch mit dem früher erhaltenen » $\beta$ -Bromid« identificirt werden. Hierzu sei bemerkt, dass die genannten Salze zweckmässig über das methylschwefelsaure Salz<sup>3)</sup> dargestellt werden, indem man molekulare Mengen von Benzyl-methylanilin und Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur in Reaction bringt, den erhaltenen Krystallbrei noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser aufnimmt und aus der erhaltenen Lösung das Jodid bzw. Bromid mit einer concentrirten Jodkalium- bzw. Bromkalium-Lösung ausfällt.

Das Jodid wurde wiederholt aus möglichst wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.144 g Sbst.: 0.1 g AgJ.

$C_{15}H_{18}NJ$ . Ber. J 37.4. Gef. J 37.54.

Das Bromid wurde durch mehrmalige Krystallisation aus 50-proc. Alkohol gereinigt.

0.1224 g Sbst.: 0.0788 g AgBr.

$C_{15}H_{18}NBr$ . Ber. Br 27.4. Gef. Br 27.38.

<sup>1)</sup> Vergl. Journ. chem. Soc. 83, 1409 [1903].

<sup>2)</sup> Dasselbe gehört dem rhombischen Krystallsystem an, während das » $\beta$ -Bromid« monokline Krystalle bildet, an welchen sich Andeutungen von Hemiëdrie finden.

<sup>3)</sup> Dasselbe kann bei Winterkälte durch Anwendung von Alkohol-Aether zur Krystallisation gebracht werden; die erhaltenen Nadeln schmelzen bei 179—180°.

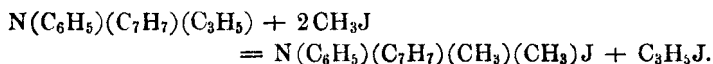
Der Zersetzungspunkt des Jodides liegt bei  $164 - 165^{\circ}$  ( $\beta$ -Jodid  $159 - 160^{\circ}$ ), derjenige des Bromides<sup>1)</sup> bei  $107 - 108^{\circ}$  ( $\beta$ -Bromid  $105 - 106^{\circ}$ ).

Die synthetisch erhaltenen Salze schmelzen höher, sind also auch reiner, als die früher durch Einwirkung von Jod- bzw. Brom-Methyl auf Benzyl-allyl-anilin gewonnenen Producte. Dadurch erklären sich auch wohl die irrthümlichen Analysenresultate, die früher von mir, sowie von Hantzsch und Horn gefunden wurden; die minimalen Mengen » $\beta$ -Jodid«, die uns zur Verfügung standen, machten eine völlige Reinigung nicht möglich, namentlich werden geringe Quantitäten des normalen Benzyl-allyl-phenyl-methyl-ammoniumjodides, die sich nebenher bilden könnten, nur durch häufiges Umkrystallisiren ganz zu entfernen sein.

Was das von Hantzsch und Horn beobachtete Verhalten des » $\beta$ -Jodides« gegen Permanganat, Brom und Salpetersäure betrifft, so fielen die diesbezüglichen Prüfungen bei den synthetischen Salzen natürlich negativ aus.

Aber auch das » $\beta$ -Jodid«, das zu diesem Zweck in das Nitrat verwandelt wurde, entfärbt in wässriger Lösung Permanganat nicht und liefert bei der Destillation mit 33-procentiger Salpetersäure nicht merkliche Mengen von Ameisensäure. Die Probe mit Bromwasser ist überhaupt nicht entscheidend, da sowohl das Nitrat der ungesättigten Benzyl-allyl-phenyl-methyl-ammoniumbase, als auch dasjenige des Benzyl-phenyl-dimethyl-ammoniums mit diesem Reagens einen gelben Niederschlag — vermuthlich ein Perbromid — liefert. Das normale Benzyl-allyl-methyl-ammoniumnitrat entfärbt Permanganat in kalter, wässriger Lösung sofort; vermuthlich enthielt das Präparat von Hantzsch und Horn geringe Mengen von diesem oder einem anderen ungesättigten Salz, das zu dem positiven Ausfall der erwähnten Reactionen Veranlassung gab<sup>2)</sup>.

