

b) Reduktion des *p*-Nitroacetanilids in saurer Lösung.

1. Reduktion in mineralsaurer Lösung.

Wir bedienen uns zur Reduktion des *p*-Nitroacetanilids in saurer Lösung des Böhrringerschen Verfahrens¹⁾. Als Anodenflüssigkeit wandten wir verdünnte Schwefelsäure an. Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 5 g Nitroacetanilid, 0.5 g Zinnchlorür, 50 ccm Alkohol, 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm Wasser. Die Anode bestand aus Blei, die Kathode war ein Nickeldrahtnetz. Statt 260 wurden 300 Amp.-Min. eingeleitet. Neben wenig Azoxyacetanilid erhielten wir *p*-Phenylendiamin. Die Acetylgruppe war also während der Reduktion abgespalten worden.

c) Reduktion in stark essigsaurer Lösung.

Die Versuchsanordnung war die eben angegebene. Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 10 g Nitroacetanilid, 10 g Natriumacetat, 0.5 g Zinnchlorür, 50 ccm Eisessig und 100 ccm 50-prozentigen Alkohol. D.-K.: 2 Amp./qdem. Versuchstemperatur: 70°. Statt 520 wurden 600 Amp.-Min. dem Katholyten zugeführt. Nachdem der größte Teil der Essigsäure und des Alkohols abdestilliert worden war, wurde der Rückstand mit Soda fast neutralisiert. Die Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das *p*-Aminoacetanilid scheidet sich in allmählich rotbraun werdenden Nadeln vom Schmp. 160° ab.

Gießen, Physik.-chem. Institut, im Juni 1909.

363. F. Kaufler und E. Kunz: Über saure Haloidsalze. II.

(Eingegangen am 18. Juni 1909.)

In Fortsetzung unserer ersten Mitteilung²⁾, in welcher hauptsächlich saure Chloride beschrieben waren, sind in der vorliegenden die analogen Verbindungen des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs, sowie einige Ergänzungen der Hydrochloridreihe beschrieben.

Den Vergleich der Halogenwasserstoffe haben wir hauptsächlich deshalb vorgenommen, um Anhaltspunkte für die Konstitution der Reste [HCl₂], [HBr₂], [HJ₂] zu gewinnen.

¹⁾ D. R. P. 116942 und 117007; vergl. auch Chilesotti, Zeitschr. für Elektrochem. 7, 768 f. (1900—1901).

²⁾ Diese Berichte 42, 385 [1909].

Von vornherein sind zwei Möglichkeiten der Formulierung vorhanden, entweder der Wasserstoff oder das Halogen ist das Zentralatom.



Ist die erste Auffassung richtig, dann ist zu erwarten, daß mit steigendem Atomvolumen und gleichzeitiger Abnahme der chemischen Aktivität, wie dies ja beim Übergang von Chlor zu Brom und Jod der Fall ist, die Tendenz zur Bildung von Anlagerungsverbindungen abnehmen wird. Auf Grund der zweiten Auffassung hingegen müßte nach Analogie der besonders leichten Bildung von Komplexmolekülen beim Jod (vergl. Kaliumtrijodid und ähnliche Verbindungen) mit steigendem Atomgewicht des Halogens die Stabilität der Polyhydrohaloide zunehmen.

Tatsächlich sind die Polyhydrobromide weniger beständig, als die entsprechenden Hydrochloride und die Hydrojodide noch weit weniger, es ist also Formel I als der Ausdruck der Tatsachen anzunehmen.

Folgende Substanzen wurden dargestellt:

Trimethylamin- <i>tris</i> -hydrochlorid	$[(\text{CH}_3)_3 \text{NH}][\text{Cl}_3 \text{H}_2]$
Tetraäthylammonium- <i>tetrakis</i> hydrochlorid	$[(\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{N}][\text{Cl}_4 \text{H}_3]$
Trimethylamin- <i>bis</i> -hydrobromid	$[(\text{CH}_3)_3 \text{NH}][\text{Br}_2 \text{H}]$
Tetramethylammonium- <i>bis</i> hydrobromid	$[(\text{CH}_3)_4 \text{N}][\text{Br}_2 \text{H}]$
Tetraäthylammonium- <i>tris</i> -hydrobromid	$[(\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{N}][\text{Br}_3 \text{H}_2]$
Dimethylanilin- <i>bis</i> -hydrobromid	$[\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{H}][\text{Br}_2 \text{H}]$
Diäthylanilin- <i>bis</i> -hydrobromid	$[\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{H}][\text{Br}_2 \text{H}]$
Dimethyl- <i>o</i> -toluidin- <i>bis</i> -hydrobromid	$[\text{C}_6 \text{H}_4(2)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{H}][\text{CH}_3][\text{Br}_2 \text{H}]$
Tetramethyldiamino-diphenylmethan- <i>tris</i> -hydrobromid	$\left[\begin{array}{l} \text{CH}_2 < \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{H} \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{H} \end{array} \right][\text{Br}_3 \text{H}_2]$
Tetraäthylammonium- <i>tris</i> hydrojodid	$[(\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{N}][\text{J}_3 \text{H}_2]$
Chinolin- <i>bis</i> -hydrojodid	$[\text{C}_9 \text{H}_7 \text{NH}][\text{J}_2 \text{H}]$
Dimethylanilin- <i>bis</i> -hydrojodid	$[\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{H}][\text{J}_2 \text{H}]$

Keinen weiteren Halogenwasserstoff nahmen folgende Salze auf: Dimethylaminhydrobromid, *m*-Nitrodimethylanilinhydrobromid, Dimethylaminhydrojodid, Trimethylaminhydrojodid, Tetramethylammoniumjodid.

Weiterhin war zu untersuchen, inwiefern die Stabilität oder Existenzfähigkeit der Polyhydrohaloide durch den basischeu Anteil bedingt ist.

Es zeigte sich, daß die Alkylierung auch hier die Stabilität begünstigt. Dimethylamin gibt ein *Bis*-hydrochlorid, aber nur *Mono*-hydrobromid und -hydrojodid.

Trimethylamin gibt ein *Tris*-hydrochlorid, das *Bis*-hydrobromid ist sehr unbeständig, das *Bis*-hydrojodid entsteht nicht.

Vom Tetramethylammonium leitet sich ein *Bis*-hydrochlorid, *Bis*-hydrobromid, aber kein *Bis*-hydrojodid ab.

Vom Tetraäthylammonium leitet sich ein *Tetrakis*-hydrochlorid ein *Tris*-hydrobromid und *Tris*-hydrojodid ab.

Elektronegative Gruppen wirken hemmend, z. B. liefert *m*-Nitrodimethylanilin nur ein *Mono*-hydrobromid.

Experimenteller Teil¹⁾.

A. Hydrochloride.

Außer den in der ersten Arbeit angeführten sauren Chloriden wurden folgende isoliert:

Trimethylamin-*tris*-hydrochlorid.

Trimethylaminhydrochlorid nimmt beim Überleiten von Chlorwasserstoff bei 0° zwei Moleküle auf und verwandelt sich hierbei in eine hellgelbe, klare Flüssigkeit, die selbst bei -28° nicht erstarrte.

1.9173 g normales Chlorid absorbierten 1.4393 g Chlorwasserstoff = 2.00 Mol.

Tetraäthylammonium-*tetrakis*-hydrochlorid.

Das Tetraäthylammoniumchlorid wurde im Vakuum bei 60° getrocknet. Bei höherem Erhitzen tritt langsame Zersetzung ein.

Beim Überleiten von Chlorwasserstoff bei 0° werden 3 Moleküle aufgenommen; es entsteht eine helle Flüssigkeit, die zwischen -6° und -7° erstarrt.

4.00 g normales Chlorid absorbierten 2.580 g Chlorwasserstoff = 2.93 Mol.

B. Hydrobromide.

Der Bromwasserstoff wurde aus Brom und Wasserstoff nach den Kontaktverfahren²⁾ gewonnen und mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

Über die *Bis*-hydrobromide des Pyridins und Chinolins wurde bereits in der ersten Arbeit berichtet.

Dimethylanilin-*bis*-hydrobromid.

Frisch destilliertes Dimethylanilin nahm nur sehr langsam Bromwasserstoff auf; nach 3 Tagen war Gewichtskonstanz eingetreten; die braune Flüssigkeit konnte nicht zum Erstarren gebracht werden.

7.480 g Dimethylanilin absorbierten 9.90 g Bromwasserstoff = 1.98 Mol *m*-Nitrodimehtylanilin nimmt nur 1 Mol. Bromwasserstoff auf.

