

Das Tetraacetylprodukt schmolz bei 342°. Acetylwerte von A gaben:

$C_{14}H_{18}O_2(COCH_3)_4$ . Ber. 40.11. Gef. 40.62, 40.12.

Beim Verseifen mit 1½-proz. Schwefelsäure bildete sich glatt Gallussäure. Dagegen ergab B bei der Oxydation ein einstweilen noch nicht mit Sicherheit festgestelltes Produkt. Die Acetylwerte waren 41.72%, 42.63%, 42.96%, was wiederum in nächster Nähe von 5 Hydroxylen liegt.

Die Annahme, daß wir in B die aktive Substanz zu suchen haben, und daß A eine Digallussäure sei, liegt nicht fern. Da bekanntlich Formaldehyd mit Phenolen und aromatischen Oxycarbonsäuren Kondensationsprodukte gibt, die sich wie Tannin verhalten (Bayer. Nierenstein), und da auch solche Kondensationsvorgänge sich in der Ökonomie der Pflanzen abzuspielen scheinen (Drabble und Nierenstein)<sup>1)</sup>, so ist es nicht ausgeschlossen, daß B ein ähnliches Produkt sei. Eine der Oxyaurincarbonsäuren kann ja ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

The Biochemical Department, University of Liverpool.

## 129. H. Bauer und H. Moser: Zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung. Addition von Brom.

[II. Mitteilung.]

(Eingegangen am 28. Februar 1907.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> hat der eine von uns schon darauf hingewiesen, daß die Fähigkeit einer Äthylenbindung, Brom zu addieren, wesentlich bedingt ist durch die chemische Natur der in dem Schema  $\begin{matrix} R & & R \\ & \searrow & / \\ & C=C & \\ & / & \searrow \\ R & & R \end{matrix}$  die R ersetzenden Radikale. Es haben sich bei der qualitativen Beurteilung dieser Frage gewisse Radikale in eine Reihe bringen lassen, welche in ihrer Wirkungsweise durch folgende Anordnung ausgedrückt ist:



Bei der hierdurch notwendig gewordenen Untersuchung zahlreicher Äthylenverbindungen auf ihre Additionsfähigkeit konnte man in ver-

<sup>1)</sup> Biochemical Journal 2, 96 [1907].

<sup>2)</sup> H. Bauer, diese Berichte 37, 3317 [1904]; Journ. für prakt. Chem. [2] 73, 201.

schiedenen Fällen konstatieren, daß bei Anwendung äquimolekularer Mengen nach einiger Zeit die braune Färbung der Lösung — es wurden in der Hauptsache Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet — heller wurde, ohne daß die Bromfarbe jedoch völlig verschwand, und ohne daß es möglich war, das gesuchte Dibromid durch Abdestillieren des Lösungsmittels zu erhalten, was darauf schließen ließ, daß von dem betreffenden Äthylenkörper wenigstens ein Teil des Broms aufgenommen wurde. Derartige Beobachtungen führten nun zu dem Gedanken, daß die Bromaddition unter gewissen Bedingungen ein reversibler Prozeß sein könnte, daß es also auch Dibromide geben müßte, welche Brom unter Regenerierung des Äthylenkörpers wieder abspalten. Eine diesbezügliche Ansicht wurde noch dadurch unterstützt, daß man in der Literatur verschiedentlich die Angabe findet, daß das betreffende Dibromid in der Hitze Brom abgibt. Zur genauen Untersuchung dieses Gedankens war es nun nötig, den Additionsvorgang quantitativ zu verfolgen. Derartige Messungen sind früher schon von Reicher<sup>1)</sup> an der Fumarsäure und von Plotnikow<sup>2)</sup> an dem Äthylen, und gleichzeitig mit uns von Herz und Mylius<sup>3)</sup> an Zimtsäure gemacht worden. Sie alle haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Addition von Brom an Äthylenkörper eine Reaktion zweiter Ordnung ist. Unsere Versuche in dieser Richtung haben diese Resultate bestätigt.

Als erstes Versuchspräparat haben wir Stilben verwendet; dasselbe gibt mit Brom ein verhältnismäßig leicht faßbares Dibromid, welches sich beim Erhitzen unter Brom- und Bromwasserstoffabspaltung zersetzt<sup>4)</sup>.

Der erste Versuch ist in Chloroformlösung ausgeführt worden und hat ergeben, daß bei einer Temperatur von 29° die Addition von Brom an Stilben verhältnismäßig langsam verläuft, aber in ca. 7 Tagen doch vollständig zu Ende ist (Tab. 1). Bei einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff ist der Reaktionsverlauf noch viel langsamer, das Ende der Reaktion tritt erst nach Wochen ein (Tab. 2).

