

283. W. A. Plotnikow: Ueber die Verbindungen von Dimethylpyron mit Trichloressigsäure. Elektrisches Leitvermögen der Lösungen in Aethylbromid, Chloroform und Benzol.

(Eingegangen am 20. März 1906.)

I.

Nach bekannten Versuchen von Collie und Tickle enthalten die salzartigen Verbindungen von Dimethylpyron mit einbasischen Säuren gleichmolekulare Mengen von beiden Bestandtheilen; in den beständigen Additionsproducten mit zweibasischen Säuren aber addirt eine Säuremolekel zwei Molekeln des Dimethylpyrons. Die Versuche zur Darstellung »saurer« Dimethylpyronverbindungen von Oxalsäure, Weinsäure¹⁾ und Salzsäure²⁾ führten zu keinem positiven Resultate. Indessen bildet das Dimethylpyron mit Trichloressigsäure sehr leicht ein gut krystallisirbares und beständiges, saures Salz, das von mir untersucht und bereits beschrieben ist³⁾; das saure Salz einer zweibasischen Säure (Dimethylpyronsulfat) wurde in der letzten Zeit von Hantzsch dargestellt⁴⁾.

Dimethylpyron löst sich sehr leicht in gesättigter Chloroformlösung von Trichloressigsäure unter ganz deutlicher Wärmeentwicklung und schwach gelblicher Färbung; nach Einbringen des Dimethylpyrons kann man eine neue Menge Trichloressigsäure lösen. Aus der bezüglich beider Substanzen gesättigten Flüssigkeit scheiden sich nach 3–5-stündigem Stehen farblose, prismatische Krystalle aus, welche die Länge von einem Centimeter erreichen können. Die Krystalle wurden mehrere Male aus Aether umkrystallisirt, abgepresst und im Vacuum-exsiccator getrocknet; sie schmelzen bei 66.5–67.5°. Dieselbe Substanz entsteht auch sehr leicht bei Krystallisation der Aether- oder Chloroform Lösung, die auf 1 Mol Dimethylpyron 2 Mol Trichloressigsäure enthält. Löst man aber Dimethylpyron und Trichloressigsäure in molekularen Mengen in Aether, so scheiden sich Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform⁵⁾ bei 45³/₄–46¹/₂°

¹⁾ Collie und Tickle, Journ. chem. Soc. 75, 710 [1899].

²⁾ Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2697 [1901]; Vorländer und Mumme, ibid. 36, 1470 [1903].

³⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 36, 1088 [1904]; 37, 318, 875 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 2143 [1905].

⁵⁾ Die ersten und die letzten Krystallportionen gelangten nicht zur Verwendung.

schmelzen. Beide Substanzen lösen sich sehr leicht in Aethylbromid, Aether, Chloroform und Benzol. Die Krystalle mit dem höheren Schmelzpunkte sind in allen diesen Solventien weniger löslich als diejenigen mit dem niedrigeren Schmelzpunkte. Beim Aufbewahren in der Luft werden beide Verbindungen unter Gelbfärbung zerlegt.

Baryttiter: 0.0069405 g BaO.

I. 0.1544 g Subst. mit Schmp. $45\frac{3}{4}$ — $46\frac{1}{2}$ ° brauchten 5.9 ccm.

$C_7H_5O_2 \cdot CCl_3 \cdot CO_2H$. Ber. $CCl_3 \cdot CO_2H$ 56.84. Gef. $CCl_3 \cdot CO_2H$ 56.49.

II. 0.1510 g Subst. mit Schmp. 66.5—67.5° brauchten 7.4 ccm.

$C_7H_5O_2 \cdot 2CCl_3 \cdot CO_2H$. Ber. $CCl_3 \cdot CO_2H$ 72.48. Gef. $CCl_3 \cdot CO_2H$ 72.43.

Aus den analytischen Daten und aus dem oben beschriebenen Verhalten kann der Schluss gezogen werden, dass die niedriger schmelzenden Krystalle die Verbindung einer Molekel Dimethylpyron mit einer Molekel Trichloressigsäure, das heisst ein »normales« Salz darstellen; die andere, höher schmelzende Substanz aber ist die Verbindung einer Molekel von Dimethylpyron mit zwei Molekeln der Säure, das heisst ein »saures« Salz.

