

Der Autoklaven-Inhalt wird mit Wasserdampf abgetrieben und das Destillat ausgeäthert. Die Ätherlösung zeigt noch starke Aldehydreaktion. Da ein Versuch mit Diazobenzolsulfosäure auszukuppeln, nicht zum Ziele führte — das Pyrrol verschwand völlig, unter Abscheidung eines blauen Farbstoffes —, wurde der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum vertrieben und das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Nach einem reichlichen Vorlauf, der hauptsächlich aus einem äußerst unangenehm riechenden Öl besteht (Zersetzungsprodukte des Äthylats), geht das Pyrrol bei 104—110° (15 mm Druck) über. Ausbeute 2.1 g.

Die 2.1 g Öl werden mit 32 ccm ätherischer, 10-proz. Pikrinsäure versetzt. Beim Stehen in Eis scheiden sich 2 g derbe Krystalle ab, die bei 98—100° schmelzen, nachdem bei 95° schwache Sinterung eingetreten war. Aldehydreaktion noch positiv.

Aus der Mutterlauge wurden durch Abdunsten und Anreiben mit Alkohol nochmals 1.2 g erhalten.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt das Pikrat den Schmp. 103° nach schwachem Sintern ab 100°. Die Aldehydreaktion ist jetzt negativ.

Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen analytischen Pikrat ergab keinerlei Depression.

0.1661 g Sbst. im Vakuum über P_2O_5 , getr.: 0.3144 g CO_2 , 0.0916 g H_2O . — 0.1380 g Sbst.: 0.2622 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — 0.1597 g Sbst.: 20.4 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{17}H_{29}O_7N_4$ (394.22). Ber. C 51.75, H 5.63, N 14.22.
Gef. » 51.62, 51.82, » 6.17, 6.24, » 14.26.

264. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.

VII. Beständigkeitsgrenzen komplexer Anionen.

(Eingegangen am 15. Mai 1914.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen¹⁾, in denen der Einfluß des Anions auf die Beständigkeit komplexer Kationen geprüft worden war, sollte festgestellt werden, wie sich die Beständigkeit eines komplexen Anions verschiebt, wenn das zugehörige Kation wechselt. Um wieder, wie früher, den Dampfdruck als Maß für die Beständigkeit benutzen zu können, mußten komplexe Anionen gesucht werden, die bei reversibler Spaltung ein Gas liefern. Als geeignet hierfür

¹⁾ Sechste Mitteilung: B. 46, 3742 [1913].

erwiesen sich die sauren Salze der Chlorwasserstoffsäure, $M[Cl(HCl)]$.

Saure Metallchloride sind, besonders in wasserfreiem Zustande, nicht in so großer Menge zugänglich, daß sie als Vergleichsmaterial für diese Untersuchung dienen können. Dagegen kennt man einige organische Basen, die saure Chloride liefern¹⁾. Es zeigte sich nun, daß eine sehr große Menge von Basen zu derartiger Salzbildung befähigt ist, und daß sich hier ein bequemes Vergleichsmaterial ergibt, da sich durch Wechsel der Base das Kation in mannigfacher Weise variieren läßt.

Zwar ist in diesen Verbindungen nicht nur das Anion, sondern auch das Kation komplex, für den einfachsten Fall, den des sauren Ammoniumchlorides, wäre die Formulierung $[H(NH_3)][Cl(HCl)]$ aufzustellen, aber es ist wohl sicher, daß bei der thermischen Zersetzung die Abspaltung des Säuremoleküls aus dem Anion leichter von statten geht als die Sprengung des Kations, so daß der komplexe Charakter des Kations hier vernachlässigt werden kann, wenigstens bei den unten gewählten Beispielen.

Die Untersuchung wurde bisher auf 24 Verbindungen ausgedehnt. Da sie noch wesentlicher Erweiterung fähig ist, so sollen bereits jetzt einige der experimentellen Daten bekannt gegeben werden, zumal sich aus ihnen ein auffälliges Resultat zu ergeben scheint.

Es zeigt sich nämlich, daß sich die Zerfallstemperaturen der großen Mehrzahl der sauren Salze tertiärer Amine nur recht wenig von einander unterscheiden, und zwar nur um einige Grade, selbst wenn die Amine sonst noch so große chemische Verschiedenheit besitzen. Man hätte erwarten können, daß »negativierende Gruppen« die Einführung des zweiten Salzsäure-Moleküls in ein Amin erschweren würden. Kaufler und Kunz haben sogar geglaubt, dies experimentell nachgewiesen zu haben. In Wirklichkeit ist eine solche Wirkung nicht vorhanden, im Gegenteil besitzt z. B. das Chlorid des Dinitro-dimethylanilins noch größere Affinität zum zweiten Salzsäure-Molekül als das des Mononitro-dimethylanilins. Auch die Stellung der Substituenten im Benzolkern erwies sich als wenig einflußreich. Es kann also keine Rede davon sein, daß der mehr oder weniger »basische« Charakter des Amins die Fähigkeit zur Bildung saurer Haloidsalze bedingt. Diese Salze haben mit der »Basizität« gar nichts zu tun.

Die folgende Tabelle zeigt, daß unter den untersuchten Verbindungen nur drei sind, deren Dissoziationstemperatur sich wesentlich von der der andren unterscheidet., nämlich das *p*-Brom-diäthyl-

¹⁾ z. B. Kaufler und Kunz, B. 42, 385, 2482 [1909]; daselbst weitere Literatur.

anilin und der *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, deren abnorme Drucke aber vielleicht andre, weiter unten erörterte Ursachen haben; schließlich das Trimethylamin als einziges bisher untersuchtes aliphatisches Amin. Außer Vergleich bleiben vorläufig die sekundären Amine, die der Vollständigkeit halber unten mit aufgeführt sind. Bei den tertiären Aminen mit Ringcharakter schwankt bei 15 von 17 untersuchten Verbindungen die Temperatur, bei der der Dampfdruck 350 mm beträgt, innerhalb weniger als 25°; das Kation ist hier also von auffällig geringem Einfluß auf die Beständigkeit. Die Bedeutung dieser Tatsache kann erst erörtert werden, wenn nach Erweiterung des Materials ein Zufall ausgeschlossen ist.

