

327. H. Ley und R. Grau: Über Zerfallskonstanten organischer Komplexe (teilweise nach Versuchen von W. Emmerich).

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.

(Eingegangen am 8. Juni 1925.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß die Komplexverbindungen des Trinitro-benzols mit *N*-Dimethyl-anilin und den Homologen durch auffällige Farbunterschiede ausgezeichnet sind, derart, daß in *ortho*-Stellung befindliche Methyl- sowie andere Gruppen die Farbe der Komplexe wesentlich erhöhen. So ist die Farbe der festen Komplexe der *N*-Dimethyl-xylydine $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$ mit Trinitro-benzol:

1.2.4-*N*-Dimethyl-xylydin + Trinitro-benzol: schwarzviolett,

1.3.4-*N*-Dimethyl-xylydin + Trinitro-benzol: braun,

1.3.2-*N*-Dimethyl-xylydin + Trinitro-benzol: rot.

Ähnliche Farbunterschiede weisen die Lösungen der Komplexe auf, in denen dieselben mehr oder weniger in ihre Komponenten zerfallen sind; die Lösung des *N*-Dimethyl-*p*-toluidin-Komplexes in Chloroform (etwa 0.05-mol.) ist wie die des *N*-Dimethyl-anilins rotviolett, die der entsprechenden *o*-Verbindung gelb. Die hellere Farbe der Lösung kann in verschiedener Weise zustande kommen: durch die an sich schwache Farbe des unzerfallenen Komplexes oder durch größere Unterschiede im Zerfallsgrade der Komplexe.

Da sich experimentell die exakte Definition der Farbe derartiger Komplexe nur in gelöstem Zustande erbringen läßt, ist es notwendig, zugleich auch den Zerfallsgrad bzw. die Zerfallskonstante k der Komplexe A_nN_m zu ermitteln, wo $k = (C_N^0 \cdot C_A^0) / C_{A_nN_m}$ ist; C_N bedeutet die Konzentration des Nitrokörpers, C_A die des Amins, $C_{A_nN_m}$ die des unzerfallenen Komplexes (C sind Mole pro Liter). Ohne vorläufig auf spezielle konstitutionschemische Fragen einzugehen, haben wir uns zunächst die Aufgabe gestellt, die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Konstante zu prüfen.

I. Die klassische Methode zur Bestimmung derartiger Konstanten ist diejenige von Behrend²⁾, die neuerdings vielfach in wichtigen Arbeiten von Dimroth³⁾ angewendet ist. Sie beruht auf der Messung von Löslichkeitsänderungen in geeigneten heterogenen Systemen. Bei den von uns untersuchten Systemen war die Nitroverbindung alleiniger Bodenkörper, seine Konzentration wurde entsprechend den bisherigen Erfahrungen als konstant angenommen = C_N , gemessen wurde die größere Löslichkeit des Trinitro-benzols C_N' auf Zusatz des Amins von der Konzentration C_A' . Dann ist $C_{NA} = C_N' - C_N$. Für den häufig zutreffenden Fall, daß $n = m = 1$ ist⁴⁾, wird die Zerfallskonstante:

$$K = (C_N \cdot C_A') / (C_N' - C_N) - C_N.$$

Die Komplexe wurden stets in chloroformischer Lösung bei der Temperatur 17.5° untersucht, die Löslichkeit des Trinitro-benzols in 5 ccm Chloroform betrug im Mittel vieler Versuche 0.413 g, woraus $C_N = 0.3877$.

Für den *N*-Dimethyl-anilin- und *N*-Dimethyl-*p*-toluidin-Komplex ergab sich Folgendes (siehe Tab. I und 2).

¹⁾ Ley und Pfeiffer, B. **54**, 363 [1921].

²⁾ Ph. Ch. **9**, 405 [1892], **10**, 265 [1892].

³⁾ A. **438**, 58, 67 [1924].

⁴⁾ siehe weiter unten: II. Photometrische Berechnung der Zerfallskonstante.

Tabelle 1. Trinitrobenzol + *N*-Dimethylanilin.

C'_A	C'_N	C_{NA}	C_A	k
0.4000	0.5350	0.1474	0.2526	0.66
0.3000	0.4951	0.1075	0.1925	0.69
0.2000	0.4584	0.0708	0.1292	0.71
Mittel				0.69

Tabelle 2. Trinitrobenzol + *N*-Dimethyl-*p*-toluidin.

C'_A	C'_N	C_{NA}	C_A	k
0.4006	0.5505	0.1628	0.2378	0.57
0.3013	0.5086	0.1209	0.1804	0.58
0.2030	0.4697	0.0820	0.1210	0.57
Mittel				0.57

Die Zerfallskonstante ist somit von gleicher Größenordnung. Bemerkenswert ist, daß bei der äußerst intensiven Farbe des Komplexes derselbe sehr weitgehend dissoziiert ist. Der Dissoziationsgrad beträgt für *N*-Dimethylanilin-Komplex bei der Verdünnung $v = 80, 40, 20$ entsprechend 0.98, 0.95, 0.91.