II. Das elektrische Leitungsvermögen der Dimethylpyronate in Aethylbromid, Chloroform und Benzol als Lösungsmittel.

Die Untersuchungsmethode war die Kohlrausch-Ostwaldsche¹⁾. Die Gegenwart der Feuchtigkeit wurde nach Möglichkeit ausgeschlossen. Alle drei Solventien wurden durch wiederholte Fractionierung gereinigt; sie zeigten keine merkliche elektrische Leitfähigkeit. Die Auflösung der Substanz und die Aenderung der Concentration fand im Widerstandsgefäss selbst statt. Alle Bestimmungen sind bei 18° ausgeführt.

In den nachstehenden Tabellen bedeuten: pCt. = Procentgehalt des Dimethylpyronats; κ die spezifische Leitfähigkeit in reciproken Ohm; φ = Verdünnung in ccm; μ die molekulare Leitfähigkeit ($= \kappa \varphi$). Die Verbindung des Dimethylpyrons mit einer Säuremolekel bezeichne ich als »einsäuriges« Dimethylpyronat, diejenige mit zwei Säuremolekeln als »zweisäuriges« Dimethylpyronat. Das

¹⁾ Ostwald-Luther, Physico-chemische Messungen, S. 395 ff.

Molekulargewicht wurde entsprechend den angeführten Formeln gleich 450.8 bzw. 287.4 angenommen¹⁾).

Tabelle 1.

Leitfähigkeit des zweisäurigen Dimethylpyronats,
 $C_7H_8O_2 \cdot 2CCl_3 \cdot CO_2H$, in C_2H_5Br als Lösungsmittel.

pCt.	$\kappa \cdot 10^6$	φ	μ	pCt.	$\kappa \cdot 10^6$	φ	μ
Versuchsreihe I				Versuchsreihe III			
29.8	1333	1040	1.39	23.2	1031	1320	1.36
24.1	1071	1310	1.40	19.5	838	—	—
19.2	788	—	—	14.6	530	2170	1.15
15.4	559	2080	1.16	13.5	465	2310	1.07
Versuchsreihe II				10.5	296	2970	0.88
0.88	4.7	—	—	7.64	166	4060	0.67
1.53	11.7	—	—	Versuchsreihe IV			
4.32	62	7560	0.47	9.7	264	—	1.1
7.57	165	4090	0.68	13.6	479	2300	—
10.8	311	2910	0.90	Der einzelne Versuch			
16.2	633	1890	1.20	25.8	1158	1212	1.40
19.1	784	1640	1.28				

Tabelle 2.

Leitfähigkeit des einsäurigen Dimethylpyronats,
 $C_7H_8O_2 \cdot CCl_3 \cdot CO_2H$, in C_2H_5Br als Lösungsmittel.

pCt.	$\kappa \cdot 10^6$	φ	μ	pCt.	$\kappa \cdot 10^6$	φ	μ
Versuchsreihe I				Versuchsreihe III			
65.3	874	322	0.282	29.1	584	717	0.419
58.3	954	343	0.327	27.3	535	764	0.409
55.2	966	364	0.351	25.1	470	802	0.377
52.9	967	384	0.372	19.0	298	1060	0.315
48.5	943	434	0.409	Versuchsreihe IV			
45.7	917	—	—	3.95	20.3	5510	0.112
Versuchsreihe II				12.7	151	1680	0.253
61.4	916	—	—	20.0	333	1020	0.340
48.7	948	432	0.410	29.15	591	706	0.417
44.4	911	456	0.415	Der einzelne Versuch: bei 13.8 pCt.			
42.1	877	—	—	$\kappa \cdot 10^6 = 162.$			

¹⁾ Ueber weitere Einzelheiten verweise ich auf meine oben citirten Abhandlungen.

Tabelle 3.

