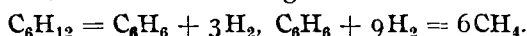


halten; damit überhaupt, wenn auch nur ganz geringe Mengen des Katalysats aufgesammelt werden konnten, mußte der Zufluß von Hexamethylen noch mehr verstärkt werden. Führt man den Dehydrogenisations-Prozeß im Wasserstoff-Strom aus, so geht die Spaltung von Hexamethylen noch energischer vor sich, und es wird dann unmöglich, irgendwelche nennenswerten Mengen von Katalysat zu sammeln.

Weniger zersetzend als Ruthenium wirken bei 350—360° auf das Hexamethylen sowie auf das daraus entstehende Benzol die Nickel-Präparate I, II und VI.

Besonders gute Dehydrogenisations-Eigenschaften besitzt das auf Tonerdehydrat niedergeschlagene Nickel VI. Schon beim einmaligen Überleiten von Hexamethylen bei 300—310° wurde, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, bereits vollkommen reines Benzol erhalten ($n_D^{22} = 1.4898$). Dagegen wirkt das nach Sabatier dargestellte Nickel V bei Temperaturen von 300° bis 310° derart zersetzend auf das Hexamethylen ein, daß in dem gesammelten Katalysat nur ganz geringe Mengen von Benzol festzustellen waren. Im überschüssigen Wasserstoff-Strom geht hier, wie auch beim Ruthenium, die Katalyse bis zum Grenzwert, nach der Gleichung:



Der zuerst von Sabatier und Senderens⁵⁾ bei 270° unter dem Einfluß von Nickel beobachtete Zerfall von Hexamethylen tritt demnach auch bei Verwendung von Ruthenium ein, welches Metall auf das Hexamethylen in einem noch höheren Grade zersetzend einzuwirken vermag als selbst das Nickel-Präparat V.

238. E. Wedekind und H. Uthe: Die Rolle der Solvat-Bildung beim Zerfall asymmetrischer Amin-ammoniumsalze.

(54. Mitteilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom).

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

(Eingegangen am 1. Mai 1925.)

Kürzlich²⁾ zeigten wir u. a., daß ein sog. Amin-ammoniumsalz, das Nitrat des *d*-Methyl-phenyl-benzyl- $[\beta$ - (methyl-phenyl-amino) - äthyl]-ammoniums, $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)[(CH_3)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH_2]N \cdot NO_3$, in chloroformischer Lösung eine starke Zunahme seiner an sich geringen Zerfallstendenz durch Zugabe von Anilin und anderen Basen erfährt, und daß dieser Zerfall auch in Anilin als Solvens allein ungefähr mit derselben Geschwindigkeit abläuft. Verschiedene Beobachtungen deuteten darauf hin, daß in diesen Lösungen Solvate — als mehr oder weniger lockere Komplexe des Nitrates mit Anilin gedacht — vorhanden sind, welche für den Zerfall des sonst relativ beständigen Nitrates in Anwesenheit von Anilin (und anderen Aminen) verantwortlich gemacht werden könnten.

Um das Vorhandensein von Solvaten festzustellen, haben wir unter einstweiligem Verzicht auf die kryoskopische Methode der Molekulargewichts-Bestimmung, welche wegen der anzunehmenden gleichzeitigen Assoziation der Salzmolekeln keine durchsichtigen Ergebnisse versprechen konnte, uns folgenden einfachen

⁵⁾ loc. cit., S. 336, 361.

¹⁾ Letzte Mitteilung: A. 442, 119ff. [1925].

²⁾ B. 58, 475, 473 [1925].

Verfahrens bedient: In einer Trockenpistole, die mit einer Hochvakuum-Pumpe verbunden war, wurden im Probegläschen abgewogene Mengen Aminammoniumnitrat in der gleichen Menge Anilin gelöst und durch passend gewählte Siedeflüssigkeiten auf bestimmte konstante Temperaturen gebracht. Gleichzeitig befand sich in der Trockenpistole eine Probe festen Nitrates, um eine eventuelle Zersetzung beobachten zu können, und außerdem noch ein Röhrchen mit einer der als Lösungsmittel angewandten gleichen Menge Anilin ohne Salz-Zusatz. Dann wurde evakuiert und schließlich langsam angeheizt. Sobald das reine Anilin verdunstet war³⁾, ohne daß eine Zersetzung des festen Salzes stattgefunden hatte, begannen die Wägungen eines der Röhrchen, das den quantitativen Versuchen diente (in der graphischen Darstellung bei A, s. Fig. 1).

