

Versuchen von Goldschmidt und Wachs hervorgeht, die Geschwindigkeit der Anilidbildung aus Essigsäure und ihren Homologen stark beeinflusst.

Tabelle 6.

Temperatur 25° Pikrinsäure 0.25 n
n = 0.247 a = 12.35

t	a - x	k
20.5	11.85	0.0020
68	9.99	0.0031
141.5	8.74	0.0024
188.5	6.88	0.0031
234.5	5.77	0.0032
Mittel		0.0028

Tabelle 7.

Temperatur 45° Pikrinsäure 0.25 n
n = 0.238 a = 11.9

t	a - x	k
3	10.75	[0.034]
6.25	8.48	0.047
9.25	7.89	0.044
23.25	3.83	0.047
33.50	2.40	0.048
Mittel		0.047

Bei den Versuchen bei 25° ist eine kleine Erhöhung der Constante wahrzunehmen, während die bei 45° erhaltenen k-Werthe vollkommen mit den ohne Pikrinsäurezusatz gewonnenen übereinstimmen.

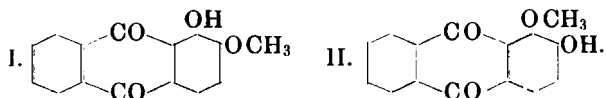
Christiania, December 1905.

20. H. Decker und Ed. Laube:

Zur Constitution der Alizarin-monomethyläther.

(Eingegangen am 27. December 1905.)

Die Constitution des bekannten, zuerst von Schunck dargestellten Alizarinmonomethyläthers vom Schmp. 230—231° und seines Isomeren, des von Perkin in der Wurzel von Oldenlandia umbelata aufgefundenen Aethers vom Schmp. 178—179°, ist niemals definitiv festgelegt worden. Die dritte Auflage von Beilstein, sowie Richter nahmen an, dass Ersterer die Formel II habe, während jetzt umgekehrt nach der Auffassung von Schunck, Marchlewski und Graebe die Formel I für die richtige gehalten wird.

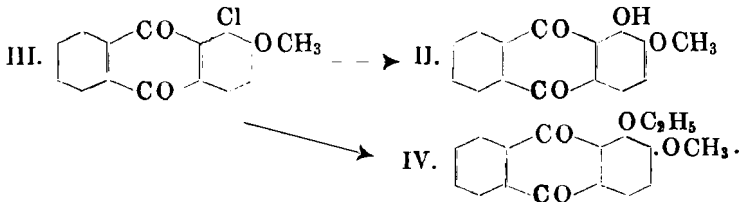


Letztere Auffassung stützt sich hauptsächlich auf die Thatsache, dass beim directen Methyliren des Alizarins nur ein einziger Alizarinmonomethyläther entsteht, während die Darstellung eines Dimethyläthers durch Methyliren bisher nicht gelang. Diese Thatsachen finden, wenn man für den Monomethyläther die Formel I annimmt, durch

die Regeln der sterischen Hinderung, wie sie von **Kehrmann**¹⁾ zuerst ausgesprochen wurden, ihre einfache Erklärung, indem man annimmt, dass die Aetherbildung der Oxygruppe in 1-Stellung durch die Nachbarschaft der Carbonylgruppe behindert wird. **Graebe** und **Aders**²⁾ bemerken jedoch; dass diese Formel, obgleich sehr wahrscheinlich, experimentell noch nicht bewiesen worden ist.

Wie aus Folgendem zu ersehen ist, bestätigt auch der hier direct geführte Nachweis die Formel I und zeigt, dass der aus den Regeln der sterischen Hinderung abgeleitete Schluss vollkommen berechtigt war.

Das bekannte 2-Oxyanthrachinon verwandelten wir in ein Monochlorsubstitutionsproduct und dieses in den Methyläther. Das Chlor-methoxyanthrachinon giebt nun mit äthylalkoholischer Natronlauge den bekannten Alizarinmethyläther; dadurch ist sowohl der Stellungsnachweis für das Chlor gegeben, als auch die Constitution des Alizarinmonomethyläthers, in Uebereinstimmung mit den herrschenden Anschauungen, als der Formel I entsprechend festgelegt. Zur gleichen Zeit entsteht der noch nicht bekannte 1-Aethyl-2-methylalizarinäther.



1-Chlor-2-oxy-anthrachinon.

Das 2-Oxyanthrachinon wurde uns in freundlicher Weise von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt, wofür wir derselben auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Es schmolz bei 306° (corr.). (**Liebermann** giebt 302° an.)