Das zweisäurige Dimethylpyronat in CHCl_3 als Lösungsmittel.

pCt.	$\kappa \cdot 10^6$	φ	μ
Versuchsreihe I			
36.6	853	854	0.73
27.0	539	1140	0.614
20.0	280	1550	0.435
19.1	252	—	—
17.3	193	1770	0.34
Versuchsreihe II			
43.7	982	—	—
38.0	887	782	0.696
32.4	726	950	0.690
25.1	466	1210	0.563

Tabelle 4.

Das zweisäurige Dimethylpyronat in Benzol als Lösungsmittel.

pCt.	$\kappa \cdot 10^6$	φ	μ
Versuchsreihe I			
45.2	520	918	0.477
38.7	342	1120	0.383
36.8	300	1170	0.351
30.4	156	1500	0.234
27.75	107	1670	0.179
23.0	45.3	2040	0.092
Versuchsreihe II			
42.8	459	987	0.453
40.5	397	1030	0.409
33.8	228	1310	0.298
28.4	118.5	1630	0.194
23.6	51.6	2000	0.103
21.6	33.8	2180	0.074

Tabelle 5.

Das einsäurige Dimethylpyronat, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, in Benzol als Lösungsmittel.

pCt.	$\kappa \cdot 10^6$	φ	μ
47.3	325	565	0.184
43.4	251	626	0.157
38.1	156	737	0.115
31.8	74	860	0.064
24.0	18.8	1240	0.023

Die erste Versuchsreihe der dritten Tabelle wurde noch durch folgenden Versuch ergänzt: nach Zusatz von 0.4 g Dimethylpyron sank $\kappa \cdot 10^6$ von 193 auf 173, die Zusammensetzung der neuen Lösung kam der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ sehr nahe; daraus kann man schliessen, dass in CHCl_3 die zweisäurige Verbindung den Strom besser, als die einsäurige leitet.

Beim Stehen der Lösungen ist keine Aenderung der Leitfähigkeit zu bemerken. Die zufällig bei fast derselben Concentration in den verschiedenen Reihen erhaltenen oder durch Interpolation für dieselbe Concentration berechneten Resultate unterscheiden sich in den meisten Fällen nicht mehr als um 2—3 pCt. Nach aller Wahrscheinlichkeit ist dieser Fehler durch nicht zu beseitigende Spuren von Feuchtigkeit zu erklären.

Fig. 1 und 2 (S. 1799) geben die graphische Darstellung der oben angeführten Resultate. In der Fig. 1 sind die Procentgehalte des

Dimethylpyronats als Abscissen, die specifischen Leitfähigkeiten als Ordinaten, in der Fig. 2 die Verdünnungen als Abscissen, die Molekularleitfähigkeiten als Ordinaten eingetragen; dt bedeutet das einsäurige, d2t das zweisäurige Dimethylpyronat. Die punktirten Curven beziehen sich auf die einsäurige Verbindung.

Aus den angeführten Tabellen lässt sich ersehen, dass die Verbindungen des Dimethylpyrons mit Trichloressigsäure in C_2H_5Br , $CHCl_3$ und C_6H_6 als Lösungsmitteln ganz deutliches elektrisches Leitungsvermögen aufweisen. Dabei zeigt ein Blick auf die Fig. 1, dass bei gleichem Procentgehalte die einsäurige Verbindung den elektrischen Strom in allen untersuchten Lösungsmitteln bedeutend schlechter als die zweisäurige leitet; ein noch grösserer Unterschied zeigt sich beim Vergleich der μ -Werthe (Fig. 2): bei der gleichen Verdünnung ist die molekulare Leitfähigkeit des zweisäurigen Dimethylpyrons 4–8 Mal grösser als diejenige des einsäurigen. Mit der Verdünnung nimmt der Unterschied zwischen beiden Verbindungen für α - und auch für die μ -Werthe in allen Solventien ab.

Die specifische Leitfähigkeit des zweisäurigen Dimethylpyronats nimmt mit der Steigerung der Concentration beständig zu.

