

Der Acetylkörper schmilzt bei 266–267⁰, löst sich ziemlich leicht in siedendem Benzol, weniger leicht in Essigester gelb mit grüner Fluorescenz, in Eisessig und Essigsäure-anhydrid ohne Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure gelb. In Natronlauge und Ammoniak geht er bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, in alkoholischer Lauge rasch orangefarben als anthranol-(10)-1.2-dicarbonsaures Salz in Lösung.

378. Eduard Hertel und Georg H. Römer: Über die Konkurrenz zwischen Haupt- und Nebenvalenz-Feldern.

(Eingegangen am 30. August 1930.)

Eine Molekülverbindung ist ein Körper, der aus zwei verschiedenen Molekülarten in stöchiometrischem Verhältnis zusammengesetzt ist, ein eigenes von dem der Komponenten unabhängiges Krystallgitter aufbaut¹⁾ und in Lösung, wie beim Verdampfen unter Befolgung des Massenwirkungsgesetzes²⁾ in die Komponenten zerfällt. Die Kräfte, die für das Zustandekommen der Molekülverbindungen verantwortlich zu machen sind, werden als Nebenvalenz- oder Restaffinitäts-Kräfte bezeichnet.

Nach einer von A. Werner³⁾ aufgestellten und von P. Pfeiffer⁴⁾ präzisierten Theorie gehen die Nebenvalenz-Kräfte von ganz bestimmten Atomen oder Atomgruppen im Molekül aus. In der Umgebung solcher Molekülteile ist ein räumliches Kraftfeld ausgebildet, das spezifisch wirkt. Durch Absättigung der von den „Additions-Zentren“ verschiedener Moleküle ausgehenden Nebenvalenz-Kräfte kommt es zur Bildung von Molekülverbindungen.

Läßt man zwei Molekülarten (Komponenten) aufeinander einwirken, die beide Träger mehrerer Additions-Zentren sind, so konkurrieren deren Kraftfelder miteinander. Es kann in flüssiger Phase (Schmelze oder Lösung) zur Einstellung von Gleichgewichten kommen (Komplex-Tautomerie, Ley und Grau⁵⁾, E. Hertel⁶⁾). E. Hertel ist es außerdem gelungen, Komplex-Isomere im krystallisierten Zustand zu isolieren.

Enthält ein Molekül außer einem Additions-Zentrum noch ein reaktionsfähiges Atom (bzw. Atomgruppe), so besteht die Möglichkeit, daß bei der Einwirkung dieser Molekülart auf eine zweite, in ähnlicher Weise mit Additions-Zentrum und reaktionsfähiger Gruppe ausgestattete Molekülart die von den Additions-Zentren ausgehenden, nach Absättigung strebenden Nebenvalenz-Kräfte und die von den reaktionsfähigen Atomen ausgehenden, nach Umsatz strebenden Kräfte miteinander in Konkurrenz treten.

Das Molekül der einen Art M_1 sei Träger eines Additions-Zentrums A_1 und eines reaktionsfähigen Atoms (Atomgruppe) R_1 , sein Symbol

¹⁾ E. Hertel u. Kleu, Ztschr. physikal. Chem. 1930, im Druck.

²⁾ Halban u. Zimpelmann, Ztschr. physikal. Chem. 117, 461 [1925].

³⁾ A. Werner, B. 42, 4324 [1909].

⁴⁾ P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. Chem. 137, 275 [1924].

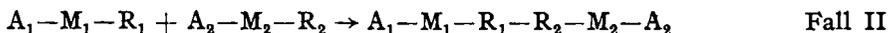
⁵⁾ H. Ley u. R. Grau, Ztschr. physikal. Chem. 100, 271 [1922].

⁶⁾ E. Hertel, A. 451, 179 [1926]; B. 57, 1559 [1924].

