

sich zu einer herrlichen, weithin in grossem Auditorium sichtbaren Erscheinung, wenn man über die in Papierkapseln verschlossenen und in Glasflasche vereinigten Präparate einen Luftstrom durch Röhren gegen einen ca. $\frac{1}{2}$ μ m grossen Sidotblenden-Schirm bläst. Das Scintilliren des Schirmes, welches einige Zeit vorhält, ist schon mit blossen Auge wahrzunehmen, wenn man den Schirm über normale Sehweite dem Auge vorhält. Die Funken sind deutlicher resp. grösser, als beim Radium (oder Polonium), daher ein mit dem Emanationskörper beschicktes »Spinthariskop« viel effectvoller ist. Ich habe auch das Scintilliren des gewöhnlichen Glases an den Aufbewahrungsflaschen sehen können (neben der gleichmässigen Phosphorescenz); es tritt aber viel geringfügiger als bei der Sidotblende auf.

Für die Folge werde ich das in dem Emanationskörper anzunehmende, vermuthlich dem Lanthan verwandte, stark radioactive Element »Emanium« nennen.

263. M. Scholtz und F. Kipke: Ueber Condensationen des Piperonylacroleins und des Piperonals.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. April 1903.)

Das von Ladenburg und Scholtz¹⁾ dargestellte Piperonylacrolein, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$, hat bisher zur Synthese der Piperinsäure und einiger ihrer Homologen²⁾, sowie des Aldehyds der Piperinsäure³⁾ gedient. Ebenso wie mit Anilin condensirt sich die Verbindung mit den drei Toluidinen in alkoholischer Lösung schon in der Kälte. Giebt man molekulare Mengen Piperonylacrolein und *o*-Toluidin zusammen, so scheidet sich allmählich eine krystallinische Masse aus, die, aus Aceton oder Alkohol umkrystallisirt, in langen Nadeln vom Schmp. 94—95° erhalten wird. Die Verbindung besitzt nach ihrer Entstehung die Constitution



$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 76.9, H 5.7.

Gef. » 76.5, » 6.0.

m-Toluidin giebt unter denselben Bedingungen stark lichtbrechende Blättchen vom Schmp. 95°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.3. Gef. N 5.4.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2959 [1894].

²⁾ M. Scholtz, diese Berichte 28, 1187 [1895].

³⁾ M. Scholtz, diese Berichte 28, 1338 [1895].

p-Toluidin liefert Blättchen vom Schmp. 138°.

$C_{17}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.3. Gef. N 5.5.

Alle drei Verbindungen geben mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe intensive gelbrothe Färbung.

Mit Acetylaceton condensirt sich das Piperonylacrolein nach der von Knoevenagel¹⁾ an zahlreichen Beispielen durchgeführten Methode. Wirken molekulare Mengen der beiden Reagentien in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von 1—2 Tropfen Piperidin auf einander ein, so bildet sich nach kurzer Zeit eine zähflüssige Masse, und nach 24 Stunden ist die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei erstarrt, aus dem sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol grüngelbe Nadeln von Piperonylen-acetylaceton gewinnen lassen, die bei 105° schmelzen, sich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht lösen und mit concentrirter Schwefelsäure eine tiefviolette Färbung geben. Wie die Analyse zeigt, ist ein Molekül Piperonylacrolein mit einem Molekül Acetylaceton in Reaction getreten: $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:C(CO.CH_3)_2$.

$C_{15}H_{14}O_4$. Ber. C 69.7, H 5.5.

Gef. » 69.6, » 5.6.

Das Phenylhydrazon dieser Verbindung, durch Einwirkung von 1 Mol. Phenylhydrazon auf 1 Mol. Piperonylacroleinacetylaceton in alkoholischer Lösung erhalten, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Nadeln vom Schmp. 160—161°.

$C_{21}H_{20}O_3N_2$. Ber. C 72.3, H 5.8.

Gef. » 72.0, » 5.6.

