

»In der Bernsteinsäure findet durch Eintritt von Methyl etc. Annäherung der Carboxyle aneinander statt.«

Man vergleiche hierzu die von dem Einen von uns (C. A. Bischoff)¹⁾ mitgetheilten Ueberlegungen über die Anhydridbildung besagter Säuren.

Dagegen wird sich später Gelegenheit geben, die Behauptung Bethmann's, dass die Frage: »ob in der Bernsteinsäure beide Tetraëder gegeneinander frei drehbar seien, unbedingt verneint werden müsse«, einer Kritik zu unterziehen. Es fehlt leider noch immer eine befriedigende Erklärung für die Umlagerung der geometrisch isomeren gesättigten Säuren. Die von dem Einen von uns früher schon als wenig wahrscheinlich bezeichnete Hypothese²⁾ muss jedenfalls ganz fallen gelassen werden, da die l. c. S. 2108 angekündigten Versuche gegen dieselbe entschieden haben. Andere Speculationen sollen zunächst durch das Experiment geprüft werden.

306. P. Walden und A. Kernbaum: Ueber die Isomerieverhältnisse in der Stilbengruppe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die beiden Paradinitrostilbene.

Nachdem durch Hrn. Prof. Dr. Bischoff³⁾ für das *o*-Dinitrostilben der Beweis erbracht war, dass es analog der Fumar- und Maleinsäure in zwei Isomeren existirt, haben wir auf seine Veranlassung hin auch das *p*-Dinitrostilben in dieser Richtung einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Das *p*-Dinitrostilben wurde durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf *p*-Nitrobenzylchlorid dargestellt, wie dies schon Strakosch⁴⁾ und Elbs⁵⁾ gethan. Da nach der Wislicenus'schen Anschauung die Wärmestösse die Entstehung der einen der möglichen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 622.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2107.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2071.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 328.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 34, 343—347.

Configurationen begünstigen sollen, so haben wir, um die Ausbeute festzustellen, die Reaction folgendermaassen durchgeführt:

- I. heisse alkoholische Lösung von *p*-Nitrobenzylchlorid und Kaliumhydrat zusammengemischt.
- II. Kalt zusammengemischt, später erwärmt.
- III. Die Gemische in der Kälte stehen gelassen. Die beste Ausbeute erwies sich nach dem Verfahren No. II, so dass dieses auch bei der weiteren Darstellung beibehalten wurde.

Darstellung.

50 g *p*-Nitrobenzylchlorid vom Schmelzpunkt 74° wurden in 150 g 98 procentigem Alkohol in der Wärme gelöst und dann mit einer Lösung von 17.5 g Kaliumhydrat (gelöst in 15 g Wasser und 60 g Alkohol) kalt und langsam versetzt; nach der Zugabe der ersten Tropfen färbte sich die Lösung zuerst grün, dann blauröthlich und schliesslich gelb. Aus der zuletzt röthlichbraunen Lösung schieden sich gelbliche Krystalle aus. Die Wärmeentwicklung war nur dann bedeutend, wenn man zu rasch und zu viel der alkoholischen Kalilösung zugab; die Temperatur stieg von selbst bis 70° .

Nachdem die Masse vollständig erkaltet war, wurden die Krystalle abgesogen und zuerst mit heissem Wasser (zur Fortschaffung des Chlorkaliums) und dann mit warmem verdünntem Alkohol so lange gewaschen, bis die Lösung nur sehr schwach gelb gefärbt wurde und der Rückstand keine Chlorreaction mehr gab. Der getrocknete Rückstand zeigte bei der Schmelzpunktbestimmung sehr wechselnde Temperaturintervalle ($236\text{--}279^{\circ}$). Ausbeute erhalten 36 g.

Nach der Theorie müssten 50 g geben 39.33 g, folglich 91 pCt. — und bei der Darstellung mehrerer Proben wurde erhalten 85 bis 90 pCt. der theoretischen Menge.

Durch verschiedene Versuche kamen wir zum Resultat, dass es am besten sei, die Ausziehung der niedrig schmelzenden Theile durch Aceton zu erreichen. Das höher schmelzende *p*-Dinitrostilben wurde zuerst aus Eisessig oder Aceton und zuletzt aus Nitrobenzol umkrystallisirt und daraus in hellgelben nadelförmigen Krystallen, die zwischen $280\text{--}285^{\circ}$ schmolzen, erhalten, welche die folgenden analytischen Resultate gaben:

- I. 0.2000 g Substanz gaben 0.0701 g Wasser und 0.4570 g Kohlensäure.
- II. 0.1520 g Substanz gaben 0.0522 g Wasser und 0.3471 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	62.22	62.31	62.27 pCt.
H	3.71	3.89	3.81 »
N	10.37	—	— »

Von den niedrig schmelzenden Theilen konnte bis jetzt nur sehr wenig mit engerem Schmelzpunktintervall erhalten werden, und zwar wurde die eine Fraction zuletzt aus Chloroform umkrystallisirt und schmolz von 210—216° und die zweite aus Benzol und schmolz von 165—174°.