Amine mit cyclischem Bau.

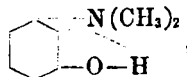
Das saure Chlorid der Base:	besitzt 350 mm HCl-Tension bei Temp.:	Das saure Chlorid der Base:	besitzt 350 mm HCl-Tension bei Temp.:
<i>p</i> -Brom-dimethylanilin	92.5°	<i>m</i> -Chlor-dimethylanilin	42°
Dimethylanilin	61.5°	<i>p</i> -Nitroso-dimethylanilin	42° (?)*)
<i>p</i> -Nitroso-diäthylanilin	59° (?)*)	Chinolin	41°
Diäthylanilin	58°	Cinechonin	39.5°
2,4-Dinitro-dimethylanilin	56.5°	<i>m</i> -Nitro-dimethylanilin	39.5°
<i>m</i> -Brom-diäthylanilin	53.5°*)	<i>p</i> -Nitro-dimethylanilin	39.5°
Dimethyl- α -naphthylamin	52°	<i>p</i> -Brom-dimethylanilin	39°
Pyridin	42.5°	<i>m</i> -Dimethyl-aminobenz- aldehyd	15°
2-Nitro-dimethyltoluidin	42°		

Aliphatische Amine.

Das saure Chlorid der Base:	besitzt 350 mm HCl-Tension bei Temp.:
Dimethylamin	20.5°
Trimethylamin	14°*)
Diäthylamin	-3°

*) extrapoliert.

Dargestellt wurden ferner die sauren Chloride von *o*-Chlor-dimethylanilin und Dimethyl-*o*-toluidin, diese sind aber bisher leider nicht erstarrt, so daß ihr Druck nicht gemessen werden konnte. In festem Zustande wurde ferner das Dichlorid des *p*-Chlor-dimethylanilins erhalten; seine Dampfdruckkurve weist Besonderheiten auf, die im experimentellen Teil erläutert werden. Nur ein Mono-, aber kein Dichlorid lieferte das *m*-Dimethylamino-phenol; es ist anzunehmen, daß diese Verbindung ein inneres Komplexsalz darstellt:



wofür die Möglichkeit der Bildung eines Sechsringes besonders günstig

ist; da nun das Stickstoffatom einen Teil seiner Restaffinität dem Hydroxyl-Wasserstoffatom zuwendet, so ist es nicht imstande, noch ein Salzsäure-Molekül zu addieren. Ähnlich erklärt sich vielleicht auch die auffällig hohe Tension des Dichlorids vom *p*-Dimethyl-amino-benzaldehyd; hier ist die Anlagerung des zweiten Salzsäure-Moleküls nicht ganz verhindert, sondern nur erschwert, also seine Abspaltung begünstigt. Die Richtigkeit dieser Vermutung muß natürlich noch erwiesen werden.

Keine Verbindung mit Salzsäure, auch kein normales Salz, bildete von den bisher untersuchten tertiären Aminen einzig das Trinitro-dimethylanilin.

Eine theoretische Deutung der Resultate wird der nächsten Abhandlung beigegeben werden, die sich auch mit den sauren Salzen anderer Haloidsäuren, ferner mit den Oxoniumsalzen, denen der Azoverbindungen u. a. m. beschäftigen soll.

Experimentelles.

Die Darstellung der Verbindungen geschah ausnahmslos durch Behandeln der wasserfreien Base mit gasförmigem Chlorwasserstoff. Bei Anwendung einiger Gramm Substanz ist die Anlagerung der Salzsäure bei langsamem Durchleiten des Gases meist nach einigen Stunden nahezu beendet. Einzelne, mechanisch eingeschlossene Partikeln entziehen sich aber hartnäckig der Reaktion und werden zuweilen erst nach mehrtägigem, ja sogar mehrwöchentlichem Verweilen in der Salzsäure-Atmosphäre in Reaktion gebracht. Für die Tensionsmessung ist es in allen denjenigen Fällen unnötig, die Anlagerung vollständig zu Ende zu führen, in welche nicht Bichlorid und Monochlorid mit einander feste Lösungen bilden. Das Auftreten der festen Lösungen ergibt sich aus der Form der Tensionskurven beim Abbau, wie dies bei früherer Gelegenheit auseinandergesetzt wurde. Wenn nun solche festen Lösungen nicht auftraten, so wurde meist darauf verzichtet, die Anlagerung vollständig zu Ende zu führen. Die addierte Salzsäure-Menge ist daher meist etwas geringer als die Theorie erfordert, doch bleiben keine Zweifel an der Formel.

Die Bereitung der Substanzen erfolgte in Glaskugeln von 25 ccm Inhalt, die an den Knick eines V-förmigen Rohres angeblasen waren. Nach beendeter Absorption wurde die eine Öffnung des V-Rohres geschlossen und die andre direkt mit dem Apparat zur Druckmessung verbunden.

Dimethyl-anilin.