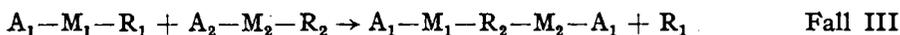
sei $A_1-M_1-R_1$. Das Molekül der anderen Art M_2 trage ein Additions-Zentrum A_2 , dessen Kraftfeld gegen A_1 abgesättigt werden kann, und ein reaktionsfähiges Atom R_2 , das mit R_1 zu reagieren vermag. Symbol $A_2-M_2-R_2$. Beim Zusammentreffen der beiden Molekülarten kann nun eine Reaktion im Sinne der Gleichung:



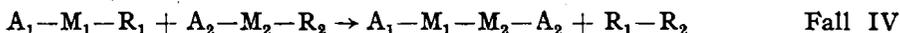
verlaufen und zur Bildung einer Molekülverbindung führen, oder es kann ein Umsatz stattfinden etwa im Sinne der Gleichung:



oder



oder



usw.

E. Hertel und J. van Cleef⁷⁾ konnten eine derartige Konkurrenz nachweisen bei der Einwirkung von 2.4.6-Trinitro-anisol auf Dimethyl-anilin und Dimethyl- β -naphthylamin. In Lösung bilden sich bei tiefer Temperatur tieffarbige Molekülverbindungen (Fall I), die gut kristallisieren und dem Strukturbeweis unterworfen werden können; bei höherer Temperatur findet eine Reaktion statt, indem die Methylgruppe des Anisols zur Aminogruppe der anderen Komponenten wandert, wodurch das Pikrat einer quaternären Ammoniumbase entsteht (Fall II). Molekülverbindung und Salz, beide durch Addition der Komponenten entstanden, sind isomer (Komplex-Salz-Isomerie) (Fall II).

Es sollte nun untersucht werden, wie durch systematische Variation der Komponenten-Moleküle der Reaktionsverlauf zugunsten eines besonderen Falles auf Kosten eines anderen beeinflusst werden kann.

Die Konkurrenz der Valenzkräfte.

Bereits beim Studium der Komplex-Salz-Isomerie⁸⁾ zeigte sich, daß durch Übergang vom Dimethyl-anilin zum Dimethyl- β -naphthylamin die Reaktion mit 2.4.6-Trinitro-anisol im Sinne des Falles I begünstigt wurde. Das ist darauf zurückzuführen, daß die kondensierten Ring-systeme bedeutend besser zur Addition an Polynitrokörper befähigt sind als die einfachen Benzol-Derivate.

Die Begünstigung des Falles I gegenüber Fall II kann nun ferner dadurch erfolgen, daß die Methylgruppe des 2.4.6-Trinitro-anisols durch eine Gruppe ersetzt wird, die nicht „wandern“ kann. Geht man vom 2.4.6-Trinitro-anisol zum α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester über, so bleibt die Fähigkeit zur Bildung einer Molekülverbindung (dunkelrot, Schmp. 142–143⁰) mit Dimethyl-anilin erhalten (Fall I), ein quaternäres Ammoniumpikrat bildet sich jedoch nicht.

⁷⁾ E. Hertel u. J. van Cleef, B. **61**, 1545 [1928].

⁸⁾ Hertel u. v. Cleef, loc. cit.

Es ist bekannt, daß 2.4.6-Trinitro-anisol analog Pikrylchlorid mit alkohol. Ammoniak unter Bildung von Trinitro-anilin (Pikramid) reagiert⁹⁾. Mit Anilin reagiert es analog unter glatter Bildung von 2.4.6-Trinitro-diphenylamin (scharlachrote Prismen, Schmp. 179⁰). A priori wäre die Bildung einer Molekülverbindung der beiden Komponenten durchaus möglich, sie konnte aber nicht beobachtet werden. Fall III ist hier gegenüber Fall I bevorzugt. Wegen der größeren Additionsfähigkeit des Naphthalin-Kerns wird durch Übergang vom Anilin zu den Naphthylaminen Fall I gegenüber Fall III begünstigt. Tatsächlich bilden sich aus der Lösung von 2.4.6-Trinitro-anisol und 1-Naphthylamin¹⁰⁾ oder 2-Naphthylamin oder 4-Brom-1-naphthylamin nur Molekülverbindungen, deren Existenz und Zusammensetzung auch durch Auftau-Schmelzpunkt-Diagramme nachgewiesen wurde (Auftau-Schmelzpunkt-Diagramme wurden nach dem Verfahren von H. Rheinboldt¹¹⁾ ausgeführt).

