

275. Hugo Kauffmann:
Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

1. Das eigenartige Ringsystem, wie es im Benzol und dessen Derivaten angetroffen wird, zeigt bekanntlich einen ganz verschiedenen Charakter und eine sehr wechselnde Reactionsfähigkeit je nach der Natur und nach der Stellung der mit den 6 Ringkohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen. Um ein Beispiel anzuführen, sei einerseits auf die grosse Veränderlichkeit des Rings in aromatischen Aminen, andererseits auf die ausgesprochene Beständigkeit desselben in Benzolcarbonsäuren hingewiesen. Dieser Wechsel im Verhalten der Benzolderivate lässt sich am besten begreifen, wenn man, unabhängig von irgend welcher Vermuthung oder Behauptung über die Constitution des Benzolringes, annimmt, dass dieser Ring sich in verschiedenen Zuständen befinden könne, welche sich durch ganz bestimmte, allerdings noch festzustellende Eigenschaften von einander unterscheiden. Genau genommen müssten dann ebenso viele Zustände des Ringes vorausgesetzt werden, als es Benzolderivate giebt, denn die Ringe zweier Benzolderivate werden sich nie ganz gleich verhalten. Einige der Zustände werden indessen nur um ein sehr Geringes von einander abweichen, sodass man Ringe von ungefähr gleichen Zuständen in eine Gruppe zusammenfassen kann. Es würde sich nun in erster Linie darum handeln, für die verschiedenen Gruppen charakteristische Eigenschaften und der Messung zugängliche Grössen aufzufinden.

Anderen Orts¹⁾ habe ich eine physikalische Erscheinung beschrieben, die sich vorzugsweise an Benzolderivaten beobachten lässt und bei diesen nur von der Gegenwart des Benzolrings herzurühren scheint. Bei der Zusammenstellung und kritischen Durchsicht der Versuchsergebnisse hat sich mir mit der Zeit immer mehr und mehr die Vermuthung aufgedrängt, dass ich auf eine einen bestimmten Zustand des Benzolrings ziemlich scharf charakterisirende Eigenschaft gestossen bin.

2. Die in Rede stehenden Beobachtungen wurden an Dämpfen angestellt, welche Tesla-Strömen ausgesetzt waren. Sind die Dämpfe stark verdünnt, so wird in bekannter Weise die Energie der Ströme absorbirt und in Licht umgewandelt; die Dämpfe gerathen in's Leuchten. Sind die Dämpfe dagegen dichter, so ist eine nennenswerthe Absorption nicht wahrnehmbar; die Dämpfe bleiben dunkel und werden höchstens im Falle sehr grosser Spannungen von häufig grün ge-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 26 (1898), 719; 27 (1898), 519; 28 (1899), 688.

färbten Funken durchschlagen. Dieses Verhalten bildet die allgemeine Regel.

Bald wird man jedoch auf Ausnahmen aufmerksam, insofern, als man Dämpfen begegnet, welche noch unter höheren Drucken, sogar noch unter Luftdruck die Energie der Tesla-Ströme in Licht umzuwandeln vermögen. Ich habe nach solchen Ausnahmen gefahndet und in der That auch eine grössere Anzahl derselben auffinden können. Bezüglich der Anordnung und Ausführung der Versuche verweise ich auf frühere und demnächst erscheinende Mittheilungen.

Die Versuche, über die ich hier berichten möchte, beziehen sich auf Dämpfe, welche einfach durch Siedenlassen von Flüssigkeiten erzeugt wurden, welche also unter Luftdruck standen und deren Temperatur gleich der Siedetemperatur der Flüssigkeit war. Die sehr ausgedehnten Versuchsreihen ergaben, dass die auftretenden Lichterscheinungen einen ausgeprägt constitutiven Charakter besitzen. Ich habe früher schon darauf hingewiesen und an Beispielen gezeigt, dass Temperatur und Dichte im Allgemeinen nur von untergeordneter Bedeutung sein können ¹⁾. Während z. B. Nitrobenzol dunkel bleibt, leuchtet Naphtalin ²⁾ schön blau; ebenso giebt Phenol im Gegensatze zu Anilin keine Leuchterscheinung; hier sind jeweils 2 Substanzen mit einander verglichen, die annähernd gleiches Molekulargewicht und gleiche Siedepunkte haben. Diesen früher schon angeführten Beispielen soll jetzt noch ein weiteres beigefügt werden, bei welchem das gegensätzliche Verhalten schroff hervortritt: Diäthylanilin und Benzoësäureäthylester unterscheiden sich in der Dampfdichte und im Siedepunkt nur um sehr wenig; trotzdem leuchtet die erstere Substanz schön rothstichig blau, die zweite gar nicht.

An diesen 3 Beispielen zeigt sich der geringe Einfluss von Dichte und Temperatur höchst augenfällig, selbstverständlich tritt er auch bei anderen Substanzen hervor, wie ein selbst flüchtiger Blick auf die an genanntem Orte gegebene Zusammenstellung der Beobachtungen auf's Unzweideutigste lehrt. Man bemerkt ihn übrigens auch daran, dass überhitzte Dämpfe ihr Leuchtvermögen nicht einbüssen.

Da die Untersuchungen manchmal auf Substanzen ausgedehnt werden mussten, die sich beim Destilliren etwas, wenn auch nur sehr wenig zersetzen, so waren besondere Versuche über den störenden Einfluss von Verunreinigungen angestellt worden. Dabei hat sich ergeben, dass bei einer Verunreinigung von 5 pCt. von einer merklichen Beeinflussung kaum die Rede sein kann, selbst bei 12 pCt. ist die Störung noch gering.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 28 (1899), 688. — Zeitschr. f. Elektrochemie 6 (1899), 87. — Archiv f. wissenschaftliche Photographie 1 (1899), 224.

²⁾ Vergl. die Versuche von W. H. Perkin, Ann. d. Chem. 158, 325.

3. Die Farbe der Lichterscheinung hängt von der Natur der verdampfenden Substanz ab und kann den verschiedenartigsten Theilen des Spectrums angehören; am häufigsten begegnet man jedoch Violet mit allen Nuancen einerseits nach Blau, andererseits nach Roth hin. Die Substanzen mit violet leuchtenden Dämpfen lassen sich ungezwungen zu einer Gruppe zusammenfassen; ihre Benzolringe befinden sich, wie ich vermüthe und im Nachfolgenden darzulegen versuchen werde, alle ungefähr in dem gleichen Zustande. Vom rein theoretischen Standpunkte aus sei zur Rechtfertigung der Vermüthung angeführt, dass diese Dämpfe, da sie ja alle ungefähr den gleichen Strahlencomplex emittiren, sich nicht nur bezüglich der Absorption, sondern auch bezüglich der Emission beinahe ganz gleich verhalten, und dass somit bei denselben in Anbetracht ihrer gleichartigen chemischen Constitution die Transformation der Tesla-Schwingungen in Lichtschwingungen wahrscheinlich auf nahezu gleichen Vorgängen innerhalb des Moleküls oder, genauer ausgedrückt, innerhalb des ihnen allen gemeinsamen Benzolringes beruht, was nur möglich sein dürfte, wenn die in den Ringen thätigen Mechanismen, oder, mit anderen Worten, die Zustände dieser Ringe ungefähr die gleichen sind.

