

# Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

## XV. Aromatische Amine

Von

Georg Weißenberger, Fritz Schuster und Julius Lielacher

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1925)

Über die Nebenvalenzbetätigung aromatischer Amine ist noch sehr wenig bekannt. Wrozensky und Guye<sup>1</sup> haben durch thermische Analyse des Systems Anilin—Essigsäureäthylester die Anwesenheit dreier verschiedener Verbindungen nachgewiesen, und zwar 1:1, 2:1 und 2:3. Tsakalotos und Guye<sup>2</sup> konnten durch Untersuchung des Systems Anilin—Chloroform die Abwesenheit von Molekülverbindungen feststellen. Wir haben daher die Untersuchung binärer Systeme mit aromatischen Aminen und deren Derivaten in den Kreis unserer Arbeiten aufgenommen. Die Arbeitstemperatur betrug wieder 20°. Außer den schon früher angeführten Werten für die spezifische Wärme der Komponenten gelangten noch folgende zur Anwendung:

Anilin .....	20°	0·515 <sup>3</sup>
Chloroform .....	18°	0·237 <sup>4</sup>
Dimethylanilin.....	8—82°	0·443 <sup>5</sup>
Methylalkohol.....	20°	0·600 <sup>6</sup>

Tabelle 1.

Anilin—Aceton.

1— <i>x</i>	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta L, R$	$w'$	$w$
0·9	161·6	161·6	157·2	— 4·4	0·002	88
0·8	143·7	143·7	130·1	13·6	0·003	170
0·7	125·7	125·7	104·9	20·8	0·004	243
0·6	107·8	107·8	83·2	24·6	0·005	297
0·5	89·8	89·8	63·2	26·6	0·005	320

<sup>1</sup> Journ. Chim. Phys., 8, 189 (1910).

<sup>2</sup> Journ. Chim. Phys., 8, 340 (1910).

<sup>3</sup> Griffith, Proc. Phys. Soc., 13, 234 (1894).

<sup>4</sup> Forch, Ann. d. Phys., 4, 12, 202 (1903).

<sup>5</sup> Schiff, Zeitschr. f. phys. Chem., 1, 376 (1887).

<sup>6</sup> Régnault, Ann. d. Chim., 3, 9, 332 (1843).

## Fortsetzung zu Tabelle 1.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_{L,R}$	$w'$	$w$
0.4	71.9	71.8	47.1	24.7	0.004	311
0.3	53.9	53.9	32.1	21.8	0.004	280
0.2	35.9	35.9	18.9	17.0	0.003	232
0.1	18.0	18.0	8.3	9.7	0.002	153

Die Dampfdruckkurven nach van Laar und nach Raoult-van't Hoff fallen vollständig zusammen. Die Abweichungen der experimentellen Kurve davon sind negativ, die  $\Delta$ -Werte nehmen einen Verlauf, der eine bemerkenswerte Symmetrie aufweist und beim Molbruch 0.5 ein Minimum besitzt. Die Mischungswärme nach van Laar wäre, wenn keine Verbindung einträte, unmeßbar klein, die tatsächlich gemessene Kurve ist jedoch stark positiv, nahezu symmetrisch und durch ein Maximum bei 0.5 ausgezeichnet. Man darf daher schließen, daß in diesem System eine Molekülverbindung vom Typus 1:1 besteht.

In den Tabellen bedeutet  $w'$  die nach van Laar berechnete Wärmetönung unter der Voraussetzung des normalen Verhaltens der Komponenten,  $w$  hingegen ist die tatsächlich gemessene Wärmetönung, die bei Wärmeabgabe aus dem System positiv gezählt wurde.

## Tabelle 2.

## Anilin—Essigsäuremethylester.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_{L,R}$	$w'$	$w$
0.9	152.8	152.8	150.8	— 2.0	0.001	83
0.8	135.8	135.8	131.9	3.9	0.002	117
0.7	118.9	118.9	110.9	8.0	0.002	137
0.6	101.9	101.9	91.0	10.9	0.003	139
0.5	84.9	84.9	73.3	11.6	0.003	135
0.4	67.9	67.9	55.2	12.7	0.002	126
0.3	50.9	50.9	39.2	11.7	0.002	109
0.2	34.0	34.0	25.8	7.2	0.002	84
0.1	17.0	17.0	13.1	2.9	0.001	52

Die beiden theoretischen Dampfdruckkurven fallen zusammen. Die  $\Delta$ -Kurve hat ein Minimum bei 0.4, die Kurve der Mischungswärme ein Maximum bei 0.6. Die Verschiebung, welche wir im gleichen Sinne wiederholt beobachtet haben, wird durch die Assoziation der Komponenten hervorgerufen, und zwar entspricht immer einer Verschiebung des Minimums der Dampfdruckdifferenzkurve nach den kleineren Molbrüchen eine solche des Maximums der Wärmetönung nach höheren Molbrüchen und umgekehrt. Die gebildete Molekülverbindung gehört offenbar dem Typus 1:1 an.