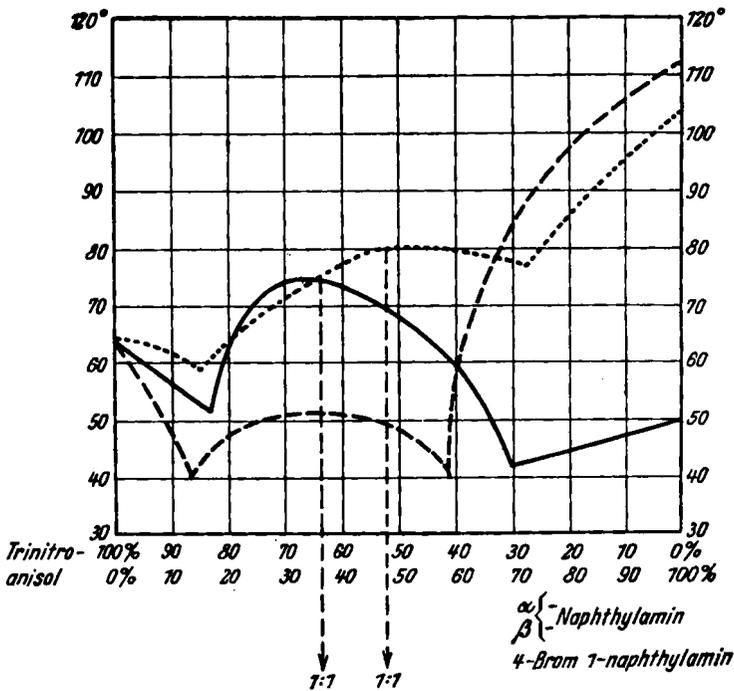


Fig. 1.

— α-Naphthylamin. - - - β-Naphthylamin. 4-Brom-1-naphthylamin.

Bei der Aufnahme des Schmelzpunkt-Diagramms des Systems 2.4.6-Trinitro-anisol-β-Naphthylamin zeigte sich jedoch eine Nebenerscheinung: nachdem die Mischungen völlig durchgeschmolzen waren, erstarrten sie bei höherer Temperatur wieder und schmolzen bei wesentlich höherer Temperatur aufs neue — bei ca. 150⁰ wurde ein Gas entwickelt. Hier findet anscheinend ein Umsatz statt, der zur Bildung von [2.4.6-Trinitro-phenyl]-β-

⁹⁾ Salkowsky, A. 174, 259; Pisani, A. 92, 326.

¹⁰⁾ Sudborough, Proceed. chem. Soc. London 17, 44; C. 1901, I 835.

¹¹⁾ H. Rheinboldt, Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 [1925].

naphthylamin führt. Durch die Angliederung des zweiten Kerns an das Anilin-Molekül wurde dessen benzoides Restaffinitäts-Feld verstärkt, dadurch Fall I gegenüber Fall III begünstigt.

Der umgekehrte Effekt läßt sich erzielen durch Variation des Methylrestes in der Methoxygruppe des 2.4.6-Trinitro-anisols. Ersetzt man ihn durch die α -Propionsäure-äthylester-Gruppe, so findet eine derartige Änderung der Bindung zwischen Ring-Kohlenstoff- und Äther-Sauerstoffatom statt, daß die glatte Reaktion mit α - und β -Naphthylamin möglich wird, analog der mit Anilin und Ammoniak. Molekülverbindungen können nicht gefaßt werden. Fall III gegenüber Fall I begünstigt.

Die Umsatzfähigkeit an der Äther-C—O-Bindung mit der Aminogruppe in Konkurrenz zu den Nebenvalenz-Kräften hängt schließlich auch von der Stärke der Aminogruppe ab.

Die D.-K.-Werte sind nach Landolt-Börnstein:

Für Anilin	4.6×10^{-10}	bei 25° ,
Für <i>p</i> -Nitranilin	1×10^{-12}	bei 25° .

Die starke Base Anilin setzt sich mit 2.4.6-Trinitro-anisol, sowie α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester glatt um, das wesentlich schwächer basische *p*-Nitranilin und das sehr schwache Pikramid reagieren nicht. Daß es hier auch nicht zur Bildung von Molekülverbindungen kommt, ist verständlich, denn Polynitrokörper bilden mit Nitro-benzol-Derivaten keine Molekülverbindungen.

