

Kondensation von Formisobutyraldol mit Dimethylanilin

von

Maximilian Samec.

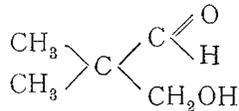
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1905.)

Dimethylanilin reagiert mit Aldehyden und Alkoholen in der Weise, daß das sogenannte Para-Wasserstoffatom mit dem Carbonyl- respektive Hydroxylsauerstoff als Wasser austritt. Man erhält so je nach Art der Sauerstoffverbindung Derivate des Di- oder Triphenylmethans, welches letzteres als Grundform vieler wohlbekannter Farbstoffe anzusehen ist.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz wurde das Verhalten des Dimethylanilins gegenüber einem aus Form- aldehyd und Isobutyraldehyd dargestellten Aldol (Wessely, Monatshefte, 1900 Aprilheft) geprüft. Für diesen Körper wurde die Formel



bewiesen und es war zu erwarten, daß beide Sauerstoff führenden Gruppen in Reaktion treten würden.

Vorversuch.

6·5 g aus heißem Wasser umkristallisiertes Aldol, 15·5 g frisch destilliertes Dimethylanilin und 6·5 g geschmolzenes Chlorzink (1 Molekül Aldol auf 2 Moleküle Dimethylanilin)

wurden durch 6 Stunden in einer Porzellanschale am lebhaft siedenden Wasserbade unter häufigem Umrühren erwärmt. Die anfangs farblose Masse färbte sich bald grün und wurde zähflüssig, so daß sie nach 6 Stunden nicht mehr aus der Schale ausgegossen werden konnte.

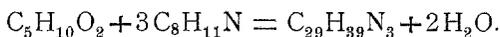
Durch Erwärmen mit Wasser wurde die Masse verflüssigt und zum Vertreiben des übrig gebliebenen Dimethylanilins ein kräftiger Dampfstrom durchgeschickt. Der Rest im Kolben war intensiv blau gefärbt; beim Erkalten schieden sich braune kristallinische Massen ab, welche abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und in heißem Alkohol gelöst wurden. Die Lösung war blau gefärbt und zeigte dunkelrote Fluoreszenz. Nach 24 Stunden kristallisierte ein fast farbloser Körper aus. Die Kristalle wurden von der blauen Mutterlauge abgesaugt, erst zwischen Filtrierpapier, dann bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet und analysiert.

0·1442 g Substanz gaben 0·4279 g CO₂ — 0·1167 g C = 80·8% C und 0·1127 g H₂O—0·01252 g H = 8·69% H.
0·2020 g Substanz gaben 19·5 cm³ N (T = 14·5, B = 733·7) = 10·7% N.

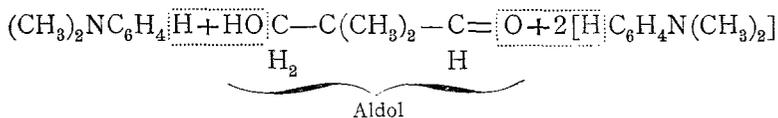
In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₉H₃₉N₃</u>
C	81·12
H	9·09
N	9·79

Aus dieser vorläufigen Analyse geht hervor, daß 3 Moleküle Dimethylanilin mit 1 Molekül Aldol reagieren nach der Formel:



Da das Dimethylanilin unter ähnlichen Bedingungen immer mit dem Para-Wasserstoff reagiert, kann man unter Benützung der Strukturformeln den Vorgang folgendermaßen darstellen:



Der Körper zeigt sowohl in der Bildungsweise als auch im sonstigen Verhalten Analogien mit den Triphenylmethanfarbstoffen; von diesem Gesichtspunkt aus wurde die folgende Untersuchung durchgeführt.

Darstellung und Eigenschaften der Leukobase.

Die Darstellungsweise wurde dahin abgeändert, daß 3 Moleküle Dimethylanilin mit 1 Molekül Aldol in Reaktion gebracht wurden und die Kondensation in einem verschlossenen Kolben auf dem Ölbad bei zirka 130° ausgeführt wurde. Nach 18 Stunden erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten vollkommen. Die weitere Verarbeitung blieb der im Vorversuche beschriebenen gleich.

Um ein analysenreines Produkt zu bekommen, wurden die aus Alkohol gewonnenen Kristalle noch aus Petroläther in CO₂-Atmosphäre umkristallisiert.

Der Körper stellt in reinem Zustande wohl ausgebildete, farblose Kristalle dar, welche einen Schmelzpunkt von 94 bis 95° aufweisen. In einigen Fällen wurde der Schmelzpunkt bei 85° beobachtet. Diese Verschiedenheit rührt möglicherweise daher, daß der Körper, wie dies bei Malachitgrün beobachtet wurde, in zwei verschiedenen Modifikationen auftritt. Die Kristalle bläuen sich sehr leicht, sind unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. Die Salze kristallisieren alle gut. Das Oxalat und Chlorid sind farblos, das Platinchloriddoppelsalz gelbbraun.