Analog mit *N*-Dimethyl-*o*-toluidin angestellte Versuche ergaben nun überraschenderweise keine Erhöhung der Löslichkeit, sondern eine Erniedrigung. Der Wert $C'_N - C_N$ ist hier negativ, er nimmt mit der Amin-Konzentration zu und ist der Konzentration desamins ungefähr proportional. Unter den gleichen Bedingungen wie früher wurde von Hrn. Emmerich Folgendes gefunden (Tab. 3).

Tabelle 3. Trinitrobenzol + *N*-Dimethyl-*o*-toluidin.

C'_A	C'_N	$C'_N - C_N$	$-\sigma$
0.4016	0.3666	0.0211	0.14
0.3000	0.3703	0.0174	0.15
0.2012	0.3794	0.0083	0.11

In der letzten Spalte steht die sogenannte molekulare Löslichkeitserniedrigung $\sigma = (C'_N - C_N)/(C'_A \cdot C_N)$, die innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs konstant ist.

Auf Grund dieser Beobachtungen könnte man zunächst folgern, daß mit der *o*-Verbindung überhaupt keine Komplexbildung erfolgt⁵⁾, dagegen spricht

⁵⁾ In der früheren Mitteilung, B. 54, 376 [1921], wurde die Darstellung des festen Komplexes: Trinitrobenzol + *N*-Dimethyl-*o*-toluidin beschrieben, jedoch ausdrücklich hervorgehoben, daß die *o*-substituierten tertiären Amine sehr zersetzliche Komplexe bilden, die schwer rein darzustellen sind. Neuere Versuche haben das bestätigt; es ist uns nicht gelungen, die *N*-Dimethyl-*o*-toluidin-Verbindung rein darzustellen. Vielleicht ist es möglich, durch systematische Variation der Versuchsbedingungen im Sinne Dimroths (l. c.) den Komplex zu fassen. Es sind ferner Versuche unternommen, die Löslichkeitsmessungen (s. Tab. 3) auf höhere Konzentrationen C'_A und höhere Temperaturen auszudehnen.

die Farbe der Lösung, die auch bei Verwendung sehr reiner von der *p*-Verbindung möglichst freier Präparate von *N*-Dimethyl-*o*-toluidin auftritt.

Es bleibt beim *N*-Dimethyl-*o*-toluidin somit nur die Annahme übrig, daß hier eine Superposition zweier Wirkungen stattgefunden hat: Ein Löslichkeitseffekt, der die Sättigungskonzentration des Nitrokörpers herabdrückt und ein Komplexbildungseffekt, der nach dem Späteren aber nur äußerst gering sein kann.

Der gleiche Löslichkeitseffekt wurde auch bei 1.3.4-*N*-Dimethyl-xylidin und 1.3.2-*N*-Dimethyl-xylidin gefunden; in allen Fällen ist der $N(CH_3)_2$ -Gruppe mindestens ein Methyl benachbart, es sind das diejenigen Amine, die sich auch optisch hinsichtlich der Absorptionsspektren abnorm verhalten⁶⁾, insofern als durch Einführung eines Methyls in *ortho*-Stellung die Absorption des *N*-Dimethyl-anilins nach kürzeren Wellen verschoben wird, während ein *para*-ständiges Methyl normalerweise Verschiebung nach Rot bewirkt.

Es ist beachtenswert, daß der Löslichkeitseffekt nur bei *N*-dialkylierten Aminen statthat, während die primären Amine: *o*-Toluidin, 1.3.4- und 1.3.2-Xylidin sich normal verhalten, d. h. die Sättigungskonzentration des Trinitro-benzols vergrößern, aus der sich die Zerfallskonstanten berechnen lassen. Über diese Versuche wird Hr. Emmerich später berichten.

Ähnliche Beobachtungen wie bei den beschriebenen Amin-Komplexen hat Hr. Arends bei Komplexen aus Trinitro-phenol mit Stilben und substituierten Stilbenen gemacht⁷⁾. Während die Löslichkeit der Pikrinsäure durch Stilben und *p*-Methyl-stilben, $CH_3 \cdot (4)C_6H_4(1) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, unter Bildung tiefgelber Komplexe eine Erhöhung erfährt, aus der sich die Konstanten berechnen lassen, erniedrigt α -Methyl-stilben, $C_6H_5 \cdot (CH_3)C:CH \cdot C_6H_5$, die Löslichkeit der Säure in Chloroform; daß trotzdem hier Komplexbildung eingetreten, wird durch die deutlich gelbe Farbe dieser Lösungen angezeigt⁸⁾. Das in der Seitenkette substituierte Stilben entspricht hinsichtlich des Löslichkeitseffektes völlig dem *ortho*-substituierten *N*-Dimethyl-toluidin. Es ist in diesem Zusammenhange daran zu erinnern, daß die α -substituierten Stilbene sich ebenfalls optisch (hinsichtlich des Absorptionsspektrums) anomal verhalten⁸⁾ und den Hypsochrom-Effekt aufweisen. Über diese Beobachtung wird Hr. Arends demnächst Näheres mitteilen.

