

Erste von uns seinerzeit aus Hydrol und Hydrochinon erhielt. Wir hoffen, diese Reaktionen eingehender zu verfolgen. Zum Schlusse sei noch folgendes erwähnt: Als wir versuchten, aus Michlerschem Ketón mit Phenylmercaptan und Phosphoroxychlorid ein Sulfhydrylderivat des Malachitgrüns darzustellen, erhielten wir anstatt des gewünschten Triphenylmethanfarbstoffes nach dem Verdünnen und Stehenlassen des Reaktionsproduktes eine krystallisierte Verbindung von folgenden Eigenschaften: In Wasser war dieselbe unlöslich, in Alkohol löste sie sich mit schwach bläulicher Farbe. Mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung behandelt, gibt die Verbindung keinen Farbstoff. Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird kein Hydrol gebildet. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz und verbrennt ohne Rückstand. Sie enthält Schwefel (gefunden nach Messinger 5.2 pCt. Schwefel). Mit Salzsäure gekocht, spaltet die Verbindung kein Phenylmercaptan ab.

Auch diese Verbindung soll noch untersucht werden.

Chem. Laboratorium der K. K. böhm. techn. Hochschule Prag.

63. Emil Votoček und Viktor Veselý: Über den quantitativen Nachweis von lose gebundenen Methylenruppen¹⁾.

(Eingegangen am 9. Januar 1906.)

Es wurde bereits vor Jahren²⁾ beobachtet, daß sich das Carbazol, in heißem Eisessig gelöst, bei Gegenwart von etwas Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure mit Formaldehyd äußerst leicht zu einem weißen, in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkte kondensiert. Bei näherem Studium dieser Reaktion hat es sich gezeigt, daß auch gewisse andere Methylenverbindungen sich ähnlich wie Formaldehyd verhalten können, die ihre Methylengruppe unter den erwähnten Bedingungen abspalten, und daß man infolge dessen diese Reaktion zum Nachweis solcher Verbindungen anwenden kann.

Tollens, Weber und Clowes³⁾ hatten früher gezeigt, daß sich Methylenverbindungen der Zuckerreihe mit Phloroglucin in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung zu einem unlöslichen Phloroglucid kon-

¹⁾ Diese Arbeit wurde am 7. Juli 1905 der kgl. böhmischen Gesellschaft für Wissenschaften vorgelegt.

²⁾ E. Votoček, Rozpravy české akademie (Berichte der böhmischen Akademie für Wissenschaften) **22**, J. 1896.

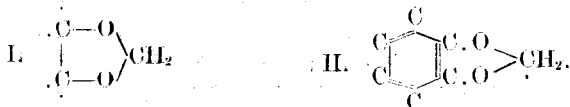
³⁾ Ann. d. Chem. **299**, 318; diese Berichte **32**, 2841 [1899].

densieren, welche Eigenschaft sie auch zu einer Methode zur quantitativen Bestimmung von Methylgruppen benutzten. Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein¹⁾ ziehen für manche Fälle zu diesem Zwecke dem Phloroglucin das Resorein vor.

In diesen Arbeiten werden jedoch weder Methylenderivate der aromatischen Reihe, noch solche Verbindungen, die ihre Methylengruppen am Stickstoff gebunden haben, erwähnt. Um uns von der allgemeinen Verwendbarkeit unserer Reaktion zu überzeugen, d. h. um zu sehen, ob alle Verbindungen, deren Methylengruppen an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden sind, diese Gruppe an das Carbazol abgeben, haben wir eine Reihe dieser Verbindungen von bekannter Zusammensetzung eingehend studiert und aus den Beobachtungen folgende Schlüsse gezogen.

I. Die an Sauerstoff gebundenen Methylengruppen lassen sich nur dann nicht abspalten, wenn sie einem fünfgliedrigen, aromatischen Kern angehören.

Es geben z. B. alle Methylenderivate der alkoholischen und reduzierenden Zucker und deren Carbonsäuren (I) sehr leicht ihre Methylengruppen an Carbazol ab, wogegen Safrol, Piperonal und analoge Verbindungen vom Typus II mit Carbazol nicht reagieren.