Analyse.

0·1914 g Substanz geben 0·5655 g CO₂ — 0·1542 g C =
81·10% C und 0·1551 g H₂O — 0·0173 g H = 9·03% H.

0·1550 g Substanz gaben 0·4608 g CO₂ — 0·1257 g C =
81·09% C und 0·1266 g H₂O — 0·0140 g H = 9·08% H.

0·1947 g Substanz gaben 17·7 cm³ N (*T* = 14, *B* = 734) =
10·37% N.

0·2000 g Substanz gaben 18·0 cm³ N (*T* = 15, *B* = 736) =
10·20% N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₉H₃₉N₃</u>
C	81·12
H	9·09
N	9·79

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde im Eyckmannschen Apparat mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt.

Lösungsmittel	9·54 g
Substanz	0·041 g
Temperaturdifferenz	0·07°
Konstante für Phenol	72

Daraus folgt $m = 441$. Berechnet 429.

Oxydation.

1 g reine Base wird in drei Äquivalenten Salzsäure gelöst, 0·3 g Essigsäure zugesetzt, mit Eis gut gekühlt und 0·32 g Pb O₂ portionenweise eingetragen (1 Pb O₂ auf ein Molekül Base). Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkelblau. Nach 10 Minuten wird das Blei mit konzentrierter Natriumsulfatlösung niedergeschlagen und filtriert.

Zur Abscheidung wird die vom Blei abfiltrierte Lösung mit Chlorzink versetzt und durch festes Chlornatrium das Chlorzinkdoppelsalz ausgesalzen. Es fällt in blauen Flocken nieder, die abgesaugt, mit Chlornatriumlösung nachgewaschen und auf einer Tonplatte abgepreßt werden.

Oder man versetzt die Lösung mit überschüssigem Kali, worauf die Flüssigkeit unter Abscheidung graublauer Flocken

entfärbt wird. Nach dem Ausschütteln mit Äther, sorgfältigem Trocknen und Abdampfen des Äthers im Vakuum über H_2SO_4 fallen zunächst schwach rosa gefärbte Kristalle aus. Bei weiterem Eindampfen scheidet sich eine blaue kristallinische Masse ab, die nur bei sorgfältigem Abschlusse von Feuchtigkeit gut kristallisiert zu erhalten ist. Wie unten dargetan wird, stellen die blaßrosa Kristalle das Carbinol, die blaue Masse ein Anhydrid eines dem Triphenylmethan analogen Farbstoffes vor.

Carbinol.

Bequemer als oben angeführt läßt sich das Carbinol erhalten, wenn man das Chlorzinkdoppelsalz mit viel Ammoniak zersetzt, wobei das Zink in Lösung bleibt, das ausgefällte Carbinol aber durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann.

Es bildet farblose bis schwach rosa gefärbte Kristalle, welche im Vakuum oder auch bei gewöhnlichem Druck über H_2SO_4 , besonders rasch aber beim Erwärmen unter Abgabe von Wasser in einen blauen Körper übergehen.

Analyse.

0·1635 g Substanz gaben 0·4673 g CO_2 — 0·1274 g C = 77·94% C und 0·1289 g H_2O — 0·0143 g H = 8·74% H.
 0·1500 g Substanz gaben 0·4290 g CO_2 — 0·1170 g C = 78·00% C und 0·1183 g H_2O — 0·0131 g H = 8·73% H.
 0·1968 g Substanz gaben 16·39 cm^3 N ($T = 16^\circ$, $B = 740$) = 9·45% N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{29}H_{39}N_3O$
C	78·20
H	8·76
N	9·44
O	3·59

Dieser Analyse gemäß wird unter dem Einfluß oxydierender Agenzien ein Atom Sauerstoff von dem ursprünglichen erhaltenen Körper aufgenommen.

Anhydrid.

Die oben erwähnte blaue kristallinische Masse besteht aus einem Gemenge von Carbinol und Anhydrid. Letzteres ist daraus durch Erwärmen oder bloßes Stehenlassen im Vakuum leicht zu gewinnen. Tatsächlich wandelt sich das Carbinol beständig unter Wasserabspaltung in dieses um. Die für Analysenzwecke erforderliche Reindarstellung gestaltet sich insofern schwierig, als das erwähnte Produkt sehr hygroskopisch ist und geringe Neigung zur Kristallisation zeigt. Man kann von dem bei der Oxydation gewonnenen Rohprodukt ausgehen; es wird einige Stunden in einem trockenen Raume auf 80 bis 90° erhitzt und aus absolutem Äther unter Abschluß von Feuchtigkeit umkristallisiert. Die letzten Reste des Äthers können im Vakuum über Schwefelsäure entfernt werden.