Über Löslichkeitsänderungen eines Nicht-Elektrolyten A durch einen anderen, nicht-salzartigen Stoff B liegt eine ziemlich reichliche Literatur vor⁹⁾. In vielen Fällen wirkt der Zusatz des Stoffes B löslichkeitssteigernd (wie beim Zusatz von *N*-Dimethyl-anilin zu der Lösung von Trinitro-benzol in Chloroform). Ob aber stets einer Löslichkeitssteigerung eine Komplexbildung zugrunde liegt, bedarf noch genauerer Untersuchung. Es könnte sich in manchen Fällen auch um eine Änderung des Mediums durch den Zusatz handeln oder was näher liegt, durch bestimmte elektrostatische Wirkungen der beiden Stoffe A und B, die mit dem Dipol-Charakter dieser Stoffe zusammenhängen.

⁶⁾ vergl. Ley und Pfeiffer, l. c.; Z. wiss. Phot. 18, 186 [1918].

⁷⁾ vergl. B. 50, 243 [1917]. ⁸⁾ B. 50, 243 [1917], 51, 1018 [1918].

⁹⁾ Die ältere Literatur siehe besonders Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (1907).

II. Photometrische Bestimmung der Zerfallskonstante.

Es liegt nahe, die Konstante farbiger Komplexe auf optischem Wege zu ermitteln, was auch schon von verschiedenen Seiten geschehen ist.

Der starke Zerfall der im vorigen Abschnitt beschriebenen Amin-Komplexe wird optisch durch die Nichtgültigkeit des Gesetzes von Beer angezeigt. Im Folgenden sei mit ϵ der sogenannte dekadische Extinktions-Koeffizient bezeichnet, definiert durch die bekannte Beziehung $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot d}$, d Schichtdicke in cm, I , I_0 Intensitäten des aus- und eintretenden Lichtes der Wellenlänge λ bzw. der Wellenzahl $1/\lambda$, $\epsilon/c = \epsilon \cdot V = K$ ist die Molar-Extinktion, c und v bedeuten Konzentration in g-Mol pro Liter bzw. Verdünnung. Wäre der Komplex in Lösung nicht zerfallen, so sollte K von der Verdünnung unabhängig sein. Bei den in I genannten Komplexen ist K für die verschiedenen Wellenlängen stark variabel. Die ursprünglich für einen anderen

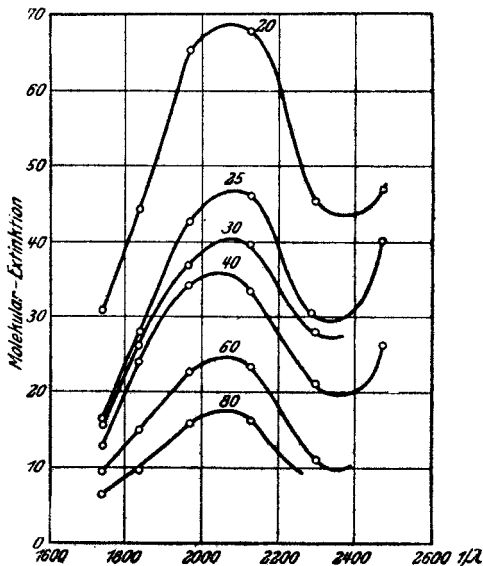


Fig. 1.

Zweck für das System Trinitro-benzol + *N*-Dimethyl-anilin bei $7^{1/\lambda}$ -Werten im Sichtbaren¹⁰⁾ ermittelten Mol-Extinktionen, sind in der folgenden Tabelle 4 verzeichnet, den Verlauf der Absorptionskurve gibt die Figur 1.

Tabelle 4. Trinitrobenzol + *N*-Dimethyl anilin.

V	$1/\lambda = 1733$	1831	1965	2124	2294	2469
20	30.80	44.40	65.20	67.80	45.20	47.00
25	16.25	28.00	42.50	46.25	30.00	40.25
30	15.90	27.00	36.60	39.60	27.90	
40	12.80	24.00	34.00	33.20	20.80	26.40
60	9.60	15.00	22.80	23.40	10.80	--
80	6.40	9.60	16.00	16.00		

Für alle Kurven liegt das Maximum im Grünen bei etwa 2060 ($1/\lambda$), was mit der früheren qualitativen Messung leidlich übereinstimmt, die bei dem *N*-Dimethyl-anilin-Komplex etwa 2000 ($1/\lambda$) ergab. Zur Messung des Zerfallsgrades ist es nötig, den der unzerfallenen Verbindung zukommenden ϵ -Wert für eine bestimmte Wellenlänge zu kennen. Da die Farbe des Amins und des Trinitro-benzols im sichtbaren Gebiet nur äußerst schwach ist, ist der gemessene ϵ -Wert in großer Annäherung der Konzentration des unzerfallenen Komplexes proportional, und man kommt auf folgendem Wege zur Kenntnis der Konzentration des undissoziierten Komplexes¹¹⁾.