Da die weiteren Eigenschaften des Zustandes, in welchem sich der Benzolring von Substanzen, deren Dämpfe violet zu leuchten vermögen, befindet, noch zu erforschen, also unbekannt sind, so sei dieser Zustand bis auf Weiteres als X-Zustand bezeichnet.

4. Ein chemisches Merkmal des X-Zustandes habe ich, wenn auch nicht sehr eingehend, in oben genannten früheren Mittheilungen schon berührt. Dort habe ich den Satz aufgestellt: »In leuchtenden Verbindungen befindet sich der Benzolring in einem eigenthümlichen, gelockerten Zustande, in welchem er prädisponirt ist, in Ringe von chinonartiger Structur überzugehen«. Ich bin nunmehr im Stande, an einem umfangreicheren und reichhaltigeren Beobachtungsmaterial eine ausführlichere Begründung dieses Satzes zu geben.

{ Zur besseren Beurtheilung der nachfolgenden Anschauungen müchte ich noch einige Bemerkungen vorausschicken. Man sollte meinen, dass die Neigung zum Uebergang in chinoide Verbindungen sich bei Oxydationsversuchen, die alle, um Einheitlichkeit zu wahren, etwa mit Chromsäure ausgeführt sein mögen, kundgeben müste. Je mehr eine Substanz zu diesem Uebergange prädisponirt wäre, desto leichter sollte sie sich zu einer chinoiden Verbindung oxydiren lassen. Eine einfache Ueberlegung lehrt, dass diese Schlussweise nicht ganz richtig sein kann, denn ausser um eine Umänderung des Benzolrings handelt es sich hierbei auch noch entweder um eine mehr oder weniger vollständige Wegoxydation gewisser mit dem Ringe verbundener Atomgruppen oder um Atomverschiebungen zwischen solchen Gruppen. Sind gewisse Gruppen wegzuoxydiren, wie etwa OC_2H_5 , im Hydrochinondiäthyläther,

oder auch nur Atome, wie z. B. H im Naphtalin, so kann, falls diese Gruppen sich einem solchen Verfahren widersetzen, der Widerstand zur Chinonbildung ziemlich gross befunden werden, trotzdem der Benzolring an und für sich vielleicht sehr geneigt dazu ist. Kommen Atomverschiebungen ins Spiel, so werden solche Gruppen sich am wenigsten dem Uebergange des Benzolringes widersetzen, welche sich auch sonst sehr leicht Verschiebungen unterziehen; das werden im Wesentlichen solche sein, welche zu Desmotropieerscheinungen Veranlassung geben, also z. B. die Amido- und die Hydroxyl-Gruppe. Bei den Anilinen und Phenolen kann man also schon eher aus der Leichtigkeit der Oxydation zu chinoiden Körpern auf den Grad der Prädisposition schliessen (wie etwa bei den Amidoderivaten des Triphenylmethans).

Dass Oxydationserscheinungen nicht immer maassgebend sein können, folgt schon aus der Möglichkeit solcher Körper, die, obgleich sie keinen zur Chinonumlagerung geneigten Benzolring enthalten, bei der Oxydation in Zwischenkörper übergehen, die nun ihrerseits leicht eine chinoide Verbindung liefern.

Neben Oxydationsversuchen giebt es noch andere Mittel und Wege, um über den Grad der Prädisposition zur Chinonbildung Aufschluss zu bekommen. Ich verweise auf die am Schlusse dieser Mittheilung stehende Besprechung der interessanten Speculationen Kehrman's über Phenazoniumkörper.

Bezüglich des Aggregatzustandes ist ebenfalls eine Bemerkung von Nöthen, denn es werden hier Eigenschaften dampfförmiger Körper solche flüssiger (oder genauer ausgedrückt gelöster) gegenüber gestellt. Wenn auch eine Anzahl von Substanzen für den einen Aggregatzustand mit einander vergleichbar sind, so ist es immer noch fraglich, ob sie es auch für den anderen sind. Die beobachteten und nachstehend beschriebenen Gesetzmässigkeiten sprechen jedoch mit ziemlicher Sicherheit dafür, dass derartige Verschiebungen, wenigstens soweit einerseits das Leuchtvermögen, andererseits die Prädisposition zur Chinonbildung in Betracht kommt, im Allgemeinen nicht sehr gross sein können.

Substanzen, deren Dämpfe violett leuchten.

5. Kohlenwasserstoffe. Die einfachen, aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und seine Homologen, besitzen kein oder ein nur äusserst geringes Leuchtvermögen. Benzol selbst und ebenso Toluol schimmern nur ganz schwach in anscheinend violetter Farbe; Aethylbenzol bleibt vollständig dunkel. In chemischer Hinsicht kann bei diesen, einen gegen Oxydationsmittel widerstandsfähigen Benzolring enthaltenden Verbindungen von einer Prädisposition zur Chinonbildung keine Rede sein, ihre Benzolringe sind alle vom X-Zustande ziemlich weit entfernt.

Dasselbe gilt auch für mehrkernige Benzolderivate, falls deren Kerne durch aliphatische Reste verknüpft sind, wie etwa im Diphenylmethan oder im Dibenzyl, welche beide nicht zum Leuchten angeregt werden können. Triphenylmethan nähert sich dem X-Zustande schon bedeutend mehr; es leuchtet, wenn auch nur schwach.

Kohlenwasserstoffe, die mehrere, unmittelbar mit einander verkettete Benzolringe enthalten, leuchten alle, befinden sich also im X-Zustande. Beim Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Chrysen ist dies nicht überraschend, da diese Körper sich leicht zu Chinonen oxydiren lassen. Beim ebenfalls, aber wie mir scheint schwieriger leuchtenden Diphenyl ist bis jetzt die Oxydation zu einem Chinon noch nicht gelungen; wahrscheinlich rührt dies jedoch nur von schwer richtig zu treffenden Versuchsbedingungen her. Dem Diphenyl nahestehende Körper, wie Carbazol oder Diphenylenoxyd, leuchten gleichfalls. Die Nuance der Lichterscheinung ist bei allen diesen mehrkernigen Benzolabkömmlingen ziemlich bläulich.