Diäthylanilin-*bis*-hydrobromid.

In analoger Weise erhält man aus Diäthylanilin weiße, an der Luft rauchende Krystalle vom Schmp. 37.3°.

¹⁾ Vgl. die demnächst erscheinende Dissertation von E. Kunz (Zürich).

²⁾ Für die gütige Mitteilung seiner diesbezüglichen Erfahrungen danken wir auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Willstätter bestens.

0.1710 g *Bis*hydrobromid verbrauchten 5.50 ccm $\frac{1}{5}$ -Lauge.
 $C_{10}H_{15}N, 2HBr$. Ber. HBr 52.08. Gef. HBr 52.10.

Dimethyl-*o*-toluidin-*bis*-hydrobromid.

Weißer Krystalle vom Schmp. 29.6°.

8.225 g Dimethyl-*o*-toluidin absorbierten 9.80 g Bromwasserstoff =
 1.99 Mol. — 0.1306 g *Bis*hydrobromid verbrauchten 4.55 ccm $\frac{1}{5}$ -Lauge.
 $C_9H_{12}N, 2HBr$. Ber. HBr 54.54. Gef. HBr 54.35.

Tetramethyldiamino-diphenylmethan-*tris*-hydrobromid.

2.5680 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan nahmen 2.40 g Bromwasserstoff auf = 2.93 Mol.

Trimethylamin-*bis*-hydrobromid.

Das bisher nicht beschriebene normale Bromhydrat wurde durch Vermischen der wäßrigen Lösungen der Komponenten und laugsames Eindampfen bei 80° erhalten. Zur Reinigung wurde mit Äther mehrfach ausgezogen und sodann aus Alkoholäther krystallisiert.

Schmp. 243–245° (unkorr.).

0.2173 g verbrauchten 15.40 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

$C_3H_{10}NBr$. Ber. Br 57.00. Gef. Br 56.67.

Darüber geleiteter Bromwasserstoff wird ohne merkbare Erwärmung oder Sinterung aufgenommen.

2.210 g normales Hydrobromid absorbierten 1.11 g Bromwasserstoff =
 0.87 Mol. — 0.3514 g verbrauchten 31.01 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

$C_3H_9N(HBr)_2$. Ber. HBr 73.30. Gef. HBr 71.49.

Der Bromwasserstoff entweicht aus dieser Verbindung sehr schnell, wodurch sich die Abweichungen bei der Analyse erklären.

Tetramethylammonium-*bis*-hydrobromid.

Die Darstellung geschah durch Überleiten von Bromwasserstoff über das normale Bromid.

0.4130 g *Bis*hydrobromid verbrauchten 34.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

$C_4H_{12}NBr_2$. Ber. Br 68.06. Gef. Br 68.28.

Die Vermehrung der Haftfestigkeit des zweiten Bromwasserstoffmoleküls mit zunehmender Alkylzahl konnte daran erkannt werden, daß Tetramethylammoniumbromid bereits gebildetem Trimethylamin-*bis*-hydrobromid Bromwasserstoff entzog, als zwei damit gefüllte Gefäße über Nacht verbunden blieben.

Tetraäthylammonium-*tris*-hydrobromid.

Das Tetraäthylammoniumbromid erwies sich nach längerem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd als wasserfrei.

3.390 g normales Salz absorbierten 2.10 g Bromwasserstoff = 1.99 Mol. —
 0.2895 g *Tris*hydrobromid verbrauchten 22.72 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

$C_8H_{22}NBr_3$. Ber. Br 64.51. Gef. Br 62.70.

Die Substanz bildet sich unter starker Volumvermehrung und Braunfärbung. Freies Brom ist nicht nachweisbar. Der Bromwasserstoff wird an der Luft leicht abgegeben.

Dimethylamin nimmt bloß ein Mol. Bromwasserstoff auf.

C. Hydrojodide.

Der Jodwasserstoff wurde aus rotem Phosphor, Jod und Wasser dargestellt, mit rotem Phosphor von Jod befreit und über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Dimethylamin-*mono*-hydrojodid.

Dimethylamingas wird über 50-prozentige Jodwasserstoffsäure geleitet und die Lösung cingeengt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Äther gewaschen, aus Alkohol-Äther mehrfach umkrystallisiert. Weiße, allmählich gelb werdende Krystalle vom Schmp. 147°, unter vorhergehender Zersetzung.