Wohl infolge dieses außerordentlich langsamen Reaktionsverlaufs sind hier die Beobachtungsfehler so groß, daß die Geschwindigkeitskonstante besonders gegen das Ende der Reaktion sehr unsicher wird.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß je 100 ccn einer  $\frac{1}{100}$ -Bromlösung und einer  $\frac{1}{100}$ -Stilbenlösung in einem völlig schwarzen Glase gemischt wurden und von Zeit zu Zeit mittels einer

<sup>1)</sup> van't Hoff, Chemische Dynamik 1896, S. 109.

<sup>2)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. 53, 605.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 39, 3816 [1906]. <sup>4)</sup> Beilstein II, 234.

Pipette 10 ccm entnommen, mit Jodkaliumlösung geschüttelt und dann mit  $\frac{1}{300}$ -Thiosulfat titriert wurden.

Wie auch Herz und Mylius beobachtet haben, findet während der ersten Titration bei den Konstanten ein Schwanken statt, das aber nach einiger Zeit aufhört. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden, vielleicht könnten sich zuerst labile Perbromide bilden<sup>1)</sup>.

Tabelle 1.

Addition von Brom an Stilben  
in Chloroform,  
äquimolekulare Mengen  
 $v = 200$ ,  $T = 29^\circ$ .

Zeit in Minuten	zu 10 ccm der Mischung wurden Thiosulfat verbraucht ccm	$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
5	8.93	0.00240
10	8.15	0.00227
15	8.24	0.00142
25	7.90	0.00106
40	7.32	0.000928
55	6.53	0.000968
70	6.83	0.000664
100	5.85	0.000710
160	4.68	0.000712
280	4.00	0.000586
400	3.61	0.000443
520	3.07	0.000435
1480	1.49	0.000386
2020	1.12	0.000393
4600	0.49	0.000423
7300	0.24	0.000558
10480	0.03	0.000317

Tabelle 2.

Addition von Brom an Stilben  
in Tetrachlorkohlenstoff,  
äquimolekulare Mengen  
 $v = 200$ ,  $T = 29^\circ$ .

Zeit in Tagen	zu 10 ccm der Mischung wurden Thiosulfat verbraucht ccm	$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
1.16	8.63	0.137
2.26	8.20	0.0972
3.18	7.63	0.0978
5.22	6.55	0.101
8.14	5.23	0.112
10.19	4.30	0.130
15.09	3.06	0.150
20.19	2.46	0.152
27.19	1.86	0.161
34.19	1.26	0.203
44.16	0.90	0.229
54.91	0.55	0.313

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei dem  $\alpha$ -Methylstilben. Die Bromaddition ist auch hier sowohl in Chloroform- wie in Tetrachlorkohlenstofflösung eine vollständige und ebenfalls in der Geschwindigkeit außerordentlich verschieden. Beim Methylstilben in Chloroformlösung geht die Addition sehr rasch, schon nach 30 Minuten ist dieselbe zu Ende (Tab. 3), während in Tetrachlorkohlenstoff 2 Tage erforderlich sind (Tab. 4).

<sup>1)</sup> A. Hantzsch und Dennstorff, Ann. d. Chem. 349, 1.

Tabelle 3.

Addition von Brom an Methylstilben in Chloroform, äquimolekulare Mengen  
 $v = 200$ ,  $T = 29^{\circ}$ .

Zeit in Sekunden	zu 10 ccm der Mischung wurden Thiosulfat verbraucht  ccm	$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
90	1.10	0.00899
230	0.32	0.01315
360	0.26	0.0104
520	0.13	0.0146
660	0.14	0.0107
810	0.08	0.0153
990	0.08	0.01253
1310	0.06	0.01265
1800	0.04	0.0184

Tabelle 4.

Addition von Brom an Methylstilben in Tetrachlorkohlenstoff, äquimolekulare Mengen  
 $v = 200$ ,  $T = 29.2^{\circ}$ .