6. Phenole. Die Einführung einer einzigen Oxygruppe in das Molekül eines einkernigen Kohlenwasserstoffs ruft noch kein violettes Leuchten hervor, führt den Benzolring dieser Verbindungen also noch nicht in den X-Zustand über. Erst zwei Oxygruppen vermögen eine solche Wirkung auszuüben. Phenol giebt grüne Funken, ebenso *o*- und *m*-Kresol; *p*-Kresol leuchtet gelbgrün. Die 3 Dioxybenzole dagegen leuchten alle violett, indessen Brenzcatechium und Resorcin nur ganz schwach, Hydrochinon aber sehr kräftig; gewiss auch ein trefflicher Beweis dafür, dass den intensiv violett leuchtenden Substanzen eine grosse Prädisposition zur Chinonbildung innewohnt. Pyrogallol, das sogar 3 Oxygruppen enthält, jedoch keine in Parastellung zu einander, wie Hydrochinon, leuchtet dementsprechend auch nur schwach.

In mehrkernigen Verbindungen bedingt die Einführung zweier Oxygruppen in gleicher Weise Annäherung an den X-Zustand; das aus dem nicht leuchtenden Diphenylmethan entstehende *p*-Dioxydiphenylmethan leuchtet schwach.

Das Leuchtvermögen der mehrkernigen, leuchtfähigen Kohlenwasserstoffe wird auch in den Oxyderivaten derselben angetroffen; wie das Naphtalin, so leuchten auch die beiden Naphtole.

Alkylierung der Phenole verstärkt häufig das Leuchten; Hydrochinonmono- und Hydrochinondi-Aethyläther leuchten beide sehr schön. Trotzdem diese Aether der Oxydation zu Chinon einen grösseren Widerstand als das entsprechende freie Phenol entgegenstellen, befinden sie sich demnach doch auch im X-Zustande; bei der Oxydation tritt eben die feste Bindung der Aethylgruppen hindernd

hervor; die Oxydirbarkeit von Hydrochinonäthern zu Chinon ist übrigens längst von Nietzki nachgewiesen worden¹⁾).

Die Aether anderer leuchtfähiger Phenole besitzen gleichfalls ein grosses Leuchtvermögen, so die beiden Aethylnaphtyläther und die Dinaphtyläther²⁾). Auch die Aether der Dioxynaphtaline leuchten sehr schön, z. B. der Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins. Die verstärkende Wirkung der Alkyle zeigt sich ferner beim Methyläther des Dioxydiphenylmethans, der viel besser leuchtet als der ihm zu Grunde liegende Dioxykörper.

Die Alkylierung kann jedoch auch einen hemmenden Einfluss äussern, z. B. im Guajacol, welches im Gegeensatze zum allerdings nur schwach leuchtenden Brenzcatechin keine Leuchtfähigkeit mehr besitzt. Aether wie Phenetol, Anethol, Eugeuol leuchten [nicht], [wie mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vorauszusehen war.

7. Aniline. Noch günstiger als die Hydroxylgruppe wirkt die Amidogruppe. Sämmtliche, bis jetzt untersuchte Amidoderivate von Kohlenwasserstoffen, seien sie ein- oder mehr-kernig, leuchten. Das Violet der Lichterscheinung ist in der Regel weniger blautichig, als wie bei den Kohlenwasserstoffen und Phenolen.

Im X-Zustande befinden sich somit Anilin, die Toluidine und Xylidine, die Naphtylamine u. A. Die leichte Ueberführbarkeit dieser Substanzen in chinoide Verbindungen oder in Chinone steht damit im allerbesten Einklange.

Körper mit zwei Amidogruppen, wie Phenylendiamine, Toluylendiamin, Diamidodiphenylmethan, Benzidin u. s. w. leuchten noch viel schöner, befinden sich also noch viel mehr im X-Zustande; sie besitzen grösstentheils ein geradezu prachtvolles Leuchtvermögen.

Ebenso steigert die Alkylierung der Amidogruppen das Leuchtvermögen. Ich nenne: Monomethyl- und Dimethyl-Anilin, Diäthylanilin, Dimethylnaphtylamin; ferner Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Tetramethyldiamidodiphenylmethan, nicht zu vergessen das gewiss zum Uebergang in ein Chinoïd sehr geneigte Leucomalachitgrün.

Der Ersatz eines Amidowasserstoffatoms durch die Phenylgruppe wirkt schwächend; Diphenylamin besitzt nur eine ganz geringe Leuchtfähigkeit. Die beiden Phenylnaphtylamine leuchten blau, wenn auch nicht so schön wie die Naphtylamine selbst, so doch bedeutend besser als Diphenylamin. Daraus kann man schliessen, dass in den Naphtylaminen der X-Zustand durch Einführung der Phenylgruppe

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 165.

²⁾ Wie ich mich überzeugt habe, wird Di- β -naphtyläther leicht von Kaliumbichromat und Schwefelsäure unter Bildung von sich wie Chinone verhaltenden Körpern angegriffen.

weniger geschwächt wird wie im Anilin, dass also vermuthlich die Naphtylamine sich mehr im X-Zustande befinden als Anilin.

Ueber den Einfluss der Amidogruppe von der Seitenkette aus lässt sich mit einiger Bestimmtheit sagen, dass er, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr klein sein kann. Benzylamin schimmert zwar in violettem Lichte, ob dieses aber viel kräftiger ist als beim Toluol, vermag ich bis jetzt noch nicht mit Sicherheit anzugeben.

Erwähnt sei noch, dass auch Tetrahydrochinolin und *N*-Methyl-tetrahydrochinolin, welche sich ja beide wie Aniline verhalten, ein schönes Leuchtvermögen aufweisen. Die Nuance ist stark rothstichig. Chinolin leuchtet nicht. Bezüglich dieser Thatsachen verweise ich auf spätere Mittheilungen über den Pyridinring.

8. Amidophenole. Die Wirkung der Amidogruppe wird im Allgemeinen unterstützt durch die der Hydroxylgruppe. Die Amidophenole, oder vielmehr deren Aether, leuchten alle, die meisten sehr intensiv. Zur Untersuchung kamen *o*- und *p*-Anisidin und Phenetidid, ferner Triäthyl-*m*-amidophenol. Diäthyl- und Dimethyl-*m*-Amidophenol scheinen etwas schwächer zu leuchten.

Sehr bemerkenswerth ist die Wirkung der Oxygruppe, wenn sie in das Molekül des Diphenylamins eingeführt wird. Obgleich Diphenylamin, wie oben gezeigt wurde, vom X-Zustande schon ziemlich entfernt ist, so kehrt sein Benzolring in diesen Zustand zurück, sowie ein paraständiges Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird; man erhält eine schön leuchtende Substanz. In Metastellung ist der Einfluss gering; *m*-Oxydiphenylamin leuchtet nur schwach. Die *p*-Substanz besitzt eben eine grössere Neigung zum Uebergang in chinöide Verbindungen; sie kann als Stammsubstanz der Indaniline und Indophenole aufgefasst werden.