Ebenso wie mit Acetophenon²⁾ condensirt sich das Piperonylacrolein bei Gegenwart alkalischer Condensationsmittel mit Methyl-*p*-tolyl-keton. Versetzt man die alkoholische Lösung von 1.7 g Piperonylacrolein und 1.3 g Methyl-*p*-tolylketon mit einigen Tropfen 10-procentiger Natronlauge, so scheidet sich das Condensationsproduct im Laufe einiger Stunden als Krystallbrei ab. Aus Alkohol erhält man die Verbindung $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$ in gelben Nadeln, die bei 122° schmelzen und mit concentrirter Schwefelsäure eine tiefviolette Färbung geben.

$C_{19}H_{16}O_3$. Ber. C 78.0, H 5.5.

Gef. » 77.8, » 5.7.

Nach den Versuchen von Scholtz und Huber³⁾ condensiren sich aromatische Aldehyde mit *p*-Aminoacetophenon ohne Anwendung

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 25 [1894].

²⁾ M. Scholtz, diese Berichte 28, 1187 [1895].

³⁾ Diese Berichte 37, 393 [1904].

eines Condensationsmittels, indem die Aminogruppe in Reaction tritt, während sich bei Gegenwart alkalischer Condensationsmittel auch die Methylgruppe an der Reaction theilnimmt. Demgemäss erhält man die Verbindung $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CO}:\text{CH}_3$ in goldgelben Nadeln, wenn Piperonylacrolein und Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung auf einander einwirken. Die bei 158° schmelzende Verbindung färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure blutroth.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 73.6, H 5.2.

Gef. » 73.3, » 5.4.

Fügt man der alkoholischen Lösung des Aminoacetophenons und Piperonylacroleins alkoholische Kalilösung hinzu, so scheidet sich im Laufe einiger Stunden die Verbindung $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CO}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_3:\text{O}_2\text{CH}_2$ als in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Niederschlag, der sich nur aus Pyridin gut umkrystallisiren lässt und bei $195-196^\circ$ unter Zersetzung schmilzt, aus.

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 74.4, H 4.6.

Gef. » 74.3, » 4.8.

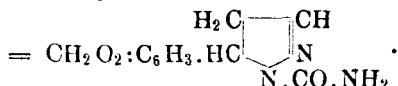
Das Semicarbazon des Piperonylacroleins scheidet sich innerhalb weniger Minuten aus, wenn man die alkoholische Lösung des Aldehyds mit der berechneten Menge von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt. Die Verbindung bildet in Alkohol und Aceton sehr schwer lösliche, farblose Blättchen, die, aus Pyridin umkrystallisirt, bei 226° schmelzen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 56.6, H 4.7.

Gef. » 56.9, » 5.0.

Semicarbazone mit der Atomgruppierung $\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{NH}:\text{CO}:\text{NH}_2$ lagern sich erfahrungsgemäss beim Erhitzen in Pyrazolinderivate um¹⁾. So liess das Piperonylacroleinsemicarbazon ein Piperonylpyrazolin-*N*-carbonamid erwarten:

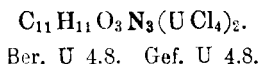
$\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{NH}:\text{CO}:\text{NH}_2$



Erhitzt man das Semicarbazon im Metallbade auf $227-230^\circ$, so schmilzt es unter Braunfärbung und Entwicklung eines anisartigen Geruchs. Das Umlagerungsproduct ist sehr schwer rein zu erhalten. Vom Semicarbazon unterscheidet es sich durch die Fähigkeit zur Salzbildung; so giebt es ein pikrinsaures und ein salzsaures Salz, die

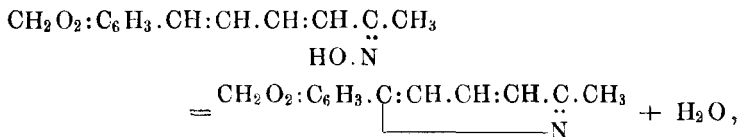
¹⁾ Scholtz, diese Berichte 29, 610 [1896]; Harries, diese Berichte 32, 1338 [1899].