Nach gewissen Zeiten wurde die Gewichtsabnahme festgestellt, die dem an das Nitrat solvatisch gebundenen Anilin entsprechen sollte. Die Gewichtsabnahme machte aber nicht bei dem Gewicht des angewandten Nitrates halt (in dem Diagramm bei B), sondern setzte sich weiter fort, ohne daß das Anilin in dem Rückstand ganz verschwunden war, wie sich bei Parallelversuchen mit Hilfe der Isonitril-Reaktion leicht nachweisen ließ. Es hatte also eine Zersetzung des Nitrates im Solvat-Zustande eingesetzt. Das Anilin selbst zeigte eine relative Beständigkeit in einer anderen Versuchsreihe, bei welcher die Temperaturen nach gewissen Zeiten durch Verändern der Siedeflüssigkeiten erhöht wurden. Mit der Prüfung auf solvatisch gebundenes Anilin wurde auch diesmal erst begonnen, nachdem eine gleiche Menge reines Anilin, wie zur Lösung des Nitrates angewandt wurde, verdampft war. Die gemachten Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	Zeitdauer in Minuten	Ergebnis der Isonitril-Reaktion
36°	30	positiv
56°	30	positiv
ca. 85°	30	positiv
111°	15	positiv
111°	30	schwach (beginnende Zersetzung)
111°	30	negativ

Bezeichnend ist, daß aus Proben, bei denen die Zersetzung noch nicht begonnen hatte, auf keine Art mehr krystallinisches Nitrat zu erhalten war, sondern stets Öle herauskamen, die selbst aus oft erprobten Medien nicht mehr krystallisierten.

Da bekannt ist, daß Chloroform besonders befähigt ist, mit Ammoniumsalzen Molekülverbindungen, die den Solvaten nahestehen müssen, einzugehen, wurde zum Vergleich ein entsprechender quantitativer Versuch mit dem Nitrat und Chloroform als Lösungsmittel angesetzt, nur daß diesmal im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe und bei Zimmertemperatur gearbeitet wurde. Wieder trat kontinuierliche Gewichtsabnahme ein, aber allmählich wurde der Rückstand krystallinisch. Nachdem alles erstarrt war, blieb auch das Gewicht konstant, welches einem Verhältnis von 1 Mol. Chloroform zu 1 Mol. Nitrat genau entsprach. Dieses änderte sich auch nicht nach

³⁾ Dies war — je nach der angewandten Menge Anilin — in ungefähr 10—20 Min. der Fall.

tagelangem Stehen im Vakuum und erhielt sich sogar noch einige Stunden bei 36° im Vakuum (vergl. das Diagramm, Fig. 2).

Das besondere Verhalten der benutzten Lösungsmittel drückt sich auch in ihrem Einfluß auf das spezifische Drehungsvermögen des aktiven Nitrates aus, das sowohl in Anilin als auch in *N*-Methyl-anilin abnorm hohe Werte annimmt. In nachstehender Tabelle sind die spezifischen und Molekulardrehungen in verschiedenen Lösungsmitteln (bei Zimmertemperatur und 1 dm Rohrlänge) zugleich mit den Dielektrizitäts-Konstanten derselben angeführt:

Aktives Nitrat gelöst in

Chloroform (c = 1.0)	$[\alpha]_D = -123^{\circ}$; $[M]_D = -483^{\circ}$; $\epsilon = 4.9$
Anilin (c = 1.0)	$[\alpha]_D = -163^{\circ}$; $[M]_D = -640^{\circ}$; $\epsilon = 7.2$
<i>N</i> -Methyl-anilin (c = 1.0)	$[\alpha]_D = -163^{\circ}$; $[M]_D = -640^{\circ}$; $\epsilon = 5.9$
Aceton (c = 0.588)	$[\alpha]_D = -92^{\circ}$; $[M]_D = -362^{\circ}$; $\epsilon = 20.7$
Methylalkohol (c = 1.0)	$[\alpha]_D = -100^{\circ}$; $[M]_D = -392^{\circ}$; $\epsilon = 31.2$

Die ersten drei Lösungsmittel (mit niedriger Dielektrizitäts-Konstante) sind bekannt durch ihr Assoziationsvermögen, sowie durch ihre Tendenz, mit den gelösten Stoffen Solvate zu bilden. Methylalkohol löst dagegen durch-

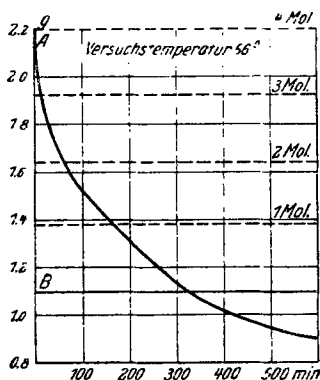


Fig. 1.
Gewichtsabnahme des Anilinites
in Gramm.