Das Leuchtvermögen verringernde Einflüsse.

9. Die Acetylgruppe. Die Einführung einer Acetylgruppe hebt in der Regel das Leuchten und damit auch den X-Zustand auf. Hervorspringende Ausnahmen, die sich aber ohne Schwierigkeit erklären, werden nur bei gewissen *p*-Verbindungen angetroffen. Der neue Zustand, in welchen der Benzolring durch den Eintritt der Acetylgruppe übergeführt wird, ist jedenfalls ein beständigerer als der mit X bezeichnete, denn die leichte Oxydirbarkeit von so vielen Phenolen und Aminen ist in deren Acetylderivaten vollständig verschwunden.

Hydrochinon und sein Monoäthyläther befinden sich beide im X-Zustande, ihre Acetate nicht mehr; diese weisen nicht das geringste Leuchtvermögen mehr auf. Die Acetate der Naphtole leuchten ebenfalls nicht mehr.

Die Aniline verhalten sich ähnlich. Während Anilin noch schön leuchtet, schimmert Acetanilid so schwach, dass man nur bei sorgfältigster Beobachtung etwas wahrnehmen kann. Acetylderivate anderer Amine bleiben meistens völlig dunkel. Sogar die beiden Naphtylamine, welche in sehr ausgeprägter Weise die für den X-Zustand charakteristischen Eigenschaften zeigen, liefern nichtleuchtende Acetylderivate. (Die β -Verbindung giebt gerade noch blaue Funken.)

Selbst wenn die Acetylgruppe direct am Benzolkern sitzt, entfaltet sie noch ihre tiefeingreifende Wirkung. *p*-Amidoacetophenon leuchtet nicht.

Was die Ausnahmen anbelangt, so bin ich bis jetzt insbesondere *p*-Verbindungen begegnet, bei welchen Acetylierung das Leuchtvermögen nicht aufhebt; solche sind z. B. Dimethyl-*p*-phenylendiamin und *p*-Phenetidin. Da die Acetylderivate dieser Verbindungen noch sehr schön leuchten, so liegt der Schluss nahe, dass im Benzolringe genannter Substanzen der X-Zustand so vollkommen ausgebildet ist, dass Einflüsse, die sonst den X-Zustand ganz zu beseitigen vermögen, wie z. B. der der Acetylgruppe, sich hier als lange nicht kräftig genug erweisen. Man hätte also in den angeführten Verbindungen einige der typischsten Vertreter der einen im X-Zustande befindlichen Ring enthaltenden Benzolabkömmlinge zu sehen. Man käme so ferner zu dem beachtenswerthen Resultate, das übrigens jeder Organiker gerne bestätigen wird, dass *p*-Diamine und *p*-Amidophenole, da sie sich weit mehr im X-Zustande befinden als Hydrochinon, dessen monoacetylrte Derivate nicht mehr leuchten, viel geneigter zur Chinonbildung sein müssen als Letzteres.

Erwähnen möchte ich noch, dass allerdings auch in manchen *o*-Verbindungen die Acetylgruppe kein vollständiges Auslöchen bewirkt. *o*-Acetanisidid z. B. leuchtet, aber mit so schwachem Lichte, dass es einen Vergleich mit der entsprechenden *p*-Verbindung kaum aushalten kann. Soweit meine Versuche bis jetzt reichen, sind eben die *p*-Stellungen die stets am meisten bevorzugten.

10. Die Benzylidengruppe. Eine der Acetylgruppe ähnliche Wirkung übt die Benzylidengruppe aus, was sich schon chemisch an der bedeutend gesteigerten Widerstandskraft der Benzylidenderivate gegen Oxydationsmittel kundgiebt. Die Benzylidenderivate besitzen alle ohne Ausnahme nicht die geringste Leuchtfähigkeit; bis jetzt sind die des Anilins, des *p*-Toluidins, des β -Naphtylamins, des *p*-Anisidins und des Dimethyl-*p*-phenylendiamins untersucht worden und nirgends konnte ein Leuchten beobachtet werden. Der Versuch mit der zuletzt angeführten Substanz ist nicht ganz einwurfsfrei, da diese beim Destilliren sich allmählich zersetzt, wobei ein deutlich

wahrnehmbarer ammoniakalischer Geruch, wahrscheinlich von Dimethylamin herrührend, auftritt.

11. Die Nitrogruppe. Oben habe ich den X-Zustand als einen lockeren gekennzeichnet. Ich will nun zeigen, dass durch den Eintritt negativer Gruppen der Zustand des Benzolrings ein festerer wird und sich einem anderen, gegen Oxydationsmittel beständigeren nähert. Nach bis jetzt ausgeführten Versuchen kommt die Substitution durch NO_2 , Cl, Br und COOC_2H_5 in Betracht.

Ich beginne mit der NO_2 -Gruppe und gehe zunächst von der bekanntlich auch zur Constitutionsbestimmung des Naphtalins herangezogenen Thatsache aus, dass bei der Oxydation des Nitronaphtalins Nitropthtalsäure, bei der des α -Naphtylamins dagegen Phtalsäure entsteht. Der amidirte Ring wird also eher als der nichtamidirte und dieser wieder eher als der nitrirte oxydirt; der nitrirte Ring muss demnach als der widerstandsfähigste angesehen werden. Noch klarer als hier tritt die festere Gefüge schaffende Wirkung der Nitrogruppe bei Diphenylderivaten hervor. Diphenyl wird durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt, *p*-Mononitrodiphenyl zu *p*-Nitrobenzoësäure; der nitrirte Ring bleibt also wiederum intact. *p-p*-Dinitrodiphenyl wird garnicht angegriffen¹⁾.

Es kann kein Zweifel herrschen: die Nitrogruppe verstärkt und kräftigt den Bau des Benzolrings in ausserordentlich hohem Grade. Ist nun thatsächlich im X-Zustande das Gefüge des Benzolrings ein gelockertes, so wird dasselbe demnach durch den Eintritt einer Nitrogruppe gefestigt, d. h. die Nitrogruppe sucht die Ringe vom X-Zustande zu entfernen. Dies drückt sich bei den Leuchtversuchen mit Tesla-Strömen auf's Schlagendste aus; Nitrokörper leuchten nicht; also z. B. Nitronaphtalin und Nitranilin (Naphtalin und Anilin besitzen, wie schon angegeben, ein schönes Leuchtvermögen).

