

473. Galeazzo Piccinini:
Über die Beweglichkeit der Aminogruppe.

(Eingegangen am 23. Juli 1909.)

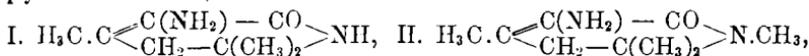
In einer zahlreichen Gruppe von Aminoverbindungen ist die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff eine viel unbeständigere, als bei den einfachsten aliphatischen Aminen. Die Aminomethylenverbindungen von Claisen¹⁾, das α -Aminoäthyliden-succinimid von Guareschi²⁾, die von Moureu und Lazennec³⁾, sowie von E. Mohr⁴⁾ untersuchten β -Aminocrotonsäureester und -nitrile, Verbindungen, die sich sämtlich vom Vinylamin



ableiten lassen, bieten die bekanntesten Beispiele geringer Haftfestigkeit des an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffs.

Lockere Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung zeigen auch die Aminoderivate geschlossener Ketten, wenn sich eine Nitrogruppe in *ortho*- oder *para*-Stellung befindet (Nitroaniline, Nitroaminopyridin usw.), oder auch wenn die Anordnung der Gruppen eine der obigen Formel a) analoge ist (Melamin, Ammelin, Kyanmethin usw.). Andere negative Gruppen oder Atome, wie Carboxyl, Brom, scheinen keinen so großen Einfluß wie die Nitrogruppe auszuüben (vergl. das Verhalten des β, β' -Dibrom- γ -amino- α, α' -lutidins und der γ -Amino- α, α' -lutidin- β, β' -dicarbonsäure von Marckwald⁵⁾).

In einer der Akademie der Wissenschaften von Turin⁶⁾ vorgelegten Mitteilung habe ich zwei Aminobasen (I und II) beschrieben, welche sich vom α, α', γ -Trimethyl- α -keto-tetrahydro-pyridin ableiten,



und ich habe hervorgehoben, daß diese Verbindungen schon durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur in β -Oxyverbindungen umgewandelt werden entsprechend der Gleichung



Die gleiche Zersetzung erleiden die Chloroplatinate der Basen, wenn man sie aus angesäuertem, kochendem, wäßriger Lösung umkrystallisiert.

¹⁾ Ann. d. Chem. **297**, 1 [1897].

²⁾ Atti R. Accad. delle Scienze di Torino **31** [1896].

³⁾ Compt. rend. **142**, 513, 596, 1239 [1906]; **144**, 491, 806 [1907].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **75**, 549 [1907].

⁵⁾ Diese Berichte **27**, 1323, 1331, 1333 [1894].

⁶⁾ Atti R. Accad. delle Scienze di Torino **43** [1908].

Welche Ursachen die Schwächung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung in diesen Verbindungen hervorrufen, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Von den zur Erklärung sich bietenden Hypothesen ist diejenige am wahrscheinlichsten, welche die Ursache jener Schwächung in der Art der Verkettung des Kohlenstoffs mit Kohlenstoff oder anderen mehrwertigen negativen Elementen erblickt.

Das Schema



in welchem E gleich Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder allgemein gleich einem mehrwertigen negativen Element sein kann, stellt Verbindungen mit loser Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung dar (die oben genannten Aminoverbindungen, Säureamide, Amidine, Oxyamidine, Thiamide, Cyanamide usw.).

In den von mir untersuchten Basen (I und II) haben wir das Schema 2) innerhalb eines sonst gesättigten Kerns; es ist daher verständlich, daß sie den aliphatischen Aminoverbindungen mit analog gebundener Aminogruppe nahe stehen. Die große Ähnlichkeit zeigt sich im Verhalten gegen salpetrige Säure, welche in der Kälte und in äußerst verdünnter Lösung sofortige Zersetzung und quantitative Abspaltung des Stickstoffs in Gasform hervorruft.

In dynamischer Beziehung kann die Hydrolysierbarkeit der Aminoverbindungen je nach der Konstitution und der Art der anwesenden Gruppen stark variieren. Vor allem muß man den Verlauf der Reaktion 1) quantitativ genau verfolgen, um den Grad der Beweglichkeit des Aminstickstoffs in den verschiedenen Verbindungen und damit den Einfluß der Substituenten auf die Änderung der Energie der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung zu bestimmen. In dieser Richtung waren die unbeständigen Aminoverbindungen noch nicht studiert, und ich habe deshalb die oben erwähnten beiden Basen (I und II) einer solchen Untersuchung unterworfen.

Die Versuche ergaben, daß in wäßriger Lösung bei 25° die Reaktion 1) allmählich einen »Grenzzustand« erreicht, wogegen sie vollständig wird, wenn das gebildete Ammoniak nach und nach entfernt wird. Daß die Reaktion bei derselben Temperatur umkehrbar ist, wurde dadurch bewiesen, daß eine der Basen aus der entsprechenden Oxyverbindung und wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak hergestellt wurde. Da bei der Hydrolyse Zwischenprodukte nicht gebildet werden, so ist es ausgeschlossen, daß der Abspaltung der Aminogruppe eine Spaltung des Pyridinringes vorausgeht.