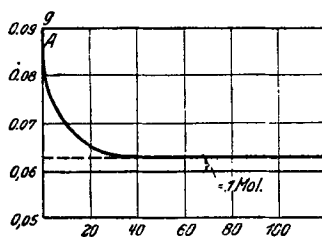


Fig. 2.
Gewichtsabnahme des Chloroformates
in Gramm.

weg monomolekular und zeigt auch geringe Tendenz zur Solvat-Bildung, während Aceton nach Walden⁴⁾ noch eine gewisse Assoziationskraft gegenüber substituierten Ammoniumsalzen hat; die in diesen Solvenzien beobachteten spez. Drehungen werden daher der Hauptsache nach den einfachen, unveränderten Salz-Molekeln zuzuschreiben sein. Die auffallende Steigerung⁵⁾ des spez. Drehungsvermögens in Chloroform, Anilin und *N*-Methyl-anilin wird man daher mit dem Vorhandensein der Molekülverbindungen bzw. Solvate in Zusammenhang bringen müssen, die ihre besondere — in diesen Fällen

⁴⁾ vergl. P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten. Dresden und Leipzig 1923, S. 141.

⁵⁾ Walden nimmt zur Erklärung der Anomalien des optischen Drehungsvermögens in homogenen Flüssigkeiten Gemische von verschieden stark assoziierten Molekeln an, vergl. a. a. O., S. 7, und B. 38, 404 [1905].

höhere — spez. Drehung besitzen. Hierfür scheint uns auch die auffallende Abhängigkeit⁶⁾ der spez. Drehung von der Konzentration zu sprechen, die in Chloroform-Lösungen beobachtet wurde, und aus folgenden Zahlen zu ersehen ist.

c	l	α	$[\alpha]_D$ bei 25°
2.9	1	-0.362°	-123.8°
0.8	1	-0.83°	-103.5°
0.32	1	-0.25°	-78.1°

Ob und wie weit Assoziations-Vorgänge bei diesen optischen Erscheinungen eine Rolle spielen, läßt sich schwer entscheiden; für die Steigerung der Zerfalls- bzw. Racemisations-Geschwindigkeiten kommen diese jedenfalls nicht in Betracht. Im übrigen geht aus den oben geschilderten Versuchen mit Anilin hervor, daß die in Substanz nachgewiesenen Anilinate auch in den Anilin-Lösungen des Nitrates vorhanden sein müssen (wahrscheinlich auch in den mit Anilin versetzten Chloroform-Lösungen, die genau dieselbe Zerfalls-Geschwindigkeit zeigen). Während aber die Anilin-Solvate⁷⁾ nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt und auch nicht krystallisationsfähig sind, enthalten die chloroformischen Lösungen eine ausgesprochene Molekülverbindung von relativ hoher Beständigkeit, die auch den Anilinateen fehlt. Solvate und Molekülverbindungen werden ja durch mancherlei Übergänge miteinander verknüpft sein. In den chloroformischen Lösungen des Nitrats wird vermutlich die Molekülverbindung nicht als solche vorhanden sein, sondern wiederum als Solvat des Chloroforms mit der Molekülverbindung (vergl. den gekrümmten Teil der Kurve in Fig. 2). Dieses Solvat ist insofern unbeständig, als die lediglich solvatistisch gebundenen Chloroform-Moleküle, deren Anzahl mit den äußeren Bedingungen variabel sein wird, leicht abgespalten werden. Für die Fragestellung, von der ausgegangen wurde, ist die Beobachtung entscheidend, daß in dem vorliegenden Falle das untersuchte Nitrat als Anilinat wesentlich unbeständiger erscheint als in reinem Zustande (vergl. in Fig. 1 das Kurvenstück unter der Horizontalen bei B) und deswegen die Ursache der erheblichen Steigerung der Zerfalls-Geschwindigkeit in Anilin ist. Diese Feststellung darf natürlich nicht ohne weiteres auf andere Fälle ähnlicher Art ausgedehnt werden, da wir über die Natur der Solvate und besonders über ihre etwaigen Beständigkeits-Unterschiede noch zu wenig wissen. Im vorliegenden Falle wird zudem die Labilität des Anilinales dadurch begünstigt, daß das Anilin die Neigung zeigt, mit einem Radikal des asymmetrischen Ammoniumsalzes in Reaktion zu treten. Das Chloroformat ist andererseits beständig im Einklang mit der außerordentlich geringen Racemisations-Geschwindigkeit der chloroformischen Lösungen ($K = 1.5 \cdot 10^{-5}$).