Daß die Methylengruppe im Moleküle des Piperonals sehr fest gebunden ist, haben schon Fittig und Remsen²⁾ gezeigt. Es gelang ihnen erst bei 200°, beim Erwärmen von Piperonal mit Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre das erstere zu zersetzen, und dennoch hat sich dabei nicht Methylen abgespalten, sondern es entstand neben Protocatechualdehyd Kohlenstoff:



II. Die am Stickstoff gebundenen Methylengruppen sind bei sämtlichen Körpern, sowohl der aliphatischen, wie auch der aromatischen Reihe lose gebunden.

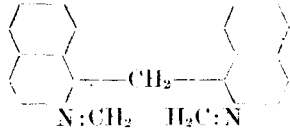
Es hat sich dagegen gezeigt, was übrigens zu erwarten war, daß diejenigen Verbindungen, deren Methylengruppen unmittelbar an Kohlenstoff gekettet sind, der einem Benzol- oder Naphthalinkerne angehört — bei Körpern der Diphenylmethan- bzw. Dinaphthylmethanreihe — mit Carbazol nicht reagieren.

¹⁾ Rec. Pays Bas **21**, 314.

²⁾ Ann. d. Chem. **168**, 96.

Diese Tatsache kann man also dazu benutzen, um bei aus Formaldehyd dargestellten Körpern über die Lage der eingetretenen Methylengruppe zu entscheiden.

Als Beispiel soll die folgende Beobachtung dienen. Morgan¹⁾ hat aus β -Naphthylamin und Formaldehyd einen bei 202—203° schmelzenden Körper erhalten, dem er folgende Zusammensetzung gab:



Wir haben nun diesen Körper genau nach Morgan's Angaben rein dargestellt und haben uns überzeugt, daß er mit Carbazol nicht reagiert. Daraus ist ohne Zweifel zu folgern, daß dieser Substanz eine ganz andere Zusammensetzung zukommen muß, da ja Anhydroformaldehydanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:CH}_2$, das mit dem oben beschriebenen Körper durchaus analog sein müßte, mit Carbazol momentan reagiert.

Das Kondensationsprodukt, welches durch Einwirkung von Formaldehyd bezw. unbeständiger Methylenverbindungen auf Carbazol entsteht, wurde schon früher in unserem Laboratorium von Hrn. H. Fleischner analysiert. Es wurde damals gefunden, daß das Produkt durch Anlagern von 2 Mol. Formaldehyd an 2 Mol. Carbazol entstanden ist, und daß es folgendermaßen zu formulieren sei: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Nun bleibt es aber fraglich, ob dieser Körper als eine einheitliche Substanz vorliegt; denn es ist uns nicht gelungen, denselben in kristallinischer Form zu erhalten. Es wurde zwar beobachtet, daß in einem einzigen Falle, d. h. wenn man von der Dimethylengluconsäure ausgeht, ein schön kristallisiertes Produkt resultiert. Dieses Produkt ist aber mit jenem von Hrn. Fleischner analysierten nicht identisch; es entspricht in diesem Falle der Formel $\text{CH}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})_2$ und stimmt sonst vollkommen mit einer Substanz überein, die Pulvermacher²⁾ beim Erhitzen von Carbazol mit Formaldehyd im zugeschmolzenen Rohr erhielt. Es ist ebenfalls kaum anzunehmen, daß bei diesen Produkten die Methylengruppen im Carbazol an Stelle der Iminwasserstoffe eintreten, denn das Äthylcarbazol liefert in Eisessiglösung mit Formaldehyd und etwas Salzsäure anscheinend genau so ein Kondensationsprodukt, wie das Carbazol selbst.

In der folgenden Tabelle finden die Leser eine Anzahl von uns untersuchter Methylenverbindungen und zwar in der Zusammenstellung, je nachdem sie mit Carbazol reagieren oder nicht, d. h. ihre Methylengruppen fest oder lose gebunden haben.

¹⁾ Soc. 73, 550.