Kaustische Alkalien bewirken keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, und die Grenze der Reaktion bleibt fast dieselbe wie in wäßriger Lösung. Da die Basen aus den entsprechenden Säure-

amiden nach der Hofmannschen Reaktion erhalten wurden, so war die Resistenz gegen Alkalien vorauszusehen; sie steht auch im Einklang mit den Beobachtungen von Moureu und Lazennec bei den Aminocrotonsäurenitrilen.

In saurer Lösung ist die Reaktion sehr beschleunigt; die Hydrochloride zersetzen sich auch in verdünnter Lösung vollständig nach der Gleichung

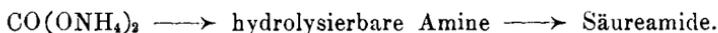


Da das Wasser mit einer Masse wirkt, die man als konstant betrachten kann, so besagt diese Gleichung, daß sich mit fortschreitender Reaktion die Konzentration nur einer Molekel-Art ändert; die Versuche zeigten, daß die Reaktion sehr annähernd dem logarithmischen Gesetz

$$k = \frac{1}{t} \log n \frac{a}{a-x}$$

folgt, welches für die monomolekularen, vollständig verlaufenden Reaktionen gilt.

Die Hydrolyse entspricht also derjenigen der Säureamide und -ester, nur daß die einfachsten Amide (wie Harnstoff) beständiger sind, als diese Basen. Diese und wahrscheinlich die oben genannten Aminoverbindungen stehen zwischen den Ammoniumsalzen (welche leichter hydrolysierbar sind) und den Säureamiden:



Bei 25° ist der Wert von K aus am größten für ein Konzentrations-Optimum von 1—2 Gramm-Molekülen Hydrochlorid im Liter. Das Absinken von K erfolgt stärker bei Erhöhung als bei Verminderung der Konzentration gegenüber jenem Optimum. Von einer gewissen Verdünnung an bleibt K fast konstant. Vermehrt man ferner in der Lösung die absolute Säuremenge, so daß das Molekularverhältnis $\frac{\text{Säure}}{\text{Base}} > 1$ wird, so wird die Reaktion, gleichviel, welches die Konzentration des Hydrochlorids sei, verlangsamt, und es zeigt sich auch hier, daß K stärker absinkt, wenn die überschüssige Säure konzentrierter wird.¹

Mit steigender Temperatur wird die Hydrolyse stark beschleunigt; man hat $\frac{K 50^\circ}{K 25^\circ} = 10$ und $\frac{K 100^\circ}{K 25^\circ} = 150$.

Die mitgeteilten Tatsachen scheinen eine Beziehung der Hydrolyse zur elektrolytischen Dissoziation der Basen anzuzeigen, worauf ich im experimentellen Teil eingehen werde.

Bezüglich des Einflusses der Konstitution bemerke ich, daß die N-methylierte Base II schneller hydrolysiert wird.

Ich habe auch das Studium der Nitraniline und des Pikramids in Angriff genommen, worüber demnächst berichtet werden soll.

Experimenteller Teil.

Die Hydrolyse der beiden β -Aminobasen wurde in der Weise gemessen, daß das bei der Reaktion gebildete Ammoniak quantitativ bestimmt wurde. Durch Vorversuch wurden die folgenden beiden Tatsachen festgestellt: 1. Löst man $\frac{2}{1000}$ Gramm-Moleküle der Basen in sehr verdünnter Salzsäure auf, alkalisiert sofort mit reiner Magnesia-Suspension und destilliert alsdann im Dampfstrom, so geht keine Spur der Basen in das Destillat über. 2. Wird unter genannten Bedingungen das Kochen 5—10 Minuten fortgesetzt, so ist die Menge des gebildeten Ammoniaks sehr gering, etwa 0.2 mg; diese Menge wurde als konstanter Fehler bei jedem Versuche in Abzug gebracht.

Die bei der Hydrolyse gebildeten β -Oxy- α -ketotetrahydro-pyridine sind mit Wasserdampf flüchtig; sie reagieren auch in konzentrierter Lösung neutral; sie besitzen starkes Reduktionsvermögen gegenüber Platinchlorwasserstoffsäure und Jodsäure, von Jod-Jodkalium-Lösung werden sie gefällt. Die Bestimmung des Ammoniaks muß deshalb alkalimetrisch erfolgen (Indicator Methylorange).

Die einzelnen Bestimmungen wurden stets unter den gleichen Versuchsbedingungen gemacht; es wurde immer das gleiche Volumen gut geschüttelter Magnesia-Suspension genommen, und nach der Reaktion wurden die Lösungen immer mit derselben Wassermenge verdünnt.