¹⁰⁾ Über Messungen im Ultraviolett wird später berichtet.

¹¹⁾ Das Prinzip der Messung ist schon vor einiger Zeit, B. 51, 1815 (1918), mitgeteilt worden; inzwischen sind Komplexkonstanten von Skraup und Freundlich, A. 481, 243 (1923), auf optischem Wege, und zwar durch colorimetrische Beobachtung ermittelt worden; auf unsere Veröffentlichung nehmen die Verfasser nicht Bezug.

ε und ε' sind die Extinktions-Koeffizienten zweier Lösungen I und II, von diesen enthält I die gleiche Konzentration an Nitrokörper N und Amin A; II den $n + 1$ -fachen Betrag der A-Komponente; in I beträgt der Dissoziationsgrad des Komplexes x , in II x' . Unter der Annahme, daß die Zusammensetzung des Komplexes NA ist, wurden für eine bestimmte Verdünnung v für eine Reihe willkürlich angenommener Werte von x (und dadurch von k) die zugehörigen Werte von x' nach dem Massenwirkungsgesetze berechnet.

$$\text{Für I ist: } x = - (k \cdot v) / 2 + \sqrt{k \cdot v + [(k \cdot v) / 2]^2}$$

$$\text{„ II „: } x' = - (k \cdot v + n) / 2 + \sqrt{k \cdot v + [(k \cdot v + n) / 2]^2}$$

Da $(1 - x') / (1 - x) = \varepsilon' / \varepsilon$, so läßt sich durch Vergleich finden, welcher x -Wert der Lösung von der Verdünnung v zukommt. Der gleiche x -Wert wird für eine andere Lösung von der Verdünnung v_1 und einer anderen Zerfallskonstante k_1 erhalten, sofern $kv = k_1 v_1$. In der folgenden Tabelle (Tabelle 5) sind für Komplexe mit großer Zerfallskonstante (x zwischen 1 und 0.8) die zugehörigen Werte von x , kv , x' und $(1 - x') / (1 - x)$ zusammengestellt. Für die Berechnung aus obigen Formeln ist $n = 4$ gesetzt.

Tabelle 5.

x	k_v	x'	$\frac{(1-x')}{(1-x)}$	\bar{x}	k_v	x'	$\frac{1-x'}{1-x}$
0.98	48.02	0.907	4.65	0.91	9.20	0.663	3.74
0.97	31.36	0.866	4.47	0.90	8.10	0.636	3.64
0.96	23.04	0.827	4.33	0.88	6.45	0.585	3.46
0.95	18.05	0.790	4.20	0.86	5.28	0.538	3.30
0.94	14.73	0.756	4.07	0.84	4.41	0.495	3.16
0.93	12.36	0.723	3.95	0.82	3.74	0.456	3.02
0.92	10.58	0.693	3.84	0.80	3.20	0.420	2.90

Die Tabelle wurde nur bis $x = 0.80$ durchgeführt mit Rücksicht darauf, daß es sich in diesen wie in anderen von uns untersuchten Komplexen um sehr weitgehenden Zerfall handelt; oberhalb $x = 0.98$ werden Rechnungen und Beobachtungen sehr unsicher.

Zur leichten Interpolation ist die Abhängigkeit von $(1 - x') / (1 - x) = \varepsilon' / \varepsilon$ und x in großem Maßstabe graphisch aufgetragen. Ist mit Hilfe der Kurve für die ursprüngliche Lösung I von der Verdünnung v und der Extinktion ε ein Zerfallsgrad x ermittelt, so berechnet sich für eine beliebige zusammengesetzte Lösung mit der Extinktion ε_1 , in der die anfängliche Konzentration an Amin und Nitrokörper C_A und C_N betragen, die Konzentration des Komplexes zu:

$$C_{AN} = \varepsilon_1 (1 - x) / (v \cdot \varepsilon) = \varepsilon_1 \cdot \gamma.$$

Schließlich ist die Zerfallskonstante:

$$k = [(C_A \cdot \varepsilon_1 \cdot \gamma) (C_N - \varepsilon_1 \cdot \gamma)] / \varepsilon_1 \cdot \gamma.$$

a) Trinitro-benzol + *N*-Dimethyl-anilin.

Für verschiedene Verdünnungen des Systems: Trinitro-benzol + *N*-Dimethyl-anilin wurden folgende Zahlenwerte gefunden ($1/\lambda = 1832$).

Für die Lösung I (0.025-m. Trinitro-benzol + 0.025-m. *N*-Dimethyl-anilin) und II (0.025-m. Trinitro-benzol + 0.125-m. *N*-Dimethyl-anilin) wurden die Werte $\varepsilon = 0.60$ und $\varepsilon' = 2.56$ als Mittelwerte mehrerer Messungen erhalten ($1/\lambda = 1832$). Daraus berechnet sich für die 0.025-m. Lösung des Komplexes $x = 0.95$ und daraus $C_{NA} = \varepsilon_1 \cdot 1.83 \cdot 10^3$ ($k = 0.52$).

