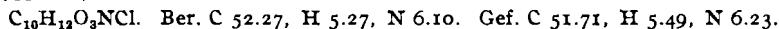


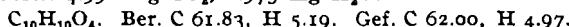
Sättigen mit Chlorwasserstoff dunkel und hatte nach 3 Tagen 3.3 g (etwa 70% d. Th.) an Monoketimin-Chlorhydrat in bräunlichen Drusen gut ausgebildeter, rhomboeder-artiger Krystalle abgesetzt. Eine Probe davon wurde ohne weitere Reinigung bei 100° im Vakuum getrocknet und analysiert.

2.405 mg Sbst.: 4.560 mg CO₂, 1.180 mg H₂O. — 11.575 mg Sbst.: 0.625 ccm N (21°, 755 mm).



Zur Hydrolyse wurden 1.15 g dieses Chlorhydrats 8 Stdn. mit 15 ccm 0.5-n. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Diketon als kompakte Krystallmasse ab, die beim Umkristallisieren aus Benzol in ein gelbliches Pulver vom Schmp. 150° überging.

2.195 mg Sbst.: 4.990 mg CO₂, 0.975 mg H₂O.

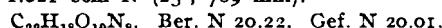


Das Disemicarbazone des Dioxyphenyl-butandions krystallisierte aus Methanol in weißen Blättchen vom Schmp. 205°.

3.675 mg Sbst.: 0.854 ccm N (21°, 759 mm). — C₁₂H₁₆O₄N₆. Ber. N 27.27. Gef. N 26.95.

Das in Methanol leicht lösliche Bis-[dinitro-2,4-phenyl]-hydrazone bildete nach dem Umlösen rote, mikroskopisch kleine Nadelchen, die sich bei 245° verflüssigten.

5.935 mg Sbst.: 1.021 ccm N (23°, 769 mm).



Unsere Versuche, Propionylcyanid durch Chlorwasserstoff mit Phloroglucin zu vereinigen, verliefen äußerlich und in ihrem Endergebnis ganz ähnlich, wie wir es oben für Acetylcyanid beschrieben haben. Wir brauchen deshalb hier nicht weiter auf sie einzugehen.

422. E. Wedekind und F. Feistel: Über den Zerfall von aktiven und inaktiven quartären Ammoniumnitraten unter dem Einfluß von Aminen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Solvat-Bildung bei Ammoniumsalzen (58. Mitteil. über das asymmetrische Stickstoffatom¹)).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule, Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1930.)

E. Wedekind und H. Uthe²) zeigten vor einiger Zeit, daß das Methyl-phenyl-benzyl-[β-(methyl-phenyl-amino)-äthylen]-ammoniumnitrat in chloroformischer Lösung auf Zusatz von Aminen eine starke Beschleunigung seines Zerfalls — bei der aktiven Form unter entsprechendem Drehungsverlust — erleidet. Kinetische Messungen führten zu der Erkenntnis, daß Sekundärbasen am stärksten wirken; ihnen schließen sich die Primärbasen an, während Tertiärbasen keine oder nur geringe Wirkung zeigen, und zwar ziemlich unabhängig davon, ob das Nitrat direkt in den Aminen gelöst oder in chloroformischer Lösung mit geringen Mengen der Basen versetzt wurde. Die hierbei verlaufenden Vorgänge wurden dahin erklärt, daß zunächst eine, u. a. am Ansteigen der spezif. Drehung kennliche, Bildung eines Solvates erfolgt, das dann infolge seiner relativen

¹⁾ Letzte Mitteilung, s. Ztschr. Elektrochem. 1929, 438ff.

²⁾ B. 58, 470ff. u. 1303ff. [1925].

Unbeständigkeit den Zerfall des zugrunde liegenden Nitrates in Ditertiärbase und Benzylnitrat bewirkt. Letzteres setzt sich schließlich mit dem überschüssigen Amin (Primär- oder Sekundärbase) zu dem Nitrat einer neuen Salzart um, in welcher ein Amin-Wasserstoff durch Benzyl ersetzt ist. Die erneute Salzbildung infolge eingetretener Solvolyse gibt sich durch das Wiederaufsteigen der elektrischen Leitfähigkeit kund, die während des vorangehenden Teilverganges konform mit dem Drehungsvermögen abgenommen hatte. Diese Beobachtungen waren seinerzeit an einem insofern ungünstigen Objekt gemacht worden als das untersuchte Amin-ammoniumnitrat — abweichend von dem Verhalten einfach gebauter asymmetrischer Ammoniumnitrato — in Chloroform optisch nicht völlig beständig und der Beeinflussung durch Fremdstoffe besonders zugänglich ist.

