

382. Th. Zerewitinoff: Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen.

[Mitt. aus dem Chem. Labor. der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]
 (Eingeg. am 16. Juni 1908, vorgetragen in der Sitzung vom 16. Juni 1908
 von Hrn. L. Tschugaeff.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über eine recht einfache Methode zur Bestimmung der Hydroxylgruppen berichtet, welche von Hrn. Prof. L. Tschugaeff vorgeschlagen²⁾ und auf seine Veranlassung von mir weiter ausgebildet worden ist. Diese auf der Anwendung des Magnesiumjodmethyls beruhende Methode gestattet, in kurzer Zeit und unter Benutzung von kleinen Substanzmengen die Hydroxylzahl in verschiedenen organischen Verbindungen zu ermitteln, und darf wohl als ein geeignetes Hilfsmittel für die organisch-chemische Praxis empfohlen werden.

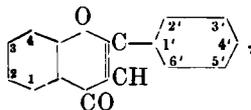
Im Verfolg meiner diesbezüglichen Untersuchungen habe ich mich mit dem weiteren Studium der neuen Methode beschäftigt, und erlaube mir, über die erhaltenen Resultate in aller Kürze zu berichten.

Zunächst wurde die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Hydroxylzahl in einigen speziellen Fällen und zwar in der Flavongruppe geprüft; auch hierbei wurden wiederum durchwegs brauchbare Resultate erhalten.

Ferner konnte festgestellt werden, daß dieselbe Methode eventl. unter kleinen Abänderungen nicht nur die Hydroxylzahl, sondern auch überhaupt die Zahl »aktiver« Wasserstoffatome in organischen Molekülen zu ermitteln gestattet. Vorläufig ist dieses für den Wasserstoff der Sulphydryl-, der Imid- und der Amidgruppe, sowie für das Wasserstoffatom einiger tautomerer Verbindungen nachgewiesen worden.

1. Quantitative Hydroxylbestimmung in der Flavongruppe.

Einige hydroxylhaltige Derivate des Flavons³⁾,



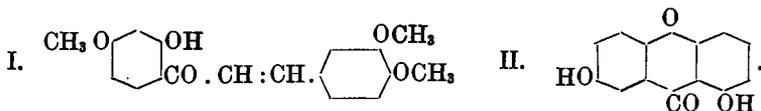
auf ihr Verhalten gegen das magnesiumorganische Reagens zu prüfen, schien mir aus dem Grunde von Interesse, weil in diesen Verbindungen, zu welchen die meisten natürlichen organischen Farbstoffe gehören,

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2023 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **35**, 3912 [1902].

³⁾ Diese Berichte **26**, 2901 [1893]; **28**, 2302 [1895].

und deren Kenntnis wir namentlich den schönen Arbeiten von St. v. Kostanecki verdanken, Hydroxylgruppen von beträchtlich verschiedener Reaktionsfähigkeit vorkommen. Vor allem unterscheiden sich die zur Carbonylgruppe orthoständigen Hydroxyle von den übrigen dadurch, daß sie sich nicht alkylieren, wohl aber leicht acetylieren lassen. Durch diese Komplikationen wird die Untersuchung der ganzen Körperklasse nicht unbedeutend erschwert, und eine sichere und allgemeine Methode zur Bestimmung der gesamten Hydroxylzahl würde auf diesem Gebiete ganz besonders erwünscht sein.

Wir wählten zunächst eine Verbindung, die nur 1(OH) enthält, und zwar in Orthostellung zum Carbonyl, nämlich das 2'-Oxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkon (I) und danach das Euxanthon (II).



An diesen Körpern ist, zum ersten Mal bewiesen worden, daß die Hydroxyle, die in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe stehen, sich nicht alkylieren lassen. Bei der Bestimmung der Hydroxylzahl in diesen Verbindungen mit Hilfe von Magnesium-Jodmethyl, erhielten wir für das Monoxytrimethoxychalcon 1(OH) und für das Euxanthon 2(OH), (s. Tab. I); es war also bewiesen, daß auch das Hydroxyl, das sich in *o*-Stellung zu Hydroxyl befindet, mit CH_3MgJ quantitativ reagiert.

Ferner wurden Polyhydroxylderivate des Flavons genommen; und zwar Chrysin (1.3-Oxyflavon)¹⁾ — der Farbstoff der Pappelknospen —, Fisetin (3.3'.4'-Oxyflavonol)²⁾, das bei der Zersetzung des Fustinglykosids des Fisetholzes entsteht, und Morin (1.3.2'.4'-Oxyflavonol)³⁾ — der Farbstoff des Gelbbaumes. Die Resultate der Hydroxylbestimmung zeigten, daß die sämtlichen, in diesen 3 Verbindungen vorhandenen Hydroxylgruppen mit CH_3MgJ quantitativ reagieren, wie es aus Tabelle I zu ersehen ist.