Mit dem Werte $\varepsilon_1 = 0.85$ in 0.025-*m.* Lösung des Komplexes berechnet sich für $1/\lambda = 2124$: $\gamma = 1.30 \cdot 10^{-3}$.

Aus diesem Zahlenwert läßt sich nun durch Multiplikation mit ε_1 bei verschiedenen Verdünnungen der *k*-Wert nach obiger Formel berechnen. Dies ist für das System Trinitro-benzol + *N*-Dimethyl-anilin bei $1/\lambda = 2124$ durchgeführt.

Tabelle 6.

$C_N = C_A$	ε_1	$\varepsilon_1 \gamma = C_{NA}$	$\frac{C_A - \varepsilon_1 \gamma}{C_N - \varepsilon_1 \gamma}$	<i>k</i> ¹²⁾
0.05	3.39	0.00440	0.04560	0.47
0.04	1.85	0.00241	0.03759	0.59
0.033	1.32	0.00172	0.03128	0.56
0.025	0.85	0.00110	0.02390	(0.52)
0.0166	0.39	0.00051	0.01609	0.51
0.0125	0.20	0.00026	0.01224	0.55
			Mittel	0.55

Die Übereinstimmung mit dem nach der ersten Methode erhaltenen Werte läßt scheinbar auf den ersten Blick sehr zu wünschen übrig, ist aber leidlich zu nennen, wenn man berücksichtigt, daß die optische Methode gegenüber kleinen Fehlern in der Festlegung der ε' - bzw. ε - und ε_1 -Werte äußerst empfindlich ist. Es handelt sich hier um Komplexe, die in mäßig verdünnter Lösung schon beinahe vollständig (über 90%) in die Komponenten zerfallen sind. Einem Fehler von 5% in der Bestimmung des ε -Wertes (0.63 statt 0.60 s. Lösung I) entspricht ein solcher von 27% in *k* (0.37 statt 0.52). Ein derartiger einseitiger Fehler von 3–5% ist bei der gewählten Versuchsanordnung immerhin möglich; man wird somit der Behrendsen Löslichkeitsmethode im allgemeinen den Vorzug geben, da hier die Versuchsfehler geringeren Einfluß haben.

b) Trinitro-benzol + *N*-Dimethyl-*o*-toluidin.

Für Lösung I (0.05-*m.* Trinitro-benzol + 0.05-*m.* *N*-Dimethyl-*o*-toluidin) und II (0.05-*m.* Trinitro-benzol + 0.25-*m.* *N*-Dimethyl-*o*-toluidin) wurden die Werte $\varepsilon = 0.093$ und $\varepsilon' = 0.442$ als Mittelwerte mehrerer Messungen erhalten ($1/\lambda = 1832$). Von diesen und den in der folgenden Tabelle enthaltenen Extinktions-Koeffizienten sind die Eigenabsorptionen des Trinitro-benzols abgezogen, für das wir in 0.1-*mol.* Lösung in Chloroform folgende ε -Werte fanden:

$1/\lambda$	1733	1832	1965	2124	2294	2469
ε	0.015	0.015	0.02	0.04	0.05	0.93

Für die 0.05-*m.* Lösung des Komplexes berechnet sich daraus $x = 0.984$ und $C_{NA} = \varepsilon_1 \cdot 0.86 \times 10^{-3}$.

Für verschiedene Verdünnungen des Systems: Trinitro-benzol + *N*-Dimethyl-*o*-toluidin wurden folgende Zahlenwerte gefunden ($1/\lambda = 1832$).

¹²⁾ Die Konstanz der *k*-Werte ist weniger gut als bei Skraup (l. c.), dessen Konstanten z. T. ausgezeichnet übereinstimmen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß unsere *k*-Werte aus den direkt ermittelten ε -Werten berechnet sind, während bei Skraup nicht die direkten Colorimeter-Ablesungen, sondern nach einem nicht genauer erörterten graphischen Verfahren korrigierte Werte zur Berechnung der Konstanten benutzt werden.

Tabelle 7.

$C_N = C_A$	ϵ_1	$\epsilon_1 \gamma = C_{AN}$	$C_A - \epsilon_1 \gamma$ $= C_N - \epsilon_1 \gamma$	k
0.05	0.093	0.00080	0.0492	3.03
0.04	0.054	0.00046	0.03954	3.40
0.033	0.033	0.00028	0.03272	3.82

Danach ist dieser Komplex, wie zu erwarten, noch wesentlich weitergehend gespalten als der vorige; es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die erhaltenen k-Werte noch wesentlich zu niedrig sind¹³⁾; bei derartig hohen Zerfallsgraden versagt die Methode in der angegebenen Ausführung. Man würde eine größere Genauigkeit erreichen, wenn man die Messung der ϵ - und ϵ' -Werte bei größeren Konzentrationen ausführte, was in diesem Falle aus versuchstechnischen Gründen unterblieb. Es muß auch betont werden, daß geringe Verunreinigungen des Amins, die mit dem Nitrokörper ebenfalls farbige Verbindungen geben, eine bedeutende Unsicherheit des k-Wertes bedingen können.