Die Curve der specifischen Leitfähigkeit des einsäurigen Dimethylpyronats bildet in C_2H_5Br ein Maximum (Fig. 1, IV) bei 56 pCt. (nach der Formel $C_7H_8O_2 \cdot CCl_3 \cdot CO_2H \cdot 2 C_2H_5Br$ berechnen sich 56.9 pCt.). Die Molekularleitfähigkeit der einsäurigen Verbindung in C_2H_5Br nimmt zuerst langsam mit der Concentration zu (Fig. 2, IV); plötzlich wird die Zunahme bedeutend grösser, die Curve zeigt eine Krümmung bei $\varphi = ca. 1500$; darauf steigt die Curve steil und bildet ein Maximum bei $\varphi = ca. 600$; bei der weiteren Concentrationssteigerung nehmen die μ -Werthe rasch ab. Die μ -Curve der zweiwerthigen Verbindung zeigt ein Maximum bei $\varphi = ca. 1100$ (Fig. 2, I) für C_2H_5Br und bei $\varphi = ca. 800$ für $CHCl_3$ (Fig. 2, II). Bemerkenswerth ist die grosse Aehnlichkeit in der Form der entsprechenden Curven für alle drei Solventien. Die Curven unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren Abstand von der Abscissenaxe: Chloroformlösungen leiten schlechter als entsprechende Lösungen in C_2H_5Br , Lösungen in C_6H_6 schlechter als diejenige in $CHCl_3$; ausserdem verschieben sich Maxima und Krümmungen in dem schwächer dissociirenden Lösungsmittel nach der Seite der grösseren Concentration.

Was die Eigenleitfähigkeit der Bestandtheile von Dimethylpyron-complexen anbetrifft, so ist α für die gesättigte (60-proc.) Lösung der Trichloressigsäure in C_2H_5Br kleiner als $5 \cdot 10^{-8}$. Da dieses geringe Leitungsvermögen bei so bedeutendem Procentgehalte der äusserst hygroskopischen Substanz nach aller Wahrscheinlichkeit zum grossen Theil

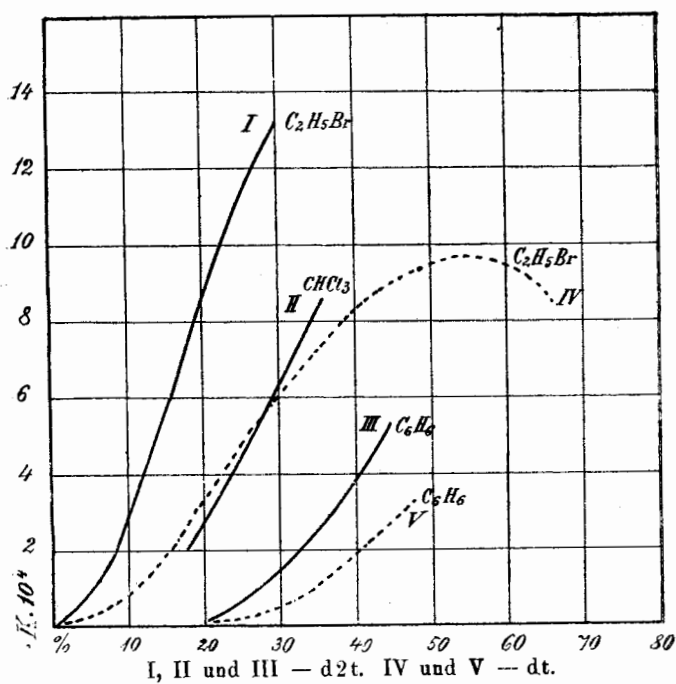


Fig. 1.