²⁾ Diese Berichte 25, 2766 [1892]

Tablelle. Die Reaktion mit Carbazol und Salzsäure in Eisessiglösung.

positiv:	negativ:
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ Methylal $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ $\text{C}(\text{OOH})_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{O}) \cdot \text{CH}(\text{O}) \cdot \text{CH}_3$ Dimethylenglycolsaure ¹⁾ $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ $\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdot \text{CH} \cdots \text{CH} \cdot \text{CH} \cdots \text{CH}_2$ Triformalminant ²⁾	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ p -Diaminodiphenylmethan $\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2$ Tetramethyldi- <i>p</i> -aminodiphenylmethan $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{OCH}_3$ p -Dimethoxydiphenylmethan $\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ Diacetyl(dioxy)dinaphthylmethan $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{O} \cdots \text{CH}_2$ Saftrol $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ Hexamethylentetramin
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}$ Anhydroformaldehydamin $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ Methylen- <i>o</i> -nitranilin $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}$ Methylen- <i>m</i> -nitranilin $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ Methylen- β -dinaphthyläther ³⁾	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2$ Tetramethyltetraminodiphenylmethan $\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2$ 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthylmethan $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ 2,2',7,7'-Tetroxy-1,1'-dinaphthylmethan Piperonal MORGANS Körper $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ aus Formaldehyd und β -Naphthylamin.

1) Tollens und Henneberg, Ann. d. Chem. 292, 31.
 2) Weber und Tollens, Ann. d. Chem. 299, 316.
 3) G. Koelle, diese Berichte 13, 1953 [1880].

Die Reaktion wird immer so durchgeführt, daß man in einem Reagensglas die zu untersuchende Substanz in heißem Eisessig auflöst, mit einer ebenfalls heißen Lösung von Carbazol mischt, einige Tropfen rauchender Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure zusetzt und nun einige Zeit erwärmt. Bei Anwendung von freiem Formaldehyd entsteht sofort ein dicker, weißer, wäßriger Niederschlag, dessen Farbe nach längerem Stehen in blau übergeht, wogegen bei anderen Methylenverbindungen die Reaktion manchmal erst nach längerem Kochen eintritt.

Das oben erwähnte krystallinische Kondensationsprodukt aus Dimethylengluconsäure und Carbazol wurde auf folgende Weise erhalten: 1 g Dimethylengluconsäure wurden in heißer 50-prozentiger Essigsäure gelöst, mit einer Lösung von 2,5 g Carbazol in 12 g Eisessig und einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt und etwa 10 Minuten gekocht. Das sich hierbei ausscheidende, in feinen, farblosen Nadeln krystallisierte Produkt wurde nun abgesaugt und aus heißem Anilin umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt oberhalb 280°, ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Anilin, fast unlöslich und färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure gelb mit einem grünlichen Stich.

$C_{25}H_{18}N_2$. Ber. C 86.70, H 5.21, N 8.09.

Gef. » 86.69, » 5.81, » 8.00.

Chem. Laborat. der K. K. Böhmisches Techn. Hochschule Prag.

64. E. Votoček: Nachweis von schwefligsauren Salzen neben Thiosulfaten und Thionaten.

[Sitzungsber. der Königl. Böhm. Gesellsch. der Wissensch. in Prag 1906, XI.]

(Eingegangen am 9. Januar 1907.)

Der Nachweis von schwefligsauren Salzen für sich bietet dem Chemiker keine Schwierigkeiten, auch dann nicht, wenn es sich um geringe Mengen derselben handelt, denn es steht eine große Zahl von geeigneten Reaktionen zu diesem Zwecke zu Gebote.

Schwieriger wird diese Aufgabe, wenn es sich um den Nachweis geringer Mengen bei Gegenwart einer Reihe anderer Schwefelverbindungen, hauptsächlich der Thiosulfate handelt. Zur Prüfung wurde in diesem Falle seit längerer Zeit die bekannte Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium und Zinksalzen, die von Bödeker¹⁾ aufgefunden

¹⁾ Ann. d. Chem. 117, 193.