So gewonnen bildet es eine blaue spröde Masse, die schönen Goldglanz zeigt. In Wasser geht es bei längerem Kochen in Lösung, löst sich aber leicht in Säuren, ferner in Äther, Alkohol und Benzol. Die Farbe der Lösung ist je nach dem Lösungsmittel verschieden. In konzentrierter Schwefelsäure braunrot, konzentrierter Salzsäure braun, in verdünnten Säuren grün, welche Farbe bei noch weiterer Verdünnung in Blau übergeht. Die organischen Lösungen zeigen blaue Farbe mit verschieden deutlicher roter Fluoreszenz. Aus sauren Lösungen wird es durch Alkali, nicht durch Carbonate gefällt.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0·2215 g Substanz gaben 0·6610 g CO₂ — 0·1983 g C = 81·39% C und 0·1760 g H₂O — 0·01955 g H = 8·82% H.
 0·1800 g Substanz gaben 0·5369 g CO₂ — 0·1464 g C = 81·34% C und 0·1434 g H₂O — 0·0159 g H = 8·83% H.
 0·1790 g Substanz gaben 15·9 cm³ N (T = 15°, B = 738) = 10·09% N.

In 100 Teilen:

Berechnet für C₂₉H₃₇N₃,
 das ist Carbinol minus Wasser

C	81·49
H	8·67
N	9·83

Die Molekulargewichtsbestimmung im Eyckmann'schen Apparate mit Phenol als Lösungsmittel ergab:

Substanz	0·05 g
Lösungsmittel	10·24 g
Temperaturdifferenz	0·08°
Konstante für Phenol	72

Daraus folgt: $M = 439$. Berechnet für $C_{29}H_{37}N_3$: $M = 427$.

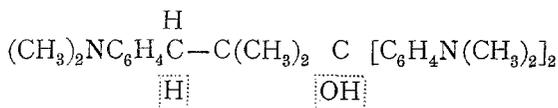
Diese Resultate, kurz zusammengefaßt, geben folgendes Bild der Reaktionen:

Der erstgenannte Körper $C_{29}H_{39}N_3$ ist gemäß seiner Bildungsweise die Leukobase eines den Triphenylmethan-derivaten analogen Farbstoffes. Unter Einfluß oxydierender Agenzien wird ein Sauerstoff aufgenommen. Wie in den zahlreichen analogen Fällen darf man auch in unserem Falle annehmen, daß bei der Oxydation eine Carbinolbildung auftritt.

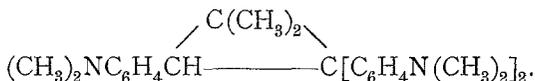
Dieses Carbinol wandelt sich auch im freien Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel schneller aber beim Erwärmen unter Wasserabspaltung in ein Anhydrid um, welchem die Bruttoformel $C_{29}H_{37}N_3$ zukommt.

Über einen analogen Wasseraustritt bei Triphenylmethan-basen liegen in der Literatur keine Angaben vor, da diese Reaktion für Körper mit tertiären N-Atomen nicht bekannt ist. Bei Rosanilin erklärt sich die Bildung eines Anhydrids in der Weise, daß das Hydroxyl mit einem Wasserstoff der Amido-gruppe unter Bildung einer Imidbase reagiert. Dieser Fall aber erscheint bei uns als ausgeschlossen.

Man könnte sich vielleicht den Verlauf dieser Reaktion in der Weise vorstellen, daß ein Wasserstoff der Methylengruppe im Aldolrest mit dem Hydroxyl unter Bildung eines Trimethylen-ringes austritt. Es entstünde also aus:



der Körper



Für diese Formel spricht der Umstand, daß es nicht gelungen ist, bei substituierten Ammoniumbasen der Triphenylenmethanreihe irgend ein Analogon darzustellen, was zweifellos der Fall sein müßte, wenn Hydroxyl und Kernwasserstoff miteinander austreten würden. Da das Anhydrid gefärbt ist und Färbekraft besitzt, müßte man den Trimethylenring als chromophore Gruppe ansehen.

Eine andere Erklärung wäre folgende: Wenn im Laufe der Reaktionen aus einem der drei in Verbindung tretenden Moleküle Dimethylanilin eine Methylgruppe abgespalten wurde, so resultiert ein Körper, der zwei tertiäre und ein sekundäres N-Atom besitzt. Dieser wäre nun analog wie Rosanilin zur Bildung eines Anhydrids (Imidbase) befähigt, dessen Molekulargewicht 413 betrüge, bei einem Kohlenstoffgehalt von 81·35%, Wasserstoff 8·47% und Stickstoff 10·12%. Diese Zahlen stimmen mit den bei der Analyse gefundenen recht gut überein, obwohl sie an und für sich auch nicht beweisend sind.

Eine Entscheidung dieser Frage hoffe ich durch weitere Versuche treffen zu können.

Reduktion des Farbsalzes.

Das Anhydrid wurde im Überschuß von Salzsäure unter Erwärmen gelöst, in die saure Lösung Zinkstücke eingetragen und am Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Die ursprünglich dunkelgrüne Lösung wurde dabei farblos.