Wir haben uns deswegen entsprechenden Beobachtungen bei einfachen aktiven Ammoniumnitraten, in erster Linie am Nitrat des auch sonst nach verschiedenen Richtungen untersuchten Phenyl-methyl-benzyl-allyl-ammoniums zugewandt, um zu sehen, ob und wie weit sich die früher gemachten Beobachtungen und Deutungen bestätigen lassen. Zugleich sollte die Zahl der einwirkenden Amine wesentlich erweitert werden, in der Hoffnung, auf weitere Gesetzmäßigkeiten zu stoßen. Unter den zu prüfenden Objekten befand sich eine Base, das Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumhydroxyd, deren Nitrat nicht krystallin erhalten werden konnte, und welche deshalb in Gestalt des leichter zugänglichen Perchlorates untersucht wurde.

Um eine Übersicht über die qualitative Zerfalls-Tendenz der in Betracht kommenden Halogenide, Nitrato und des Perchlorates (s. o.) mit oder ohne Zusatz von Anilin zu erhalten, wurden dieselben qualitativ auf eine evtl. zeitliche Änderung der Leitfähigkeit geprüft. Das Ergebnis ist aus folgender Tabelle, in der + Zerfall, — Ausbleiben desselben bedeutet, zu ersehen:

	Zerfall in CHCl_3	Zerfall bei Zusatz von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$
1. Phenyl-methyl-benzyl-allyl-ammoniumjodid	+	
Phenyl-methyl-benzyl-allyl-ammoniumnitrat	—	+
2. Phenyl-methyl-benzyl-isobutyl-ammoniumjodid	+	
Phenyl-methyl-benzyl-isobutyl-ammoniumnitrat	—	+
3. Äthyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid	+	
Äthyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumnitrat	—	+
4. Phenyl-methyl-benzyl-propyl-ammoniumbromid	+	
Phenyl-methyl-benzyl-propyl-ammoniumnitrat	—	+
5. <i>p</i> -Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl- ammoniumbromid]	—	—
<i>p</i> -Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl- ammoniumnitrat]	—	—
6. Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid	—	—
Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumperchlorat	—	—

Man sieht hieraus, daß die Halogenide, die in chloroformischer Lösung nicht zerfallen (Nr. 5 und 6 in obiger Tabelle), auch auf den Zusatz von Anilin nicht reagieren. Dasselbe gilt erst recht für das zugehörige Nitrat und Per-

chlorat. Was den Einfluß des Kations betrifft, so findet sich die von Wedekind und Paschke³⁾ aufgestellte Gesetzmäßigkeit wiederum bestätigt, daß bei den Halogeniden nur ein Zerfall eintreten kann, wenn bestimmte Radikale vorhanden sind: 1. Phenyl, 2. Benzyl oder Allyl (Nr. 1, 2, 3, 4 der Tabelle).

Da sich die auf Zusatz von Anilin zerfallenden Nitrate prinzipiell gleich verhielten, wurden die kinetischen Messungen zunächst mit dem Phenyl-methyl-allyl-ammoniumnitrat⁴⁾ (fernerhin kurz „das Nitrat“ genannt) durchgeführt, und zwar nach dem Vorgange von Wedekind und Uthe durch Messung des zeitlichen Rückganges von Drehung und Leitfähigkeit. Hierbei kamen in erster Linie die zu erwartenden Unterschiede im Verhalten von primären, sekundären und tertiären Basen durch Verwendung von Anilin, *N*-Monomethyl-anilin und -Dimethyl-anilin in Betracht. Die Ergebnisse sind aus den nachstehenden Tabellen zu ersehen:

1 Mol. aktives „Nitrat“ (0.1 g) + 50 Mole Anilin (1.55 g)
(gelöst in 10 ccm Chloroform bei 35°)

t (in Min.)	0	55	120	250	370	
α	0.66	0.52	0.46	0.33	0.26	
k	—	0.0043	0.003	0.0028	0.0025	(im Mittel: 0.0032)

1 Mol. aktives Nitrat (0.1039 g) + 50 Mole Monomethyl-anilin (1.8542 g)
(gelöst in 10 ccm Chloroform bei 35°)

t (in Min.)	0	40	55	85	100	
α	0.64	0.46	0.41	0.35	0.30	
k	—	0.0083	0.008	0.0071	0.0076	(im Mittel: 0.0077)

1 Mol. aktives Nitrat (0.1 g) + 50 Mole Dimethyl-anilin (2.0165 g)
(gelöst in 10 ccm Chloroform bei 35°)

t (in Min.)	0	365				
α	0.63	0.63	(auch die Leitfähigkeit blieb während einer			
k	—	—	Beobachtungszeit von 18 Stdn. völlig konstant)			

Die vorhandenen Unterschiede treten bei Betrachtung der Halbwert-Zeiten (H.-Z.) besonders deutlich hervor: H.-Z. für Anilin = 250 Min., für Monomethyl-anilin = 90 Min. und für Dimethyl-anilin = ∞.