Die Verbindung des Dimethylanilins mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff wurde bereits mehrfach beschrieben¹⁾. Sie wird zuerst

¹⁾ Vergl. Kaufler und Kunz, B. 42, 389 [1909].

in flüssiger Form erhalten und erstarrt bald. Bemerkenswert ist aber, daß die flüssige Verbindung ganz beträchtliche Mengen von Salzsäuregas aufzulösen vermag; schüttelt man sie unter stetem Durchleiten der Säure, so löst sie bei Zimmertemperatur fast zwei weitere Salzsäure-Moleküle. Sie wird dabei naturgemäß immer leichtflüssiger und ihr Erstarrungspunkt ist herabgedrückt, so daß sie unter Umständen bei Zimmertemperatur überhaupt nicht mehr krystallisiert. Es finden sich nun in der Literatur mehrere übersaure Verbindungen mit Halogenwasserstoff beschrieben, die flüssig sein sollen. Es ist nicht zu zweifeln, daß es sich bei diesen auch nur um Lösungen handelt. Ist der Überschuß an Salzsäure so gering, daß das Salz noch bei Zimmertemperatur krystallisieren kann, so entweicht während des Krystallisationsprozesses der ganze Säureüberschuß.

Die Verbindung $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2, 2HCl$ zeigt folgende Tensionskurve:

Temp.:	19	32	45	52.5	54.8	57	67	69.5	71°
Druck:	20	34	116	188	214	240	520	640	758 mm

Kunz und Kaufler fanden den Erstarrungspunkt der Verbindung bei 54.7° . Auch nach meiner Beobachtung beginnt der Körper bei etwa 55° zu schmelzen, hat man aber das Salz an den Wänden des Kolbens verteilt, so daß die Flüssigkeit ablaufen kann, so bleibt der obere Teil noch bei 71° ungeschmolzen. Der Grund besteht darin, daß während der Tensionsaufnahme ein Teil des Salzsäuregases aus der Substanz entweicht, und zwar ein um so größerer, je höher der Druck und je größer das Gefäß ist. Der Rückstand ist also ein Gemisch des Dichlorids mit Monochlorid, und dieses Gemisch zeigt je nach der Menge der beiden darin vorhandenen Bestandteile verschiedenen Schmelzpunkt. So kommt es, daß sich bei dieser und vielen andren der hier beschriebenen Verbindungen das Schmelzen über ein beträchtliches Temperaturintervall hinzieht. Auch die Druckverhältnisse werden natürlich beeinflußt, sobald flüssige Phase auftritt und deshalb werden für die theoretische Betrachtung nur die Drucke herangezogen, bei denen ausschließlich feste Phase besteht, bzw. es wird auf Drucke extrapoliert, die sich auf feste Phase beziehen.

Diäthylanilin. — Die Verbindung von Diäthylanilin mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff wurde bereits von Kaufler und Kunz beschrieben. 5.16 g Diäthylanilin nahmen beim Überleiten der Salzsäure bis zur Wiederabkühlung 2.87 g Salzsäure auf, während zwei Mol. 2.528 g verlangen würden. Beim späteren Erstarren der Flüssigkeit wurden 0.25 g Salzsäure ausgestoßen, erwärmte man den Rückstand mit der Hand, so verlor er noch 0.03 g Salzsäure, enthielt jetzt also nur 0.07 g Salzsäure mehr als die Theorie erfordert. Mit dieser Substanz wurde eine Tensionsmessung vorgenommen:

Temp.:	19	35	45	55	63	69	77	82.5	86.5°
Druck:	32	100	180	280	423	501	630	713	795 mm

Diese Substanz begann bei 53° zu schmelzen und schmolz innerhalb weniger Grade vollkommen. Zeichnet man die erhaltenen Punkte in ein Koordinatensystem, so sieht man sehr deutlich, daß die Kurve aus zwei Zweigen besteht, einem unteren, steileren und einem oberen, flacheren, die sich bei etwa 57° schneiden. Der obere Kurvenzweig entspricht der Schmelze, der untere dem festen Körper. Da man die Schmelze verhältnismäßig leicht unterkühlen kann und sich auch das Gleichgewicht von der andren Seite einstellt, so kann auch der labile, untere Teil der Dampfdruckkurve der Schmelze reproduziert werden. So zeigte z. B. die unterkühlte Schmelze einen Dampfdruck von 180 mm bei 30°.

Die obige Kurve des festen Körpers verläuft nun infolge des noch vorhandenen, geringen Überschusses an Salzsäure in ihren Anfangspunkten zu flach, d. h. der Druck bei niedrigeren Temperaturen ist anfänglich zu hoch. Aus diesem Grunde wurde durch Evakuieren ein wenig Salzsäure entfernt und die Messung dann nochmals vorgenommen. Sie ergab nunmehr:

Temp.:	50.8	53.3	55.7	57.5°
Druck:	170	227	275	318 mm.

Diese Kurve verläuft, wie voranzusehen war, wesentlich steiler. Sie mündet aber etwa bei 57.5° in die erste Kurve ein, d. h. bei derjenigen Temperatur, bei der aus der ersten Kurve der Schmelzpunkt der Substanz interpoliert werden konnte. In der Tat schmolzen hier die letzten Anteile deutlich bei dieser Temperatur, obwohl die Schmelzung jetzt schon bei 44° begonnen hatte.

p-Nitro-dimethylanilin.

Gemäß den Angaben der Literatur löst sich diese Verbindung nicht in wäßrigen Säuren. Sie vermag aber, bei Abwesenheit von Wasser sehr wohl zwei Moleküle Salzsäuregas aufzunehmen. Sie klumpt dabei, ohne feucht zu werden, sehr leicht zusammen, wodurch der völlige Angriff verhindert wird; läßt man aber das Gas sehr langsam hinzutreten, so kann man ein pulveriges Produkt erhalten. Das Salz ist fast weiß, mit einem Stich ins Gelbliche.

I. 1.31 g Sbst. addierten 0.51 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.57 g. — II. 1.668 g Sbst. addierten innerhalb 10 Tagen 0.683 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.733 g.

I. Temp.:	15.5	29.5	35	41.5	46	50	53.5	56.2°
Druck:	61	208	287	411	518	610	685	706 mm.
II. Temp.:	0	10	25	35	45	54	65°	
Druck:	7	37	141	273	469	636	706 mm.	