Durch Soda wurde das Zink, durch Natronlauge die gebildete Leukobase niedergeschlagen, filtriert, in heißem Alkohol gelöst, worauf nach 12 Stunden ein farbloser Körper ausfällt, der den Schmelzpunkt der Leukobase hat und sich durch Bleisuperoxyd wieder in den blauen Farbstoff überführen läßt. So läßt sich aus dem Farbstoffe die Leukobase wiedergewinnen, was ein Beweis dafür ist, daß bei der Oxydation tatsächlich nur die oben beschriebene Reaktion vor sich gegangen ist und nicht etwa eine größere Veränderung des Moleküls stattgefunden hat.

Optisches Verhalten des Farbstoffes.

Durch die Güte des Herrn Prof. Exner war es mir möglich, das Spektrum des Farbstoffes genau zu studieren. Die Untersuchung wurde im Spektralphotometer von König durchgeführt und mit Hilfe der daselbst gewonnenen Daten die Spektralkurven gezeichnet. Das Prinzip der Messung besteht im folgenden: Die Stärke des durch die einzelnen Teile des Spektrums durchgegangenen Lichtes wird durch den Winkel gemessen, um den man ein im Okular befindliches Nikol'sches Prisma drehen muß, um das durch die gefärbte Substanz beleuchtete Feld dunkel, das durch ein homogenes Licht beleuchtete Feld aber hell zu bekommen. Als Nullstellung ist jene anzusehen, bei welcher das durch das gefärbte Licht zu beleuchtende Feld das Minimum, das andere das Maximum der Helligkeit aufweist. Die Quadrate der Tangenten dieser Winkel bilden bei der Konstruktion der Spektralkurven die Ordinaten, die Wellenlängen die Abszissen.

Es wurden alle im Laufe der Abhandlung beschriebenen gefärbten Körper auf ihr optisches Verhalten hin geprüft, doch lassen sich die gewonnenen Daten im wesentlichen in drei Klassen einteilen.

1. Im geschmolzenen Zustande zeigt sowohl das Anhydrid als auch die meisten Salze dunkelblaue Farbe mit roter Fluoreszenz.

2. Das Anhydrid in alkoholischer Lösung, ferner die Salze in sehr verdünnter wässriger oder mäßig verdünnter alkoholischer Lösung haben eine blaurote Farbe.

3. Alle Salze in stark konzentrierter wässriger, ferner die Salze sowie das Anhydrid in mäßig saurer Lösung haben eine rein grüne Farbe.

Nachstehend verzeichne ich je eine diesen Typen angehörige Spektralkurve.

1. Die hier angeführte Messung wurde am geschmolzenen Anhydrid durchgeführt, welches zwischen zwei Glasplatten gepreßt, durch die Wärme der beleuchtenden Lichtquelle in diesem Zustande erhalten wurde. Die Wellenlängen sind in Millionstelmmillimetern ausgedrückt.

Wellenlänge	618	596	528	488	471	462
Drehung des Okulars α	19°30'	15°15'	11°15'	26°	31°	33°
$\text{tg } \alpha$	0·354	0·273	0·198	0·487	0·600	0·649
$\text{tg}^2 \alpha$	0·125	0·075	0·039	0·237	0·360	0·421

Daraus folgt die Kurve:

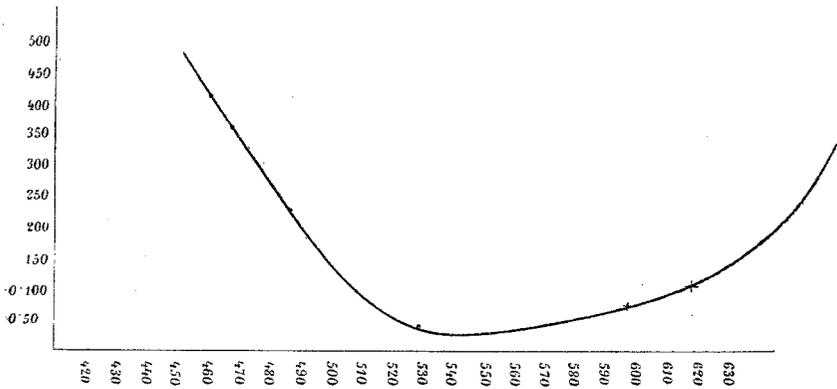


Fig. 1.