Die bevorzugte Stellung der Sekundärbase ist also auch hier festgestellt. Die Tertiärbase bewirkt überhaupt keinen Zerfall, während bei den Messungen von Wedekind und Uthe (l. c.) an dem Amin-ammoniumnitrat ein — wenn auch sehr langsamer — Zerfall zu beobachten war. Völlige Indifferenz, d. h. zeitliche Konstanz der Dreh- und Leitfähigkeitswerte, zeigten auch die beiden Tertiärbasen Triäthylamin und *N*-Methyl-äthyl-anilin. Die mit anderen Primär- und Sekundärbasen erhaltenen Zahlenwerte sind nachstehend zusammengestellt⁵⁾:

³⁾ vergl. Ztschr. Elektrochem. 12, 330ff. [1906], u. B. 48, 1303ff. [1910].

⁴⁾ vergl. B. 87, 2725 [1904].

⁵⁾ Die Versuchs-Bedingungen waren dieselben wie oben.

Aktiv. Nitrat + sek.-Butylamin (1:50)			
t	o	35	75
α	0.50	0.40	0.31
k	—	0.0063	0.0065

Aktiv. Nitrat + Isobutylamin (1:50)			
t	o	30	50
α	0.41	0.27	0.15
k	—	0.006	0.0085
(Mittel: 0.0072)			

Aktiv. Nitrat + n-Propylamin (1:50)				
t	o	25	45	75
α	0.61	0.43	0.31	0.24
k	—	0.006	0.0065	0.0053
(Mittel: 0.0065)				

Aktiv. Nitrat + Benzylamin (1:50)			
t	o	90	150
α	0.65	0.32	0.16
k	—	0.0033	0.004
(Mittel: 0.0037)			

Aktiv. Nitrat + Isoamylamin (1:50)			
t	o	10	30
α	0.61	0.44	0.26
k	—	0.0223	0.0151
(Mittel: 0.0182)			

Aktiv. Nitrat + Benzyl-äthyl-amin (1:50)			
t	o	20	45
α	0.50	0.38	0.20
k	—	0.0137	0.0203
(Mittel: 0.0176)			

Aktiv. Nitrat + Diäthylamin (1:50)			
t	o	20	45
α	0.61	0.34	0.22
k	—	0.0292	0.0226
(Mittel: 0.0259)			

Aktiv. Nitrat + Äthyl-anilin (1:50)			
t	o	30	100
α	0.67	0.56	0.49
k	—	0.0059	0.0052
(Mittel: 0.0055)			

Aktiv. Nitrat + Dibenzylamin (1:50)			
t	o	40	85
α	0.63	0.48	0.35
k	—	0.0068	0.0069
Mittel: 0.0077			

Aktiv. Nitrat + Benzyl-anilin (1:50)			
t	o	65	125
α	0.52	0.48	0.43
k	—	0.0012	0.0015
(Mittel: 0.0014)			

Diphenylamin bewirkt unter denselben Bedingungen keinen zeitlichen Drehungsrückgang.

Um diese Ergebnisse übersichtlich zu gestalten, haben wir in der folgenden Tabelle die Halbwert-Zeiten und mittleren Geschwindigkeits-Konstanten für jedes untersuchte Amin, gesondert nach Sekundär- und Tertiärbasen und mit abnehmendem Wirkungsgrad, zusammengestellt⁶⁾.

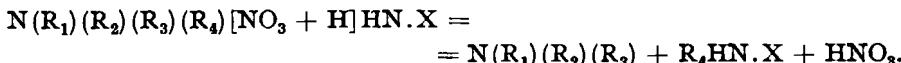
Primäre Amine	H.-Z.	k
Isoamylamin	25 Min.	0.0182
Isobutylamin	45 ..	0.0072
n-Propylamin	47 ..	0.0065
n-Butylamin	88 ..	0.0064
Benzylamin	90 ..	0.0037
Anilin	250 ..	0.0032

Sekundäre Amine	H.-Z.	k
Diäthylamin.....	26	0.0259
Benzyl-äthyl-amin ..	42	0.0176
Dibenzylamin	80	0.0077
Monomethyl-anilin ..	90	0.0077
Äthyl-anilin	150	0.0055
Benzyl-anilin	195	0.0014
Diphenylamin	∞	—

⁶⁾ Im Interesse der Raum-Ersparnis ist auf die Wiedergabe der graphischen Darstellungen verzichtet worden; Näheres in der Bonner Inaug.-Dissertat. von Fritz Feistel (gedruckt in Barmen 1927).