1) Diese Substanz wurde dargestellt und gemessen von Hrn. stud. E. Hochuli.

Beide Kurven zeigen sehr gute Übereinstimmung bis etwa 53°. Bei dieser Temperatur trat in beiden Fällen Schmelzung ein, die sich auch in den Druckkurven sehr deutlich durch Knickpunkte zu erkennen gibt.

m-Nitro-dimethylanilin¹⁾. — Bei der Absorption der Salzsäure durch diese Base läßt sich die früher erwähnte selektive Absorption sehr deutlich beobachten. Während die Hauptmenge der Substanz sehr rasch in ein weißes Pulver übergeht, bleiben einige der intensiv roten Partikelchen tagelang völlig unangegriffen. Kurve I wurde mit einer nicht vollkommen umgewandelten Substanz aufgenommen, Kurve II mit einer völlig umgesetzten.

II. 3.4074 g Sbst. addierten 1.4966 g HCl; ber. für 2 Mol.: 1.4984 g.

I. Temp.:	19	33.5	43	47	52	54°
Druck:	106	245	419	528	663	738 mm.

Nummehr wurde durch Abpumpen ein Teil der Salzsäure entzogen und die Kurve erneut aufgenommen:

Temp.:	26	45.7	51	57°
Druck:	130	442	602	810 mm.

Beide Kurven zeigen gute Übereinstimmung; wir haben hier ein Beispiel dafür, daß feste Lösungen zwischen Mono- und Dichlorid nicht merklich vorhanden sind.

II. Temp.:	0	20	41	46	50	53	55°
Druck:	6	37	343	441	553	688	752 mm.

Auch diese Kurve stimmt mit der von I. gut überein. Es wurde schließlich bei etwa 55° so lange abgesaugt, bis der Druck sich nicht wieder erhöhte. Dabei war das Dichlorid in das Monochlorid übergegangen, das gleichfalls noch weiße Farbe besitzt. Dieses zeigte bei 132° erst eine Tension von 55 mm, bei 148° nahm diese Tension dauernd zu, und zwar um so stärker, je länger der Versuch dauerte. Es trat also hierbei eine Zersetzung ein, die mit steigender Geschwindigkeit vor sich ging; der Rückstand färbte sich rot unter Bildung der freien Base, während gleichzeitig an den kälteren Stellen ein Sublimat glänzender, weißer Nadeln sich ansetzte.

1.3-Dinitro-dimethylanilin²⁾. — Die Verbindung addiert ein Mol. Salzsäure schnell, das zweite sehr langsam; das Dichlorid bildet ein blaßgelbes Pulver. Auch hier wurden die Tensionen zweier Substanzen gemessen, von denen die eine völlig (I), die andre ziemlich unvollständig (II) mit Salzsäure gesättigt war, und auch hier wurden recht gut übereinstimmende Drucke gefunden.

¹⁾ Dargestellt und gemessen von Hrn. stud. E. Hochuli. Weiterhin werden die von Hrn. Hochuli ausgeführten Versuche durch * gekennzeichnet.

I. 2.148 g Subst. addierten 0.777 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.743 g. — II. 1.92 g Subst. addierten 0.51 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.66 g.

I. Temp.:	0	23	35	60	80°				
Druck:	2	37	92	388	1080 mm				
II. Temp.:	17	30	41	55.3	60.2	64.5	68	71.3	72.8°
Druck:	34	80	146	329	422	531	617	730	790 mm.

Selbst als aus dieser zweiten Substanz noch ziemlich viel Salzsäure abgesaugt war, blieb der Druck ziemlich unverändert, er stieg nämlich bei 64.8° wieder auf 530 mm. Feste Lösungen liegen also auch hier nicht vor. Die Substanz schmolz während der Tensionsaufnahme nicht.

1-Methyl-2-dimethylamino-4-nitro-benzol*. — Die flüssige Base wird bereits nach kurzem Behandeln mit Salzsäuregas fest, behält aber vorläufig noch eine gelbe Farbe. Nach längerem Einleiten verwandelt sich diese gelbe Farbe sehr allmählich in eine weiße, nach fünftägiger Behandlung ballte sich die ganze Substanz zu einem Klumpen zusammen, der bei weiterem achttägigen Aufenthalt in der Salzsäure-Atmosphäre zu einem weißen Pulver verwitterte.

0.7748 g Subst. nahmen 2.2800 g HCl auf; ber. für 2 Mol.: 2.1799 g.

Es wurden drei Tensionsbestimmungen gemacht, indem je nach Aufnahme der ersten und zweiten Kurve ein Quantum Salzsäure abgesaugt wurde. Auffallenderweise sank hier der Druck nicht nach dem Absaugen des Gases, sondern die Tension stieg noch über ihre frühere Höhe hinaus, wenn auch nur unbedeutend. Der Grund hierfür ist wohl in Oberflächen-Erscheinungen zu suchen.

Aufnahme I.	Temp.:	0	10	20	30	48	52	63°
	Druck:	43	77	106	138	413	488	760 mm.
Aufnahme II.	Temp.:	42	50°					
	Druck:	340	494 mm.					
Aufnahme III.	Temp.:	0	10	20	30	40	50	60°
	Druck:	7	17	34	160	313	518	823 mm.

p-Nitroso-dimethylanilin.

Die Verbindung mit 2 Mol. Chlorwasserstoff wurde schon von Kaufler und Kunz erhalten. Die Base kann aber noch mehr als zwei Mol. Salzsäure aufnehmen.

1.02 g Subst. absorbierten z. B. 0.56 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.50 g. Ein solches Produkt zeigt eine beträchtliche Tension:

Temp.:	—2	10	20.5	30	40°
Druck:	340	455	592	657	687 mm.