2. Diese Messung wurde an der alkoholischen Lösung des Anhydrids durchgeführt.

Wellenlänge	708	638	606	566	537	487
α	44°15'	40°15'	31°30'	32°	32°	34°15'
$\text{tg } \alpha$	0·974	0·842	0·613	0·624	0·624	0·676
$\text{tg}^2 \alpha$	0·949	0·709	0·376	0·389	0·389	0·457

Dem entspricht die Kurve:

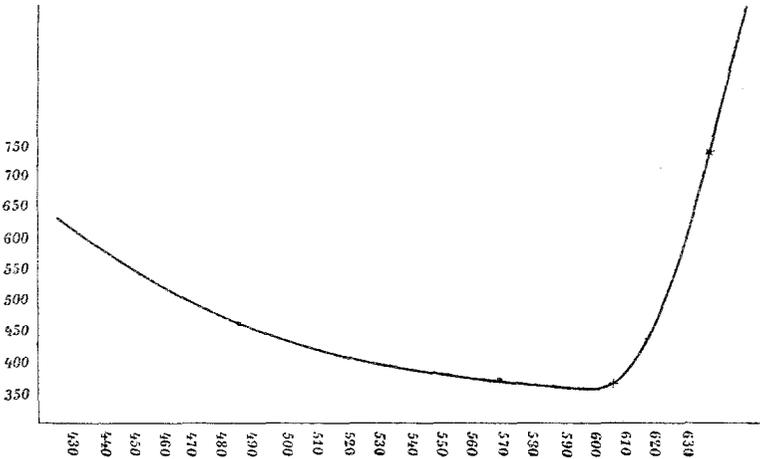


Fig. 2.

3. Spektrum der schwach salzsauren Lösung des Trichlorids:

Wellenlänge	459	472	500	532	564	595	652
α	$32^{\circ}15'$	$34^{\circ}30'$	$36^{\circ}15'$	$39^{\circ}30'$	$40^{\circ}30'$	$26^{\circ}45'$	$34^{\circ}15'$
$\text{tg } \alpha$	0.626	0.687	0.728	0.824	0.854	0.747	0.780
$\text{tg}^2 \alpha$	0.392	0.472	0.530	0.679	0.729	0.558	0.508

Das gibt die Kurve:

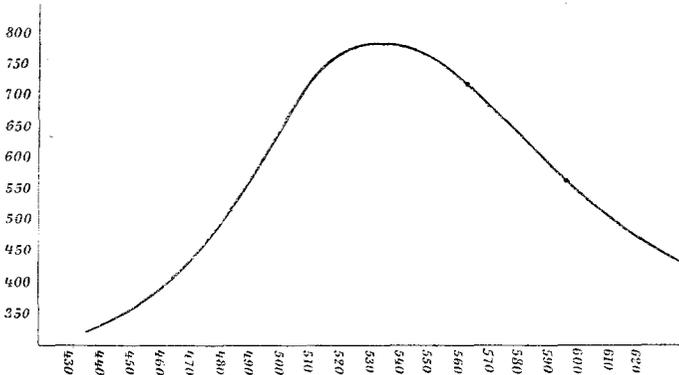


Fig. 3.

Farbstoffsalze.

Zur Darstellung der Salze wurde vom Anhydrid ausgegangen. Da dieses möglicherweise einen Trimethylenring enthält, so war es naheliegend, denselben auch in den Salzen anzunehmen. Dagegen sprechen jedoch verschiedene Tatsachen. Erstens sind die Salze völlig analog den entsprechenden Salzen der Triphenylmethanreihe, speziell denen des Methylvioletts. Da man in diesen eine chinoide Bindung als Farbträger annimmt, erscheint letztere auch in unserem Falle wahrscheinlicher. Ferner läßt sich aus allen diesen Salzen durch Fällen mit Kali und Extrahieren mit Äther das oben beschriebene Carbinol wiedergewinnen. Wäre in den Salzen der Trimethylenring noch erhalten, müßte durch Kali das Anhydrid oder ein an Stickstoff hydroxyliertes Derivat gefällt werden. Schließlich spricht noch das Verhalten gegen den elektrischen Strom gegen die Annahme des Ringes.

Man muß sich also die Salzbildung in der Weise erfolgt denken, daß außer der gewöhnlichen Salzbildung noch eine Aufspaltung des Ringes durch die überschüssige Säure bewirkt wird, wobei vorübergehend ein Carbinolsalz entsteht, welches durch Wasserabspaltung in das Farbsalz übergeht. Die Ab sättigung der dabei entstehenden freien Valenzen kann man sich durch Annahme einer Brückenbindung zwischen Stickstoff und Methan-C oder durch die Annahme einer chinoiden Bindung erklären.

Oxalat.

Das Anhydrid der Farbbase wird im absoluten Äther gelöst und mit einem Überschuß absolut ätherischer Oxalsäurelösung versetzt. Es fällt ein kristallinisches Salz von intensiv blauer Farbe aus, welches, da es hygroskopisch ist, über Schwefelsäure aufbewahrt werden muß. Es löst sich in wenig Wasser oder in irgend einer verdünnten Säurelösung mit grüner Farbe, in viel Wasser mit blauer, löst sich ferner in Alkohol.

Analyse.