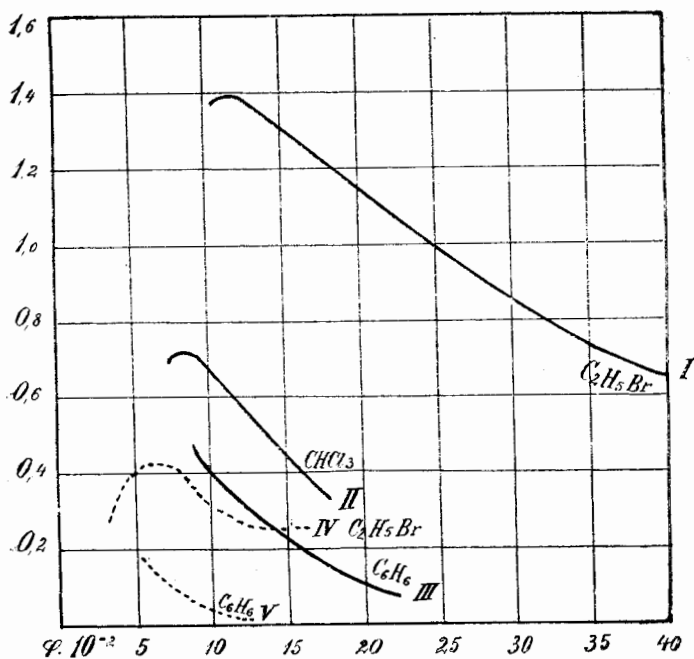


Fig. 2.

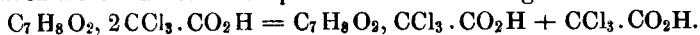
durch Spuren von Feuchtigkeit zu erklären ist, so kann man Trichloressigsäure in C_2H_5Br als Lösungsmittel praktisch als Nichtelektrolyt ansehen. Die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten (ca. 5-proc.) Dimethylpyronlösung ist auch gering: $\kappa = 3 \cdot 10^{-6}$.

Aus den Bestimmungen der Leitfähigkeit beim Ueberschuss von Dimethylpyron oder Trichloressigsäure ergibt sich Folgendes:

1. Beim Zusatz von Dimethylpyron nimmt die Leitfähigkeit der zweisäurigen Verbindung ab. 2. Bei Zusatz von Trichloressigsäure nimmt die Leitfähigkeit der zweisäurigen Verbindung zu, bis ein grosser Ueberschuss von Säure hinzugefügt ist.

Enthält die Lösung 54.4 pCt. Trichloressigsäure, 16.2 pCt. Dimethylpyron und 29.4 pCt. C_2H_5Br , so verwandelt sich der ganze Inhalt des Gefässes unter merklicher Wärmeentwicklung in eine krystallinische Masse; die Zusammensetzung der Lösung kommt der Formel $5CCl_3 \cdot CO_2H \cdot 2C_7H_8O_2 \cdot 4C_2H_5Br$ sehr nahe. Ein ähnliches Krystallisiren wurde auch für Benzollösungen beobachtet.

Aus den oben dargelegten Messungen ergibt sich, dass Trichloressigsäure in C_2H_5Br den Strom nur sehr wenig leitet, Dimethylpyron auch ein sehr schlechter Leiter ist, während das Gemisch von beiden Substanzen einen erheblich besseren Elektrolyten darstellt; dasselbe Verhalten zeigen die Lösungen in $CHCl_3$ und C_6H_6 ¹⁾. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. dass zwischen Trichloressigsäure und Dimethylpyron beim Lösen in C_2H_5Br , $CHCl_3$ und C_6H_6 eine tiefe chemische Wechselwirkung zu Tage tritt (welche sich auch in erheblichem Zunehmen der Löslichkeit von Dimethylpyron in Abwesenheit von Trichloressigsäure äussert), 2. dass die Dimethylpyronate richtige, auch in Lösungen existirende »Salze« sind²⁾. Das Abnehmen der Molekularleitfähigkeit mit der Verdünnung und die geringe spezifische Leitfähigkeit der sehr verdünnten Lösungen beruhen auf dem Zerfallen der Complexe in ihre sehr schlecht leitenden Bestandtheile, was auch für andere Dimethylpyronsalze von Walden beobachtet wurde³⁾. Beide Verbindungen befinden sich im Gleichgewicht mit ihren Dissociationsproducten, Trichloressigsäure und Dimethylpyron; das einsäurige Salz ist auch als ein Dissociationsproduct der zweisäurigen anzusehen:



Nachdem die Salze bei genügender Concentration aus den Bestandtheilen gebildet sind, werden sie weiter einer elektrolytischen

¹⁾ Nach Untersuchungen von Mathews ist die Benzollösung der Trichloressigsäure ein vortrefflicher Isolator. (Journ. of Physic. Chemistry 9, 641 [1905]).