Die Einwirkung von Methyljodid bzw. Methylbromid auf Benzyl-allylanilin verläuft demnach ähnlich der oben geschilderten von Methyljodid auf Benzyl allyl-*o* anisidin im Sinne des folgenden Schemas:



Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt also die Reaction bei der Elimination des Allyljodides stehen, während unter den gleichen Be-

<sup>1)</sup> Die Schmelze ist trüb und macht lediglich den Eindruck einer Sinterung; gegen  $129^{\circ}$  wird der Schmelzfluss erst völlig klar.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber auch die Beobachtungen von Jones, Journ. chem. Soc. 87, 1721 [1905].

dingungen aus der *o*-Anisidinbase z. Th. auch der Benzylrest verdrängt wird<sup>1)</sup>.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass inactive Isomere des Benzyl-allyl-phenyl-methyl-ammoniums, wie ich sie früher angenommen habe, nicht existiren. Vor nicht langer Zeit sind auch die übrigen wenigen Fälle der sogenannten inactiven Stereoisomerie in der Reihe des Stickstoffs von ihren Entdeckern widerrufen worden: Le Bel<sup>2)</sup> führte die von ihm behauptete Isomerie des Trimethylisobutylammoniumchloroplatinates auf Dimorphismus zurück, und die merkwürdige Isomerie der Salze des Hydrindamins mit einigen optisch-activen Säuren der Campherreihe wurde von Kipping<sup>3)</sup> durch die Existenz von isomeren Säuren verständlich gemacht. Die Beobachtungen von Schryver und Collie<sup>4)</sup> über verschiedene Modificationen des Diäthyl-methyl-isoamyl-ammoniumchlorides sind zweifellos Fälle von Dimorphie, wie ich sie auch häufig an asymmetrischen Ammoniumsalzen beobachtet habe. Es bleibt nur noch der von O. Aschan<sup>5)</sup> beobachtete Fall — Trimethylen-äthylen-dipiperidinium und Äthylen-trimethylen-dipiperidinium —; derselbe kann aber unabhängig von Speculationen über die Configuration des Stickstoffs gedeutet werden, und zwar als ein complicirter Fall von geometrischer Isomerie; auch enthalten die genannten Basen kein eigentliches asymmetrisches Stickstoffatom. Nachdem nun die verschiedensten asymmetrischen Ammoniumsalze nach inactiven Isomeren, die durch Einführung der Radicale in verschiedener Reihenfolge entstehen<sup>6)</sup> könnten, vergeblich durchsucht sind, kommt man zu dem Schluss, dass ein solches Isomerieprincip, das auch in der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffes unbekannt ist, für den asymmetrischen Stickstoff nicht in Betracht kommt. Die Analogie des Letzteren mit dem Ersteren wird noch vollkommener, als man erwarten konnte, denn die einzige bisher mit Sicherheit beobachtete Isomerie ist die optische.

---

<sup>1)</sup> Bei 100° liefert auch das Benzyl-allyl-anilin mit überschüssigem Jodmethyl Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid; vergl. Journ. chem. Soc. 87, 1733 [1905].

<sup>2)</sup> Journ. Chim. Phys. 2, 340 [1904].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 87, 628 [1905].

<sup>4)</sup> Chem. News 63, 174.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 46, 306 ff. [1903].

<sup>6)</sup> Die von mir früher angedeutete Möglichkeit, dass die beim Studium des Phenyl-methyl-äthyl-allyl-ammoniums erhaltenen amorphen Salze, die sich beim Anreiben in krystallinische verwandeln, Isomere seien, lässt sich ebenfalls nicht aufrecht erhalten, da gelegentlich direct krystallisirte Salze entstehen.