Zeit in Minuten	zu 10 ccm der Mischung wurden Thiosulfat verbraucht  ccm	$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
7	7.25	0.00542
12	6.50	0.00449
22	6.00	0.00303
32	5.86	0.00221
42	5.05	0.00233
62	4.80	0.00175
95	5.10	0.00101
174	3.13	0.00126
239	3.10	0.00107
299	2.75	0.00088
359	2.06	0.00107
419	1.65	0.00121
504	1.35	0.00127
1364	0.60	0.00115
3124	0.10	0.00197

Im Gegensatz zu diesen beiden Beispielen einer vollständig verlaufenden Addition hat es sich gezeigt, daß man bei dem von V. Meyer und Frost<sup>1)</sup> zuerst entdeckten  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitril und seinen Derivaten in Tetrachlorkohlenstoff zu gut bestimmbareren Gleichgewichten gelangt. Dies hat sich schon nach dem ganzen Verhalten des Dibromids voraussehen lassen.

Zur Herstellung des letzteren benutzt man am vorteilhaftesten seine Schwerlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff, indem man eine berechnete Menge Brom zu einer möglichst konzentrierten Lösung des Nitrils in Tetrachlorkohlenstoff zusetzt. Nach ca. 2—3 Stunden hat sich das Dibromid in Form feiner Nadeln ausgeschieden. Nach dem Absaugen krystallisiert man aus Äther um, es zeigt dann den Schmp.  $138^{\circ}$  (V. Meyer und Frost geben  $128^{\circ}$  an): bei längerem Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt tritt Bromabspaltung ein. Die Bromabspaltung geht aber auch schon bei niedrigerer Temperatur in Lösung vor sich, so wird nach einigem Stehen bei  $30^{\circ}$  seine Tetrachlorkohlenstofflösung durch abgespaltenes Brom braun gefärbt, rasch beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung tritt infolge des abgespaltenen Broms, welches auf den Alkohol oxydierend einwirkt,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 156.

deutlich Aldehydgeruch auf, und nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt reines  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril,

Es ist dann auch beim  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril gelungen, das Gleichgewicht sowohl durch Addition aus Phenylzimtsäurenitril und Brom, als auch durch Dissoziation des Dibromids für denselben Wert zu erreichen. Das Gleichgewicht wurde deshalb an diesen Präparaten etwas genauer untersucht, und hierbei hat sich gezeigt, daß, abgesehen von der Temperatur, das Gleichgewicht wesentlich beeinflusst ist durch Konzentration und Belichtung. In betreff der Konzentration folgt der Gleichgewichtszustand völlig dem Massenwirkungsgesetz. Die Verdünnung begünstigt die Dissoziation, es wird also das Gleichgewicht zugunsten des Äthylenkörpers verschoben. So tritt z. B. beim  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril bei der Verdünnung  $v = 200$ ,  $T = 30^\circ$  ein Gleichgewichtszustand ein, wenn 16.5% Dibromid gebildet sind (s. Tab. 5), bei der Verdünnung  $v = 400$ ,  $T = 30^\circ$  dagegen, wenn sich nur 9% Dibromid gebildet haben. Die Tabelle 6 gibt die Messungen wieder, welche mit dem Dibromid des  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitrils angestellt wurden. Hier treten jedoch besonders auffallend katalytische Erscheinungen auf, welche aber noch nicht näher untersucht sind.

Tabelle 5.

Addition von Brom an  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril, äquimolekulare Mengen.  $\text{CCl}_4$ -Lösung  
 $v = 200$ ,  $T = 30^\circ$ .

Zeit in Stunden	zu 10 ccm der Mischung wurden Thiosulfat verbraucht
	ccm
0.6	9.85
25	8.8
50	8.6
75	8.45
98	8.45
122	8.35
146	8.3
198	8.25
336	8.35

Tabelle 6.

Dissoziation  
des Dibromids  
 $v = 200$ ,  $T = 30^\circ$ .

Zeit in Stunden	zu 10 ccm der Mischung wurden Thiosulfat verbraucht
	ccm
18	2.01
23	2.26
47	3.20
71	6.1
95	7.73
119	8.57
143	8.57
167	8.57
191	8.57

Im Gegensatz zur Verdünnung bewirkt das Licht eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten des Dibromids. Besonders hervorzuheben ist, daß es die roten Strahlen des Spektrums sind, welche diese Verschiebung des Gleichgewichts verursachen; es kann deshalb bei diesen Untersuchungen mit braunen Gläsern gearbeitet werden,

wodurch es möglich ist, die schon erwähnte<sup>1)</sup>, aber noch näher zu untersuchende Einwirkung des Lichts auf Brom-Tetrachlorkohlenstofflösungen auszuschalten, da diese durch braunes Glas aufgehoben wird. Alle Versuche im Dunkeln wurden in völlig schwarzen Gläsern ausgeführt.