Die hier zu Tage tretenden Zusammenhänge zwischen Reaktions-Geschwindigkeit und Basizität (besonders bemerkenswert ist die Indifferenz des sehr schwach basischen Diphenylamins) sollen in Verbindung mit weiterem umfangreicherem Material, einer besonderen Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Dagegen möge an dieser Stelle auf den Reaktions-Mechanismus eingegangen werden, hauptsächlich um das gegensätzliche Verhalten von Primär- und Sekundärbasen einerseits und von Tertiärbasen andererseits zu erklären.

Einleitend sind bereits die von Wedekind und Uthe an dem Amin-ammoniumnitrat gewonnenen Vorstellungen kurz wiedergegeben worden. Danach würde in dem vorliegenden Falle das Vorhandensein von mindestens einem Wasserstoff am Stickstoff des zugesetzten Amins Voraussetzung für das Eintreten des Effektes sein; denn es wird angenommen, daß ein Wasserstoffatom sich mit dem Nitrat-Ion zu Salpetersäure umsetzt, indem zugleich ein Kohlenwasserstoffrest an Stelle des Wasserstoffatoms tritt und eine Tertiärbase zurückbleibt, entsprechend dem Schema:



Die Salpetersäure kann an eine der beiden Basen, auch an beide gebunden sein. Wir haben uns bemüht, präparativ in einem konkreten Falle ein entsprechendes Umsetzungsprodukt zu fassen, und gelangten schließlich bei Verwendung von *p*-Toluidin zu einem greifbaren Ergebnis. Zu dem Zweck wurde eine abgewogene Menge inaktiven Nitrates ohne Verwendung eines Lösungsmittels in geschmolzenem *p*-Toluidin gelöst; beim Behandeln der erkalteten festen Masse fällt ein farbloses Salz vom Zers.-Pkt. 199° aus, das als *p*-Toluidin-Nitrat identifiziert werden konnte. Hierdurch erhält die oben auseinandergesetzte Anschauung eine experimentelle Stütze. Jedenfalls leuchtet jetzt ohne weiteres ein, daß Tertiärbasen wirkungslos sein müssen, da vertretbarer Wasserstoff am Stickstoff fehlt; sekundäre Basen sind dagegen reaktionsfähig, vorausgesetzt, daß ihre Basizität nicht zu gering ist, wie beim Diphenylamin (s. o.).

Als Vorstufe der Einwirkung von Aminen auf die Nitraten, waren auf Grund der Erfahrungen von Wedekind und Uthe bei dem Amin-ammoniumnitrat auch hier Solvate anzunehmen. Auftreten und Verhalten derartiger Solvate ist namentlich von P. Walden⁷⁾, der Anilin und seine Abkömmlinge als besonders geneigt zur Solvat-Bildung bezeichnet, diskutiert worden; auch Hantzsch⁸⁾ nimmt Solvate als Vorstufe von Umlagerungs-Reaktionen und Dissoziations-Vorgängen an. Zum Nachweis der Solvat-Bildung diente die schon von Wedekind und Uthe benutzte einfache Versuchs-Anordnung⁹⁾: nach dem Beschicken der 3 Schiffchen mit abgewogenen Substanzmengen (Nitrat + Amin; Nitrat allein, Amin allein) wurde im Hochvakuum bei Zimmer-Temperatur bis 36° das reine Lösungsmittel verdunstet und dann erst mit den Wägungen begonnen; nach eingetreterner Gewichtskonstanz wurde die Heiztemperatur stufenweise gesteigert, bis sich bei 111° wiederum das Gewicht nicht änderte. Das reine Nitrat war

⁷⁾ vergl. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln, 1923, S. 175.

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. 29, 221 [1923].

⁹⁾ vergl. B. 58, 1304 [1925].

hierbei unverändert geblieben, während das Gemisch von Nitrat und Anilin die aus dem Diagramm (Fig. 1) ersichtlichen Gewichts-Veränderungen erlitt.

Man sieht, daß der Rückgang des Gewichtes nicht etwa bei der Menge des eingewogenen Nitrates hält macht, sondern sich unterhalb dieses Punktes fortsetzt. Trotzdem läßt sich nach erreichter Gewichtskonstanz durch die Isonitrit-Reaktion immer noch die Anwesenheit von Anilin nachweisen. Der eingetretene Zerfall zeigte sich auch daran, daß der ölige Erhitzungs-Rückstand nach dem Lösen in möglichst wenig Alkohol mit Äther kein

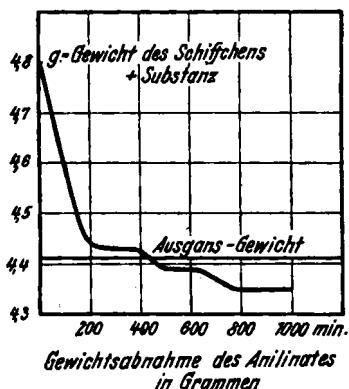


Fig. 1.