0.1698 g Subst. verbrauchten 9.90 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₂H₅NJ. Ber. J 73.36. Gef. J 73.96.

Beim weiteren Überleiten von Jodwasserstoff findet keine in Betracht kommende Gewichtsvermehrung statt.

Trimethylamin-*mono*-hydrojodid.

Die Darstellung geschah durch Vereinigung der wäßrigen Lösungen der Komponenten, die Eigenschaften stimmten mit den von Délépine¹⁾ angegebenen überein. Die Substanz nimmt keinen weiteren Jodwasserstoff auf. Dasselbe wurde beim Tetramethylammoniumjodid beobachtet.

Tetraäthylammonium-*tris*-hydrojodid.

Das käufliche Tetraäthylammoniumjodid erwies sich nach dem Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur als rein.

Beim Überleiten von Jodwasserstoff verwandelt es sich ohne Erwärmung oder Schmelzung in eine schwefelgelbe Masse, die nach Erlangung der Gewichtskonstanz dem *Tris*hydrojodid entspricht.

2.960 g normales Jodid absorbierten 3.20 g Jodwasserstoff = 2.15 Mol.

2.02 g » » » 2.00 g » = 2.0 »

Chinolin-*bis*-hydrojodid.

Das nach Trowbridge²⁾ dargestellte Chinolinhydrojodid bildet weiße, bald gelb werdende Nadeln. Beim Überleiten von Jodwasserstoff wird die Farbe rotbraun, ohne daß freies Jod nachweisbar ist. Das entstehende Produkt entspricht einem *Bis*hydrojodid.

2.01 g normales Jodid absorbierten 1.00 g Jodwasserstoff = 1.00 Mol.

2.00 g » » » 0.995 g » = 1.00 »

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 8, 453.

²⁾ Am. Soc. 21, 67 [1898].

Dimethylanilin-*bis*-hydrojodid.

Das nach Menschutkin¹⁾ dargestellte Dimethylanilinhydrojodid verwandelt sich beim Überleiten von Jodwasserstoff in ein rotbraunes Öl, wobei 1.2 Mol. aufgenommen werden. Bei längerem Stehen über Chlorcalcium wird der überschüssige Jodwasserstoff ausgestoßen und die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei.

1.8576 g normales Jodid absorbierten 0.9281 g Jodwasserstoff = 1.00 Mol.
2.3460 g » » » 1.1700 g » = 1.00 »

Zürich, Laborat. für Elektrochemie und physik. Chemie des Eidgen. Polytechnikums.

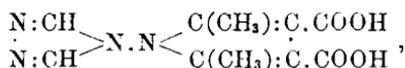
364. Carl Bülow: Über *N,N'*-1.1'-Triazol-pyrrol- und -Triazol-lutidonverbindungen.

(Experimentell mitbearbeitet von Fritz Weber.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. Juni 1909.)

Läßt man *N*-1-Amido-3.4-triazol²⁾ auf Diacetbernsteinsäureester, als Repräsentanten der 1.4-Diketone, einwirken, so bildet sich der *N,N'*-1.1'-[Triazol]-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester]³⁾. Ihn haben wir verseift und so die entsprechende Dicarbonsäure:



gewonnen.

Zur Charakteristik dieser Substanz war die Frage nach dem Grade ihrer Acidität zu erledigen.

Es ergab sich, daß bei der Titration der *N,N'*-1.1'-[Triazol]-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säure] in Gegenwart von Phenolphthalein schon dann eine nicht mehr verschwindende Rotfärbung eintrat, nachdem kaum $\frac{3}{4}$ derjenigen Menge Lauge hinzugefügt worden war, die zur völligen Absättigung hätte verbraucht werden sollen.

Die Acidität des zweiten Carboxyls wird also, nachdem sich das erste in eine chemisch-indifferente Gruppe umgewandelt hat, bedeutend vermindert. Seine Reaktionsfähigkeit ist herabgedrückt, weil an den benachbarten Kohlenstoffatomen die Reste CH_3 - und CO_2Na - hängen.

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. **30**, 251 [1898].

²⁾ Carl Bülow, diese Berichte **42**, 1990 [1909].

³⁾ Bülow, diese Berichte **39**, 2618, 4100 [1906].