12. Chlor und Brom. Was für die Nitrogruppe dargelegt wurde, gilt beinahe ebenso für die beiden Halogene Chlor und Brom. Beide befestigen den Bau des Benzolrings, wie sich wiederum am einfachsten an Diphenylderivaten zeigen lässt. Die monohalogenirten Diphenyle verlieren bei der Oxydation den nicht substituirten Ring, während der halogenhaltige, wie vorhin der nitrirte, intact bleibt²⁾.

Nach den bis jetzt ausgeführten Versuchen ist aber die befestigende Wirkung des Chlors kleiner als die des Broms. Beide verursachen zwar im Allgemeinen ein Auslöschen der Lichterscheinung, so leuchten z. B. α -Chlornaphtalin, Dichlornaphtalin-(1.4), α - und β -Bromnaphtalin nicht; ebenso zeigt Dimethyl-*p*-bromanilin kein Leuchtvermögen (*p*-Bromanilin leuchtet auch nicht, ist aber wegen chemi-

¹⁾ Schultz, Ann. d. Chem. 174, 206, 211, 222.

²⁾ Schultz, Ann. d. Chem. 174, 209, 210.

scher Veränderung seines Dampfes nicht maassgebend); dagegen besitzt überraschender Weise *p*-Chloranilin ein solches. Da erfahrungsgemäss alkylirte Amine viel ausgeprägter den X-Zustand aufweisen als nichtalkylirte, so ist sicherlich *p*-Bromanilin vom X-Zustande noch weiter entfernt als Dimethyl-*p*-bromanilin. Da nun *p*-Chloranilin im X-Zustande ist, *p*-Bromanilin nicht, so folgt, dass in diesem Falle die befestigende Wirkung des Chlors geringer ist als die des Broms.

In Orthostellung ist der Einfluss des Chlors ein grösserer; *o*-Chloranilin leuchtet nicht, natürlich leuchtet dann auch *o-p*-Dichloranilin nicht.

Monochlorhydrochinondiäthyläther hat kein Leuchtvermögen. Da diese Substanz sich von einem immerhin noch leicht oxydirbaren Hydrochinon ableitet, so wäre eigentlich eine Leuchterscheinung zu erwarten gewesen. Ich habe aber oben gezeigt, dass Hydrochinon nicht zu den typischsten Vertretern des X-Zustandes gehört, also darf sein Chlorderivat erst recht nicht zu diesen gezählt werden. Man kann daraus schliessen, dass zum Eintreten der Leuchterscheinung eben eine ganz besonders grosse Tendenz zur Chinonbildung nöthig ist. Bleibt diese Tendenz kleiner als ein gewisser Werth, so leuchtet der Dampf der Substanz nicht und die Substanz befindet sich auch nicht im X-Zustande. Vielleicht spielen hier ausserdem noch die Verschiebungen eine Rolle, die durch die Verschiedenheit der Aggregatzustände bedingt sind.

An Thatsachen, welche die die Neigung zur Chinonbildung schwächende Kraft des Chlors beweisen, fehlt es übrigens keineswegs. Liebermann¹⁾ hat gefunden, dass die halogenirten Verbindungen des Hydrocönrulignons sich im Gegensatze zu Letzterem bedeutend schwieriger zu Chinonen oxydiren lassen.

13. Die Carboxylgruppe. Auch die Carboxylgruppe bewirkt ein festeres, gegen Oxydationsmittel widerstandsfähigeres Gefüge des Benzolrings²⁾. Die Leuchtversuche haben dementsprechend auch ergeben, dass durch den Eintritt dieser Gruppe das Leuchtvermögen stark zurückgeht, ja sogar in den meisten Fällen ganz verschwindet. Da die freien Carbonsäuren sich beim Destilliren sehr häufig zersetzen (unter Kohlensäureabspaltung), so kamen Ester derselben zur Verwendung und zwar im Allgemeinen die Aethylester, weil mir gerade eine Auswahl solcher zur Verfügung stand.

Die Ester der Benzolcarbonsäuren leuchten nicht, aber ebensowenig die der Carbonsäuren des Naphtalins, selbst Oxynaphtoësäureester be-

¹⁾ Diese Berichte 31, 618.

²⁾ Man betrachte das Verhalten der Diphenylcarbonsäuren bei der Oxydation. — Vergl. auch A. v. Baeyer, diese Berichte 24, 2689 unten.

sitzen kein Leuchtvermögen mehr. Eigenthümlich ist das Verhalten der Amidocarbonsäureester. Während die Carboxylgruppe in *p*-Stellung zur Amidogruppe, wie etwa in der *p*-Amidobenzoëssäure, den Zustand des Benzolrings so stark beeinflusst, dass ein Leuchten nicht mehr auftritt, wirkt sie in *o*-Stellung nur ganz schwach; Anthranilsäureester leuchtet. Auffallend erscheint mir, dass für gechlorte Aniline genau das Umgekehrte gilt; bei diesen leuchtet die *p*-Verbindung und bleibt die *o*-Verbindung dunkel.

Nicht nur direct am Benzolkern, sondern auch noch in weiterer Entfernung von diesem vermag die Carboxylgruppe ihre hemmende Wirkung auszuüben. So entsteht aus dem leuchtenden Monomethylanilin durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe durch die Carbäthoxylgruppe eine Verbindung, der Phenylglycinester, welche nicht mehr im Stande ist, zu leuchten.

Säureanhydride, wie das der Phtalsäure oder das der Naphtalsäure leuchten nicht.

Mit Nitrilen habe ich mich noch wenig beschäftigt. Der Einfluss der Cyangruppe scheint ein etwas geringerer zu sein, als der der Carboxylgruppe, denn α -Naphtonitril zeigt noch einen Anflug zum Leuchten. — Wie vorauszusehen, leuchten Benzonitril und Benzylcyanid nicht.

14. Kehrman's Ansicht über die Tendenz zur Chinonbildung. Die im Zusammenhange mit Leuchtversuchen abgeleitete Behauptung, dass negative Substituenten die Neigung zur Chinonbildung abschwächen, ist von Kehrman aus rein chemischen That-sachen gefolgert und schon vor einigen Jahren ausgesprochen worden. Kehrman schreibt¹⁾:

»Die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinone überzugehen, ist bekanntlich um so grösser, je niedriger homolog und je negativer substituirt dieselben sind. Gerade umgekehrt wächst die Oxydirbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekülgrösse, wie mit der Anhäufung relativ positiver Substituenten im Molekül derselben.«

Ogleich die Ergebnisse meiner Versuche vollständig mit dieser Ansicht übereinstimmen, habe ich dennoch eine, wenn auch nur geringfügige, Einwendung zu machen. Kehrman giebt an, dass ihm keine Ausnahme von dieser Regel bekannt sei. Hier scheint mir ein Irrthum vorzuliegen. Eines der von ihm genannten Beispiele widerspricht zweifellos der Regel, nämlich die Wechselwirkung zwischen Tetrachlorhydrochinon und Trichlorchinon, wie folgende Ueberlegung lehrt. Tetrachlorchinon ist negativer substituirt als Trichlorchinon, die Oxydationskraft des Ersteren sollte also grösser sein als die des

¹⁾ Diese Berichte 31, 979.