Tabelle 3.

## Anilin—Methylalkohol.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta L$	$\Delta R$	$w'$	$w$
0.9	88.8	86.4	87.2	- 1.6	0.8	- 3.1	8
0.8	84.1	76.8	79.6	4.5	2.8	4.9	22
0.7	79.7	67.2	71.3	8.4	4.1	5.9	39
0.6	74.4	57.6	63.2	11.2	5.6	6.2	53
0.5	67.6	48.0	54.9	12.7	6.9	6.0	55
0.4	58.8	38.4	46.2	12.6	7.8	5.3	43
0.3	47.8	28.8	37.4	10.4	8.6	4.4	27
0.2	34.4	19.2	28.4	6.0	9.2	3.1	14
0.1	18.5	9.6	16.6	1.9	7.0	1.7	8

Dieses System ist insofern interessant, als es zeigt, daß die Beziehung auf die Raoult-van't Hoff'sche Kurve manchmal nicht verläßlich ist. Gegenüber dieser hätte das System eine positive Dampfdruckkurve. Nun zeigt aber die Messung der Mischungswärme eine positive, wenn auch kleine Wärmetönung an. Dies veranlaßt, die strengere Rechnung nach van Laar durchzuführen und man erkennt, daß das System gegenüber der van Laar'schen Kurve negativ ist, in Übereinstimmung mit der Wärmetönung. Die van Laar'sche Differenzkurve ist symmetrisch und hat ein Minimum bei 0.45, die Kurve der Mischungswärme ist symmetrisch und hat das Maximum bei 0.55. Auch hier stimmt der vorhin erörterte Verschiebungssinn bei vorhandener Assoziation der Komponenten. Die Molekülverbindung gehört dem Typus 1:1 an. Die Restvalenzbetätigung ist nur schwach.

Tabelle 4.

## Anilin—Chloroform.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta L$	$\Delta R$	$w'$	$w$
0.9	144.4	144.4	144.4	-	-	0.004	-
0.8	128.4	128.4	129.4	+ 1.0	+ 1.0	0.006	-
0.7	112.4	112.3	112.4	-	+ 0.1	0.008	-
0.6	96.3	96.3	97.0	+ 0.7	+ 0.7	0.009	-
0.5	80.3	80.2	79.3	- 1.0	- 0.9	0.010	2
0.4	64.2	64.1	64.5	+ 0.3	+ 0.4	0.009	-
0.3	48.2	48.1	47.6	- 0.6	- 0.5	0.008	3
0.2	32.1	32.1	32.1	-	-	0.006	-
0.1	16.1	16.1	16.1	-	-	0.003	-

Im System Anilin—Chloroform fällt die experimentell ermittelte Dampfdruckkurve vollständig mit der nach van Laar und der nach Raoult-van't Hoff zusammen. Das System zeigt den seltenen Fall vollkommen normalen Verhaltens. Dementsprechend ist die Mischungswärme durchwegs unmeßbar klein, wie die Theorie es verlangt. In diesem System liegt daher keine Molekülverbindung vor.

Tabelle 5.