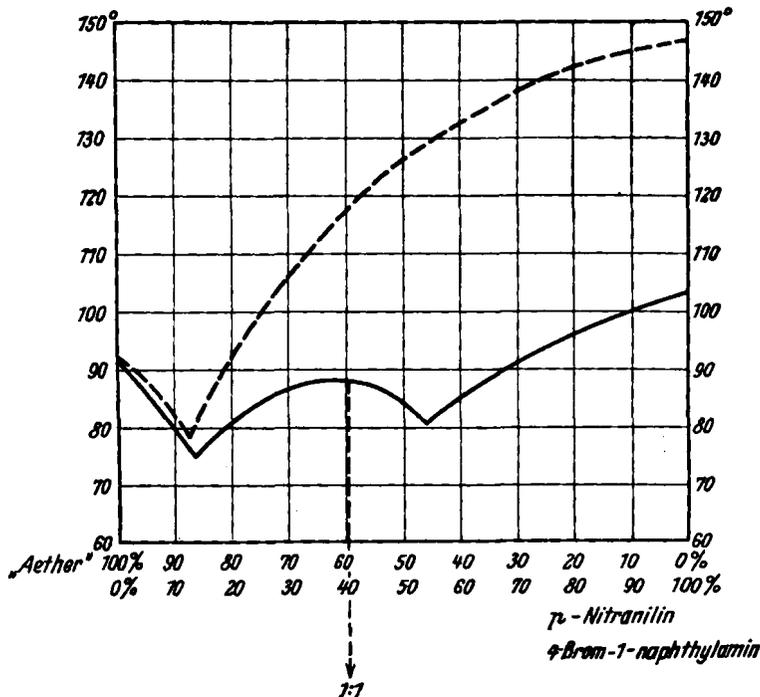


Fig. 2.

— 4-Brom-1-naphthylamin. - - - *p*-Nitranilin.

Interessant ist, daß die schwache Base 4-Brom-1-naphthylamin mit α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester eine Molekülverbindung bildet. Durch die Angliederung des zweiten Kerns ist die Additionsfähigkeit groß geworden. Ferner wird Fall I gegenüber Fall III begünstigt durch die Schwächung der reaktionsfähigen Aminogruppe infolge Einführung des Halogenatoms in *p*-Stellung¹²⁾. So setzt sich die Reaktion der Nebervalenzen durch, obgleich die Reaktionsfähigkeit der aktiven Gruppe der nitroiden Komponente durch die Einführung der Propionsäure-ester-Gruppe erhöht worden ist.

Mit der Theorie in Einklang steht ferner, daß Diphenylamin mit α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester eine Molekülverbindung (Verhältnis 2:1) bildet analog 2.4.6-Trinitro-anisol und Diphenylamin (Verhältnis 1:1); Diphenylamin ist eine sehr schwache Base, deshalb kann seine Aminogruppe keinen Umsatz bewirken.

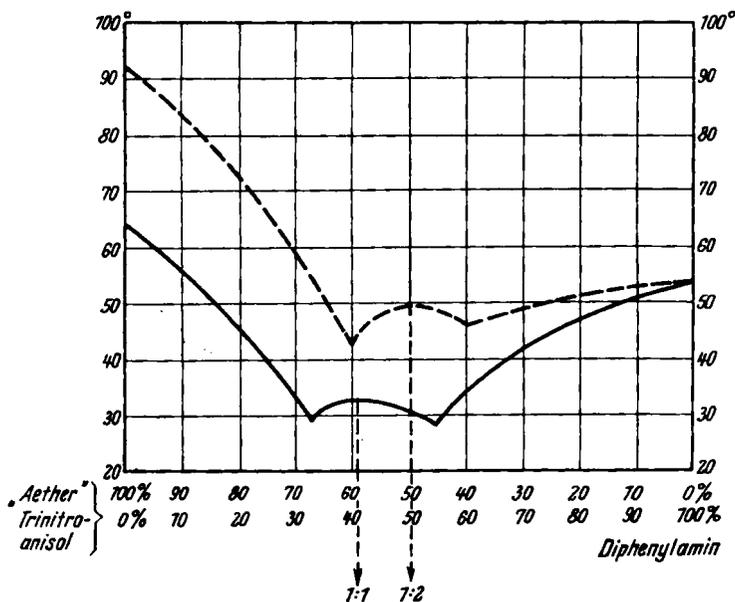


Fig. 3.