Letzteren. Entsprechend müsste die Oxydirbarkeit des Tetrachlorhydrochinons kleiner sein als die des Trichlorhydrochinons. Hat man nun ein Gemisch, das neben den beiden Chinonen noch deren Hydrochinone, also im Ganzen 4 Körper enthält, so wird das Tetrachlorchinon bestrebt sein, das Trichlorhydrochinon zu oxydiren, und zwar mit einer Kraft, die grösser ist als die, mit welcher das Trichlorchinon das Tetrachlorhydrochinon oxydirt. Tetrachlorchinon und Trichlorhydrochinon werden also allmählich aus dem System verschwinden. Mit anderen Worten Tetrachlorchinon oxydirt Trichlorhydrochinon zu Trichlorchinon und wird selbst dabei zu Tetrachlorhydrochinon reducirt. Graebe hat aber gerade das Gegentheil constatirt; Kehrman's Regel versagt also in diesem Falle.

Genau genommen wird sich zwischen diesen 4 Körpern ein Gleichgewichtszustand ausbilden, und erst von dem Studium dieses Gleichgewichtes wäre befriedigender Aufschluss über die hier herrschenden Verhältnisse zu erwarten. Die Bestimmung derartiger Gleichgewichte zwischen Hydrochinonen und Chinonen dürfte überhaupt vom weitgehendsten chemischen Interesse sein; man könnte auf diese Weise vielleicht, falls Chinhydronebildung nicht störend im Wege steht, die Neigung von Benzolderivaten, in Chinone oder chinoide Verbindungen überzugehen, zahlenmässig ermitteln.

Wie dem auch sein mag, meine Darlegungen werden von dieser Ausnahme kaum berührt, da in Folge der vielen Chloratome die zwei fraglichen Hydrochinone schon so weit vom X-Zustande entfernt sind, dass man mit Leuchtversuchen vorerst garnichts ausrichten kann; alle Beide werden eben zu den nichtleuchtfähigen Substanzen gehören.

Mit dem anderen, von Kehrman angeführten Beispiele, die Oxydation des Hydrothymochinons durch Benzochinon zu Thymochinon, stehen die Leuchtversuche in bester Uebereinstimmung. Um den Einfluss der Homologie herauszufinden, habe ich Phenol mit Thymol verglichen; da aber Beide nicht leuchten, habe ich auch ihre Aethyläther untersucht, und nun in der That feststellen können, dass Thymol sich viel mehr dem X-Zustande nähert als Phenol, denn der Aether des Ersteren leuchtet violett, allerdings nicht kräftig, der des Letzteren aber garnicht.

Beziehungen zur Farbstoffchemie.

15. Chinone und andere gefärbte Körper. Da die Neigung zum Uebergang in Chinone oder chinoide Verbindungen so bestimmend ist für die Intensität des Leuchtens, so ist es von allergrösster Wichtigkeit, das Verhalten der Chinone selbst kennen zu lernen. Die Verhältnisse liegen hier jedoch ganz einfach. Die Chinone leuchten alle nicht. Nicht nur die einfachen Chinone, wie etwa Benzochinon, Phenanthren- oder Anthra-Chinon, besitzen kein Leucht-

vermögen, sondern auch die substituirt, wie z. B. Alizarin. Ja sogar Chinizarin, das vollständig das Molekül des schön leuchtenden Hydrochinons in sich aufgenommen hat, ist jeder Leuchtfähigkeit bar.

Ein physikalisches Merkmal der Chinone ist, dass sie gefärbt sind. Es liegt daher nahe, auch auf andere gefärbte Körper die Untersuchung auszudehnen. Das Ergebniss ist wiederum ein sehr einfaches. Gefärbte Benzolderivate vermögen nicht zu leuchten.

Ich führe zunächst einige an Chinone erinnernde Ketone an, nämlich Fluorenon und Benzil; dann ein Derivat eines Ketons, Benzophenonphenylimin¹⁾, und noch einige Azokörper, wie Azobenzol und Amidazobenzol. Bei allen diesen Körpern tritt keine Leuchterscheinung auf.

Dass Nitrokörper und Benzylidenverbindungen, die bekanntlich beinahe alle gefärbt sind, nicht leuchten, ist weiter oben schon dargelegt worden.

Von ganz besonderem Interesse schien mir das Verhalten des Dibiphenylenäthens. Da dieser Kohlenwasserstoff einerseits mehrere direct mit einander verkettete Benzolringe enthält, andererseits aber roth gefärbt ist, so wird es fraglich, ob man ihn zu den mehrkernigen leuchtenden Kohlenwasserstoffen oder zu den nichtleuchtenden gefärbten Verbindungen zu zählen hat. Ein Versuch, der zwar nicht ganz tadellos verlaufen ist²⁾, aber dennoch erlaubt ein Urtheil zu fällen, hat zu Gunsten der gefärbten Verbindungen entschieden. Dibiphenylenäthen leuchtet nicht. Der Satz, dass gefärbte Substanzen nicht zu leuchten vermögen, bewährt sich also innerhalb sehr weiter Grenzen.

16. Auxochrome und Chromophore. Die eben entwickelten Gesetzmässigkeiten im Zusammenhange mit den vorher dargelegten gestatten folgende Sätze aufzustellen. Auxochrome erhöhen das Leuchtvermögen; Chromophore erniedrigen es. Auxochrome rufen das Leuchten hervor, Chromophore nicht. Zwischen Leuchtvermögen und Farbstoffnatur einer Substanz müssen also nothgedrungen innere Beziehungen bestehen.

Die Chromophore, für welche die beiden Sätze nachgewiesen wurden, sind einmal die Ketogruppe, dann die Azogruppe, ferner die Nitrogruppe und die Gruppe CH:N. Das Vorhandensein eines Chromophors bedingt bekanntlich an und für sich noch nicht das Auftreten einer Farbe; dies geschieht sehr häufig erst bei der Einführung eines Auxochroms, also einer Amido- oder Hydroxyl-Gruppe. Ich habe

¹⁾ Graebe, diese Berichte 32, 1680.

²⁾ Gerade als ich die Beobachtung beendigen wollte, hat sich in Folge einer bei so hochsiedenden Körpern kaum zu vermeidenden Ueberhitzung die siedende Flüssigkeit ganz plötzlich zersetzt.

deshalb auch noch verschiedene ungefärbte, auxochromfreie Substanzen untersucht, in denen Chromophore zugegen waren. Wird bei denselben kein Leuchten beobachtet, so ist damit bewiesen, dass Chromophore ganz allgemein dem X-Zustande entgegenwirken oder ihn wenigstens nicht begünstigen.