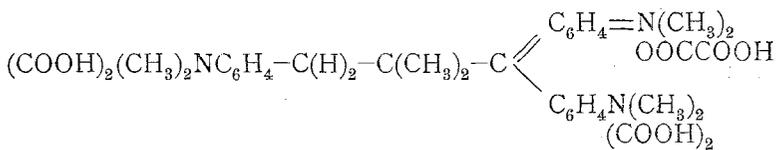
0·1680 g Substanz gaben 0·3641 g CO₂ — 0·0993 g C =
59·10% C und 0·10053 g H₂O — 0·01117 g H = 6·65% H.

0·1595 g Substanz gaben 0·3509 g CO₂ — 0·0957 g C =
60·00% C und 0·08982 g H₂O — 0·0099 g H = 6·29% H.
0·1390 g Substanz gaben 7·14cm³ N (T = 16°, B = 738) =
5·88% N.

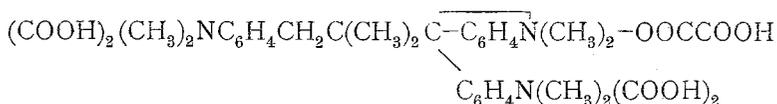
In 100 Teilen:

Berechnet für Base+3 Moleküle Oxalsäure C ₃₅ H ₄₃ N ₃ O ₁₂	
C.....	60·27
H.....	6·18
N.....	6·02

Daraus erhellt, daß hier ein dreifach saures Salz vorliegt, welchem man bezugnehmend auf die oben dargelegten Tatsachen folgende Formel zuschreiben muß:



oder



Chlorzinkdoppelsalz.

Die Darstellung ist bereits oben besprochen worden. Zum Zwecke der Reinigung wird es aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet ein blaues Pulver, welches sehr große Tinktionskraft besitzt. Die Farbe haftet an tierischer Faser direkt, an vegetabilischer mit Beize sehr echt.

Analyse.

0·1162 g Substanz gaben 0·2137 g CO₂ — 0·0583 g C =
50·21% C und 0·05499 g H₂O — 0·00611 g H =
5·27% H.

0·409 g Substanz gaben 0·0959 g ZnO — 0·077 g Zn =
19·05% Zn.

In 100 Teilen:	Berechnet für $C_{29}H_{37}N_3Zn_2Cl_4$
C.....	49·72
H.....	5·33
N.....	6·00
Zn.....	19·84

Chlorhydrate.

a) Tetrachlorhydrat.

Trockenes Anhydrid wird im absoluten Äther gelöst und unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es fällt ein Niederschlag aus, der anfangs blau, dann grün schön kristallinisch, später gelbbraun zähflüssig wird. Nach völliger Sättigung wird der Äther abgegossen, das Salz wiederholt mit absolutem Äther nachgewaschen, wobei die zähe Masse fest wird. Im Vakuum über Schwefelsäure nimmt sie deutlich kristallinische Struktur an, färbt sich jedoch bei längerem Stehen grün und riecht beständig nach Salzsäure. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch, zerfließt an der Luft binnen weniger Minuten und färbt sich blau. In Wasser und verdünnten Säuren löst es sich mit grüner Farbe, in ganz konzentrierter Salzsäure mit der ihm eigenen braungelben, in viel Wasser mit blauer Farbe. Eine Schmelzpunktsbestimmung war nicht genau ausführbar. Der Körper scheint bei 55° zu schmelzen, es entweicht jedoch unter Farbenänderung nach Grün Chlorwasserstoff, so daß erst bei 101 bis 103° das Ganze geschmolzen war. Dabei bildet sich wohl ein niederes Chlorid.

Resultat der Halogenbestimmungen.

Einen Tag nach der Darstellung des Salzes wurde gefunden:

0·1600 g Substanz gaben 0·1595 g AgCl — 0·03948 g Cl =
24·67% Cl.

In 100 Teilen:	Berechnet für $C_{29}H_{41}N_3Cl_4$
Cl.....	24·79

Nach 1 Woche.....	Cl = 23·6%
» 2 Wochen	Cl = 22·7
» 3 »	Cl = 21·7
» 4 »	Cl = 20·6

Der letztgefundene Wert kommt dem für das Trichlorid berechneten mit 19·83% sehr nahe.

b) Trichlorhydrat.

Es wird analog dem Tetrachlorhydrat dargestellt. Es läßt sich nämlich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Anhydrids genau ein Punkt bestimmen, wo sich der gebildete Niederschlag absetzt und der Äther ganz klar geworden ist. Erst beim längeren Einleiten von HCl beginnt der Niederschlag braun zu werden und zu zerfließen. Um das Trichlorid zu erhalten, wird die Reaktion beim genannten Punkte unterbrochen und der Niederschlag wie bei der Darstellung des Tetrachlorhydrates behandelt. Das Salz hat schöne smaragdgrüne Farbe und ist bei 150° geschmolzen; eine genaue Schmelzpunktbestimmung war auch hier nicht ausführbar.