Daß der in Lösung befindliche Komplex Trinitro-benzol-*N*-Dimethyl-anilin aus gleichen Molekülen der Komponenten zusammengesetzt ist, läßt sich noch durch folgende Überlegung sehr wahrscheinlich machen¹⁴⁾. Sind in einer Lösung vom Extinktions-Koeffizienten ϵ_1 c_1 Mole Amin und c_2 Mole Nitroverbindung, in einer anderen Lösung vom Koeffizienten ϵ_2 c_2 Mole Amin und c_1 Mole Nitrokörper, so sollte, wie eine einfache Überlegung zeigt, nur in dem Falle die Menge an gebildetem Komplex gleich und damit $\epsilon_1 = \epsilon_2$ sein, falls der Komplex aus gleich vielen Molekülen der Komponenten besteht¹⁴⁾. Diese Forderung fanden wir durch den Versuch hinlänglich bestätigt.

III. Schließlich wurden noch einige Versuche unternommen, um durch Messung der Siedepunkts-Erhöhung des Chloroforms durch gleichmolare Gemische von Trinitro-benzol und Amin zur Kenntnis der k-Werte zu kommen.

In den folgenden Tabellen und Formeln bedeuten: G jenes Gemisch in Gramm, das in 20 ccm Chloroform = 29.8 g gelöst ist, Δ die beobachtete Siedepunkts-Erhöhung, i das Verhältnis des berechneten zu dem gefundenen (scheinbaren) Molekulargewicht des Komplexes, v dessen Verdünnung.

Nun ist

$$k = (i - 1)^2 / [v(2 - i)].$$

Trinitro-benzol hat in Chloroform normales Molekulargewicht, für *N*-Dimethyl-anilin und *N*-Dimethyl-*o*-toluidin wurden etwas kleinere Molekulargrößen beobachtet, die um etwa 3.5–4% von den berechneten abweichen. In den folgenden Tabellen 8 und 9 sind die Resultate der Messungen verzeichnet:

¹³⁾ Bei einer Konstanten 3.4 würde sich bei Gegenwart von 0.2-mol. *N*-Dimethyl-*o*-toluidin normaler Weise eine Löslichkeitserhöhung des Trinitro-benzols von 0.0218 g (pro 5 ccm) ergeben, also ein noch beträchtlicher Wert, der ebenfalls den k-Wert zu klein erscheinen läßt; auf diesen Punkt soll in Verbindung mit der Annahme einer Superposition des Löslichkeits- und Komplexbildungs-Effektes später noch näher eingegangen werden.

Tabelle 8. Trinitro-benzol *N*-Dimethyl-anilin (M 334).

G	v	Δ	M gef.	i	x	k
0.5413	12.34	0.383	170.7	1.956	0.956	0.17
1.3907	4.80	0.410	207.4	1.610	0.610	0.20
1.4658	4.56	0.367	204.2	1.635	0.635	0.24
					Mittel	0.20

Tabelle 9. Trinitro-benzol + *N*-Dimethyl-*p*-toluidin (M 348).

G	V	Δ	M gef.	i	x	k
0.6287	11.07	0.391	194.2	1.792	0.792	0.27
1.2440	5.77	0.726	207.0	1.681	0.681	0.25
1.7773	3.94	1.023	209.9	1.658	0.658	0.32
					Mittel	0.28

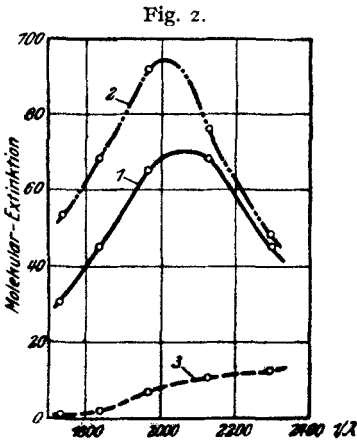
Die *k*-Werte stimmen nur der Größenordnung nach mit den anderen überein und sind wesentlich kleiner als die nach der Löslichkeitsmethode gefundenen; merkwürdigerweise erhielten wir für das System: Trinitrobenzol + *N*-Dimethyl-*o*-toluidin nach der Siedemethode Konstanten von ganz unwahrscheinlicher Kleinheit (etwa 0.3), was darauf schließen läßt, daß bei der ebullioskopischen Methode systematische Fehler in Betracht kommen. Möglicherweise könnte der Dampfdruck des Amins bei Gegenwart der anderen gelösten Stoffe eine merkliche Änderung erlitten haben; ferner ist zu berücksichtigen, daß die Messungen der Siedepunkts-Erhöhung an und für sich ziemlich ungenau sind. Auffällig ist die leidliche Übereinstimmung der *K*-Werte unter diesen Umständen; Walden¹⁴⁾, der ähnliche Messungen anstellte, findet *K*-Werte, die zum Teil wesentlich größere Differenzen aufweisen. Die obige Diskrepanz erklärt sich jedenfalls nicht durch einen Rückgang der Komplex-Dissoziation mit steigender Temperatur die ebullioskopische Messung bezieht sich ja auf die Temperatur des siedenden Chloroforms —; denn die Wärmetönung des Umsatzes $C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ in chloroformischer Lösung ist positiv, wie orientierende Messungen des Hrn. Emmerich ergaben; aus analogen Versuchen folgt ferner, daß die Wärmetönung der Reaktion zwischen Trinitrobenzol und *N*-Dimethyl-*o*-toluidin nicht mehr exakt meßbar ist, was ebenfalls für einen fast völligen Zerfall des Komplexes spricht.