Diese Verhältnisse wurden genauer studiert beim  $\alpha$ -Phenyl-*o*-nitrozimtsäurenitril. Dieses Nitril addiert im Dunkeln nur ca. 4 % Brom, bei der Belichtung<sup>2)</sup> dagegen ca. 34% (Taf. 7).

Tabelle 7.  
*o*-Nitroderivat.

	Zeit in Stunden	verbrauchtes Thiosulfat zu 10 ccm
dunkel	1	9.8
	5	9.6
	25	9.5
	73	9.6
	245	9.62
belichtet	24	7.3
	48	6.8
	72	6.6

Aus diesen Messungen ist nun auch ohne weiteres der enorme Einfluß der Konstitution auf die Bromadditionsfähigkeit ersichtlich, welcher sich zahlenmäßig in den Gleichgewichtskonstanten ausdrücken läßt. Beim Stilben und Methylstilben ist das Gleichgewicht so zugunsten des Dibromids verschoben, daß praktisch die Reaktion zu Ende geht; ersetzt man jedoch ein Wasserstoffatom im Stilben oder die Methylgruppe im Methylstilben durch eine CN-Gruppe ( $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril), so wird durch Verschiebung des Gleichgewichts die Additionsfähigkeit der Doppelbindung vermindert, die Reaktion geht nicht zu Ende. Eine Verminderung der Additionsfähigkeit findet auch statt, wenn man in einem Phenylrest ein Wasserstoffatom durch eine Nitrogruppe ersetzt, wie es das Beispiel des  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitrils und seines *o*-Nitroderivats zeigt.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 30, 192 [1906].

<sup>2)</sup> Vorstehende Untersuchungen wurden mit Tageslicht angestellt, wodurch natürlich keine Konstanz der Belichtung gegeben war. Versuche mit Auerlicht hatten kein positives Ergebnis; Untersuchungen mit anderen Lichtquellen (Nernstlicht) sind zur Zeit im Gang; es konnte damit ein Einfluß zu Gunsten des Dibromids konstatiert werden; ferner wurde bei der Addition von Brom an Stilben in  $\text{CCl}_4$ -Lösung eine sehr starke katalytische Beeinflussung durch diese Lichtquelle beobachtet.

Es ergeben sich für diese Verbindungen folgende Gleichgewichtskonstanten nach der Formel:

$$\frac{C_{\text{Aethylen}} \cdot C_{\text{Brom}}}{C_{\text{Dibromid}} \cdot v} = K$$

$\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril

I. Addition  $v = 200$   $K = 0.02112$

$v = 400$   $K = 0.02300$

II. Dissoziation  $v = 200$   $K = 0.02567$

$\alpha$ -Phenyl-*o*-nitrozimtsäurenitril

Addition  $v = 200$   $K = 0.01152$

Umfassende Untersuchungen in dieser Richtung sind zurzeit noch in Arbeit.

Stuttgart, Februar 1907.

Laboratorium für allgemeine Chemie der Kgl. Techn. Hochschule.

### 180. R. Scholl und Ph. Stegmüller:

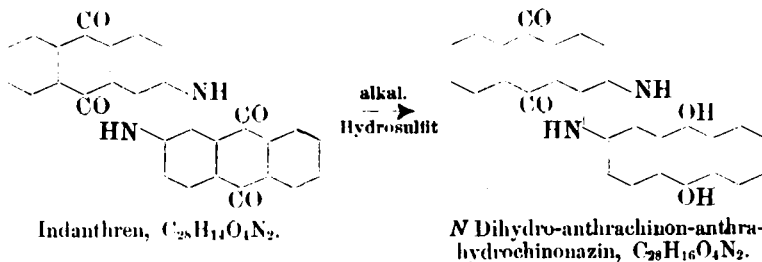
#### Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren.

#### VII. Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens<sup>1)</sup>.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Februar 1907.)

Die durch Reduktion von Indanthren mit alkalischem Hydrosulfit bei 70° entstehende blaue Küpe enthält, wie vor kurzem<sup>2)</sup> mitgeteilt, das Dinatriumsalz des *N*-Dihydro-anthrachinon-anthrahydrochinonazins:



Dieses Reduktionsprodukt wird durch Luftsauerstoff außerordentlich leicht wieder zu Indanthren oxydiert. Dieselbe Oxydation erfolgt nun auch bei Abwesenheit eines fremden Oxydationsmittels, wenn

<sup>1)</sup> 6. Mitteilung, diese Berichte 40, 395 [1907].

<sup>2)</sup> Scholl, Steinkopff und Kabacznik, diese Berichte 40, 390 [1907].