Die Temperatur betrug bei den meisten Versuchen 25°. Um sie konstant zu erhalten, benutzte ich einen Ostwaldschen Thermostaten, in welchem die Schwankungen nicht mehr als $\pm 0.1^\circ$ betragen.

I. Einwirkung von Wasser auf β -Amino- α -keto- α',α',γ -trimethyl-tetrahydro-pyridin, $C_8H_{14}ON_2$.

Zu 0.315 g Substanz, welche sich in einem Röhrchen befanden, wurden 2 ccm Wasser gegeben; dann wurde das Röhrchen zugeschmolzen und bei 25° liegen gelassen. Es löste sich nicht die gesamte Substanzmenge auf; die Bestimmung bezieht sich also auf die bei 25° gesättigte Lösung.

Die Röhrchen wurden im Destillierkolben unter stark verdünnter Salzsäure geöffnet; gleich darauf wurde die Magnesia-Suspension hinzugegeben. Die folgenden Zahlen stellen das Mittel aus verschiedenen Versuchen dar.

Zeit Stdn.	Gefundenes NH ₃ mg	Hydroly- sierte Substanz %
48	1.2	3.5
96	2.0	5.8
168	2.5	7.5
209	2.4	7.2
240	2.6	7.6
288	2.4	7.2

Die Hydrolyse verläuft sehr langsam und wird bald durch die umgekehrte Reaktion zum Stillstand gebracht.

Um die Annahme, daß diese geringe Menge Ammoniak von Verunreinigungen oder von sekundären Reaktionen herrühren könne, auszuschließen, führte ich Versuche aus, bei welchen das Ammoniak nach und nach in dem Maße, wie es sich bildet, entfernt, und in Schwefelsäure aufgenommen wurde, welche nun von 10 zu 10 Tagen titriert und erneuert wurde.

0.6168 g in 4 ccm Wasser gaben in 2 Monaten 25.3 mg NH₃ (37.2 % der Theorie), in 4 Monaten 42.1 mg (61.9 %), in 5 Monaten 49.7 mg (73.1 %). Ein Versuch wurde abgebrochen, als die Flüssigkeit noch alkalisch war; die ungelösten Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und gesammelt; sie wogen lufttrocken 0.42 g und schmolzen bei 140°.

0.114 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 742 mm).

C₈H₁₃O₂N. Ber. N 9.04. Gef. 9.09.

II. Einwirkung von Wasser auf β -Amino- α -keto- α' , α' , γ , N -tetramethyl-tetrahydropyridin, C₉H₁₆ON₂.

Die Versuche wurden wie bei I ausgeführt. Jedes Röhrchen enthielt 0.3362 g Base, gelöst in 2 ccm Wasser. Temperatur 25°.

Zeit Stdn.	Gefundenes NH ₃ mg	Hydroly- sierte Substanz %
48	3.0	8.82
120	4.1	12.0
168	4.4	13.0
624	4.2	12.5
1248	4.1	12.0
1814	4.2	12.5

Die Reaktion verläuft schneller als bei der Base C₈H₁₄ON₂.

Versuche, bei welchen 0.3362 g Base zu 2 ccm doppeltnormaler Natronlauge gegeben wurden, ergaben nach 27 Tagen 4.2 mg NH₃; d. h. die Zersetzungsgrenze ist dieselbe wie bei den wäßrigen Lösungen.

Andererseits ergaben 1.0335 g Base in 6.5 ccm Wasser bei Entfernung des NH_3 in 20 Tagen 46.4 mg NH_3 (44.25 %), in 30 Tagen 69.5 mg (66.3%).

Bei einem abgebrochenen Versuche (vergl. oben bei I) wogen die Kristalle 0.53 g und schmolzen bei 95–96°.

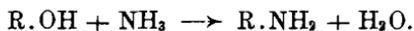
0.1205 g Sbst.: 8.7 ccm N (15.0°, 740 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.23.

Die Hydrolyse verläuft noch schneller, wenn die Base nur mit wenigen Tropfen Wasser angefeuchtet ist.

III. Umwandlung von β -Oxy- in β -Amino- α -keto- α',α',γ -trimethyl-tetrahydro-pyridin.

Wie nach den beschriebenen Versuchen vorauszusehen war, gelingt es leicht, die β -Oxyverbindung durch wäßriges oder alkoholisches Ammoniak bei derselben Temperatur von 25° in die β -Aminoverbindung überzuführen.



Zu 1 g Substanz vom Schmp. 143–144° gibt man 8 ccm alkoholisches Ammoniak, so daß das Molekularverhältnis $\frac{\text{Ammoniak}}{\beta\text{-Oxyverbindung}} = 8$ ist.

Das zugeschmolzene Rohr läßt man bei 25° liegen. Nach 15 Stunden öffnet man und verdampft das Ammoniak und den Alkohol im Vakuum. Der Rückstand wiegt 0.97 g, ist basisch, schmilzt bei 115–120° und färbt sich mit Eisenchlorid violett. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol betrug das Gewicht der Base 0.6 g; sie schmolz bei 127–128°, das daraus bereitete Chloroplatinat bei 235°. Die Färbung mit Eisenchlorid war rot. Diese Eigenschaften sind für die β -Aminoverbindung charakteristisch.