IV. Zur Konstitution der Komplexe.

Nimmt man als Zerfallskonstante des Komplexes $C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ den Wert 0.7 an, so läßt sich die Mol-Extinktion für den unzerfallenen Komplex berechnen. Beim Maximum der Absorption ($1/\lambda = 2050$) beträgt dieser Wert etwa 1050, für den *p*-Methyl-Komplex (*K* 0.6) ist der analoge Wert etwa 1300. Infolge der großen Zerfallskonstante sind die entsprechenden Rechnungen beim *o*-Methyl-Komplex mit zu großen Unsicherheiten behaftet; der Verlauf der *K*-Werte mit der Wellenlänge ist hier ein anderer als bei den übrigen Komplexen, insofern als in dem untersuchten Bereich kein Maximum auftritt (vergl. Figur 2).

¹⁴⁾ Ph. Ch. **94**, 320 (1920)

Man hat es somit bei dem *N*-Dimethyl-anilin- und den analogen Komplexen mit ziemlich beträchtlichen Absorptionseffekten zu tun, die darauf schließen lassen, daß die im Chromophor beteiligten Elektronen stark gelockert sind.



1. Trinitro-benzol
+ *N*-Dimethyl-anilin
2. Trinitro-benzol
+ *N*-Dimethyl-*p*-toluidin
3. Trinitro-benzol
+ *N*-Dimethyl-*o*-toluidin

auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen ermittelt. Folgende Dissoziationskonstanten k_b wurden gefunden:

Amin	k_b
<i>N</i> -Dimethyl-anilin	1.47×10^{-9}
<i>N</i> -Diäthyl-anilin	2.70×10^{-8}
<i>N</i> -Dimethyl- <i>o</i> -toluidin	1.08×10^{-8}
<i>N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	4.19×10^{-9}

Danach besitzt *N*-Dimethyl-*o*-toluidin, dem keine oder nur verschwindend geringe Tendenz zur Komplexbildung zukommt, einen wesentlich größeren k_b -Wert als die *p*-Verbindung. Das bedeutet aber, daß die $N(CH_3)_2$ -Gruppe nicht direkt an der Komplexbildung beteiligt ist, sondern nur insofern, als durch die Gegenwart dieser Gruppe die Benzol-(Lücken)-Bindungen in einen Zustand größerer Lockerung und damit stärkerer Bindung mit der Nitrokomponente des komplexen Moleküls kommen. Jene Lockerung wird wieder verringert durch den Eintritt eines Methyls und anderer wahrscheinlich in erster Linie durch ihre Raumerfüllung wirkenden Gruppen (sterische Hinderung).

Die Berechnung der k_b -Werte geschah auf Grund folgender Leitfähigkeitsmessungen, die sämtlich bei 25° ausgeführt wurden.

In den Tabellen 10—14 bedeuten: v Verdünnung in Litern, A_v die direkt gefundene Mol-Leitfähigkeit in rec. Ω , A_v' die aus den Ionenbeweglichkeiten berechnete

¹⁵⁾ Pfeiffer, Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 221.

¹⁶⁾ Bredig, Ph. Ch. 13, 321 [1894].

¹⁷⁾ Lunden, Journ. chim. phys. 5, 574 [1907].

Leitfähigkeit des nicht hydrolysierten Salzes, x Hydrolysegrad. Aus der Leitfähigkeit der 'Acetate wurde die Hydrolysekonstante k nach der Formel $k = k_a \cdot k_b / k_w = [(1-x)/x]^2 \gamma^2$ berechnet, γ ist der schätzungsweise bestimmte Dissoziationsgrad des nicht hydrolysierten Salzes, k_a und k_w sind die Dissoziationskonstanten von Essigsäure und Wasser.