Der in der früheren Abhandlung beschriebene Gesamtvorgang ließe sich danach in die auf Seite 1307 dargestellten Teilvorgänge⁸⁾ auflösen.

Die Solvat-Bildung erscheint danach im vorliegenden Falle als Vorstufe des Zerfalls und der sich anschließenden sekundären Reaktionen. Auch Hantzsch⁹⁾ nimmt Solvat-Bildung als Vorstufe für verschiedene Reaktionen

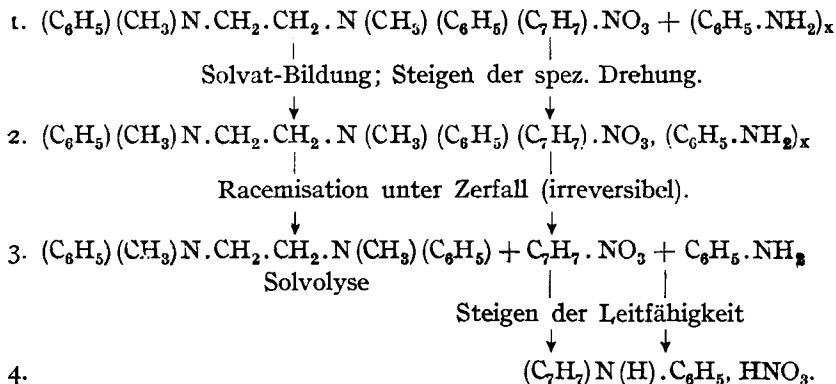
⁶⁾ Bei vergleichenden Versuchen muß daher stets mit gleichen Nitrat-Konzentrationen gearbeitet werden.

⁷⁾ Nach Walden ist Anilin zur Solvat-Bildung besonders befähigt.

⁸⁾ Z. El. Ch. **29**, 221 [1923].

⁹⁾ Koll.-Zeitschr. **34**, 83ff., 283ff. [1924], **35**, 23ff. [1924].

an. Man könnte die Solvate in solchen Fällen den anorganischen Sorptions-Verbindungen an die Seite stellen, welche u. a. von E. Wedekind und H. Wilke⁹⁾ als die Vorstufen der eigentlichen chemischen Verbindungen (Salze) erkannt sind.



239. Richard Dietzel und Rudolf Krug: Über das chemische Gleichgewicht zwischen der Milchsäure und ihren Anhydriden in wäßriger Lösung.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie an d. Universität München.]

(Eingegangen am 24. April 1925.)

Zur Aufklärung der Konstitution wäßriger Lösungen der Milchsäure sind im Laufe der Zeit mehrfach Untersuchungen angestellt worden, die aber mangels geeigneter analytischer Verfahren bisher noch nicht zum Ziele führten. Insbesondere konnte eine endgültige Entscheidung der theoretisch wie praktisch gleich wichtigen Frage nach der Art und Menge der in solchen Lösungen immer enthaltenen Anhydride bisher noch nicht getroffen werden. Für die Anhydrierung bzw. Lactonisierung der Milchsäure als einer α -Oxy-carbonsäure kommen unter der Voraussetzung, daß nur 2 Mol. in Reaktion treten, fünf Möglichkeiten in Betracht: Lactyl-milchsäure, Dimilchsäure, Milchsäure-anhydrid, Lactid und Dimilchsäure-anhydrid. Die Prüfung obiger Fragen, die in vorliegender Untersuchung auf optischem Wege durchgeführt wird, setzt die Kenntnis der Absorptionsspektren der reinen Milchsäure und ihrer Anhydride voraus. Da die spärlichen und meist sehr weit zurückliegenden Literaturangaben über die Synthese dieser Anhydride widersprechend sind und die Nachprüfung selbst bei strenger Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen nicht immer zu den erwarteten Produkten führt, wurde versucht, die einzelnen Anhydride nach modifizierten bzw. neuen Verfahren zu gewinnen. Hierbei gelang die Reindarstellung und Isolierung der Mono-, Di- und Tetralactyl-milchsäure, des Lactids und der Dimilchsäure, dagegen noch nicht die des eigentlichen Milchsäure-anhydrids und des Dimilchsäure-anhydrids.

⁹⁾ Über diese Untersuchungen wurde zum Teil auf der 88. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Innsbruck 1924, berichtet.