Um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen, machte ich Versuche in wäßriger Lösung, indem ich zur β -Oxyverbindung Salmiak und Magnesia fügte.

In kleine Röhren bringt man 0.05 g MgO , alsdann 0.31 g β -Oxyverbindung (Schmp. 144°) und 0.107 g Salmiak, in der Weise, daß die drei Substanzen über einander geschichtet bleiben; darauf fügt man 2–4 ccm Wasser hinzu und schmilzt zu. Die Mengen von β -Oxyverbindung und Salmiak stehen im Verhältnis der Molekulargewichte. Andere Röhren enthielten 0.321 g Salmiak und 0.2 g MgO . Temperatur 25°.

Volumen der Lösung ccm	Zeit Std.	Angewandtes NH_3 mg	Gefundenes NH_3 mg	In Reaktion getretenes NH_3 mg	Umgewandelte Substanz %
2	72	34	29	5.0	14.5
2	192	34	25.1	8.9	26.0
2	473	34	20.7	13.3	41.0
2	733	34	15.0	19.0	56.1
4	600	34	19.3	14.0	43.2
2	144	102	73.9	28.1	82.5

Je konzentrierter also das Ammoniak ist, um so schneller verläuft die Reaktion. Es läßt sich voraussehen, daß man bei Verwendung stärkerer Basen, z. B. der Amine, und in sehr konzentrierter Lösung β -Aminobasen in sehr kurzer Zeit und bei einer wenig über der gewöhnlichen liegenden Temperatur wird erhalten können; umgekehrt wird man aus den Bestimmungen des Reaktionsverlaufes Werte für die Energie der angewandten Basen ermitteln können.

IV. Hydrolyse der β -Aminobasen in salzsaurer Lösung.

Die bisherigen Versuche sind auf Salzsäure beschränkt. Über die mit anderen Mineralsäuren oder mit organischen Säuren erhaltenen Resultate wird bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

In Röhrchen, die mit gut eingeschliffenen Stopfen verschlossen waren, wurden $\frac{2}{1000}$ Gramm-Moleküle der Basen eingewogen und hierzu wurden mittels einer genau tarirten Pipette bekannte Volume titrierter Salzsäure gegeben.

Bei der Berechnung wurde das Volumen der Lösung demjenigen des Lösungsmittels gleich gesetzt; hierdurch wurde ein kleiner, bei allen Versuchen ungefähr gleicher Fehler gemacht. Da aber Änderungen in der Konzentration einen merklichen Fehler nur hervorrufen, wenn sie sehr stark sind, so kann der bei obiger Rechnungsart begangene Fehler als unbedeutend erachtet werden. Andererseits konnte man zur Ausführung der Versuche nicht bloß Lösungen des Hydrochlorids von bekanntem Titer herstellen; denn die während der Reaktion entstehenden β -Oxyverbindungen krystallisieren aus der Flüssigkeit aus, und wenn man einen aliquoten Teil der Lösung herausnehmen würde, so würden erhebliche Fehler entstehen.

Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß entweder die absolute Menge der Säure variiert und die Konzentration des Hydrochlorids konstant erhalten wurde, oder indem umgekehrt diese variiert wurde und die Menge der Säure konstant blieb, oder endlich, indem beide Faktoren variiert wurden.

Der Einfachheit wegen waren die Konzentrationen der Säure normal, doppeltnormal, halbnormal usw.

Es sei daran erinnert, daß die beiden Aminobasen zwar alkalisch reagieren, aber schwächer als Ammoniak sind und nicht vollständig titriert werden können. Neutralität gegen Methylorange tritt ein bei der Base $C_5H_{14}ON_2$ mit 88.7 %, bei der Base $C_9H_{16}ON_2$ mit 80.2 % der theoretischen Menge Säure. Man ersieht daraus, daß Wasser auf die Hydrochloride eine ähnliche Wirkung ausübt wie auf die Salze schwacher anorganischer Basen von der Art des Aluminiumhydroxyds oder Eisenhydroxyds. Bei den Versuchen wurde immer auf 1 Mol.

Base 1 (bezw. 2, 3 usw. Mol.) Salzsäure genommen und nicht die zur Erzeugung der Neutralität nötige Menge (bezw. deren Multipla.)