Anilin Benzol.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_{L,R}$	$w'$	$w$
0.9	67.2	67.2	69.0	1.8	0.02	— 75
0.8	59.8	59.7	63.6	3.8	0.04	125
0.7	52.3	52.3	58.3	6.0	0.05	155
0.6	44.9	44.8	53.2	8.3	0.06	170
0.5	37.4	37.3	47.4	10.0	0.06	168
0.4	30.0	29.9	41.9	11.9	0.05	155
0.3	22.5	22.4	35.8	13.4	0.05	128
0.2	15.0	14.9	27.4	12.5	0.04	90
0.6	7.5	7.5	15.1	7.6	0.02	50

Gegenüber den beiden einander deckenden theoretischen Dampfdrucklinien zeigt die gemessene Kurve positive Abweichungen, auf Assoziationen hinweisend. Ganz entsprechend wurde die Mischungswärme gefunden. Während für nicht assoziierte Komponenten nur eine äußerst kleine Mischungswärme zu erwarten war, zeigt das Experiment eine ziemlich starke negative Wärmetönung, zweifellos daher rührend, daß in dem untersuchten System bei der Mischung Komplexe zerfallen. Hält man dieses Resultat mit dem vorhergehenden (Tab. 4) zusammen, so wird man zur Anschauung geführt, daß im Benzol trotz verschiedener, anscheinend gegenteiliger Befunde, dennoch eine merkliche Assoziation vorliegen muß. Wir haben Andeutungen solcher Assoziationen im Benzol schon wiederholt aufgefunden.

Tabelle 6.

Dimethylanilin—Aceton.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.9	162.4	161.6	(161.5)	(-0.9)	(-0.1)	0.51	— 6
0.8	145.9	143.7	146.2	0.3	2.5	0.79	15
0.7	129.4	125.7	130.0	0.6	4.3	0.88	24
0.6	112.9	107.8	114.2	1.3	6.4	0.90	31
0.5	95.7	89.8	95.8	0.1	6.0	0.83	33
0.4	78.0	71.8	78.8	0.8	7.0	0.71	30
0.3	59.5	53.9	61.8	2.3	7.9	0.55	20
0.2	40.4	35.9	44.1	3.7	8.2	0.38	10
0.1	20.6	18.0	20.6	0.1	2.6	0.19	3

Das System ist positiv, im Gegensatz zu dem entsprechenden System beim unsubstituierten Amin. Die geringe negative Mischungswärme deutet auf Komplexzerfall hin.

Tabelle 7.

## Dimethylanilin—Essigsäuremethylester.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.9	153.4	152.8	154.0	0.6	1.2	0.5	— 38
0.8	137.8	135.8	138.3	0.5	2.5	0.9	61
0.7	122.3	118.9	124.0	1.7	5.1	1.1	75
0.6	106.6	101.9	108.3	1.7	6.5	1.2	82
0.5	90.4	84.9	92.0	1.6	7.1	1.2	84
0.4	73.7	67.9	77.2	3.5	9.3	1.1	82
0.3	56.4	50.9	66.3	4.9	10.4	0.9	76
0.2	38.3	34.0	45.7	7.4	11.7	0.7	61
0.1	19.5	17.0	23.6	4.1	6.6	0.4	39

Während beim Anilin auch der Ester eine negative Kurve ergibt, bleibt die Reaktion beim Dialkylamin aus. Die Dampfdruckkurve ist positiv, die Mischungswärme negativ. In diesem System sind Molekülverbindungen nicht anzunehmen.

Tabelle 8.

## Dimethylanilin—Methylalkohol.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.9	( 94.2)	86.4	88.0	(— 6.2)	1.6	7.2	— 46
0.8	( 98.4)	76.8	82.3	( 16.1)	5.5	10.8	118
0.7	(102.4)	67.2	79.3	( 23.1)	12.1	12.3	182
0.6	(103.4)	57.6	78.6	( 24.8)	21.0	12.4	230
0.5	(100.0)	48.0	79.3	( 20.7)	31.3	11.6	244
0.4	( 95.2)	38.4	78.4	( 16.8)	40.0	10.3	232
0.3	( 80.9)	28.8	72.6	( 8.3)	43.8	8.2	194
0.2	57.2	19.2	64.5	7.3	45.3	5.7	140
0.1	31.5	9.6	46.5	16.0	36.9	3.0	71

Das System Dimethylanilin—Methylalkohol ist gegenüber der Raoult-van't Hoff'schen Kurve positiv und demgemäß ist die Mischungswärme negativ. Berechnet man es aber nach van Laar so erhält man eine Differenzkurve, die zum Teil positiv, zum Teil negativ ist. Ein derartiger Kurvenverlauf ist aber höchst zweifelhaft. Tatsächlich sieht man sofort die Unrichtigkeit desselben, wenn man die van Laar-Werte mit der Dampfdruckkurve des einen Methylalkohols vergleicht. Man erhält nämlich Partialdrucke, die höher sind als der Dampfdruck des Methylalkohols selbst, was natürlich unmöglich ist. Offenbar kommt der Fehler dadurch zustande, daß die der Rechnung zugrunde liegenden van der Waal'schen Konstanten ungenau sind. Wir haben daher die unzutreffenden Werte eingeklammert.

