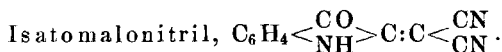


waschen mit heissem Alkohol gereinigt wird. Der Körper ist unlöslich in Benzol und Toluol, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz; auf Zusatz von Wasser erhält man einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich in Natronlauge farblos löst. Verdünnte Natronlauge löst das Condensationsproduct mit gelber Farbe und schwacher, blauer Fluorescenz; auf Zusatz von wenig Säure schlägt die Fluorescenzfarbe in Grün um. Wasser löst in der Siedehitze orange mit grüner Fluorescenz. Die Substanz ist bei 300° noch nicht geschmolzen.



Aus Isatin und Malonitril dargestellt. Die Condensation erfolgt hier auch ohne Zusatz von Sodalösung. Der Körper bildet gelbrothe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 235°. Heisser Alkohol löst ziemlich leicht mit tief dunkelrother Farbe, ebenso siedendes Wasser; Aether löst schwer mit gelbrother Farbe, ebenso Benzol. Eisessig löst leicht mit gelbrother Nuance. Schwefelsäure löst leicht mit braunrother Farbe; auf Wasserzusatz färbt sich die Lösung heller roth und scheidet schliesslich die Substanz unverändert als rothen Niederschlag aus. Natronlauge färbt zunächst den Körper blau und löst dann mit gelber Farbe; Zusatz von Säure scheidet den Farbstoff wieder aus. (Verhalten analog dem Isatin.)

0.2003 g Sbst.: 0.4943 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 37 cem N (20.5°, 766 mm).

C₁₁H₅N₃O. Ber. C 67.69, H 2.56, N 21.54.

Gef. » 67.32, » 2.79, » 21.52.

Frankfurt, Institut für experim. Therapie, und
Genf, Universitätslaboratorium.

209. Hugo Kauffmann: Halochromie des Dimethyläthers des 2.7-Dioxynaphtalins.

(Eingegangen am 29. März 1902.)

Im letzten Heft der »Berichte« erschien eine Arbeit von Baeyer und Villiger über Halochromie, die hart an das Gebiet anstösst, in welchem ich mich schon seit längerer Zeit bewege. Weil ich auf anderen Wegen wie Baeyer und Villiger zu ähnlichen Untersuchungen geführt wurde, sehe ich mich zu einer kurzen und vorläufig noch un-abgeschlossenen Mittheilung gedrängt.

Aus meinen Versuchen mit Tesla-Strömen ist hervorgegangen, dass die Benzolringe gewisser aromatischer Stoffe sich in einem besonderen Zustande befinden, den ich als X-Zustand bezeichnete¹⁾. Physikalisch ist dieser Zustand dadurch gekennzeichnet, dass beim Hindurchlassen von Tesla-Strömen durch die Dämpfe dieser Stoffe die letzteren in violetterem Lichte aufleuchten, chemisch dadurch, dass ihre Benzolringe eine grosse Tendenz besitzen, in den Chinonring überzugehen. Die Bestimmung des X-Zustandes mit Hilfe von Tesla-Strömen ist jedoch keine allgemein anwendbare; denn nur solche Stoffe, welche unzersetzt destillirbar sind, können untersucht werden. Deshalb war ich schon seit längerer Zeit bestrebt, neue Mittel und Wege aufzufinden. Die magnetische Molekularrotation, die molekulare Refraction und Dispersion geben, wie ich früher schon zeigte²⁾, sehr werthvolle Mittel zur Bestimmung des X-Zustandes in die Hand, doch sie sind nicht eindeutig. Ich suchte nun nach weiteren Wegen und ging dann dazu über, Versuche mit gelösten Stoffen zu machen. In der Voraussetzung, dass die Fluorescenz gelöster aromatischer Stoffe mit dem X-Zustande oder einem anderen ähnlichen Zustande des Benzolrings in Zusammenhang stünde, habe ich Benzolderivate in den mannigfaltigsten Lösungsmitteln aufgelöst und die Lösung auf ihre Fluorescenz hin untersucht. Bei Benzolderivaten mit nur einem Ring — auf die ich anfangs besonderes Gewicht legte —, hatte ich keine nennenswerthen Erfolge zu verzeichnen³⁾. Ich hatte dabei mein Augenmerk gleichzeitig auf etwaige Farberscheinungen gerichtet, die wirklich, wenn auch allerdings nur schwach, auftraten. Ich werde später noch auf dieses Thema zurückkommen.

Aus meinen Tesla-Versuchen geht klar und unzweideutig hervor, dass Naphtalinderivate sich in weit höherem Grade im X-Zustande befinden, als einkernige Benzolabkömmlinge, deren Ringsystem eine weit geringere Neigung zur Umlagerung in den Chinonring besitzen muss. In der That haben die Versuche dies bestätigt.

Löst man Naphtalinderivate in concentrirter Schwefelsäure — denn diese kommt bis jetzt beinahe allein in Betracht — auf, so beobachtet man häufig das Auftreten von Farb-, unter Umständen auch von Fluorescenz-Erscheinungen, obgleich die ungelöste Substanz vollkommen farblos aussieht.

Damit ist ein Berührungspunkt zwischen den Baeyer'schen und meinen Versuchen geschaffen. Baeyer und Villiger wiesen für verschiedene Fälle die Annahme, dass zum Zustandekommen der Halochromie eine Umlagerung des Benzolrings in den Chinonring

¹⁾ Diese Berichte 33, 1725 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 34, 682 [1901].