In naher Beziehung zu den Flavonen stehen auch die Farbstoffe der Farbhölzer — das Hämatoxylin aus dem Campecheholz und das Brasilin aus dem Fernambukholz; sie stellen Leukokörper vor, die bei der Oxydation in die eigentlichen Farben — Hämatein und Brasilein — übergehen. Den Formeln zufolge, die von Kostanecki⁴⁾

1) Diese Berichte **26**, 2901 [1893].

2) v. Kostanecki, diese Berichte **28**, 2302 [1895]; **26**, 2901 [1893]; Herzig, Monatsh. f. Chem. **15**, 683; **16**, 312, **17**, 421.

3) A. Perkin und Bablich, Journ. Chem. Soc. **67**, 649.

4) Ztschr. f. Farben- und Textilchem. **1904**, Heft 1, S. 4.

vor kurzem aufstelle, enthält das Hämatoxylin 5, das Brasilin 4 und das Hämatein 4 Hydroxylgruppe. Die Bestimmung der Hydroxyle nach unserer Methode ergab der v. Kostaneckischen Formel vollkommen entsprechende Zahlen.

Die magnesiumorganische Methode gibt uns demnach ein Mittel in die Hand, auch in dieser Gruppe verhältnismäßig komplizierter organischer Verbindungen die Hydroxylzahl schnell und genau zu bestimmen.

Das Monooxytrimethoxychalkon, das Euxanthon und das Morin, haben wir durch Hrn. Prof. L. Tschugaeffs Vermittlung von Prof. von Kostanecki in Bern erhalten. Das Fisetin hat uns auf Hrn. v. Kostaneckis Bitte Hr. Prof. Lepetit-Garettio (Italien) geschickt, und das Chrysin Hr. Prof. Piccard in Basel. Wir halten es für unsere Pflicht, den genannten Gelehrten unseren aufrichtigen Dank dafür auszusprechen, daß sie so liebenswürdig waren, uns diese Präparate zu überlassen.

Anmerkung. Den in unserer ersten Abhandlung über die Technik der magnesiumorganischen Methode¹⁾ gemachten Angaben seien noch die folgenden Details ergänzend nachgetragen, deren Beachtung zur Erzielung guter Resultate von Wichtigkeit ist.

Es kommt manchmal vor, daß die Resultate der Hydroxyl-Bestimmung etwas zu hoch ausfallen. Die Fehlerquelle ist hierbei in der Wärmeentwicklung zu suchen, welche die Bildung der Komplexverbindung ($\text{CH}_3\text{MgJ} + \text{Pyridin}$) und die Reaktion zwischen CH_3MgJ und der hydroxylhaltigen Substanz begleitet. Die hierbei stattfindende Temperaturerhöhung beschleunigt nämlich die Einwirkung von CH_3MgJ auf Pyridin, welche sich, wie bereits früher erwähnt, unter Gasbildung abspielt. Um diesen Übelstand zu vermeiden, verfähre man folgendermaßen: Sobald die Lösung von CH_3MgJ mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz in Pyridin zusammentrifft, muß man den Inhalt des Reagensgefäßes so lange energisch umschütteln, als das Quecksilber in dem Meßapparat noch rasch sinkt; sobald es aber beginnt langsam zu fallen, bringe man das Reagensgefäß in ein Gefäß mit Wasser, um dadurch die Mischung rechtzeitig abzukühlen und der Reaktion zwischen Pyridin und CH_3MgJ entgegenzutreten.

Das Pyridin muß, wie bereits angegeben, über BaO-Stückchen in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden; wird aber Pyridin einem solchen Gefäße entnommen, so ist genau darauf zu achten, daß keine Stückchen BaO mitgehen, da sonst mit ihnen auch kleine Partikelchen von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mitgerissen werden und dadurch beträchtliche Fehler entstehen können. Zweck-

¹⁾ Diese Berichte 40, 2026 [1907].

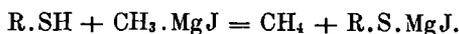
mäßig wird den über BaO stehende Pyridin in hohen Probierzylindern aufbewahrt.

Tabelle I.