²⁾ Vergl. Walden, diese Berichte 34, 4195 [1902]; Hantzsch, ibid. 38, 2143 [1905].

³⁾ Ibid. 34, 4195 [1901].

Dissociation unterworfen; die gebildeten Ionen befinden sich jetzt im elektrolytischen Gleichgewichte mit Neutralkolekeln; alle diese complicirten Verhältnisse bedingen die Form der Leitfähigkeitscurven.

Die starke Leitfähigkeitszunahme des einsäurigen Dimethylpyronats durch Trichloressigsäure kann sowohl auf der Bildung eines besseren Elektrolyten (zweisäuriges Salz), als auch auf dem Rückgange der Dissociation oder auf einer Zustandsänderung des Lösungsmittels beruhen. Würde die zweite Voraussetzung richtig sein, so müsste ein Ueberschuss von Dimethylpyron das Leitvermögen auf dieselbe Weise, wie derjenige von Trichloressigsäure beeinflussen; dagegen bemerkt man beim Hinzugeben von Dimethylpyron zur Lösung der einsäurigen Verbindung nicht nur keinen Zuwachs, sondern eine Abnahme der Leitfähigkeit. Dem Massenwirkungsgesetze gemäss aber ist das entgegengesetzte Verhalten von beiden Dissociationsproducten unmöglich, wenn keine anderen Verbindungen ausser $C_7H_8O_2$, $CCl_3 \cdot CO_2H$, $C_7H_8O_2$ und $CCl_3 \cdot CO_2H$ in der Lösung sich befinden. Was die dritte Voraussetzung anbetrifft, so sind die beobachteten Leitfähigkeitsunterschiede viel zu bedeutend, als dass die Erklärung durch Zustandsänderung des Lösungsmittels zulässig wäre¹⁾. Dagegen steht die erste Annahme in völligem Einklange mit dem Verhalten der zweisäurigen Verbindung, die nach den Leitfähigkeitsbestimmungen ein bedeutend besserer Elektrolyt ist und nach dem Massenwirkungsgesetze bei Ueberschuss von Trichloressigsäure in grösserer Menge entstehen sollte.

Durch Hinzufügen von Dimethylpyron zu der Lösung der einsäurigen Verbindung nimmt entweder die Zahl der zweisäurigen Molekeln, die nach dem Massenwirkungsgesetze sich in der Lösung, wenn auch in sehr geringer Zahl, befinden, ab, oder es wird eine neue, noch schlechter leitende Verbindung, vielleicht $2 C_7H_8O_2 \cdot CCl_3 \cdot CO_2H$, gebildet; »basische« Salze von ähnlicher Zusammensetzung sind von Werner (Chloroplatinate)²⁾, sowie von Willstätter und Pummerer³⁾ dargestellt.

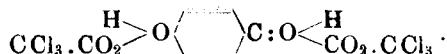
Was die Constitution der von mir untersuchten Dimethylpyronate anbetrifft, so könnte diese Frage bei dem gegenwärtigen Stande der theoretischen Ansichten nur hypothetisch beantwortet werden.

Nach Baeyer sind sowohl einsäurige, als auch zweisäurige Dimethylpyronverbindungen zu erwarten, da sich im Pyronkern zwei

¹⁾ Vergl. Hantzsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. 25, 322 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 322, 296 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 37, 3740 [1904]

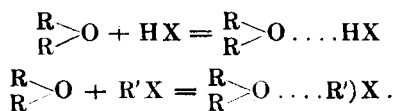
Sauerstoffatome befinden¹⁾; also könnte man der Verbindung $C_7H_5O_2 \cdot 2CCl_3 \cdot CO_2H$ die folgende Formel zuschreiben.