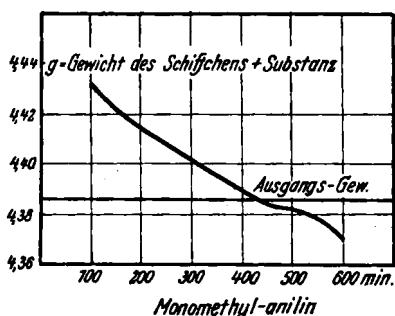


Fig. 2.

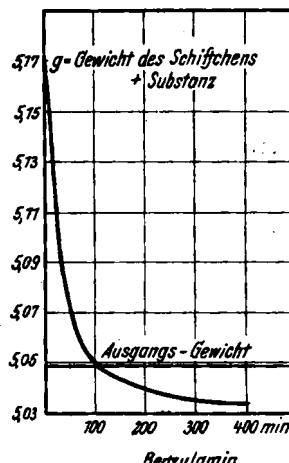


Fig. 3.

Nitrat mehr ausfallen ließ. Mit drei weiteren asymmetrischen Ammoniumnitraten (+ Anilin) wurden die folgenden Zahlen erhalten:

1. Phenyl-methyl-benzyl-isobutyl-ammoniumnitrat.

Gewicht des Schiffchens + Substanz vorher	4.4439 g
240 Min. Hochvakuum bei 36°	4.4870 g
90 .. " .. 66° ..	4.4404 g
100 .. " .. 111° ..	4.4212 g

2. Äthyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumnitrat.

Gewicht des Schiffchens + Substanz vorher	4.4095 g
570 Min. Hochvakuum bei 36°	4.4123 g
250 .. " .. 66° ..	4.3943 g
70 .. " .. 111° ..	4.3725 g

3. Phenyl-methyl-benzyl-propyl-ammoniumnitrat.

Gewicht des Schiffchens + Substanz vorher	4.3746 g
300 Min. Hochvakuum bei 36°	4.3750 g
390 .. " .. 66° ..	4.3697 g
360 .. " .. 111° ..	4.3640 g

Bei diesen Versuchen wurde deutlich das Ausgangsgewicht unterschritten. Anders ist das Ergebnis bei den beiden folgenden Versuchen:

4. *p*-Methylen-bis-phenylen-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammoniumnitrat].

Gewicht des Schiffchens + Substanz vorher	5.1400 g
315 Min. Hochvakuum bei 36°	5.1794 g
135 „ „ „ 66°	5.1667 g
120 „ „ „ 111°	5.1660 g

Hier ist sogar das Ausgangs-Gewicht nicht zu erreichen, vielmehr bleibt eine gewisse Menge Anilin zurück, die wahrscheinlich solvatisch gebunden ist. Ebenso ist es bei folgendem Versuchs-Ergebnis:

5. Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumperchlorat.

Gewicht des Schiffchens + Substanz vorher	5.5657 g
210 Min. Hochvakuum bei 36°	5.5714 g
60 „ „ „ 66°	5.5702 g
60 „ „ „ 111°	5.5663 g

Diese Versuche zeigen, daß der nach dieser Methode nachzuweisende Zerfall tatsächlich nur bei denjenigen Nitraten auftritt, von welchen bereits vorher durch Messung der Leitfähigkeits-Abnahme nachgewiesen wurde, daß sie in chloroformischer Lösung auf Zusatz von Anilin den Zerfall erleiden. Die beobachteten Gewichts-Abnahmen (unter das Gewicht des Ausgangsmaterials) sind durch Verflüchtigung der bei der weiteren Zersetzung, im Sinne des Schemas auf S. 2747 entstehenden Basen im Hochvakuum zu deuten. Darüber, ob auch das Nitrat und das Perchlorat, die nicht zerfallen, zur Solvat-Bildung befähigt sind, wurden keine besonderen Versuche angestellt; es spricht aber nichts dagegen. Diese Solvate müßten im Vergleich zu den übrigen Nitrat-Solvaten relativ beständig sein.

Weiter wurde die „Solvat-Methode“ zur Bestätigung des unterschiedlichen Verhaltens von Sekundär- und Tertiärbasen benutzt, indem *N*-Monomethyl-anilin mit *N*-Dimethyl-anilin bzw. *N*-Methyl-äthyl-anilin verglichen wurde; ein Versuch mit Benzylamin schloß sich an. Die Ergebnisse für Monomethyl-anilin und Benzylamin sind aus den Diagrammen (Fig. 2 und Fig. 3) auf S. 2748 zu ersehen.