	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0 _o und 760 mm ccm	Prozentgehalt an Hydroxylen		Hydroxylzahl im Molekül	
			gef.	ber.	gef.	ber.
2'-Oxy-4'.3.4-trimethoxychalcon	0.0908	6.76	5.69	5.41	1.05	1
Euxanthon	0.0508	9.85	14.81	14.91	1.99	2
Chrysin	0.0315	5.65	13.70	13.39	2.05	2
Fisetin.	0.0170	5.32	23.91	23.78	4.02	4
»	0.0368	11.30	23.47	23.78	3.95	4
Morin	0.0230	8.47	28.14	28.15	5.00	5
Hämatoxylin	0.0428	15.88	28.35	28.15	5.04	5
»	0.0441	16.17	28.00	28.15	4.97	5
Hämatein.	0.0451	13.62	23.07	22.67	4.07	4
Brasilin	0.0674	20.80	23.57	23.78	3.97	4

2. Quantitative Bestimmung der Sulphydrylgruppen.

Da die Sulphydrylgruppe mit dem Hydroxyl die weitgehendste Analogie aufweist, so ließ sich erwarten, daß die Mercaptane, ebenso wie die Alkohole, mit CH_3MgJ quantitativ reagieren würden, gemäß der Gleichung:



Das hat sich auch in der Tat bestätigt.

Das Volumen des sich entwickelnden Methans entsprach genau dem SH-Gehalt in der zu untersuchenden Substanz, wie dies aus den in der Tabelle II zusammengestellten Resultaten erhellt. Als Lösungsmittel für die Mercaptane kam sowohl Amyläther, als auch Pyridin in Verwendung; mit beiden erhält man genügend genaue Resultate¹⁾.

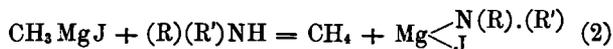
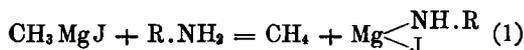
¹⁾ Bei den niedrig siedenden Mercaptanen erhält man leicht etwas zu niedrige SH-Werte, was in der großen Flüchtigkeit dieser Verbindungen seinen Grund hat, umso mehr, als man gezwungen ist, für jede Bestimmung nur ganz geringe Substanzmengen zu verwenden.

Tabelle II.

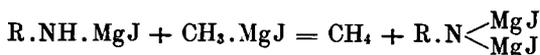
	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm ccm	Prozentgehalt an Sulhydril		Sulhydrilzahl im Molekül	
			gef.	ber.	gef.	ber.
Propylmercaptan	0.1184	32.10	40.23	43.42	0.93	1
Isobutylmercaptan	0.0508	12.35	36.05	36.67	0.98	1
Isoamylmercaptan	0.0500	10.59	31.40	31.73	0.99	1
Benzylmercaptan	0.0667	11.41	25.38	26.61	0.95	1
Thiophenol	0.0959	20.15	31.16	30.00	1.04	1

3. Quantitative Bestimmung der Imid- und Amid-Gruppen.

Nach L. Meunier¹⁾ treten sekundäre Amine mit Magnesiumjodmethyl in Reaktion und zwar den Hydroxylverbindungen analog, unter Entwicklung von Methan, gemäß der Gleichung:



Bald darauf haben die englischen Chemiker J. Sudborough und H. Hibbert²⁾ diese Reaktion quantitativ verfolgt und gefunden, daß die primären Amine mit CH_3MgJ in Amyl-ätherlösung bei gewöhnlicher Temperatur in der Tat nach der Gleichung (1) reagieren. Bei höheren Temperaturen tritt hingegen auch das zweite Wasserstoffatom der NH_2 -Gruppe unter Freiwerden eines weiteren Moleküls Methan in Reaktion:



Die sekundären Amine reagieren mit Magnesiumjodmethyl sowohl in der Kälte als auch beim Erhitzen unter Ausscheidung eines Methanmoleküls, entsprechend der Gleichung (2), und beim Zusammenbringen der tertiären Amine mit CH_3MgJ wird überhaupt kein Gas entbunden. Auf Grund dieser Beobachtungen schlagen J. Sudborough und H. Hibbert vor, die betreffende Reaktion zur Unterscheidung

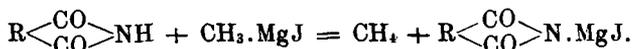
¹⁾ Compt. rend. 136, 758 [1903]; Bull. Soc. Chim. [3] 29, 314 [1903].

²⁾ Proc. Chem. Soc. 20, 165; Chem. Zentralbl. 1904, II, 415.

der primären, sekundären und tertiären Amine von einander zu benutzen.