Saugt man aber den Überschuß an Salzsäure ab, so erhält man folgende Werte:

Temp.:	18	27°
Druck:	68	125 mm.

Leider läßt sich die Kurve nicht höher hinauf verfolgen, da später die Gasentwicklung keinen Endpunkt erreicht. Bei 37° z. B. entwickelte sich fortgesetzt Gas derart, daß der Druck stets mit gleicher Geschwindigkeit anstieg; es findet hier offenbar noch eine andersartige Zersetzung statt. Der Versuch wurde mehrfach wiederholt, die verschiedenen Resultate stimmten nicht völlig überein. In Anbetracht der Unsicherheit der Resultate soll darauf verzichtet werden, die weiteren Versuche wiederzugeben, immer aber erreichte bei weiterem Absaugen von Salzsäure der Druck nicht wieder die gleiche Höhe wie vorher. Obgleich also hier auf die Wiedergabe genauer Druckwerte verzichtet werden muß, ist doch aus den zuletzt angeführten, wohl am besten zutreffenden beiden Druckwerten ersichtlich, daß die Tension der Nitroverbindung derjenigen der Nitroverbindungen nicht unähnlich ist.

p-Nitroso-diäthylanilin*. — Für das saure Chlorid dieser Verbindung gilt das Gleiche, was bei der Dimethylverbindung gesagt wurde. Die bisher nicht beschriebene Verbindung entsteht bei längerem Überleiten von Salzsäuregas über die Base, ohne daß wesentliche Farbaufbellung stattfindet.

3.48 g Sbst. absorbierten in drei Tagen 0.54 g HCl; ber. für 2 Mol. 0.59 g.

Die Substanz besaß folgende Tension:

Temp.:	0	10	30°
Druck:	1	18	60 mm.

Beim Erwärmen auf etwa 45° konnte keine Druckkonstanz mehr erreicht werden, sondern der Druck vermehrte sich kontinuierlich um etwa 8 mm innerhalb fünf Minuten, es fand also jedenfalls anderweitige Zersetzung statt. Der Versuch wurde daher abgebrochen; aus dem letzten Tensionswert läßt sich die Lage der Kurve wenigstens mit einiger Annäherung extrapolieren.

m-Chlor-dimethylanilin.

Auch hier erfolgte die Aufnahme des ersten Salzsäure-Moleküls schnell, die des zweiten wesentlich langsamer, offenbar aus Oberflächengründen.

1.87 g Sbst. addierten 0.82 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.878 g.

Temp.:	0	11.5	16	24.5	31.5	41.7	46	54.5	60°
Druck:	25	64	85	122	180	338	395	416	471 mm.

Bei graphischer Darstellung findet man einen regelmäßigen Verlauf der Kurve bis etwa 42.5°. Bei dieser Temperatur tritt ein scharfer

Knick auf. In der Tat bemerkte man kurz oberhalb des Temperaturschmelzpunktes 41.7° , daß die Substanz zu schmelzen anfangt, doch waren selbst bei 60.5° erst etwa zwei Drittel der Masse geschmolzen. Man könnte es auf den ersten Blick merkwürdig finden, daß das Manometer den niedrigeren Druck der Schmelze anzeigt, anstatt des höheren des noch vorhandenen festen Körpers. Aber dies erklärt sich daraus, daß, wie mehrfach erörtert, die Schmelze mechanisch Salzsäuregas zu lösen vermag, so daß in ihr die Konzentration dieses Gases größer ist, als im darüber befindlichen Gasraum, der auf das Manometer wirkt. Da nun der feste Rückstand mit Schmelze bedeckt ist, so befindet er sich unter einer Schicht von höherer Salzsäure-Konzentration, als sie durch die Quecksilbersäule angezeigt wird. Würde man aber, etwa mechanisch, die Schmelze entfernen, so würde sich der Rückstand gleich wieder mit einer neuen Schicht derselben überziehen, da er dann etwas Gas abgeben und dadurch seine Zusammensetzung ändern würde. Das Phänomen des scheinbar zu niedrigen Druckes ist also leicht erklärlich.

p-Chlor-dimethylanilin. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurde vom *p*-Nitro-chlor-benzol ausgegangen. Diese Darstellungsmethode scheint noch nicht beschrieben worden zu sein.

50 g der Nitroverbindung wurden mit 100 g granuliertem Zinn vermengt und dann mit 175 g rauchender Salzsäure, zuerst in kleineren Anteilen versetzt. Die Reduktion kommt in Gang, sobald die Nitroverbindung teilweise geschmolzen ist. Sie wird anfangs durch Kühlen etwas gemäßigt, später ist Kühlung unnötig. Ist alle Salzsäure zugesetzt, so wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt bildet dann eine gelbliche ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer fettglänzenden Krystallmasse erstarrt. Diese Masse löst sich sehr leicht in Wasser; destilliert man die wäßrige Lösung nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf, so wird in vorzüglicher Ausbeute *p*-Chlor-anilin übergetrieben, das in der Vorlage erstarrt; die Mutterlauge auszusalzen lohnt sich nicht.

Das *p*-Chlor-anilin siedet bei 710 mm Druck zwischen 226° und 227° ; es besitzt eine hohe Schmelzwärme, denn das Erstarren der geschmolzenen Masse erfordert bei steter spontaner Temperaturerhöhung relativ viel Zeit.

Zur Methylierung wurde die Base zuerst in das Bromid verwandelt¹⁾.