Die Auswahl an brauchbaren Substanzen ist keine reichhaltige, da die meisten der hier in Betracht kommenden Verbindungen nur unter Zersetzung destilliren. Den Einfluss der Ketogruppe habe ich am Benzophenon und Xanthon geprüft und wirklich auch kein Leuchtvermögen aufgefunden. Neben grünen Funken traten, wenn einer der Zuleitungsdrähte mit der Erde verbunden und seine Capacität erhöht wurde, einige ganz kleine blaue auf; von einem Leuchten war aber nichts zu bemerken. Der Methyläther des *p*-Oxybenzophenons gab diese blauen Fünkchen nicht. Diese Fünkchen rühren wahrscheinlich nicht vom Benzolringe her; ich komme darauf in einer späteren Mittheilung noch ausführlicher zu sprechen.

Von anderen ungefärbten und Chromophore enthaltenden Körpern kamen die Acridine zur Untersuchung, und zwar das Phenyl- und das Methyl-Acridin. Beide besitzen, wie zu erwarten, kein Leuchtvermögen.

17. Leukoverbindungen. Verschiedene Reihen von Farbstoffen sind als chinoide Verbindungen aufzufassen. Ihre Leukoverbindungen, in welchen sich chromophore Gruppen nicht mehr vorfinden, entsprechen dann den Hydrochinonen und könnten daher Leuchtvermögen zeigen. In der That geht aus den angestellten Versuchen unzweideutig hervor, dass die Leukoverbindungen zu den leuchtfähigen Substanzen zu zählen sind.

Auf das prachtvolle Leuchten des Leukomalachitgrüns habe ich unter 7 schon hingewiesen, ebenso auf das des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, welche Substanz als Leukoverbindung des zugehörigen, unter gewissen Bedingungen gefärbten Hydrols angesehen werden kann. Ich möchte bei dieser Gelegenheit nicht versäumen, auf einen merkwürdigen Umstand aufmerksam zu machen. Die im Vergleich zum Diphenylmethan grössere Neigung des Triphenylmethans, Farbstoffe zu liefern, also in chinoide Körper überzugeben¹⁾, ist, nach den Leuchtversuchen zu urtheilen, schon in den Kohlenwasserstoffen selbst angedeutet und vorgezeichnet, denn während Diphenylmethan noch kein Leuchtvermögen zeigt, leuchtet Triphenylmethan violett, wenn auch nicht gerade kräftig. Interessant ist ferner die Thatsache, dass, wenn man vom Triphenylmethan zum Triphenyl-

¹⁾ Diese Neigung steht wahrscheinlich mit der von Hantzsch studirten Umwandlung von Farbstoffbasen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe in Leukohydrate im Zusammenhang. Diese Berichte 33, 283.

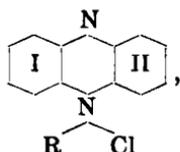
carbinol, also von der Reduktionsstufe der Leukoverbindungen zur Oxydationsstufe der Farbstoffe übergeht, die Leuchtfähigkeit wieder verschwindet; Triphenylcarbinol leuchtet nicht.

Auf das Leuchtvermögen der Stammsubstanz der Leukoverbindungen des Indophenols oder des Indanilins, nämlich des *p*-Oxydiphenylamins, welches viel besser als Diphenylamin leuchtet, habe ich ebenfalls schon verwiesen.

Um das Verhalten weiterer Körperklassen zu erfahren, habe ich auch Thiodiphenylamin und sein Methylderivat untersucht. Beide leuchten. Thiodiphenylamin befindet sich also im X-Zustande, seine Amidoderivate, z. B. das Tetramethyldiamidothiodiphenylamin, d. h. die Leukoverbindung des Metylenblaus, folglich nach 7. erst recht. Man sieht, dass die Neigung, Farbstoffe zu bilden, auch bei dieser Körperklasse sich schon in der Stammsubstanz, eben dem Thiodiphenylamin, durch das Leuchtvermögen kundgibt und dass ferner auch hier die wesentlichsten Bedingungen, die eine Oxydation zu Farbstoffen ermöglichen, schon in der Stammsubstanz geschaffen sind.

18. Phenazoniumkörper. Eine rein chemische Prüfung der entwickelten Anschauungen über den X-Zustand des Benzolrings lässt sich mit Hilfe einiger, von Kehrman aufgefundener Eigenschaften der Phenazoniumderivate bewerkstelligen ¹⁾. Die Uebereinstimmung ist eine geradezu überraschende.

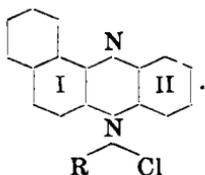
Man betrachte irgend ein Derivat des Phenazoniumchlorids,



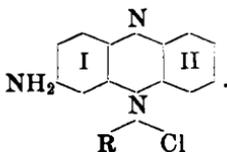
in welchem die beiden Benzolringe I und II verschieden substituiert sind. Auf die Vertheilung der Valenzen gehe ich nicht ein und deute sie auch in der Formel nicht genauer an, da es hier auf diese gar nicht ankommt. Nothwendig zu wissen ist nur, dass einer der beiden Benzolringe sich in chinoïdem Zustande befinden muss. Bei welchem von Beiden dieses der Fall sein wird, hängt offenbar hauptsächlich von der Tendenz dieser Ringe ab, in Chinone überzugehen. Hat z. B. der Ring I, für sich allein betrachtet, eine grössere Neigung zum Uebergang in den chinoïden Zustand als II, so wird eben der Ring I in diesen Zustand übergehen und der Ring II als eigentlicher Benzolring bestehen bleiben. Mit anderen Worten: in den Derivaten des Phenazoniumchlorides wird derjenige Benzolring als chinoïd fungiren, der für sich allein betrachtet sich am meisten dem X-Zustande nähert.

¹⁾ Diese Berichte 31, 977.

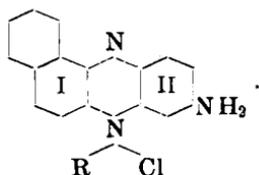
Kehrmann, dessen Gedankengang ich hierbei im Wesentlichen gefolgt bin, hat nun gezeigt, dass man in Phenazoniumkörpern ein Benzolwasserstoffatom durch NH_2 , $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ oder auch OH leicht ersetzen kann, und dass diese Gruppen in denjenigen Benzolring eintreten, der in die chinoide Form übergegangen ist, der also im Sinne der von mir vertretenen Auffassung für sich allein betrachtet dem X-Zustande am nächsten steht. Man kann daher aus den Kehrmann'schen Beobachtungen auf den X-Zustand von Benzolderivaten schliessen. Wie ich an einigen Beispielen, die der sehr interessanten Arbeit Kehrmann's entnommen sind, zeigen möchte, herrschte vollständige Uebereinstimmung.