—— Trinitro-anisol. - - - „Äther“.

Daß es sich in allen erwähnten Fällen um eine Konkurrenz von Kraftfeldern handelt, ist verständlich, wenn wir annehmen, daß dem Umsatz eine Addition an der betreffenden Stelle im Molekül vorausgeht.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylesters: Bischoff¹³⁾ zeigte, daß in Analogie zur Einwirkung von *p*-Nitro-phenol-Natrium auf α -Brom-propionsäure-äthylester, Natriumpikrat auf α -Brom-propionsäure-äthylester nicht einwirkt, wie zu erwarten wäre.

¹²⁾ E. Hertel, A. 451, 179 [1926].

¹³⁾ Bischoff, B. 33, 1600, 1606 [1900].

Ein Teil trocknes Silberpikrat (47 g) wurde mit der äquivalenten Menge α -Jod-propionsäure-äthylester (32 g) versetzt und einige Stunden am Rückflußkühler auf 100° erhitzt. Das heiße Reaktionsgemisch ist eine zähe, orangefarbene Flüssigkeit. Beim Erkalten wird das Reaktionsprodukt fest. Der Kuchen wird mit warmem Chloroform ausgezogen. Gebildetes Jodsilber wird abfiltriert. Die als Nebenprodukt entstehende Pikrinsäure wird durch Ausschütteln der Lösung mit wäßriger Sodalösung im Scheidetrichter entfernt. Beim Abdampfen des Chloroforms scheidet sich der α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester aus. Er wird einige Male aus Chloroform, zum Schluß einmal aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Er bildet fast farblose Nadelchen vom Schmp. 92°. Die Ausbeute betrug 96% d. Th.

4.991 mg Sbst.: 7.310 mg CO₂, 1.49 mg H₂O. — 3.043 mg Sbst.: 0.344 ccm N (22°, 755 mm).

C₁₁H₁₁O₉N₃ (329.1). Ber. C 40.10, H 3.37, N 12.77. Gef. C 39.95, H 3.32, N 13.00.

Der Körper ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol.

Mit alkohol. Ammoniak reagiert der Körper unter Bildung von Pikramid (Schmp. 188°). In konz. Salpetersäure löst sich der Körper leicht und fällt beim Verdünnen wieder aus. Dieses Verhalten ist wohl auf Addition von Salpetersäure an den Äther-Sauerstoff zurückzuführen, da sich 2.4.6-Trinitro-anisol auch in konz. Salpetersäure löst und beim Eindunsten unverändert auskrystallisiert.

α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure: Bei längerer Einwirkung von konz. Salpetersäure und Einengung im Vakuum über konz. Schwefelsäure wird der Ester verseift. Die Säure wird mit Wasser ausgewaschen, um von der anhaftenden Salpetersäure befreit zu werden. Die getrocknete, vollständig farblose Substanz schmilzt bei 164° unt. Zers.

2.838 mg Sbst.: 0.339 ccm N (22°, 751 mm). — C₉H₇O₉N₃. Ber. N 13.95. Gef. N 13.66.

α -Jod-propionsäure-äthylester: Die Darstellung des α -Jod-propionsäure-äthylesters geschah nach einem Verfahren von Bodroux und Taboury¹⁴⁾, das dahin abgeändert wurde, daß das entstehende Rohprodukt unter noch stärker vermindertem Druck (13 mm) destilliert wurde, als obige Forscher angaben, was zur Folge hatte, daß das Produkt beim Destillieren fast unzersetzt übergang und der α -Jod-propionsäure-ester farblos erhalten wurde.