Hierzu schmilzt man sie und versetzt sie mit warmer, wäßriger Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.38, die sich anfangs klar mit der Schmelze mischt; bei weiterem Säurezusatz fällt das ziemlich schwer lösliche Bromid in reichlicher Menge aus, die sich beim Erkalten noch vermehrt. Erhitzt

¹⁾ Vergl. das Verfahren von Heidelberg, B. 20, 150 [1887].

man dies Bromid zehn Stunden mit zwei Mol. Methylalkohol im Rohr auf 145°, so erhält man eine rötliche Flüssigkeit, die beim Eingießen in Natronlauge ein braunes Öl gibt. Das Öl erstarrt bald, der braune Krystallkuchen wird beim Abpressen auf Ton farblos; die Ausbeute beträgt nur 45% der Theorie. Äther entzieht der Mutterlauge keine wesentlichen Mengen mehr. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol ist die Verbindung rein.

1.64 g Sbst. addierten 0.81 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.76 g.

Während der Addition schmolz die Substanz zu einer rötlichen Flüssigkeit, diese wurde mit der *meta*-Verbindung geimpft und erstarrte dann sehr langsam.

Temp.:	16	26.5	32°
Druck:	70	255	265 mm, schmolz oberhalb 26°.

Nach Absaugen von etwas Salzsäuregas wurde eine zweite Tensionskurve aufgenommen:

Temp.:	0	10.5	18.5	23.8	26°
Druck:	10	23	97	226	255 mm.

Bei graphischer Darstellung ergibt sich ein Schmelzpunkt (Knickpunkt) von etwa 25°. Beide Kurven sind also in guter Übereinstimmung, sie sind aber auffällig durch ihre große Steilheit unterhalb des Schmelzpunktes. Während der Kurventeil bis etwa 15° dem der *meta*-Verbindung durchaus ähnlich ist, steigt der Druck später in sonst nicht beobachteter Weise. Die Ursache dieses Verhaltens ist bisher unbekannt, jedenfalls darf diese Verbindung nicht ohne weiteres mit den übrigen verglichen werden.

o-Chlor-dimethylanilin. — Die Verbindung wurde aus *o*-Chlor-nitrobenzol in der gleichen Weise gewonnen, wie die vorige. Auch hier scheint diese Darstellungsmethode noch nicht beschrieben worden zu sein.

1.66 g Sbst. addierten 0.83 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.78 g.

Dieses Chlorid war leider nicht zum Krystallisieren zu bringen. Während sechs Monaten wurde es bei verschiedenen Temperaturen aufbewahrt; in der Kälte erstarrte es glasig, bei Zimmertemperatur war es von der Konsistenz eines nicht dicken Öles.

m-Brom-dimethylanilin*. — Die Absorption des Salzsäuregases setzte erst nach zweitägigem Digerieren ein, erfolgte dann aber schnell unter beträchtlicher Erwärmung; es bildete sich bald eine fast glasartige feste Oberflächenschicht, die den weiteren Zutritt des Gases stark behinderte, so daß die Reaktion später wieder sehr langsam verlief und erst nach weiteren vier Tagen praktisch beendet war. Es hatte sich nunmehr eine schwach rötlich gefärbte, undurchsichtige, feste Substanz gebildet.

5.39 g Sbst. absorbierten 2.06 g HCl; ber. für 2 Mol.: 1.83 g.

Temp.: 0 10 25 40°

Druck: 29 161 298 410 mm.

Die Substanz begann bei 21° zu schmelzen. Nach Absaugen von wenig Salzsäuregas stieg der Schmelzpunkt beträchtlich, nämlich auf 52°, und die Tension sank stark, nämlich auf 275 mm bei 57°. Diese Erscheinungen sind auf den geringen Überschuß an Salzsäure zurückzuführen, den die Substanz ursprünglich besaß, in der Tat drückte erneutes Absaugen dann die Tension nur noch unbedeutend herunter:

Temp.: 0 17 29 39 50 60 74°

Druck: 3 14 40 105 264 356 516 mm.

Diese Kurve kommt der Tensionskurve der reinen Verbindung wahrscheinlich sehr nahe; abermaliges, starkes Absaugen drückte sie verhältnismäßig wenig herunter.

p-Brom-dimethylanilin. — Beim Behandeln der Verbindung mit Salzsäuregas tritt teilweise Verflüssigung ein; diese muß man durch geringes Erwärmen unterstützen, da sonst leicht Wiedererstarung erfolgt und der Zutritt der Salzsäure abgeschnitten wird. Als die geschmolzene Substanz etwas mehr als zwei Mol. der Säure absorbiert hatte, wurde sie stehen gelassen und erstarrte nach einiger Zeit unter Ausstoßung von soviel Chlorwasserstoff, daß der Rückstand genau zwei Mol. davon enthielt:

2.32 g Sbst. absorbierten 0.85 g HCl; ber. für 2 Mol. 0.85 g.

Temp.: 17 30 38.5 44 52.5°

Druck: 45 160 333 435 490 mm.

Die Substanz hatte bei 41° angefangen zu schmelzen. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und die Tension nochmals bestimmt; die Kurve zeigte mit der ersten völlige Übereinstimmung:

Temp.: 25 33.5 43.5°

Druck: 56 215 420 mm.

p-Brom-diäthylanilin. — Der Beginn der Salzsäure-Addition wird durch gelindes Erwärmen bis zu beginnendem Schmelzen begünstigt, die weitere Addition erfolgt dann zunächst leicht unter starker Selbsterwärmung, ist aber ein Mol. Salzsäure aufgenommen, so erstarrt die Masse wieder und nimmt dann nur äußerst langsam ein zweites Mol. des Gases auf. Erst nach mehrwöchentlichem Digerieren war die Addition nahezu beendet.

2.41 g Sbst. addierten 0.74 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.76 g.

Temp.: 20 54.5 70 82 90 102°

Druck: 20 72 143 236 318 510 mm.