Die Halogenbestimmung ergab:

0·2986 g Substanz gaben 0·2347 g AgCl, 0·05806 g Cl = 19·44% Cl,

ein Resultat, welches offenbar auf das Trichlorid (mit 19·83% Cl) stimmt.

Bei diesen Salzen wurde vom Anhydrid $C_{29}H_{37}N_3$ ausgegangen. Nimmt man jedoch zur Salzdarstellung das Carbinol und kühlt mit Eis, so resultiert ein weißes Salz, welches jedoch wegen der geringen Beständigkeit nicht analysiert werden konnte. Es verliert nämlich schon im Exsikkator über Schwefelsäure Wasser und geht in ein grünes Salz über, welches mit dem oben beschriebenen Trichlorhydrat identisch ist.

Aus diesen Daten läßt sich ein sehr interessanter theoretischer Schluß ziehen.

Wir sehen, daß das Anhydrid befähigt ist, vier Moleküle Chlorwasserstoff zu addieren, während es bloß drei zur Salz- bildung befähigte Stickstoffgruppen enthält. Das vierte Molekül

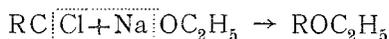
Es werden vier Mole Natriumäthylat auf ein Mol Tetrachlorid einwirken gelassen. Die Reaktion wurde in absolut-alkoholischer Lösung am Rückflußkühler ausgeführt. Gleich beim Mischen der beiden Körper tritt Entfärbung ein und es fällt NaCl aus. Nach achtstündigem Kochen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, vom Chlornatrium abfiltriert und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers kristallisiert ein dunkelziegelroter Körper vom Schmelzpunkt 65° aus. Zum Zwecke der Analyse wurden die Kristalle bei 80° getrocknet und das Äthoxyl nach Zeisel bestimmt.

0·346 g Substanz gaben 0·1736 g AgJ — 0·0334 g $\text{OC}_2\text{H}_5 = 9\cdot65\%$.

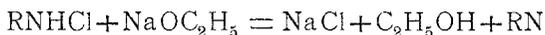
In 100 Teilen:

$$\text{OC}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots \underbrace{\text{Berechnet für } \text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{OC}_2\text{H}_5}_{9\cdot51}$$

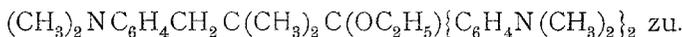
Daraus ersieht man, daß tatsächlich eines der vier Moleküle Natriumäthylat nach der Formel



in Reaktion getreten ist, während die anderen drei mit den an Stickstoff gebundenen Cl-Atomen nach der Formel:



unter Alkolbildung und Abscheidung von Chlornatrium reagierten und die freie Base lieferten. Demgemäß kommt diesem Äther die Struktur



Ein gleicher Versuch wurde mit dem Trichlorhydrat ausgeführt, wobei nach dem Verdunsten des Äthers das Carbinol respektive das Anhydrid zurückgeblieben ist.

Hiedurch ist die Addition des vierten HCl an Kohlenstoff nachgewiesen, sei es, daß sie an Stelle der chinoiden Bindung stattfindet, sei es, daß erst unter Einfluß der überschüssigen Säure der Trimethylenring aufgespalten wird.

Elektrische Leitfähigkeit.

Der auffallende Farbenwechsel der Salze konnte durch die Bestimmung der Leitfähigkeit erklärt werden. Auch war es möglich, daraus wertvolle Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen.

Die Messungen wurden in der üblichen Weise mit Hilfe der Weatston'schen Brücke durchgeführt.

Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration.

Diese Untersuchung wurde am Trichlorid vorgenommen. Die Temperatur wurde konstant auf 25° C. gehalten. Die nachfolgende Tabelle enthält die Messungen bei steigender Verdünnung.

Trichlorid. Temperatur = 25° C.

	K o n z e n t r a t i o n							
	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{80}$	$\frac{1}{160}$	$\frac{1}{320}$	$\frac{1}{640}$	$\frac{1}{1280}$
Spezifische Leitfähigkeit	0·0383	0·026	0·0122	0·00714	0·0037	0·0019	0·0010	0·0005
Molekulare Leitfähigkeit	383	432	488	571	592	608	640	640
Farbe	grün	grünblau	blau	blau	blau	blau	blau	blau

Tragen wir die Werte der Verdünnung als Abszissen, die analogen Leitfähigkeiten als Ordinaten in ein Koordinatensystem, bekommen wir die Kurve Fig. 4.

Umlagerung der Base in das Carbinol.¹

Versetzt man ein Salz des Farbstoffes mit Kali, so wird die Lösung entfärbt und es scheidet sich ein grauer Niederschlag ab. Der Gang der Reaktion wurde oben erläutert. Da

¹ Hantzsch, Berl. Ber. 1900, I, p. 278.

die primär gebildete Hydroxybase den Strom bedeutend besser leitet als das Carbinol, war es zu erwarten, daß man diese Umlagerung durch Bestimmung der Leitfähigkeit wird genau verfolgen können.