Die Stereochemie des fünfwerthigen asymmetrischen Stickstoffs gestaltet sich somit — insofern Verbindungen mit einem Stickstoffatom in Betracht kommen — relativ einfach; es erübrigt ein eingehendes Studium der zweisäurigen asymmetrischen Ammoniumbasen (mit zwei Stickstoffatomen) und die Auffindung eines Analogons der Weinsäuren bezw. der Dialkylbernsteinsäuren. Auch über den Bildungsmechanismus von quartären Salzen aus tertiären Basen sowie über die Configuration des fünfwerthigen Stickstoffs kann man sich jetzt Vorstellungen machen, in welchen auf etwaige inactive Isomere nicht mehr Rücksicht zu nehmen ist. Hierauf gedenke ich demnächst zurück zu kommen.

Nachstehend berichte ich über die experimentellen Daten betreffend das

*o*-Methoxyphenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumjodid  
(nach Versuchen von E. Fröhlich).

Methyl-allyl-*o*-anisidin.

Diese Base wurde aus Methyl-*o*-anisidin<sup>1)</sup> und Allyljodid hergestellt. Zur Darstellung des Methyl-*o*-anisidins ist zu bemerken, dass beim Nitrosiren bei niedrigerer Temperatur die Nitrosoverbindung fest erhalten wird, sodass dieselbe bequem abfiltrirt werden kann. 25 g Methyl-*o*-anisidin, mit 33 g Allyljodid versetzt, gaben starke Wärmeentwicklung, wobei die Masse fest wurde. Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base wurde zweimal unter vermindertem Druck destillirt. Hellgelbes Oel vom Sdp. 167° bei 85 mm Druck.

0.1591 g Sbst.: 0.4328 g CO<sub>2</sub>, 0.1227 g H<sub>2</sub>O. — 0.1760 g Sbst.: 12.4 ccm N (23°, 767 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 74.57, H 8.74, N 7.92.

Gef. • 74.21, » 8.63, » 8.22.

Die Ausbeute beträgt 27 g.

Vom Methyl-*o*-anisidin wurde ein Pikrat erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten. Gelbe Blättchen vom Schmp. 139°.

0.2010 g Sbst.: 27.7 ccm N (16°, 761 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.31. Gef. N 15.50.

Methyl-benzyl-*o*-anisidin.

20.5 g Methyl-*o*-anisidin, mit 25.6 g Benzylbromid versetzt, gaben unter starker Wärmeentwicklung eine feste Masse. Die in Freiheit gesetzte Base wurde zweimal unter vermindertem Druck destillirt. Dickes, gelbes Oel vom Sdp. 217—220° bei 65 mm Druck.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3515 [1899]

0.1604 g Sbst.: 0.4661 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O. — 0.1751 g Sbst.: 0.5095 g CO<sub>2</sub>, 0.1166 g H<sub>2</sub>O. — 0.3230 g Sbst.: 18 ccm N (21°, 739 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. C 79.30, H 7.49, N 6.16.

Gef. » 79.25, 79.36, » 7.61, 7.45, » 6.31.

Die Ausbeute betrug 27 g Tertiärbase.

Das Pikrat krystallisirte aus alkoholischer Lösung in Prismen vom Schmp. 129°.

0.1810 g Sbst.: 13.3 ccm N (16°, 761 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 12.28. Gef. N 12.41.

#### Benzyl-*o*-anisidin.

Das Benzyl-*o*-anisidin konnte durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 2 Mol.-Gew. *o*-Anisidin und 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid erhalten werden, besser jedoch durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. *o*-Anisidin mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und überschüssigem, gepulvertem Aetzkali. Die Ausbeute ist auf diese Weise quantitativ. Dickes, gelbes Oel vom Sdp. 217—220° bei 25 mm Druck.

0.1720 g Sbst.: 0.4969 g CO<sub>2</sub>, 0.1091 g H<sub>2</sub>O. — 0.2686 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 769 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 78.90, H 7.00, N 6.60.

Gef. » 78.80, » 7.10, » 6.69.

Das Pikrat — aus alkoholischer Lösung erhalten — stellte derbe, gelbe Prismen vom Schmp. 137° dar.

0.2268 g Sbst.: 25.2 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 12.67. Gef. N 13.11.