Für die beiden Tertiärbasen wurden folgende Zahlen erhalten:

Inaktives Nitrat + Dimethyl-anilin.

Gewicht des Schiffchens + Substanz vorher	5.0196 g
180 Min. Hochvakuum bei 36°	5.0196 g
60 „ „ „ 66°	konstant
60 „ „ „ 111°	"

Inaktives Nitrat + Methyl-äthyl-anilin.

Gewicht des Schiffchens + Substanz vorher	5.0219 g
90 Min. Hochvakuum bei 36°	5.0219 g
80 „ „ „ 66°	konstant
60 „ „ „ 111°	"

In beiden Fällen bleibt also der Zerfall aus.

Da nach Wedekind und Uthe das Amin-ammoniumnitrat Chloroform solvatisch bindet, wurde mit dem „Nitrat“ und Chloroform folgender Versuch bei Zimmer-Temperatur und 14 mm Druck ausgeführt:

Gewicht des Schiffchens + Substanz vorher	4.9870 g
Nach 15 Min.	5.0112 g
.. 30 ..	4.9965 g
.. 40 ..	4.9909 g
.. 55 ..	4.9900 g
.. 70 ..	4.9875 g

Auch bei höherem Erhitzen bis auf 111° veränderte sich das Gewicht nicht mehr. Der Zers.-Pkt. des Nitrats war unverändert geblieben. Also ist kein deutlich an das Nitrat gebundenes Lösungsmittel (Chloroform) nachzuweisen, sondern es findet stetige Abnahme bis fast zu dem Gewicht des eingewogenen Nitrats statt. Bei dem Amin-ammoniumnitrat wird hingegen das Gewicht konstant, wenn das Verhältnis 1 Mol. Nitrat zu 1 Mol. Chloroform erreicht ist^{9a)}). Danach dürfte das einfache Nitrat keine solvatische Bindung mit Chloroform eingehen.

Ein weiteres Hilfsmittel zum Nachweis der Solvation ist die Bestimmung der spezifischen Drehung. Wir haben deswegen diese Größe in einigen unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt. Es ergab sich Folgendes:

Aktives Nitrat auf 10 ccm Lösungsmittel:

0.1 g in Aceton	$\alpha_D^{20} = +56^\circ$, $M_D = +168^\circ$.
0.1 g „ Alkohol absolut	„ = +67°, „ = +201°.
0.1 g „ Monomethyl-anilin	„ = +73°, „ = +219°.
0.1 g „ Anilin	„ = +75°, „ = +225°.
0.1 g „ Chloroform	„ = +80°, „ = +240°.

Man sieht, daß die in bezug auf den Zerfall als indifferent bekannten Lösungsmittel Aceton und Alkohol die kleinsten spezif. Drehungen haben, während die notorisch den Zerfall bewirkenden Lösungsmittel die höchste spezif. Drehung aufweisen.

Wenn man den Zusammenhang zwischen Solvation und Zerfalls-Wirkung näher prüft, scheint das Chloroform im Hinblick auf die fehlende Solvation eine Ausnahme zu bilden. Es ist aber zu bedenken, daß der Nachweis der letzteren mit Hilfe der spezif. Drehung erst dann zur Entscheidung kommt, wenn die Abhängigkeit der spezif. Drehgröße von der Konzentration nachgewiesen ist. Deswegen wurde diese Größe bei möglichst verschiedener Konzentration bestimmt. Die gefundenen Werte sind aus nachstehender Tabelle zu ersehen:

^{9a)} Über Verbindungen von Chloroform mit quartären Salzen vergl. W. Stein-kopf u. H. Teichmann, Journ. prakt. Chem. [2] 127, 337 ff. [1930].

Auf 10 ccm Lösungsmittel:

	0.05 g	α_{D}	+ 58°	M _D	+ 174°
Aceton	0.10 g	"	+ 56°	"	+ 168°
	0.15 g	"	+ 57°	"	+ 171°
	0.05 g	"	+ 66°	"	+ 198°
Alkohol	0.10 g	"	+ 67°	"	+ 201°
	0.15 g	"	+ 67°	"	+ 201°
	0.05 g	"	+ 55.5°	"	+ 167°
Monomethyl-anilin	0.10 g	"	+ 73°	"	+ 219°
	0.15 g	"	+ 91°	"	+ 273°
	0.05 g	"	+ 64°	"	+ 192°
Anilin	0.10 g	"	+ 75°	"	+ 225°
	0.15 g	"	+ 80°	"	+ 240°
	0.05 g	"	+ 81°	"	+ 243°
Chloroform	0.10 g	"	+ 80°	"	+ 240°
	0.15 g	"	+ 79°	"	+ 237°