Bei allen folgenden Tabellen bedeutet

C die Menge Hydrochlorid in 100 ccm Lösung,

C' die Menge der überschüssigen Salzsäure in 100 ccm Lösung,

R das Molekularverhältnis $\frac{\text{Säure}}{\text{Base}}$,

$$K = \frac{1}{t} \log n \frac{a}{a-x}.$$

Einwirkung von Salzsäure auf β -Amino- α -keto- α' , γ -trimethyl-tetrahydropyridin, $C_8H_{14}ON_2$.

a) 0.3084 g Base in 2 ccm *n.*-Salzsäure

Temp. = 25° C = normal

C	C'	R	Zeit Std.	Hydroly- sierte Substanz %	K
19.06	0.0	1	12	37.9	0.00747
19.06	0.0	1	25	61.7	0.0072
19.06	0.0	1	42	78.5	0.0069
19.06	0.0	1	62	86.4	0.00608
19.06	0.0	1	74	90.0	0.00586

b) 0.3084 g in 2 ccm Doppelnormaler Salzsäure

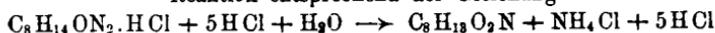
Temp. = 25° C = normal

C	C'	R	Zeit Std.	Hydroly- sierte Substanz %	K
19.06	3.645	2	6	17.53	0.0060
19.06	3.645	2	12	28.94	0.00536
19.06	3.645	2	24	49.6	0.00538
19.06	3.645	2	36	62.8	0.00518
19.06	3.645	2	48	73.3	0.00518
19.06	3.645	2	60	80.3	0.00509
19.06	3.645	2	72	85.5	0.00508
19.06	3.645	2	96	90.75	0.00458
19.06	3.645	2	104	91.2	0.00438
19.06	3.645	2	108	91.7	0.00435
19.06	3.645	2	144	95.5	0.00406
19.06	3.645	2	165	96.4	0.00372
19.06	3.645	2	190	97.6	0.00370
19.06	3.645	2	214	98.5	0.0040

c) 0.3084 g Base in 2 ccm 6-fachnormaler Salzsäure

Temp. = 25° C = normal

Reaktion entsprechend der Gleichung

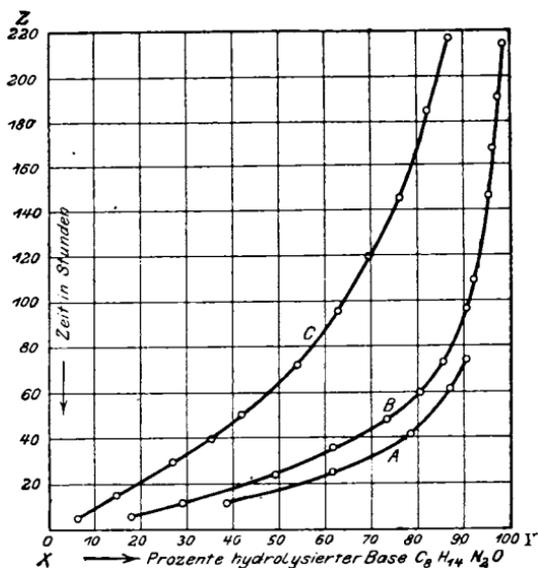


C	C'	R	Zeit Stdn.	Hydroly- sierte Substanz %	K
19.06	18.225	6	5	6.1	0.0023
19.06	18.225	6	15	14.8	0.0020
19.06	18.225	6	30	26.5	0.00192
19.06	18.225	6	40	34.6	0.00200
19.06	18.225	6	50	42.0	0.00205
19.06	18.225	6	72	54.5	0.00205
19.06	18.225	6	96	62.4	0.00194
19.06	18.225	6	120	68.8	0.00182
19.06	18.225	6	146	76.6	0.00187
19.06	18.225	6	184	82.3	0.00177
19.06	18.225	6	216	87.0	0.00178
19.06	18.225	6	336	97.0	0.00196

Aus den drei Tabellen ergibt sich, daß die Hydrolyse in den ersten Stunden schneller fortschreitet, dann sich verlangsamt, wobei sie indessen einen konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten behält, bis zu einer Zersetzung von 80 %/o,

wenn die Lösung keine überschüssige Säure enthält, und von 90 %/o, wenn in 1 l Lösung auf 1 Molekül Hydrochlorid 1 Molekül Salzsäure anwesend ist; jenseits dieser beiden Grenzen nimmt K beträchtlich ab. Dies fällt noch mehr ins Auge, wenn man auf der Abszisse XY die Prozente hydrolysierte Substanz und auf der Ordinate XZ die Zeit in Stunden einträgt. So

ergeben sich die drei Kurven A, B, C für normale, doppeltnormale und sechsfachnormale Salzsäure.



Alle drei Kurven verlaufen eine Strecke lang fast geradlinig, wie es der Fall sein müßte, wenn der Verlauf der Reaktion dem logarithmischen Gesetze folgte, alsdann steigen alle drei Kurven schnell an, wodurch sich eine größere Hemmung gegen den Ablauf der Reaktion ausdrückt. Für die Kurve C ist diese Erscheinung weniger auffällig. Wie mir scheint, ist sie einer Nebenreaktion des Wassers auf das Hydrochlorid zuzuschreiben:



wodurch das Salz partiell in Base und Salzsäure gespalten wird. Diese Reaktion muß um so merklicher werden, je geringer die Konzentration ist, wie es auch bei vielen Eisensalzen der Fall ist. In der Tat sind die K-Werte, wie sich aus dem Folgenden ergibt, für geringere Konzentrationen geringer.