1 g Oxyanthrachinon wurde mit 100 g Wasser und 10 g Natronlauge (10-proc.) gekocht, bis alles gelöst war. Dazu wurden nach und nach 20 ccm einer Natriumhypochloritlösung mit 3.4 pCt. activem Chlor gesetzt und eine Stunde gekocht. Der mit Säure ausgefällte Körper hat nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 226° (corr.). Ausbeute 35—40 pCt. Das unveränderte Ausgangsmaterial kann aus den alkoholischen Mutterlaugen wiedergewonnen werden.

¹⁾ Diese Berichte 23, 135 [1890]: Ueber die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Molekular-Grösse der Substituenten.

²⁾ Ann. d. Chem. 318, 368—369.

0.2817 g Sbst.: 0.1569 g AgCl.

$C_{14}H_7ClO_3$. Ber. Cl 13.56. Gef. Cl 13.77.

Aus den organischen Lösungsmitteln krystallisirt der Körper in kleinen, gelben Nadelchen oder beim sehr langsamen Verdunsten in kleinen Rosetten. In Alkalien und kohlen-sauren Alkalien löst sich der Körper mit rother Farbe; aus kochenden, concentrirten Lösungen fällt beim Erkalten das krystallinische Natriumsalz aus. Das Kaliumsalz ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich dagegen in verdünntem Alkohol mit violetter Farbe. Durch Schmelzen mit Natriumalkoholat bildet sich leicht Alizarin. Mit Ammoniak unter Druck wird das Aminoderivat vom Schmp. 240—245° (corr.) gebildet, das nicht näher untersucht wurde.

Verschiedene Versuche, mit Natriummethylat zu dem bis jetzt nicht synthetisch dargestellten 1-Methoxy-2-oxyanthrachinon zu gelangen, führten nicht zum Ziel.

1-Chlor-2-acetoxy-anthrachinon.

Der Oxykörper wird in Essigsäureanhydrid zum Sieden erwärmt und 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzugegeben. Ausbeute 90 pCt. Aus Alkohol krystallisirt, zeigt das Acetylderivat den Schmp. 163.5° (uncorr.) und stellt schwach gelb gefärbte Flocken dar. In den organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Ausgangsmaterial. In Laugen unlöslich, wird jedoch durch längeres Kochen verseift. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, die einen schwachen Stich in's Gelbe zeigt.

0.1575 g Sbst.: 0.3704 g CO_2 , 0.0454 g H_2O .

$C_{16}H_9O_4Cl$. Ber. C 63.90, H 3.02.

Gef. » 64.13, » 3.23.

1-Chlor-2-methoxy-anthrachinon (Formel III).

Das feste Natriumsalz des Chloroxyanthrachinons wurde bei 140° entwässert und mit 2 Theilen Dimethylsulfat eine Stunde auf 140° erwärmt. Das unveränderte Product wird mit heisser Natronlauge entfernt. Das Methylderivat zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol den Schmp. 223—224° (corr.).

Leicht löslich in heissem Amylalkohol. In concentrirter Schwefelsäure orangeroth löslich. Schwer löslich in Alkohol, besser in Benzol, Toluol und Ligroin. Mit Natronlauge unter Druck erhitzt, bildet sich hauptsächlich Alizarin.

0.1488 g Sbst.: 0.3592 g CO_2 , 0.0453 g H_2O .

$C_{15}H_9O_3Cl$. Ber. C 66.06, H 3.33.

Gef. » 66.06, » 3.42.

1-Oxy-2-methoxy-anthrachinon, gew. Alizarin-monomethyläther (Formel I).

Um zu diesem Körper zu gelangen, haben wir verschiedene Versuche angestellt, und unter folgenden Bedingungen eine Ausbeute von ca. 30 pCt. erhalten. 1 g Chlormethoxyderivat wird mit einer Lösung von $\frac{1}{2}$ g Natrium in 15 g Methylalkohol 12 Stdn. auf 100° unter Druck erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit alkalischem Wasser ausgezogen; der aus dem Filtrat gefällte Monomethyläther, aus Alkohol und Benzol mehrmals umkrystallisirt, hatte den Schmp. $232-233^{\circ}$ und gab stimmende Analysenzahlen. Eine Mischprobe mit dem bekannten Alizarinmonomethyläther zeigte, dass die Präparate identisch waren. Aus dem in Natronlauge unlöslichen Theil des Röhreninhalts lässt sich der erst neuerdings von Graebe und Thode dargestellte Alizarindimethyläther vom Schmp. 210° isoliren.