sich aber nicht zur Reinigung der Verbindung eignen. Schliesslich fanden wir durch Ueberführung in das Uransalz ein geeignetes Mittel, um eine analysenreine Verbindung zu erhalten. Die braune Schmelze des Semicarbazons wurde mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen und mit essigsaurer Uranlösung versetzt. Der braune krystallisierte Niederschlag zersetzt sich bei 168–170°. Die Analyse wurde durch Glühen des Uransalzes ausgeführt und der Rückstand als U_3O_8 gewogen. Darnach besitzt das Salz die Zusammensetzung:



Das Salz zeigt also eine analoge Zusammensetzung, wie das von Renz¹⁾ dargestellte Uransalz des Chinolins. Andere Uransalze organischer Basen sind noch nicht beschrieben worden.

Schliesslich machten wir auch den Versuch, das bei 176° schmelzende Oxim des Piperonylenacetons²⁾ durch Wasserabspaltung in ein Pyridinderivat überzuführen:



analog der von Scholtz an mehreren ähnlich constituirten Oximen ausgeführten Reaction³⁾. Doch erfolgt die Wasserabspaltung hier bei so hoher Temperatur, dass eine weitgehende Zersetzung stattfindet. Wir erhielten nur eine sehr kleine Menge einer farblose Blättchen bildenden Base, aus der ein bei 186° schmelzendes Quecksilbersalz dargestellt wurde, doch reichte die Menge zur Analyse nicht aus.

Im Gegensatz zum Piperonylacrolein hat das Piperonal schon zu einer grossen Zahl synthetischer Versuche Verwendung gefunden, die meisten oben mit Piperonylacrolein beschriebenen Condensationen sind aber auch mit Piperonal noch nicht ausgeführt worden.

Weniger glatt wie mit Methyl-*p*-tolyl-keton⁴⁾ verläuft die Reaction mit Methyl-naphtyl-keton, das nach der Friedel-Crafts'schen Synthese aus Naphtalin, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt worden war. Piperonal und Methylnaphtylketon geben in alkalisch-alkoholischer Lösung eine gelbbraune Schmiere, die beim Verreiben mit Methylalkohol krystallinisch erstarrt. Durch Absaugen auf dem Thon-

1) Zeitschr. für anorgan. Chemie **36**, 110 [1903].

2) Scholtz, diese Berichte **28**, 1187 [1895].

3) Diese Berichte **28**, 1726 [1895]; **32**, 1935 [1899]; **36**, 845 [1903].

4) Sorge, diese Berichte **35**, 1070 [1902].

teller und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbgrüne, körnige, in Methylalkohol, Chloroform und Aceton leicht lösliche Krystalle, die bei 141° schmelzen.

$C_{20}H_{14}O_3$. Ber. C 79.4, H 4.7.

Gef. » 79.1, » 4.9.

Mit β -Naphtylamin condensirt sich Piperonal in alkoholischer Lösung sehr schnell. Die aus Alkohol erhaltenen fischschuppenartigen Krystallblättchen schmelzen bei 115°. Die Analyse zeigte, dass die Verbindung mit einem Molekül Alkohol krystallisirt.

$C_{18}H_{12}O_2N + C_2H_6O$. Ber. N 4.2. Gef. N 4.1.

Zur Bestimmung des Krystallalkohols wurde die Verbindung im Porzellantiegel bei 70° bis zum constanten Gewicht getrocknet. 1.0847 g Substanz gaben einen Gewichtsverlust von 0.1670 g.

Ber. C_2H_6O 14.4. Gef. C_2H_6O 15.2.

Die Verbindung erleidet hierbei eine Rothfärbung, und die Differenz des gefundenen mit dem berechneten Werthe dürfte sich aus der beginnenden Zersetzung erklären.