Übrigens erhellt dies auch aus der Tatsache, daß der Wert von K, obschon geringer, innerhalb engerer Grenzen konstant bleibt, wenn sich in der Lösung des Hydrochlorids ein starker Überschuß von Salzsäure befindet, wodurch die durch die Gleichung α) ausgedrückte Reaktion eingeschränkt wird. Die Tabelle in c) enthält unter einander nur wenig verschiedene K-Werte.

Aus den Tabellen a, b und c ergibt sich deutlich, daß bei gleichbleibender Konzentration des Hydrochlorids die Geschwindigkeit der Hydrolyse mit dem Steigen der Konzentration der überschüssigen Säure abnimmt.

Es besteht beinahe eine umgekehrte Proportionalität zwischen den K-Werten und der Konzentration der Säure; so hat K für die Lösungen in doppeltnormaler Salzsäure einen mittleren Wert von 0.0052, während man für die Lösungen in sechsfachnormaler Säure $K = 0.0020$ hat; d. h. der K-Wert ist $2\frac{1}{2}$ -mal kleiner, während die Konzentration der Säure dreimal so groß ist.

Man kann hiernach voraussehen, daß sich beim Auflösen der Base in sehr konzentrierter Salzsäure ($D = 1.20$) die Geschwindigkeit der Hydrolyse auf etwa die Hälfte des Wertes 0.0020 reduzieren lassen wird; es wird daher möglich sein, die Hydrochloride in stark sauren Lösungen herzustellen und ziemlich lange ohne merkliche Zersetzung zu erhalten.

d) Es war zu ermitteln, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration verändert.

Da die vorstehenden Versuche gezeigt hatten, daß K in Zeiten von 24—48 Stunden konstant blieb, so stellte ich vergleichende Versuche an, indem ich bei 25° Lösungen von 0.3084 g Base in mehr oder weniger konzentrierter Säure, jedoch so, daß das Molekularverhältnis $\frac{\text{Säure}}{\text{Base}} = 1$ war, 42 Stunden lang reagieren ließ.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher auch die betreffenden K-Werte verzeichnet sind. Wenn es auch willkürlich ist, diesen Koeffizienten aus einer einzigen Versuchsreihe abzuleiten, so habe ich es doch getan, um unter einander vergleichbare Resultate zu erhalten.

	C	C'	R	Zeit Stdn.	Hydrolysierte Substanz %	K
1	76.2	0.0	1	42	70.0	0.00542
2	38.1	0.0	1	42	79.4	0.00709
3	19.06	0.0	1	42	78.8	0.0069
4	9.53	0.0	1	42	75.8	0.0063
5	4.96	0.0	1	42	75.2	0.0062
6	2.38	0.0	1	42	75.2	0.0062
7	1.19	0.0	1	42	73.5	0.0059
8	0.952	0.0	1	42	72.0	0.0057

Die Hydrolysierungsgeschwindigkeit ist danach am größten für ein Konzentrationsoptimum von normaler und doppeltnormaler Lösung des Hydrochlorids; entfernt man sich von diesem Optimum, so sinkt K schneller ab, wenn die Konzentration größer, als wenn sie kleiner wird. Verdünnt man andererseits die Lösungen, so wird K jenseits der Verdünnung von $\frac{1}{2}$ -normal fast konstant. Vergleicht man die Resultate der Reihen 5 und 8, so sieht man, daß K sich nur wenig ändert, obschon die Konzentration von $\frac{1}{4}$ - auf $\frac{1}{16}$ -normal sinkt.

Vergleicht man die K-Werte mit denen der Tabellen b und c, so ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit immer größer ist, wenn kein Überschuß an Salzsäure zugegen ist, gleichviel, wie groß die Konzentration des Hydrochlorids ist.

e) Ich habe auch den Einfluß bestimmt, den ein Überschuß an mehr oder weniger konzentrierter Säure auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat; in der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche bei 25° erhalten wurden mit Lösungen von 0.3084 g Base in solchen Mengen Säure, daß die Konzentration des Chlorhydrates die in Kolumne C angegebene war.

Die Reihen 1, 6, 8 entsprechen den Reihen 3, 4, 5 der Tabelle d). Sie wurden hinzugefügt, um die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit für den Fall, daß das Molekularverhältnis $\frac{\text{Säure}}{\text{Base}} > 1$ wird, hervortreten zu lassen. Man erkennt aus diesen Bestimmungen auch, daß die Hydrolysierungsgeschwindigkeit bei 25° immer kleiner ist, wenn

ein Überschuß an Säure zugegen ist, und daß die Abnahme von K um so stärker ist, je konzentrierter die Säure ist.