Vom Standpunkte der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs ist die so formulierte Verbindung gesättigt, indessen bildet das Dimethylpyron noch complicirtere Complexe, und zur Zeit sind Sauerstoffsalze mit einer viel grösseren Zahl von Säuremolekeln, als nach der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs zu erwarten wäre, dargestellt. Noch ist die Annahme möglich, dass der Sauerstoff in der zweisäurigen Verbindung als sechswerthig functionirt; $OC_7H_5O \leq$; doch verliert der Einwand für den Fall complicirterer Verbindungen auch hier seine Gültigkeit nicht, wenn man die Zahl 6 als die obere Grenze der Sauerstoffwerthigkeit anerkennt; wenn man aber die Sauerstoffwerthigkeit nach der Zahl der addirten Säuremolekeln willkürlich verändert²⁾, so verwandelt sich die Erklärung in einfache Beschreibung der That-sachen.

In der ersten Abhandlung »Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs«³⁾ stellen Baeyer und Villiger der Oxoniumtheorie auch eine andere Hypothese an die Seite, welcher zufolge die Oxoniumsalze im Sinne der Werner'schen Theorie⁴⁾ als complexe Verbindungen aufzufassen sind.

Nach Werner⁵⁾ sind zwei Typen von Oxoniumverbindungen zu erwarten, die den Hydronium- und den Carbonium-Formen entsprechen werden:



Die erste Formel stellt die Bildung der Anlagerungsverbindungen dar, welche ohne Functionsänderung der negativen Reste entstehen; diese Formel schreibt Werner den Dimethylpyronsalzen zu; mit dem Verhalten der Trichloressigsäuredimethylpyronate steht aber die Hydroniumformel nicht im Einklange, da ihre Bildung mit einem scharfen Functionswechsel der negativen Reste verbunden ist.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2698 [1901].

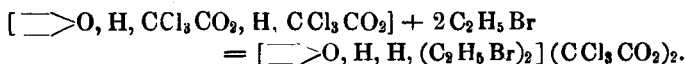
²⁾ So z. B. schrieben Archibald und Douglas Mc Intosh dem Sauerstoffatome 6, 8 und sogar 12 Valenzen zu, Journ. chem. Soc. 85, 919 [1904].

³⁾ Diese Berichte 34, 2679 [1901].

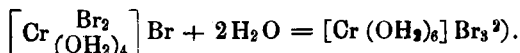
⁴⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 24, 284 [1900]; diese Berichte 34, 2559, 4303 [1901]; 35, 277 [1902]; 36, 1063 [1903]; 33, 2686 [1900]; Ann. d. Chem. 322, 313.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 322, 299 [1902].

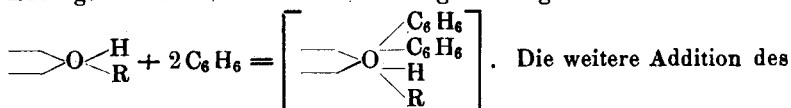
Nach Pfeiffer und Werner¹⁾ ist die Coordinationszahl des Chroms 6; nehmen wir dieselbe Coordinationszahl für das Analogon des Chroms — den Sauerstoff, und — nach allgemein verbreiteter Meinung — die Sechswerthigkeit desselben an, so lässt sich das zweisäurige Dimethylpyronat noch durch die folgende schematische Coordinationsformel ausdrücken: $\left[\text{>O, H, CCl}_3\text{CO}_2, \text{H, CCl}_3\text{CO}_2 \right]$; nach der Terminologie von Werner ist es ein Pseudosalz. Beim Lösen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CHCl_3 oder C_6H_6 addiren sich die Molekeln des Lösungsmittels an Dimethylpyronat; durch den Eintritt von zwei Molekeln werden die Säurereste von ihren ursprünglichen Bindungsarten weggedrängt und erlangen hierdurch die Fähigkeit, als Ionen zu wirken:



Dieser Vorgang ist vollkommen vergleichbar mit dem Uebergange des grünen Hydrats von Chrombromid in das blaue:

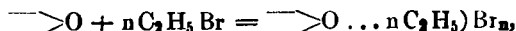


Dagegen kann das einsäurige Dimethylpyronat zwei Molekeln des Lösungsmittels ohne Functionsänderung der negativen Reste addiren:



Lösungsmittels ist auch hier mit einer Trennung der negativen Reste verbunden

Nach diesen Formeln sollte das zweisäurige Dimethylpyronat eine grössere Neigung zur elektrolytischen Dissociation zeigen, als das einsäurige, was mit den Leitfähigkeitsdaten im völligen Einklange steht. Wenn aber die Coordinationsformeln das richtige Bild der Additionsvorgänge darstellen, so müssen sie ausserdem die, wenn auch geringe, aber dennoch ganz deutliche und messbare Eigenleitfähigkeit der Aethylbromidlösungen von Dimethylpyron erklären. Nach der Werner'schen Theorie sind Oxoniumverbindungen zu erwarten, die den Carboniumformen entsprechen werden (S. 1802); derartige Additionsproducte, deren Entstehung mit einem Functionswechsel der negativen Reste verbunden ist, bilden sich, nach aller Wahrscheinlichkeit, auch beim Lösen des Dimethylpyrons in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$:



woraus das Leitvermögen dieser Lösungen sich erklärt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1654 [1904]; Ann. d. Chem. 341, 1 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. 307, 340.

4. Ionisirungskraft der Kohlenwasserstoffe und ihrer Halogensubstitutionsproducte.

Die Kohlenwasserstoffe und deren Halogensubstitutionsproducte wurden von Kablukoff, Dutoit und Aston, Kahlenberg und Lincoln, Patter, Coldrige, Brühl und Schröder auf die dissoziirende Kraft geprüft. Alle untersuchten Lösungen zeigten so geringe Leitfähigkeit, dass Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate als Nichtionisatoren betrachtet wurden. Dagegen erwiesen sich die von mir untersuchten Aethylbromidlösungen von AlBr_3 und dem Complex $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{CS}_2$ als ziemlich gute Leiter¹⁾.

Die oben angeführten Daten zeigen, dass Chloroform und Benzol ungeachtet sehr kleiner Dielektricitätsconstanten (für CHCl_3 3.95 nach Thwing, für C_6H_6 2.25 nach Nernst) und des Fehlens der Association ein merkliches Ionisungsvermögen besitzen.

Ergebnisse:

1. Dimethylpyron bildet mit Trichloressigsäure zwei gut krystallisirbare Additionsproducte; das eine hat die Zusammensetzung des normalen ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$), das andere diejenige eines »sauren« Salzes ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, 2\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$).

2. Die beiden Dimethylpyronverbindungen weisen ein ganz deutliches und bequem messbares Leitvermögen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CHCl_3 und C_6H_6 als Lösungsmitteln auf. Die Leitfähigkeitscurven jeder Verbindung sind für alle genannten Solventien analog construirt und weichen von dem »normalen« Typus bedeutend ab.

3. In $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ leiten die Complexe besser als in CHCl_3 ; in dem Letzteren aber besser als in C_6H_6 .

4. Die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, 2\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ist ein besserer Elektrolyt als $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2, \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

5. Im besten Einklange mit dem Verhalten der beiden Verbindungen sind die Coordinationsformeln, wobei als Coordinationszahl für Sauerstoff 6 genommen wird.

6. Ungeachtet der sehr kleinen Werthe ihrer Dielektricitätsconstanten und des Fehlens der Association besitzen $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CHCl_3 und C_6H_6 einigen Stoffen gegenüber ein merkliches Ionisungsvermögen.

284. A. Bernthsen: Ueber die chemische Natur des Methylenazurs.

(Eingegangen am 20. April 1906.)

In der interessanten Discussion zwischen Hantzsch und Kehrman über die von Letzterem vorgeschlagenen modificirten Formeln von Methylenblau, Rhodamin und analogen Farbstoffen, hat Hantzsch²⁾

¹⁾ Journ. d. Russ. phys. chem. Ges. 34, 466 [1902].

²⁾ Diese Berichte 39, 156 [1906].