Wird z. B. als Ring I ein Benzolring des Naphtalins, als Ring II ein einfacher Benzolring genommen, so erhält man das Naphtophenazonium. Als gut leuchtende Substanz befindet sich Naphtalin im X-Zustande, während Benzol als nur schwach schimmernde Substanz weit davon entfernt ist. Naphtophenazonium sollte also durch Amine auf der Naphtalinseite substituiert werden, wie dies in der That auch der Fall ist.



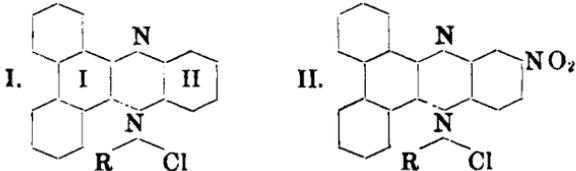
Ist der Ring I der Benzolring des ebenfalls leuchtfähigen Anilins, so tritt ebenso in Uebereinstimmung mit der Theorie die Substitution auf der Anilinseite ein. Wird aber die Amidogruppe durch Acetyl substituiert, also der Ring I aus dem leuchtfähigen Zustande weit entfernt, so kann nunmehr die Substitution auf der Benzolseite stattfinden.



Das von Nietzki und Otto dargestellte Amidonaphtophenazonium (isomeres Rosindulin) enthält beiderseits einen leuchtfähigen Benzolring, auf der einen Seite einen solchen des Naphtalins, auf der anderen

den des Anilins. Durch Anilin wird es auf der Anilinseite substituiert, daraus kann man schliessen, dass Anilin sich mehr im X-Zustande befindet als Naphtalin; dies stimmt mit den Leuchtversuchen vollständig überein, denn durch die Substitution durch Chlor wird wohl das Leuchten des Naphtalins, aber nicht das des Anilins ausgelöscht. Das Acetylderivat dieses Isorosindulins wird natürlich wieder auf der Naphtalinseite substituiert, da ja Acetanilid kaum noch ein Leuchtvermögen besitzt.

In sehr schöner Weise zeigt sich der tiefeingreifende Einfluss der Nitrogruppe. Schon aus den oben gemachten Bemerkungen über das Nichtleuchten der Nitrokörper, noch mehr aber aus in späteren Mittheilungen darzulegenden Thatsachen folgt, dass die Nitrogruppe mehr als jede andere Gruppe ein Benzolderivat vom X-Zustande entfernt. — Das Phenanthrophenazonium kann auf der Phenanthrenseite nicht amidirt werden, wie seine Formel (I) zeigt; die Aminbasen wirken hier auf der Benzolseite ein, allerdings nur schwierig, wie sich dies bei der grossen Entfernung des Benzols vom X-Zustande nur erwarten lässt. Führt man aber auf der Benzolseite (II) noch eine Nitrogruppe ein, d. h. entfernt man den Ring II noch weiter vom X-Zustande, so hört die Substituierbarkeit völlig auf.



Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu beweisen, dass die von mir aus Leuchtversuchen abgeleiteten Sätze sich mit den von Kehrman beobachteten Gesetzmässigkeiten sehr gut decken.

19. Die Methode, nach welcher in dieser Mittheilung der X-Zustand der Benzolderivate aufgesucht wurde, muss, trotz der schönen Resultate, die sie gab, als eine immer noch mangelhafte bezeichnet werden, denn nicht unzersetzt destillirbare Substanzen können nach ihr nicht untersucht werden. Versuche, sie auf Flüssigkeiten zu übertragen, sind bis jetzt ausnahmslos gescheitert. Vermuthlich müssen für Flüssigkeiten raschere als Tesla-Schwingungen benützt werden; bis jetzt kann ich hierüber noch nichts Bestimmtes aussagen. Schwingungen von etwa 75 cm Wellenlänge werden zwar von aromatischen Aminen schwach absorbirt, doch glaube ich für's Erste, dass diese Absorption eher der Amidogruppe als dem Benzolringe zuzuschreiben ist.

In der nächsten Mittheilung werde ich eine magneto-optische Methode besprechen.

Bei dieser Arbeit habe ich mich der lebenswürdigen Unterstützung von Hrn. Prof. Hell, welchem ich dafür meinen besten Dank ausspreche, durch Rath und That zu erfreuen gehabt.

Nicht möchte ich schliessen, ohne auch den HHrn. und den Firmen aufs Verbindlichste zu danken, welche mir durch die freundliche Ueberlassung von Substanzen die Untersuchungen sehr erleichterten. Zum Danke verpflichtet bin ich Hrn. Frédéric Reverdin, Hrn. Prof. Graebe und Hrn. Prof. A. Pictet in Genf, Hrn. Prof. Häussermann hier, Hrn. Prof. Richard Meyer in Braunschweig, Hrn. Geh. Reg.-Rath Prof. Claisen in Kiel, Hrn. Dr. L. Wöhler in Karlsruhe, ferner den Firmen Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, J. Hauff & Co. in Feuerbach, Schimmel & Co. in Leipzig.

Stuttgart, den 5. Juni 1900.

Laboratorium für allgemeine Chemie.

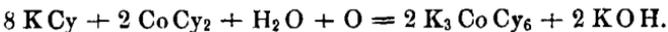
276. W. Manchot und J. Herzog:

Ueber das Verhalten des Kobaltocyankaliums und der Chromo- verbindungen gegen Sauerstoffgas.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 13. Juni).

Es ist bekannt, dass Kobaltocyankalium an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt, indem es in Kobalticyanalkalium übergeht. Das Handbuch von Dammer formulirt die Reaction im Anschluss an Zwenger¹⁾ durch die Gleichung:



Wir haben nun den hierbei aufgenommenen Sauerstoff gemessen und gefunden, dass seine Menge doppelt so gross ist als die vorstehende Gleichung angiebt, also auch doppelt so gross, als zum Uebergang der Kobaltverbindung in die Kobaltform erforderlich wäre.

12.5 g Kobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) wurden in 500 ccm Wasser gelöst und die Sauerstoffabsorption von je 19.8 ccm nach Zugabe von $\frac{1}{2}$ -n.-Cyanalkaliumlösung gemessen. Wir bedienten uns hierbei des früher²⁾ beschriebenen Apparates in einer noch etwas vereinfachten Form, worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll.

¹⁾ Ann. d. Chem. 62, 157.

²⁾ Manchot, Habilitationsschrift, Göttingen 1899 (bisher nur separat bei Veit & Comp., Leipzig.). Referat im Chem. Centralblatt 1900, I, 132.