Eine bei 25° ausgeführte Messung gab kein ausgesprochenes Bild der Reaktion, da bis zum völligen Ausfallen des Niederschlages nur eine Ablesung gemacht werden konnte.

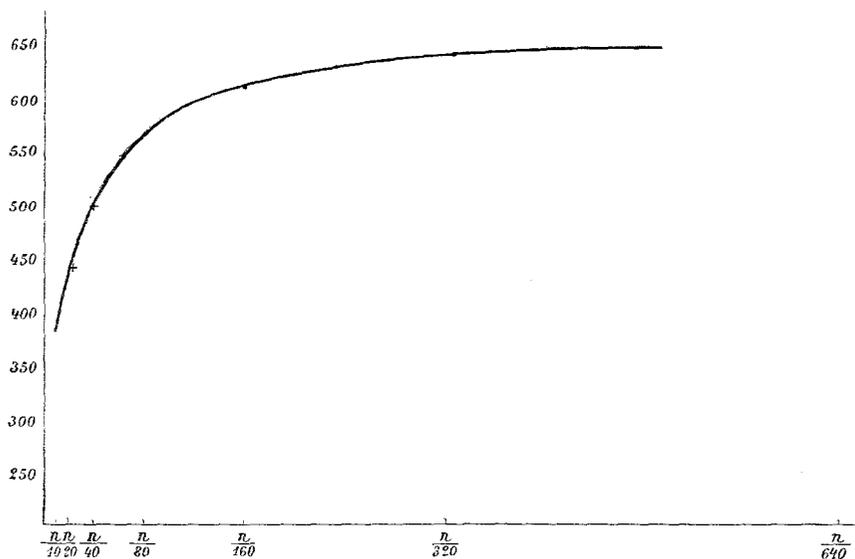


Fig. 4.

Darauf wurde der Versuch bei 0° mit Erfolg durchgeführt. Es wurde eine abgewogene Menge des Trichlorids in sehr wenig Wasser von 0° gelöst, so weit verdünnt, daß die Lösung nach der Neutralisation mit carbonatfreier Natronlauge genau $\frac{n}{32}$ war. Nach dem Zufügen der genau äquivalenten Menge Natronlauge wurde die Leitfähigkeit gemessen.

0°.

	N a c h					
	20 Sek.	1 Min.	3 Min.	6 Min.	10 Min.	15 Min.
Widerstand	317·5	324·2	331·2	336·8	338·3	339·7
Spezifische Leitfähigkeit	0·00315	0·00308	0·00301	0·00296	0·00295	0·00294

Die spezifische Leitfähigkeit als Ordinaten, die Minuten als Abszissen in ein Koordinatensystem eingetragen, geben folgende Kurve:

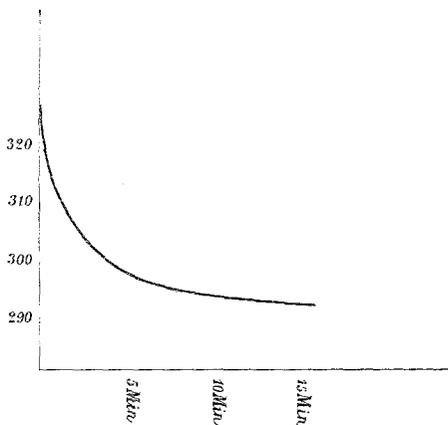


Fig. 5.

Wir sehen, daß hier die Umlagerung tatsächlich mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft; immerhin aber bleibt diese so groß, daß man nur den letzten Teil der Kurve, die uns das Verhältnis Leitfähigkeit/Zeit während des ganzen Verlaufes der Umlagerung ausdrücken würde, wirklich messen kann. Ähnliche Verhältnisse sind von Hantzsch an anderen Farbstoffen beobachtet worden.

Gerade dieses Verhalten setzt uns in den Stand, die Frage zu entscheiden, ob die Salze chinoide Bindung oder den Trimethylenring im Molekül haben. Es ist leicht einzusehen, daß die Möglichkeit einer solchen Umlagerung nur durch die Annahme der chinoiden respektive Brückenbindung erklärt werden kann. Ein Salz mit der ringförmigen Bindung müßte mit Kali eine Ammoniumbase oder ein tertiäres Amin geben und die Leitfähigkeit müßte vom ersten Augenblick an konstant sein. Doch läßt sich mit Rücksicht auf die sehr große Umlagerungsgeschwindigkeit und die daraus erwachsende Schwierigkeit der Messungen ein absolut sicherer Schluß nicht ziehen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, den Professoren Herrn Hofrat Dr. Lieben, Herrn Prof. Dr. Exner, Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz und Dr. Haschek, für das Interesse, das sie der Arbeit entgegengebracht haben, sowie für die hilfreichen Ratschläge bestens zu danken.