2.4.6-Trinitro-diphenylamin: Dieser Körper wurde von Clemm¹⁵⁾ durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Anilin erhalten. Schmp. 175°. Durch Einwirkung von α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester in Chloroform- oder Alkohol-Lösung auf Anilin oder durch direktes Lösen des Äthers in Anilin bilden sich beim allmählichen Abdunsten des Lösungsmittels scharlachrote Prismen vom Schmp. 179°. Diese bestehen aus 2.4.6-Trinitro-diphenylamin. Analog wie α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester mit Anilin, reagiert auch 2.4.6-Trinitro-anisol.

2.902 mg Sbst.: 0.462 ccm N (20°, 754 mm). — C₁₂H₈O₆N₄. Ber. N 18.42. Gef. N 18.40.

¹⁴⁾ Bodroux u. Taboury, Compt. rend. Acad. Sciences 144, 1217; Bull. Soc. chim. France [4] 1, 910.

¹⁵⁾ Clemm, B. 3, 126 [1870].

Läßt man α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester auf *p*-Nitranilin in Lösung oder direkt einwirken, so bildet sich weder eine Molekülverbindung, noch tritt ein Umsatz ein. Auch mit Trinitranilin und unserem Äther erfolgt kein Umsatz, auch nicht durch längeres Erhitzen auf über 200°.

[2.4.6-Trinitro-phenyl]- α - und - β -naphthylamin: Diese beiden Körper wurden von J. Sudborough¹⁶⁾ durch Einwirkung von halogenierten Trinitro-benzolen auf α - bzw. β -Naphthylamin erhalten. Durch Einwirkung von α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester in Chloroform- oder Alkohol-Lösung auf eine Lösung von α - bzw. β -Naphthylamin in demselben Lösungsmittel bilden sich beim allmählichen Wegdunsten des Lösungsmittels [2.4.6-Trinitro-phenyl]- α - und - β -naphthylamin, $C_{10}H_7.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. Ersteres, braunrote Prismen, schmilzt bei 197°, letzteres, blaßrote Krystalle, wird bei 234° flüssig. Von letzterer Verbindung wurde eine Stickstoff-Bestimmung gemacht.

3.037 mg Subst.: 0.412 ccm N (21°, 758 mm). — $C_{16}H_{10}O_6N_4$. Ber. N 15.82. Gef. N 15.71.

Molekülverbindung α -[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-propionsäure-äthylester und Dimethyl-anilin: Die Komponenten wurden in Chloroform (im Verhältnis 1 : 1) gelöst. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels unterhalb Zimmer-Temperatur (unter 20°) blieben dunkelrote bis violette Krystalle zurück mit dem Schmp. 142—143°. Die Molekülverbindung verblaßt bei längerem Liegen an der Luft, und der Rückstand ergab den Schmelzpunkt des Esters (92°). Im Vakuum über Schwefelsäure spaltet sich die Molekülverbindung rascher wieder in ihre Komponenten. Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus tritt Zersetzung ein.

Molekülverbindung 2.4.6-Trinitro-anisol und β -Naphthylamin: Die Komponenten wurden in Alkohol (im Verhältnis 1 : 1) gelöst. Beim allmählichen Wegdunsten des Lösungsmittels blieben dunkelrote Krystalle vom Schmp. 51° zurück (s. Fig.).

Von folgenden Systemen wurden Auftau-Schmelzpunkt-Diagramme aufgenommen¹⁷⁾.

1. Trinitro-anisol und α -Naphthylamin, Mol.-Verb. 1 : 1,
2. Trinitro-anisol und β -Naphthylamin, Mol.-Verb. 1 : 1,
3. Trinitro-anisol und 4-Brom-1-naphthylamin, Mol.-Verb. 1 : 1,
4. Trinitro-anisol und Diphenylamin, Mol.-Verb. 1 : 1,
5. Äther und 4-Brom-1-naphthylamin, Mol.-Verb. 1 : 1,
6. Äther und Diphenylamin, Mol.-Verb. 1 : 2,
7. Äther und *p*-Nitranilin, Eutektikum.

Berlin und Bonn, Chem. Institut d. Universität, August 1930.

¹⁶⁾ J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London 89, 589, 594; C. 1906, II 31, 32.

¹⁷⁾ G. H. Römer, Dissertation, Bonn 1930.