Nach P. Walden treten bei Lösungsmitteln, besonders bei Anilin, Solvate zwischen Salz und basischem Solvens auf und machen sich, sofern eine der Komponenten optisch-aktiv ist, durch den Gang der Drehungen mit der Konzentration bemerkbar¹⁰⁾. Da der Grad der Solvation naturgemäß von der Konzentration der Lösungen abhängig ist, so müssen, unserem Befunde entsprechend, die solvatisierenden Lösungsmittel (Anilin und Monomethyl-anilin) von der Konzentration abhängige spezif. Drehungen aufweisen. Dabei ist bemerkenswert die Unabhängigkeit der spezif. Drehung von der Konzentration in Chloroform, in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis des oben geschilderten Versuches, in dem ebenfalls nachgewiesen wurde, daß Chloroform nicht solvatisch gebunden wird¹¹⁾. Daß die spezif. Drehung in Chloroform besonders hoch ist, hat nichts Auffallendes, da dieses einer allgemeinen Erfahrung in der Reihe der optisch-aktiven Ammoniumsalze entspricht.

Um den Beweis zu bekräftigen, daß in chloroformischer Lösung ohne Zusatzbase keine solvatische Bindung zwischen Chloroform und Nitrat vorliegt, stellten wir kryoskopische Messungen wieder mit dem Phenyl-methyl-benzyl-allyl-ammoniumnitrat in Bromoform an; denn nach Wedekind und Paschke¹²⁾ verhalten sich die quartären Ammoniumsalze in bromoformischer Lösung ebenso, wie in chloroformischer¹³⁾. Für die Messungen wurde alkohol-freies, durch mehrmaliges Ausfrieren gereinigtes Bromoform benutzt und unter Ausschluß von Tageslicht gearbeitet.

Bromoform (kryoskop. Konstante = 144).

Kon-	Sol-	Ni-	Δ	M. gef.	M. ber.	Assoziat.-
zentrat.	vens	trat				Faktor
2.75	18.2570 g	0.1518	0.1775	674.6	300.3	2.2
1.80	18.4315 g	0.1082	0.145	583	300.3	1.95

¹⁰⁾ P. Walden, Molgrößen in Elektrolyten, S. 7 und B. 38, 404 [1905].

¹¹⁾ Bei den Amin-ammoniumsalzen zeigt nach Wedekind und Uthe Chloroform Abhängigkeit der spezif. Drehung von der Konzentration in Übereinstimmung mit der auf anderem Wege nachgewiesenen Solvatation. ¹²⁾ B. 44, 3072ff. [1911].

¹³⁾ Walden weist auf eine solvatische Bindung von salzaurem Monomethyl-anilin in Bromoform hin (loc. cit.).

Man sieht, daß hier lediglich die von anderen Ammoniumsalzen her bekannte Assoziation in Bromoform vorliegt. Irgendeine Andeutung von gleichzeitiger Solvatation ist nicht festzustellen. Es sind der Hauptsache nach Doppelmole vorhanden.

Zum weiteren Nachweis solvatischer Bindungen wurde ebenfalls die kryoskopische Methode angewandt. Da, wie bereits erwähnt, auch *p*-Toluidin den Zerfall des Nitrats in chloroformischer Lösung hervorruft, wurde dieses als Solvens zu kryoskopischen Messungen herangezogen. Die Versuche zeigen folgendes Ergebnis:

p-Toluidin (kryoskop. Konstante = 53).

Solvens	Nitrat	Δ	M. gef.	M. ber.	Konzentrat. in Milligr. Mol. pro 100 g Solvens
I. 12.0613 g	0.1927 g	0.43	198.75	300.3	5.32
II. 9.3568 g	0.3047 g	1.885	147.04	300.3	10.85
III. 9.8855 g	0.0700 g	0.37	102.4	300.3	2.359

Da das gefundene Molekulargewicht trotz erhöhter bzw. verringelter Konzentration immer kleiner wurde, lag die Annahme nahe, daß das Nitrat beim Erwärmen des Solvens über dessen Schmelzpunkt zerfallen war. Die Substanzen des Versuches III wurden deswegen weiter oberhalb des Schmelzpunktes des *p*-Toluidins, auf 45–50°, erwärmt; dann wurde wieder eine Bestimmung ausgeführt.

40 Min.	0.935	79.76	300.3
120 , , ,	0.905	75.02	300.3

Um bis zu einer konstanten Größe des scheinbaren Molekulargewichts zu kommen, wurde Versuch III mit annähernd derselben Konzentration wiederholt und erweitert.