Wirken zwei Mol. Piperonal auf ein Mol. *o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung ein, so bildet sich im Laufe einiger Stunden ein dunkler, krystallinischer Niederschlag, der durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und dann in hellgelben Körnchen vom Schmp. 115—116° erhalten wird. Da die Verbindung ein beständiges, salzsaures Salz bildet, so liegt nicht das erste Condensationsproduct $C_6H_4(N:CH.C_6H_3:O_2CH_2)_2$ vor, sondern es hat, wie es bei den entsprechenden Derivaten des *o*-Phenylendiamins die Regel ist¹⁾, Umwandlung in die

Aldehydinbase $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad C.C_6H_3:O_2CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N.CH_2.C_6H_3:O_2CH_2 \end{array}$ stattgefunden.

Auch diese Verbindung scheidet sich aus Alkohol mit einem Molekül Krystallalkohol aus, wie durch Wägung vor und nach dem Trocknen bei 70° festgestellt wurde.

$C_{22}H_{16}O_4N_2 + C_2H_6O$. Ber. C 68.9, H 5.3.

Gef. » 69.0, » 5.6.

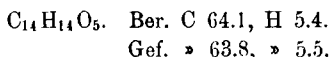
Das salzsaure Salz schmilzt bei 277°.

Die Condensation von Piperonal mit zwei Molekülen Acetessigester unter dem Einfluss von Piperidin mit zwei Molekülen Acetessigester²⁾ ausgeführt worden. Wendet man hierbei auf 1 Mol. Piperonal 1 Mol. Acetessigester an, so entsteht die Verbindung $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CO(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$. Piperonal löst sich in der molekularen Menge

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 11, 590 [1878]; Hinsberg, diese Berichte 20, 1585 [1887].

²⁾ Ann. d. Chem. 303, 228 [1898].

Acetessigester mit Leichtigkeit auf; giebt man hierzu einen Tropfen Piperidin und trägt Sorge, dass die Temperatur nicht über 0° steigt, so findet in der dickflüssig gewordenen Masse nach einiger Zeit Krystallausscheidung und Ausscheidung von Wassertröpfchen statt. Nach 48 Stunden wurden dann die Krystalle abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigten dann den Schmp. 83°.



Das Phenylhydrazon, aus Eisessiglösung erhalten, bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 135°.



264. Hans Euler: Ueber Complexbildung. I.

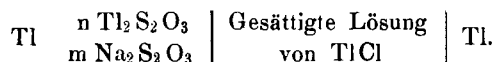
(Eingegangen am 8. April 1904; mitgeth. in der Sitzg. v. Hrn. W. A. Roth.)

Frühere Versuche über complexe Salze fortsetzend¹⁾, habe ich Messungen an complexen Anionen angestellt, welche sich aus Metallsalzen und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung bilden.

Von den hierbei gewonnenen Resultaten sei hier kurz mitgetheilt, was sich auf Zusammensetzung und Beständigkeit der entstehenden Körper bezieht. Zur Untersuchung gelangten Salze von Nickel, Eisen, Thallium, Blei, Zink und Cadmium.

Die Complexe wurden mit Hilfe von Concentrationsketten untersucht. Es wird hierdurch, wie früher ausgeführt, nach der gegenwärtig herrschenden Theorie die Concentration der freien Metallionen in der Lösung des complexen Salzes gefunden²⁾. Nach dem Massenwirkungsgesetz lässt sich dann eine Constante K berechnen, welche die Dissociation der untersuchten Verbindung angiebt³⁾.

Bei der Untersuchung des Natrium-Thallium-Thiosulfates waren z. B. die Concentrationsketten folgendermaassen zusammengesetzt:



¹⁾ So. Vet. Akad. Arkrof. Kemi 1, 77; diese Berichte 36, 1857, 2878, 3400 [1903].

²⁾ Vergl. S. 1714.

³⁾ Analog wie in den früheren Mittheilungen habe ich die »Dissociationsconstante« der Complexe berechnet, während Bodländer neuerdings für seine Complexe die reciproken Werthe, also die »Beständigkeitsconstanten« angiebt.