	C	C'	R	Zeit Stdn.	Hydrolysierte Substanz %	K
1	19.06	0.00	1	42	78.5	0.0069
2	19.06	3.65	2	42	67.9	0.00518
3	19.06	10.95	4	30	40.0	0.0032
4	19.06	10.95	4	76	70.0	0.00312
5	19.06	18.25	6	40	34.6	0.0020
6	9.52	0.00	1	42	75.8	0.0063
7	9.52	1.82	2	42	69.1	0.00527
8	4.76	0.00	1	42	75.2	0.0062
9	4.76	0.91	2	42	68.5	0.00516
10	4.76	2.75	4	42	69.0	0.0049
11	4.76	6.4	8	42	60.5	0.0041

Man vergleiche die Zahlen der Reihe 1 der Tabelle d) mit denen der Reihen 3, 4 der Tabelle e); im ersten Falle hat man eine vierfachnormale Lösung des Hydrochlorids (nämlich Base in vierfachnormaler Salzsäure, so daß $R = 1$) und K ist = 0.00542, im zweiten Falle normale Lösung des Hydrochlorids (Base in vierfachnormaler Salzsäure) in überschüssiger Säure, so daß $R = 4$ und K ist = 0.0032.

Die Reihen 5 (Tabelle e) und 11 betreffen normale und $1/4$ -normale Lösungen, welche 5 bzw. 7 Moleküle freier Salzsäure enthalten; dennoch ist der K -Wert im zweiten Falle bedeutend größer.

Die oben gemachten Folgerungen werden also durch die Beobachtungen vollständig bestätigt.

f) Bei 50 und 100° wurden nur wenige Versuche gemacht. Man ging von Lösungen aus, welche 0.3084 g Base in 2 ccm normaler Salzsäure enthielten. Die erhaltenen Resultate sind die Mittel aus verschiedenen Bestimmungen.

Temperatur	C	C'	R	Zeit Min.	Hydrolysierte Substanz %	K ¹⁾
50°	19.06	0.00	1	360	91.0	0.0756
50°	19.06	0.00	1	540	97.6	0.0781
100°	19.06	0.00	1	30	96.4	1.08

¹⁾ Die K -Werte wurden nach der Formel $\frac{1}{t} \log n \frac{a}{a-x}$ ermittelt; die Zeit ist auch hier in Stunden ausgedrückt behufs Vergleichbarkeit mit den vorhergehenden Tabellen.

Vergleicht man die K-Werte mit denjenigen der Tabelle a), so hat man annähernd

$$K_{30} = 10K_{25} \text{ und } K_{100} = 150K_{25}.$$

In jedem Falle erhält man als einziges Reaktionsprodukt stets die bei 143—144° schmelzende Verbindung, welche laut Analyse der Formel $C_8H_{13}O_2N$ entspricht.

Einwirkung von Salzsäure auf α' , α' , γ , *N*-Tetramethyl- β -amino- α -keto-tetrahydropyridin, $C_9H_{16}ON_2$.

Wegen der größeren Veränderlichkeit dieser Base und der Schwierigkeit ihrer Herstellung konnte ich nur zwei Versuchsreihen durchführen; sie wurden wie bei der anderen Base angestellt. Es finden sich hier natürlich dieselben Regelmäßigkeiten, wie bei der oben behandelten Base.

a) 0.3362 g Base in 2 ccm doppeltnormaler Salzsäure.
Temp. 25°. C = normal.

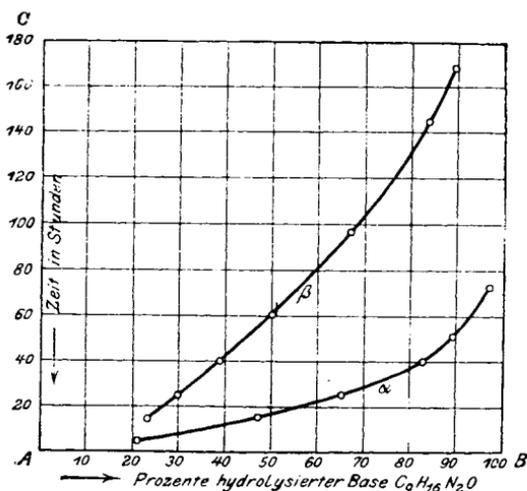
C	C'	R	Zeit Std.	Hydrolysierte Substanz %	K'
20.65	3.65	2	5	21.0	0.0088
20.65	3.65	2	15	47.0	0.0080
20.65	3.65	2	25	65.1	0.0079
20.65	3.65	2	40	82.3	0.0082
20.65	3.65	2	50	89.4	0.0084
20.65	3.65	2	73	97.0	0.0090

β) 0.3362 g Base in 2 ccm sechsfachnormaler Salzsäure.
Temp. 25°. C = normal.