Bei 108.5° war die Verbindung ganz geschmolzen, diese Schmelze besaß einen Druck von 560 mm. Aber schon bei gelindem Erwärmen

waren flüssige Teile aufgetreten, und es ist nicht ausgeschlossen, daß diese soviel Gas absorbierten, daß die abnorme Tieflage der Kurve hieraus erklärlich ist. Bei den tiefsten Temperaturen stimmt die Kurve mit denen der oben angeführten Verbindungen noch ganz gut überein. Daß dies nicht etwa auf einen lokalen Salzsäure-Überschuß zurückzuführen ist, der leicht abgegeben wird, geht aus einem zweiten Versuch hervor, bei dem zur Sicherheit nur etwa $1\frac{3}{4}$ Mol. Salzsäure angelagert waren; diese unvollständig gesättigte Substanz zeigte folgende Drucke:

Temp.:	0	27	37	50.5	69	86	95.5	106.5	112°
Druck:	10	34	46	70	115	220	335	535	737 mm.

Auch hier sind die Anfangswerte noch in ziemlicher Übereinstimmung mit den Kurven der früheren Verbindungen, das spätere Abbiegen bildet also vielleicht nur scheinbar eine Ausnahme.

p-Dimethylamino-benzaldehyd.

Die Base backt beim Behandeln im Salzsäurestrom ein wenig zusammen und verwandelt sich in eine körnig-hornartige Masse.

2.02 g Sbst. addierten 1.00 g HCl; ber. für 2 Mol.: 0.99 g.

Die Druckeinstellung bei konstanter Temperatur erfolgte langsamer als gewöhnlich, sie war zuweilen erst nach zwei Stunden beendet. Wurde dann wieder abgesaugt, so erreichte der Druck wieder die alte Höhe. Die folgenden Werte stammen aus verschiedenen Messungsreihen, die gut mit einander übereinstimmen:

Temp.:	0	13	14	15	30.5°
Druck:	150	325	340	360	740 mm.

m-Dimethylamino-phenol.

Wie in der Einleitung erwähnt, bildet die Verbindung kein Dichlorid. Zwar nimmt sie mehr als ein Mol. Salzsäure auf, sieht dann aber uneinheitlich aus und entläßt den Überschuß der Säure sehr leicht wieder, so daß es sich wohl nur um eine Lösung von Salzsäuregas im Monochlorid handelt.

2.00 g Sbst. addierten z. B. bei Zimmertemperatur 0.78 g HCl, während sich für 2 Mol. 1.07 g berechnen. Die Masse war halbflüssig, nahm wohl in der Kälte noch mehr des Gases auf, gab aber dann eine flache Tensionskurve, wie sie für Lösungen charakteristisch ist.

Dimethyl- α -naphthylamin.

Die Base nimmt unter Erwärmung schnell 1 Mol. Salzsäure auf und wird fest; die weitere Addition erfolgt langsam, es entsteht eine rötliche, sirupöse Flüssigkeit, die mehr Chlorwasserstoff aufzunehmen vermag, als einem Dichlorid entspricht. Dieser Überschuß wird aber bei Handwärme leicht wieder abgegeben, die Flüssigkeit wird dann

bei Zimmertemperatur sehr dick und erstarrt nach einigen Tagen zu einem strahlig-krystallinischen Kuchen. Nach Absaugen von etwas Salzsäure zeigte er folgende Tension:

Temp.: 19 52 59.5 67°
Druck: 105 308 445 532 mm.

Die Schmelzung begann bei 59.5° und war bei 67° noch nicht beendet. Es wurde nunmehr abgesaugt und eine neue Tensionsbestimmung ausgeführt:

Temp.: 33 43.5 51 56 64.5°
Druck: 120 212 328 390 460 mm.

Beide Kurven stimmen bis zum Schmelzpunkt gut überein, ja die zweite liegt sogar noch etwas über der ersten. Selbst nach nochmaligem Absaugen besaß der Rückstand z. B. die Drucke 145 bezw. 212 mm bei 36° bezw. 44.5°, in Übereinstimmung mit den ersten Beobachtungen.

Pyridin.

Das Anlagerungsprodukt mit 2 Mol. Salzsäure wurde bereits von Kaufler und Kunz beschrieben. Bei der Druckaufnahme begann die Substanz bei etwa 47° zu schmelzen und war kurz oberhalb 51° völlig verflüssigt. Bei 47° zeigt die Tensionskurve nur einen geringen Knick.

Temp.: 19 29 35 40 42.5 46 47 49.5 51.2 54 59 61°
Druck: 75 147 220 301 350 426 475 521 587 640 738 778 mm.

Chinolin.

Auch hier wurde die Salzsäure-Verbindung schon von Kaufler und Kunz beschrieben; es empfiehlt sich, zur Aufnahme des zweiten Moleküls das Salz bis zum Schmelzen zu erwärmen und es dann in Salzsäuregas zu schütteln, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Die Verbindung begann bei 48.5° zu schmelzen und war bei 57° völlig verflüssigt.

Temp.: 0 10.5 21 31 40 48.5 55 62°
Druck: 8 25 90 200 327 468 500 607 mm.

Mit beginnendem Schmelzen weist die Kurve einen deutlichen Knick auf. Eine zweite, nach Abpumpen von etwas Salzsäuregas aufgenommene Kurve lag etwas tiefer, zeigte aber einen ziemlich ähnlichen Verlauf.

Cinchonin.

Das Cinchonin vermag vier Moleküle Salzsäure anzulagern, offenbar zwei an jedem seiner beiden Stickstoffatome. Die Absorption erfolgt leicht, die Masse backt dabei anfänglich zusammen und wird halbflüssig, später wieder fest.

2.64 g Sbst. addierten 1.44 g HCl. Ber. für 2 Mol. 1.32 g.