#### Benzyl-allyl-*o*-anisidin.

Diese Base konnte nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden durch directe Einwirkung von Allyljodid auf Benzyl-*o*-anisidin. Besser gestaltete sich das Resultat, als 21.3 g Benzyl-*o*-anisidin, mit 20 ccm Benzol verdünnt, um die Wirkung des Allyljodids zu mässigen, und dann 16.8 g Allyljodid und fein gepulvertes Aetzkali zugegeben wurden. Dieses Gemenge wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Base zweimal unter vermindertem Druck destillirt. Sdp. 205—206° bei 50 mm Druck.

0.2396 g Sbst.: 0.7077 g CO<sub>2</sub>, 0.1588 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 80.63, H 7.50.

Gef. » 80.54, » 7.41.

#### Methyl-allyl-*o*-methoxyphenyl-benzyl-ammoniumjodid.

a) 12 g Methyl-allyl-*o*-anisidin wurden mit 15.5 g Benzyljodid versetzt und gerührt; unter Wärmeentwicklung wird die Masse fest. Beim Anreiben mit Aceton und Aether erhält man ein krystallini-

sches Pulver, das aus Alkohol mit späterem Zusatz von Aether umkrystallisirt wurde und den Zersetzungspunkt  $120^{\circ}$  zeigte.

0.2730 g Sbst.: 8.20 ccm N ( $21^{\circ}$ , 776 mm). — 0.4527 g Sbst.: 0.2665 g AgJ.

$C_{18}H_{22}ONJ$ . Ber. N 3.54, J 32.15.

Gef. » 3.57, » 31.81.

5) 1.8 g Methyl-benzyl-*o*-anisidin wurden mit 1.7 g Allyljodid versetzt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit setzte sich ein dickes Oel mit Krystallen ab. Nach zwei Tagen war alles zu einer Krystallmasse erstarrt. Mit Aceton und Aether gereinigt, zeigte das Salz den Zersetzungspunkt  $118-120^{\circ}$ ; aus kaltem Alkohol umkrystallisirt, hatte es denselben Zersetzungspunkt ( $119-120^{\circ}$ ) wie das obige Jodid.

γ) 25.3 g Benzyl-allyl-*o*-anisidin wurden mit 14.2 g Methyljodid versetzt und im verschlossenen Gefäss aufbewahrt. Nach einer Woche hatte sich eine harzige, krystallinische Masse in geringer Menge abgesetzt, wobei ein starker Geruch nach Benzyljodid und Allyljodid zu bemerken war. Da sich die Menge des Productes auch nach längerem Stehen nicht mehr vergrösserte, wurden die Krystalle abfiltrirt, mit Aceton und Aether gewaschen und getrocknet. Sie zeigten einen undeutlichen Schmp.  $180-190^{\circ}$  unter Gasentwicklung. Nach jedesmaligem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt; zuletzt wurden einheitliche Prismen erhalten, die keinen Schmelzpunkt zeigten, sondern bei ca.  $210-220^{\circ}$  unter Zersetzung sublimirten. Einige Jodbestimmungen zeigten einen viel grösseren Jodgehalt, als zu erwarten war; es lag ein anomales Reactionsproduct, das Trimethyl-*o*-anysyl-ammoniumjodid vor.

0.3805 g Sbst.: 0.299 g AgJ. — 0.2874 g Sbst.: 0.2260 g AgJ.

$C_{19}H_{16}ONJ$ . Ber. J 43.34. Gef. J 42.45, 42.48.

$C_{18}H_{22}ONJ$ . Ber. J 32.15.

Tübingen und Riga, im December 1905.

### 73. W. Manchot und P. Richter: Ueber die Oxydation des dreiwertigen Titans. II.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 16. Januar 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

In der vorausgehenden Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass die Verbindungen des dreiwertigen Titans bei der Oxydation durch molekularen Sauerstoff doppelt so viel Aequivalente verbrauchen, als dem Uebergang von  $Ti_2O_3$  in  $2TiO_2$  entspricht. Das dreiwertige Titan verhält sich hierbei also wie das zweiwertige Eisen<sup>2)</sup>, nur dass bei

<sup>1)</sup> vergl. S. 320—323 dieses Heftes.

<sup>2)</sup> Manchot, Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 420 [1901].