Im System Dimethylanilin—Methylalkohol ist keine Molekülverbindung anzunehmen, die kräftige negative Wärmetönung deutet vielmehr auf eine nicht unbeträchtliche Assoziation hin.

Tabelle 9.

## Dimethylanilin—Chloroform.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta_R$	$w'$	$w$
0.9	144.5	144.4	140.8	— 3.7	— 3.6	0.02	15.9
0.8	128.5	128.4	115.1	13.4	13.2	0.04	22.6
0.7	112.5	112.3	91.7	20.8	20.6	0.05	26.6
0.6	96.5	96.3	71.5	25.0	24.8	0.06	28.0
0.5	80.5	80.2	54.3	26.2	25.9	0.06	27.4
0.4	64.4	64.2	40.2	24.2	24.0	0.05	24.8
0.3	48.4	48.1	28.6	19.8	19.5	0.04	20.5
0.2	32.3	32.1	17.3	15.0	14.8	0.03	15.0
0.1	16.2	16.1	8.6	7.5	7.5	0.02	8.1

Die beiden theoretischen Dampfdrucklinien fallen zusammen. Die  $\Delta$ -Kurve ist negativ, die Mischungswärme positiv. Das Minimum der Differenzkurve liegt bei Molbruch 0.5, das Maximum der Wärmetönung ist etwas verschoben, es liegt bei 0.6. Die gebildete Molekülverbindung dürfte also dem Typus 1:1 zuzuzählen sein.

Tabelle 10.

## Dimethylanilin—Benzol.

$1-x$	$p'_L$	$p'_R$	$p$	$\Delta_L$	$\Delta$	$w'$	$w$
0.9	67.3	67.9	67.4	0.1	0.2	0.29	— 3
0.8	60.2	59.7	60.2	0.1	0.5	0.49	12
0.7	53.0	52.3	53.3	0.3	1.0	0.62	17
0.6	45.9	44.8	46.1	0.2	1.2	0.68	19
0.5	38.6	37.3	38.8	0.2	1.5	0.68	21
0.4	31.3	29.9	31.5	0.2	1.6	0.63	23
0.3	23.7	22.4	24.1	0.4	1.7	0.53	22
0.2	16.0	14.9	16.5	0.5	1.6	0.39	19
0.1	8.1	7.5	8.3	0.2	0.8	0.21	12

Das System ist hinsichtlich der Dampfdruckkurve positiv, hinsichtlich der Mischungswärme negativ, es ist daher die Bildung einer Molekülverbindung nicht anzunehmen.

Überblicken wir nun die gesamten Resultate, so ergibt sich eine interessante Analogie zu den Phenolen. Die aromatischen Amine verhalten sich bezüglich ihrer Nebervalenzbetätigung ebenso wie die Phenole, die Dialkylamine so wie die Phenoläther. Die Gruppe  $—NH_2$  spielt bei den aromatischen Aminen hinsichtlich des Restvalenzkraftfeldes dieselbe Rolle wie die OH-Gruppe bei den Phenolen,

daher geben die Amine mit Estern, Ketonen und Alkoholen Molekülverbindungen, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chloroform jedoch nicht. Werden aber die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Alkyle ersetzt, so treten dieselben Erscheinungen auf, die wir bei den Phenoläthern beobachtet haben. Die Nebenvalenzbetätigung gegenüber den sauerstoffhaltigen Komponenten verschwindet, hingegen tritt eine neue gegenüber Chloroform auf. In Analogie zu den Phenolen dürfen wir schließen, daß das Restvalenzkraftfeld bei den Aminen wesentlich an den Wasserstoffatomen der Amidogruppe lokalisiert ist, während nach Substitution derselben das Kraftfeld vom Stickstoff beherrscht wird. Bezüglich der Verbindungen, welche die Gruppe  $-\text{CCl}_3$  enthalten, ergibt sich aus den vorliegenden Resultaten, daß diese Gruppe auch auf Dialkylaminstickstoff anspricht. Das Restvalenzkraftfeld der aromatischen Amine und ihrer Derivate ist bedeutend schwächer als das der Phenole.

---