³⁾ Die Fluorescenz der Anthranilsäure ist schon von Pawlewski, diese Berichte 31, 1693 [1898], beschrieben.

stattgefunden habe, zurück. Ihre Angaben über Dibenzal- und Dianisal-Aceton harmoniren mit meiner Theorie vollständig, denn diese Substanzen befinden sich nicht im X-Zustand. Obwohl ich dieselben nicht untersucht habe, glaube ich doch, diesen Schluss ziehen zu dürfen, denn ähnliche Stoffe, wie z. B. Benzalaceton¹⁾, leuchten nicht. Ebenso dürfte es sich mit dem Triphenylcarbinol verhalten.

Beim Triphenylmethan²⁾ und beim Trianisylmethan vermuthe ich eine Umlagerung des Benzolrings in den Chinonring.

Der Hauptzweck meiner diesmaligen Veröffentlichung ist die Beschreibung der intensiven Farb- und Fluorescenz-Erscheinungen, die beim Auflösen des Dimethyläthers des 2.7-Dioxynaphtalins³⁾ in concentrirter Schwefelsäure auftritt. Uebergießt man einige Kryställchen dieses Aethers mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine hellgelbe Lösung mit sehr kräftiger, grüner Fluorescenz. Diesen Aether stellte ich mir nach der Bamberger'schen Angabe⁴⁾ her durch Kochen des 2.7-Dioxynaphtalins⁵⁾ mit Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Umkrystallisiren habe ich ihn zur vollständigen Reinigung sublimirt. Es wurden dann vollkommen farblose Krystalle erhalten.

Stellt man eine einprocentige Lösung des Aethers in concentrirter Schwefelsäure her, so färbt sich die Lösung rothbraun, wie etwa eine Lösung von Kaliumbichromat. Die auftretende Fluorescenz ist weniger kräftig als bei verdünnteren Lösungen. Um zu sehen, ob durch die Lösung eine Aenderung des Aethers stattgefunden habe, goss ich dieselbe nach anderthalbstündigem Stehen auf Eis, worauf die Farbe sofort verschwand. Aus der milchigen Flüssigkeit schied sich bei längerem Schütteln der farblose Aether wieder unverändert, mit dem gleichen Schmelzpunkt, ab.

Zusätze von Wasser, Eisessig, Alkohol oder Aether bringen die Farbe und damit auch die Fluorescenz zum Verschwinden.

Mit concentrirter Salzsäure tritt keine Färbung des Aethers ein, ebensowenig mit syrupdicker Phosphorsäure. Uebergießt man aber den Aether mit syrupdicker Phosphorsäure und leitet Chlorwasserstoff ein, so zeigt sich die gleiche Färbung und Fluorescenz wie mit concentrirter Schwefelsäure.

¹⁾ Diese Berichte 35, 479 [1902].

²⁾ Triphenylmethan ist im X-Zustande, Triphenylcarbinol aber nicht. Diese Berichte 33, 1738 [1900].

³⁾ Dieser Stoff leuchtet sehr schön unter dem Einflusse von Tesla-Strömen; diese Berichte 33, 1703 [1900].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 257, 42.

⁵⁾ Diesen Stoff verdanke ich dem lebenswürdigen Entgegenkommen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst.

Ganz besonderen Werth möchte ich auf die schon berührte Fluorescenz des Dimethyläthers legen. In einer Arbeit über die Beziehung zwischen der Constitution und der Fluorescenz erklärt Hewitt¹⁾ letztere Erscheinung für symmetrisch gebaute, mehrringige Moleküle durch ein fortwährendes Oscilliren des chinoiden Zustandes. Da das Dioxynaphtalin aus zwei vollständig symmetrisch angeordneten Ringen besteht, so dürfte die gleiche Erklärung für das Zustandekommen der Fluorescenz mit derselben Wahrscheinlichkeit behauptet werden. Ob dabei die basischen Eigenschaften der Sauerstoffatome in Betracht kommen, muss vorerst unentschieden gelassen werden.

Stuttgart, den 27. März 1902. Laborat. für allgemeine Chemie.

210. Carl Arnold und Curt Mentzel: Alte und neue Reactionen des Ozons.

(Eingegangen am 27. März 1902.)

Jodzinkstärkelösung oder Jodkaliumstärkelösung, sowie Guajactinctur bläuen sich mit Ozon in gleicher Weise wie mit Chlor-, Brom- und Stickstoffdioxid-Gas, sind also zur Charakterisirung des Ozons nicht brauchbar.

Wasserstoffsperoxyd soll nach übereinstimmenden Angaben diese Reagentien ebenfalls bald bläuen, dies trifft aber bei Guajactinctur nur bei vorherigem Zusatz von Ferrosulfatlösung zu. Eine frisch bereitete 10-procentige Lösung von Guajacharz in 50-proc. wässriger Chloralhydratlösung ist viel empfindlicher gegen Ozon als seine Lösung in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Epichlorhydrin.

Guajacharz verhält sich nämlich in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden; z. B. ist zum Nachweis der Oxydasen in der Milch etc. eine 10-procentige Guajacharz-Acetonlösung am empfindlichsten, und auch Nitrite geben beim Ueberschichten mit 10-proc. Guajacharz-lösung deutliche blaue Ringbildung in einer Verdünnung von 1:20 000 nach 2—3 Minuten, in einer Verdünnung von 1:100 000 nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen.

Die Houzeau'sche Reaction, welche in allen Lehrbüchern als bestes Unterscheidungsmittel des Ozons von Chlor, Brom, Stickstoffdioxid und Wasserstoffsperoxyd (die Abwesenheit von Ammoniak vorausgesetzt) angeführt wird und auf der Bläuung von rothem, mit Jodkaliumlösung getränktem Lakmuspapier durch das aus dem Jodkalium frei werdende Kaliumhydroxyd beruht, ist vollkommen unbrauch-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie 34, 1 [1900].