Um dem Einwand zu begegnen, der entstandene Monomethyläther könne bei dieser Reaction aus dem Alizarindimethyläther hervorgegangen sein, und unserer Formel II entsprechen, führten wir die Umsetzung der Chlorgruppe mit äthylalkoholischem Natron aus. Unter diesen Bedingungen erhielten wir ebenfalls den bekannten Monomethyläther neben dem 1-Aethoxy-2-methoxyanthrachinon.

Der so gewonnene Monomethyläther kann also nicht aus dem 2-Methyl-1-äthyläther durch Verseifung der 2-Methoxygruppe entstanden sein, denn das würde zu dem Aethyläther des Alizarins führen. Sollte sich der Monomethyläther durch Verseifung der Aethoxylgruppe des Diäthers gebildet haben, so wäre dies ein ebenso stricter Beweis für Formel I, wie der directe Ersatz des Chlors durch die Hydroxylgruppe, den wir oben angenommen haben.

1-Aethoxy-2-methoxy-anthrachinon (Formel IV).

Verwendet man an Stelle von Methylalkohol Aethylalkohol, so erhält man nach der gleichen Arbeitsweise etwa 25 pCt. Aethylmethyläther des Alizarins. Der durch vieles Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol und Ligroin vom Ausgangsmaterial befreite Aether hat den Schmp. $169-170^{\circ}$.

0.1207 g Sbst.: 0.3198 g CO_2 , 0.05497 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.26, » 5.10.

Zur Prüfung auf Reinheit, sowie zur Reindarstellung der Mono- und Di-Aether des Alizarins ist folgendes Verhalten, das uns Graebe freundlichst mittheilte, charakteristisch. Versetzt man eine Lösung beider Aether in Benzol mit 10-proc. Natronlauge und schüttelt, so

gelingt es, allen Monoäthyläther zu entfernen. Aus dem Benzol krystallisirt dann der Dimethyläther rein aus. Aus der Lauge wird der reine Monoäther gefällt. Der neben dem Aethylmethyläther entstehende Monomethyläther hat den Schmp. 232—233⁰¹⁾.

Genf, Universitätslaboratorium.

21. F. Mylius und E. Groschuff: α - und β -Kieselsäure in Lösung.

[Mittheilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 22. December 1905; vorgetragen in der Sitzung vom 9. December von Hrn. F. Mylius.)

Mehr und mehr bricht sich die Erkenntniss Bahn, dass unsere chemischen Symbole für die Säuren ungesättigte Radicale bedeuten, welche in verdünnteren Lösungen mit Wasser zu mehr oder weniger beständigen Hydraten, in concentrirterer Lösung aber mit einander zu complexen Molekülen vereinigt sind. Diese »Polymerisation« kann noch mit einem Austritt von Wasser verbunden sein.

Wo die Herstellung der Gleichgewichte sich nicht mit so grosser Geschwindigkeit innerhalb einer Lösung vollzieht wie bei Salzsäure und Salpetersäure, wird es öfters gelingen, den Uebergang der einen Säureform in die andere durch chemische Reactionen in messbarer Zeit zu verfolgen.

Phosphorsäure und Tellursäure²⁾ sind Beispiele, bei welchen die durch Concentriren erzeugten polymolekularen Modificationen Metaphosphorsäure und Allotellursäure in wässriger Lösung einige Zeit haltbar sind, aber freiwillig in die einfacheren hydratischen Formen übergehen.

Als ein wirksames chemisches Reagens, gepaarte Säuren mit hohem Molekulargewicht zu erkennen, hat sich das Eiweiss erwiesen³⁾, welches damit in wässriger Lösung Niederschläge giebt, während es die einfachen hydratischen Moleküle der Säuren meist nicht zu fällen vermag.

Obwohl demnach die gebräuchlichsten Säuren in mässiger Verdünnung durch Eiweiss nicht fällbar sind, giebt es einige, wie die Molybdänsäure und die Wolframsäure, welche auch in viel-

1) Schunck u. Marchlewski, Journ. chem. Soc. 65, 186.

2) F. Mylius, diese Berichte 34, 2208 [1901].

3) F. Mylius, diese Berichte 36, 775 [1903]; vergl. auch E. Groschuff, Zeitschr. für anorgan. Chem. 47, 349 [1905].