Tabelle 10. *N*-Dimethyl-anilin-Chlorhydrat.

v	A_v	A_v'	$100x$	$k_b \cdot 10^9$
128	112.1	102.7	3.09	1.56
256	118.6	104.8	4.57	1.41
512	125.2	107.0	1.58	1.58
$A_\infty =$	111.2		Mittel	1.52×10^{-9}

Tabelle 11. *N*-Dimethyl-anilin-Acetat.

v	A_v	γ	x	$k_b \cdot 10^9$
64	42.7	0.897	0.382	1.36
128	44.0	0.929	0.384	1.43
256	44.7	0.953	0.388	1.46
$A_\infty =$	77		Mittel	1.42×10^{-9}

Tabelle 12. *N*-Diäthyl-anilin-Acetat.

v	A_v	γ	x	$k_b \cdot 10^8$
128	56.7	0.912	0.125	2.63
256	58.3	0.949	0.135	2.38
512	60.5	0.970	0.123	3.08 (?)
$A_\infty =$	71		Mittel	2.70×10^{-8}

Tabelle 13. *N*-Dimethyl-*o*-toluidin Acetat.

v	A_v	γ	x	$k_b \cdot 10^9$
128	54.1	0.919	0.194	1.19
256	55.5	0.946	0.200	0.93
512	57.3	0.965	0.187	1.13
$A_\infty =$	73		Mittel	1.08×10^{-8}

Tabelle 14. *N*-Dimethyl-*p*-toluidin-Acetat.

v	A_v	γ	x	$k_b \cdot 10^9$
128	49.1	0.924	0.273	3.91
256	50.1	0.949	0.273	4.13
512	51.8	0.970	0.268	4.52
$A_\infty =$	43		Mittel	4.19×10^{-9}

Bourgeaud und Dondelinger¹⁸⁾ fanden kürzlich für die Konstante des *N*-Dimethyl-anilins einen wesentlich kleineren Wert 9.3×10^{-11} (das in der Veröffentlichung angegebene 9.3×10^{-21} ist offenbar ein Druckfehler). Nach Veley¹⁹⁾ ist k_6 für *N*-Dimethyl-*o*-toluidin kleiner als für das *p*-Derivat, 3.1×10^{-9} bzw. 6.4×10^{-9} (15°), was unseren Messungen zufolge nicht richtig ist.

V. Die Löslichkeits-Bestimmungen wurden folgendermaßen ausgeführt. In einem Kolben von 50 ccm, der in der Schüttelvorrichtung befestigt war, wurde eine ausreichende Menge festen Trinitro-benzols mit etwa 25 ccm Chloroform bzw. einer chloroformischen Lösung desamins bestimmter Konzentration etwa 8–10 Stdn. bei 17.5° geschüttelt. Besondere Versuche zeigten, daß innerhalb dieser Zeit sich das Gleichgewicht einstellt. Von der Gleichgewichtslösung wurden 5 ccm mit einer besonderen Pipette herausgenommen, die Lösung vorsichtig im Luftstrom vom Chloroform befreit und der Rückstand bei Gegenwart von Amin mit 5 ccm *z-n.* Salzsäure 5 Min. digeriert. Das verbleibende Trinitro-benzol wurde im Gooch-Tiegel über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Bei dieser Behandlung löst sich aber ein Teil des Trinitro-benzols in der Salzsäure auf. Dieser Verlust wurde dadurch ermittelt, daß gewogene Mengen Trinitro-benzol unter analogen Versuchsbedingungen mit Salzsäure behandelt und so die Korrektur Δ bestimmt wurde. Bei verschiedenen Trinitrobenzol-Mengen m ist Δ nach den Messungen des Hrn. Emmerich etwa wie folgt:

Tabelle 15.

m	0.500	0.525	0.550	0.575	0.600 g.
Δ	0.0112	0.0118	0.0126	0.0129	0.0135 g.

Die Messungen der Extinktions-Koeffizienten wurden mit Hilfe des König-Martensschen Spektral-Photometers angestellt, als Lichtquelle diente eine Quarz-Amalgam-Lampe.

328. Stephan Gambarjan: Benzoylperoxyd und sekundäre Amine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erivan, Armenien.]

(Eingegangen am 19. Juni 1925.)

Im Jahre 1909 habe ich die Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Diphenylamin studiert¹⁾. *N*-Benzoyl-*o*-oxy-diphenylamin, *o*-HO.C₆H₄.N(C₆H₅).CO.C₆H₅, welches dabei entsteht, wurde als Umlagerungsprodukt des intermediär sich bildenden *O*-Benzoyl-*N,N*-diphenylhydroxylamins, (C₆H₅)₂N.O.CO.C₆H₅, aufgefaßt. Dessen Umlagerung sollte in einer Wanderung der benzylierten Hydroxylgruppe in die *ortho*-Stelle des Kernes und einer Rückwanderung der Benzoylgruppe an den Stickstoff bestehen.

Auffallend ist die Ähnlichkeit dieses Reaktionsverlaufes mit dem Verlauf der Reaktion zwischen Benzoylperoxyd und Isobutylalkohol, die vor kurzem Gelissen und Hermans²⁾ studiert haben. Auch sie nahmen die intermediäre Bildung von Benzopersäure-isobutylester an, welcher dann die Wanderung der Isobutoxygruppe in die *ortho*- und *para*-Stelle des Kernes erleidet und *o*- und *p*-Isobutoxy-benzoesäure liefert. Sogar Salicylsäure-

¹⁸⁾ C. r. **179**, 1159 [1924]. ¹⁹⁾ Soc. **91**, 1246 [1907], **98**, 652 [1908].

¹⁾ B. **42**, 4003 [1909]. ²⁾ B. **58**, 766 [1925].