Solvans	Nitrat	Δ	M. gef.	M. ber.	Konzentrat.
10.1279 g	0.0903 g	0.4275	111.6	300.3	2.97
40 Min. bei 45–50° erwärmt			90.02	—	—
weitere 270 , , , 45–50° ..	0.575	82.97	—	—	
,, 60 , , , 45–50° ..	0.595	80.18	—	—	
,, 180 , , , 45–50° ..	0.65	73.40	—	—	
,, 210 , , , 45–50° ..	0.65	73.40	—	—	
,, 270 , , , 45–50° ..	0.65	73.40	—	—	

Auf diese Weise konnte Konstanz des scheinbaren Molekulargewichts erreicht werden. Diese Zahlen sind naturgemäß schwer zu deuten, weil Solvation, Zerfall und zunächst auch Assoziation nebeneinander herlaufen, wobei ersichtlich ist, daß zum Schluß der Zerfall vollkommen überwiegt. Um die Tendenz des *p*-Toluidins, mit quartären Ammoniumsalzen Solvate zu bilden, weiterhin nachzuweisen, wurden an Stelle des zerfallenden Phenyl-methyl-benzyl-allyl-ammoniumnitrates Molekulargewichts-Bestimmungen mit dem in chloroformischer Lösung beständigen und auch auf Zusatz von *p*-Toluidin nicht zerfallenden Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumperchlorat (s. o.) durchgeführt.

Solv-	Per-	Δ	M. gef.	M. ber.	Konzentrat. in Milligr.-Mol. pro 100 g Solvens
vens	chlorat				
I.	11.6391 g	0.1142 g	0.10	512	249.6
II.	7.8309 g	0.0800 g	0.205	451	249.6
III.	6.8271 g	0.1087 g	0.24	351	249.6
					3.9
					4.1
					6.3

Man sieht also, daß das scheinbare Molekulargewicht mit steigender Konzentration abnimmt. Läge lediglich Assoziation der Salzmoleküle vor, so müßte das Molekulargewicht mit zunehmender Konzentration ansteigen. Da im vorliegenden Falle die Störung der zahlenmäßigen Ergebnisse durch die Zerfalls-Erscheinung vermieden ist, so bedeutet die gefundene Abnahme des Molekulargewichts mit steigender Konzentration das Vorhandensein von Solvaten. Walden¹⁴⁾ hat bereits ausgesprochen, daß mit zunehmender Konzentration das kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht mit eintretender Solvat-Bildung abnimmt, während Assoziation¹⁵⁾ ebenso wie der Dissoziations-Rückgang eine Vergrößerung des Molgewichts bewirkt. Somit kommt nur Solvat-Bildung für die von uns beobachtete Erscheinung in Betracht, denn nur Solvat-Bildung bewirkt Abnahme des Molgewichts, wenn Dissoziation, im besonderen Dissoziations-Rückgang, wie im vorliegenden Falle, ausgeschaltet ist. Bei den oben wiedergegebenen Messungen mit dem zerfallenden Salz läßt sich der Grad der Solvatation bei abnehmendem Molekulargewicht zwar nicht feststellen, da der Einfluß des Zerfalls überwiegt, aber es ist kein Grund vorhanden, der die Solvatation bei einem derartigen Salzkomplex wenigstens beim Beginn des Zerfallsorganges (im Gegensatz zu dem nicht zerfallenden Salz) ausschließen würde.

Versuchs-Bedingungen und Reaktions-Mechanismus des „Amin-Effektes“ bei quartären Ammoniumnitraten, die sich im Sinne der Regel von Wedekind und Paschke von instabilen Haloidsalzen ableiten, sind durch vorstehende Untersuchung geklärt; dieselbe enthält zugleich einen Beitrag zur Kenntnis der Solvatations-Erscheinungen bei quartären Ammoniumsalzen.

423. F. Adickes: Über die Bereitung von wasser-freiem Alkohol und den Nachweis, sowie die Bestimmung des Wassers in Alkohol (experimentell mitbearbeitet von W. Brunnert und O. Lücker).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 2. Oktober 1930.)

Bei einer Untersuchung über das Verhalten von Ameisensäure-ester in alkohol. Natriumäthylat-Lösungen wurde ich darauf aufmerksam, daß selbst bei dem geringsten Wasser-Gehalt des Alkohols der Ameisensäure-ester schon in der Kälte fast momentan verseift wird, was an dem Ausfallen des in Alkohol sehr schwer löslichen Natriumformiats zu verfolgen ist. Hierbei muß das Wasser nach der Gleichung: $HCO \cdot OC_2H_5 + NaO \cdot C_2H_5 + H_2O = 2 HO \cdot C_2H_5 + HCO \cdot ONa$ verschwinden. Natriumformiat ist leicht und genau bestimmbar, so läßt sich die Reaktion in den im Titel genannten 3 Richtungen verwenden.

¹⁴⁾ P. Walden, loc. cit., S. 303.

¹⁵⁾ Walden schreibt nicht ganz korrekt: „Polymerie“.