Die aus Chloroform umkrystallisirten, stark röthlichgelben Krystalle vom Schmelzpunkt 210—216° ergaben folgende analytischen Resultate:

- I. 0.1468 g Substanz gaben 0.0430 g Wasser und 0.3360 g Kohlensäure.
 II. 0.1603 g Substanz gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff; Barom. 762; t = 21°.
 III. 0.1582 g Substanz gaben 0.0473 g Wasser und 0.3624 g Kohlensäure.

	Theorie	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62.22	62.42	—	62.47 pCt.
H	3.71	3.25	—	3.32 »
N	10.37	—	10.20	— »

Die zweite aus Benzol umkrystallisirte Fraction vom Schmelzpunkt 165—174° ergab glänzende hellgelbe Blättchen, erwies sich ebenfalls als ein sauerstoffhaltiger Körper, die Analyse aber ergab Resultate, welche darauf deuteten, dass ein sauerstoffreicherer Körper dem *p*-Dinitrostilben beigemischt war.

Löslichkeit:

Das hoch schmelzende *p*-Dinitrostilben ist gut löslich: in heissem Eisessig, Nitrobenzol, Anilin, Aceton, Phenol, Valeriansäure und Aethylenbromid — weniger in den anderen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol.

Das niedrig schmelzende ist schwerer löslich in Aether, Alkohol und Ligroin; leichter in Aceton, Benzol und Chloroform.

Wir haben die Reduction der beiden Dinitrostilbene ausgeführt und werden über die dabei erhaltenen Producte demnächst berichten.

Insbesondere gedenken wir die Frage näher zu studiren, wieweit der Einfluss der geometrischen Isomerie auf die Natur der Azofarbstoffe erkennbar ist.

Bei den Versuchen, durch Anlagerung und darauf folgende Wiederabspaltung von Bromwasserstoff die isomeren Dinitrostilbene in einander überzuführen, haben wir zunächst nur erkannt, dass die Verbindung mit Bromwasserstoff höchst schwierig vor sich geht. Leichter reagirt nach dieser Seite das Stilben selbst, wie schon Anschütz¹⁾

¹⁾ Diese Berichte XI, 1221.

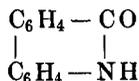
gelegentlich erwähnt hat. Wir haben hierbei 1) einen bei 225° unter Zersetzung schmelzenden, in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, 2) ein nicht krystallisirendes braunes Oel — beide bromhaltig — und 3) zurückgebildetes gewöhnliches Stilben (Schmelzpunkt 118—122°) isoliren können. Auch diese Versuche werden fortgesetzt.

307. A. Hausdörfer: Ueber die Zusammensetzung des Diphenyl- und Phenylnaphtylaminblaus.

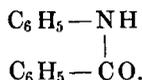
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff übernahm ich die Aufklärung der Zusammensetzung der aus secundären aromatischen Basen bei der Einwirkung von Oxalsäure entstehenden blauen Farbstoffe. Hr. Prof. Dr. C. A. Bischoff war durch Studien auf anderen Gebieten zu derselben Ansicht gekommen, welche Bamberger¹⁾ geäußert hat, dass das Carbazolblau unmöglich die ihm von Suida zuerst gegebene Formel:



haben könne. Das dem Carbazolblau in seiner Entstehung und in seinem Verhalten so nahe stehende Diphenylaminblau hätte dann zur folgenden Constitutionsformel geführt:



Letzterer Körper ist aber bekanntlich Benzanilid und weder ein Farbstoff noch überhaupt gefärbt. Wären die blauen Farbstoffe Polymere dieser einfachen Formel, so könnte man sich zwar Formeln construiren, welche den für das Indigblau geltenden nahe stehen, aber das Verhalten der Substanzen deutet vielmehr darauf hin, dass dieselben der Triphenylmethanreihe angehören. Alle neueren Lehrbücher über Farbstoffe reihen deshalb und namentlich seitdem das Spritblau aus Parafuchsin dargestellt wird, in der Annahme, es sei dieses mit dem Diphenylaminblau identisch, die Farbstoffe in

¹⁾ Diese Berichte XX, 1903.