Diese Substanz war noch etwas feucht und besaß eine hohe Dampftension, z. B. 533 mm bei 21°, herrührend von dem geringen, darin enthaltenen Salzsäure-Überschuß. Nach kurzem Absaugen wurde sie vollkommen fest und bildete einen harten Kuchen, der sich von der Gefäßwand ablöste. Er bestand aus zuckerähnlich glänzenden Krystallen. Die Tensionskurve ist ziemlich regelmäßig, wenn auch etwas schrägliegend, sie weist oberhalb 40° einen schwachen Knick auf.

Temp.:	0	10	16	19	27.8	32.8	38.1	41	46	52.5	59°
Druck:	43	94	125	149	209	260	333	382	451	538	627 mm.

Nach nochmaligem Absaugen ergaben sich folgende Kurvenwerte:

Temp.:	16	28	41	52	60	69.5°
Druck:	85	133	219	344	445	553 mm.

Diese Substanz enthielt, wie eine Analyse ergab, noch 1.17 g HCl. Für die Verbindung mit 3 Mol. HCl berechnen sich 0.99, für die mit 4 HCl 1.32 g Salzsäure. Es entspricht also die erste Kurve der Verbindung mit 4 Mol. Salzsäure, die zweite einem Gemisch dieser und einer solchen mit weniger Salzsäure.

Trimethylamin.

Trimethyl-ammoniumchlorid, das bei 160° getrocknet war, absorbiert bei Zimmertemperatur Salzsäuregas unter mäßiger Selbsterwärmung und teilweiser Verflüssigung.

I.	1.465 g Sbst.	absorbierten	0.595 g HCl.	Ber. für 1 Mol.	0.555 g.
II.	1.159 » »	»	0.444 » »	» » 1 »	0.443 ».

Im Vakuum verliert es einen kleinen Teil der Salzsäure sehr leicht und wird dann bei niedriger Temperatur fest. Diese feste Masse entspricht der Verbindung $N(CH_3)_3, 2HCl$.

I. Temp.:	-18	0	9.5	18.5	34	46	49	56°
Druck:	40	140	195	265	370	464	490	553 mm
II. Temp.:	-20	0	12	20.7	35°			
Druck:	30	128	230	275	343 mm.			

Besonders aus der zweiten Kurve folgt deutlich ein Knick bei etwa 6°. Bei Zimmertemperatur ist die Masse bereits merklich feucht, sie beginnt also offenbar bei 6° zu schmelzen. Daß die Schmelze sehr viel Salzsäuregas zu lösen vermag, beobachteten schon Kaufler und Kunz, die eine bei -28° noch nicht erstarrende Verbindung der Formel $N(CH_3)_3, 3HCl$ erhalten zu haben glaubten. Diese Substanz war aber jedenfalls nur eine Lösung von Salzsäuregas in der Schmelze.

Dimethylamin. — Zur Addition wurde Dimethyl-ammoniumchlorid verwendet, das bei 160° getrocknet war. Das flüssige Additionsprodukt erstarrte in einer Kältemischung.

I.	1.05 g Sbst.	addierten	0.485 g HCl.	Ber. für 1 Mol.	0.470 g.
II.	1.540 g »	»	0.664 » »	» » 1 »	0.689 ».

I. Temp.:	-18	0	9	16	21	26.5	35.5	44°
Druck:	15	52	160	268	368	436	542	682 mm
II. Temp.:	0	5	10	15.5	20	23.5	35°	
Druck:	60	80	127	215	337	465	650 mm.	

Beide Substanzen begannen wenig oberhalb 0° zu schmelzen; die erste war kurz oberhalb 21°, die zweite bei 23° völlig verflüssigt.

Diäthylamin. — Bei 160° getrocknetes Diäthyl-ammoniumchlorid absorbiert Chlorwasserstoffgas nur sehr langsam in der Kälte bei 0°.

2.414 g Stbst. addierten 0.633 g HCl. Ber. für 1 Mol. 0.805 g.

Dieses Resultat wurde erst nach mehrtägigem Behandeln mit Salzsäuregas erreicht. Bei längerem Aufenthalt in dem Gase wäre noch mehr angelagert worden, da zuletzt innerhalb 10 Stunden noch 0.11 g absorbiert worden waren.

Temp.:	-20	-12	-7.5	0	5	8	11	13	14	15°
Druck:	128	225	280	390	496	575	660	725	750	780 mm.

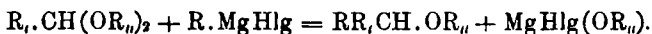
Nach Absaugen von etwas Salzsäure stieg der Druck bei 15° wieder auf 780 mm, es war also für die Aufnahme der Druckkurve ohne Bedeutung, daß die ursprüngliche Substanz etwas zu wenig Salzsäure enthalten hatte.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

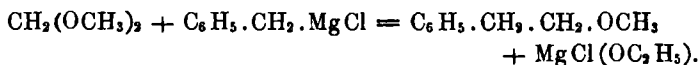
266. A. E. Tschitschibabin und S. A. Jelgasin:
Darstellung von Äthern aus Aldehyd- bzw. Keton-acetalen
und magnesium-organischen Verbindungen¹⁾.

(Eingegangen am 16. Mai 1914.)

Vor kurzer Zeit wurden von uns die ersten Versuche beschrieben²⁾, welche die Ersetzbarkeit von Alkoxygruppen in Acetalen durch das Radikal der magnesium-organischen Verbindungen beweisen, gemäß der allgemeinen Gleichung:



Diese Reaktion stellt eine neue Darstellungsmethode von Äthern der primären, sekundären und tertiären Alkohole vor. Die ersten werden erhalten, wenn in die Reaktion ein Formaldehyd-acetal eintritt, z. B.:



¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Chemischen Abteilung der Moskauer Gesellschaft von Naturforschungsfreunden am 13. Dezember 1913.

²⁾ B. 47, 49 [1914].