C	C'	R	Zeit Std.	Hydrolysierte Substanz %	K'
20.65	18.22	6	15	22.9	0.0031
20.65	18.22	6	25	29.4	0.0026
20.65	18.22	6	40	38.8	0.0023
20.65	18.22	6	60	50.0	0.00218
20.65	18.22	6	96	67.05	0.00217
20.65	18.22	6	144	83.5	0.00235
20.65	18.22	6	168	89.0	0.00247

Auch in diesem Falle besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen Säurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit; die K'-Werte für Lösungen in sechsfachnormaler Säure betragen etwa $\frac{1}{3}$ von den-

für Lösungen in doppelnormaler Säure. Andererseits sind die Werte von K' immer größer als diejenigen von K . Von den beiden Basen wird also die N -methylierte schneller hydrolysiert.



Trägt man auf der Abszisse AB die Prozente an hydrolysierter Substanz ein, auf der Ordinate AC die Zeit in Stunden, so erhält man die Kurven α und β , welche regelmäßigeren Verlauf zeigen, als die Kurven für die Base $C_8H_{14}ON_2$.

Links von der Kurve α würden alle Linien liegen, welche die Hydrolyse von Lösungen der Base

in mehr als doppelnormaler Salzsäure ausdrücken.

Betrachten wir nun die Lösungen z. B. der Base $C_8H_{14}ON_2$ in elektrochemischer Beziehung. In wässrigen Lösungen müssen die Ionen $C_8H_{13}ON_2'$ und OH' in Gegenwart nicht dissoziierter Base vorhanden sein, in salzsaure Lösung die Ionen $C_8H_{13}ON_2'$ und Cl' in Gegenwart nicht dissoziierter Base und einer gewissen Menge von Cl -Ionen und H -Ionen, welche von der Nebenreaktion des Wassers auf die Salze der Base $C_8H_{14}ON_2$ herrühren. Der nicht dissoziierte Teil, welcher in wässriger Lösung sehr erheblich ist, muß auch in saurer Lösung ziemlich groß sein, weil die beiden Basen schwächer als Ammoniak sind.

Sind es nun die Ionen $C_8H_{13}ON_2'$ oder die nicht dissoziierte Substanz $C_8H_{14}ON_2$, auf welche die Ammoniak absplittende Wirkung des Wassers sich erstreckt?

Die jetzt gefundenen Tatsachen zeigen, daß die Hydrolyse sich an den positiven Ionen vollzieht, und daß sie in direkter Beziehung zu der größeren oder geringeren Konzentration dieser Ionen steht.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist sehr klein in wässriger oder alkalischer Lösung, sie ist viel größer in der Lösung der Chlorhydrate.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse sinkt ferner mit dem Steigen der Konzentration des Hydrochlorids; sie erreicht einen Maximalwert für eine bestimmte Konzentration, jenseits welcher die K -Werte zwar

kleiner werden, aber dann fast konstant bleiben, auch wenn die Verdünnung von $\frac{1}{4}$ -normal auf $\frac{1}{16}$ -normal getrieben wird. Dies entspricht vollkommen der elektrolytischen Dissoziation der Salze, welche von einer gewissen Verdünnung an konstant bleiben muß, nämlich wenn sie ihren Maximalwert erreicht hat. Die kleinen Änderungen von K für weitere Verdünnungen der Lösungen müssen der Wirkung des Wassers nach Gleichung a) zugeschrieben werden.

Macht man das Molekularverhältnis $\frac{\text{Säure}}{\text{Base}}$ größer als 1, so bringt man überschüssige Cl^- - und H^+ -Ionen in die Flüssigkeit und gelangt zu dem Fall von Lösungen mit einem gemeinsamen Ion. Die Dissoziation des Salzes wird zurückgedrängt, und dementsprechend vermindert sich auch die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Gebraucht man die Säure nicht nur im Überschuß, sondern auch in starker Konzentration, so hat man eine weitere Verminderung der Hydrolysierungsgeschwindigkeit, und aus den Versuchen von Kohlrausch ist bekannt, daß die Dissoziation der Salzsäure bei 18° von 142 auf 278 steigt, wenn die Konzentration von fünffachnormal auf normal sinkt. Durch die mitgeteilten Versuche scheint also die Beziehung zwischen der Hydrolyse der Basen und ihrer elektrolytischen Dissoziation bewiesen zu werden. Fernere Versuche, in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln und mit anderen Säuren, sollen zeigen, ob diese Beziehung tatsächlich in allen Fällen besteht.

Turin, Pharmazeutisch-chemisches und toxikologisches Institut der Universität.

474. Theodor Posner und Karl Rohde:

Über das sogenannte Pseudo-dichloraceton, ein angebliches Isomeres des symmetrischen Dichloracetons.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Wenn man die ziemlich umfangreiche Literatur über Chlorsubstitutionsprodukte des Acetons durchsieht, so findet man namentlich über dichlorierte Acetone eine Reihe von Angaben, die sich widersprechen. Es leiten sich vom Aceton naturgemäß zwei Dichlorsubstitutionsprodukte ab, die als *unsymmetrisches* (I) und *symmetrisches* (II) *Dichlor-aceton* zu bezeichnen sind.