Da fast alle Imid- und Amidverbindungen, mit denen wir zu tun hatten, im Amyläther unlöslich sind, so haben wir Pyridin als Lösungsmittel angewandt.

Die Säureimide reagieren mit CH_3MgJ den sekundären Aminen ähnlich, d. h. sie scheiden sowohl in der Kälte, als auch beim Erhitzen, nur 1 Molekül CH_4 für jede NH -Gruppe aus, nach der Gleichung:

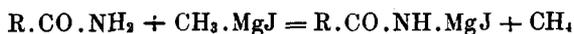


Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in Imidverbindungen wird ganz ebenso ausgeführt, wie die Hydroxylbestimmung; sie verläuft vollkommen glatt, bietet gar keine Schwierigkeiten und gibt genügend stimmende Resultate (s. Tab. III).

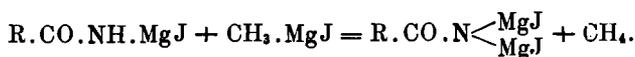
Tabelle III.

	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm ccm	Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff		Die Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
Succinimid	0.1437	37.10	1.16	1.01	1.14	1
Glutarimid	0.0908	18.37	0.91	0.88	1.03	1
Diäthylloxamid	0.0443	15.04	1.52	1.39	2.19	2
Phthalimid	0.0871	15.20	0.78	0.68	1.13	1
Oxanilid	0.0692	14.36	0.93	0.83	2.20	2
Benzoyl- <i>o</i> -toluidin	0.0786	9.08	0.52	0.47	1.09	1
Diphenylharnstoff (<i>symm.</i>)	0.0461	10.30	1.00	0.94	2.13	2

Was nun die Säureamide anbetrifft, so reagieren sie mit CH_3MgJ (vergl. Tabelle IV) ganz ebenso, wie die primären Amine, d. h. in der Kälte mit 1 Wasserstoffatom, während beim Erhitzen auch das zweite Wasserstoffatom der Amidgruppe in Reaktion tritt: in der Kälte



beim Erhitzen



Doch lassen sich hierbei brauchbare Resultate nur unter Einhalten gewisser Vorsichtsmaßregeln erhalten. Was zunächst das in der Kälte verlaufende erste Stadium der Reaktion anbetrifft, so ist hier durch gehörige Kühlung dafür zu sorgen, daß die Temperatur beim Zusammenbringen von Magnesiumjodmethyl mit Pyridin nicht wesentlich steigt, da sonst auch das zweite Wasserstoffatom der Amidgruppe zum Teil in Reaktion treten könnte. In der Regel genügt es vollkommen, das Reaktionsgefäß in ein mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Bad unter Umschütteln zu bringen, um gut stimmende Zahlen zu erhalten.

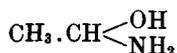
Im zweiten Stadium der Reaktion wird der Vorgang dadurch kompliziert, daß die Magnesiumlösung mit Pyridin bei der hohen Temperatur an und für sich eine gewisse Menge Gas entwickelt. Um den hierdurch entstehenden Fehler (die Wasserstoffzahl fällt viel zu hoch aus) zu eliminieren, wird zunächst ein blinder Versuch mit Magnesiumjodmethyl und Pyridin allein angestellt und die entwickelte Gasmenge gemessen.

Wird nun der eigentliche Versuch mit denselben Reagenzien und unter Einhalten genau derselben Bedingungen angestellt und von der gefundenen Gasmenge die durch den Vorversuch ermittelte subtrahiert, so erhält man, wie die zahlreichen, in der Tabelle IV zusammengestellten Versuche zeigen, genügend genaue Resultate. Es erwies sich hierbei am zweckmäßigsten, je 5 ccm¹) der CH₃.MgJ-Lösung und 15 ccm Pyridin für jeden Versuch zu nehmen und das Reaktionsgefäß während genau 5 Minuten auf 85° (durch Einstellen in ein entsprechendes Wasserbad) zu erhitzen. Während dieser Zeit wird das Gefäß 2—3-mal geschüttelt, um die Gasausscheidung zu erleichtern; dann bringt man das Gefäß, um die ursprüngliche Temperatur zu erhalten, in ein Wasserbad von Zimmerwärme und läßt es hier stehen, bis die Kontraktion des Gasvolumens im Meßrohr aufhört.

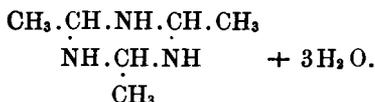
Beispiel. 0.0315 g Thioacetamid gaben bei gewöhnlicher Temperatur 13 ccm Grubengas bei 20° und (756—16) = 740 mm; das entspricht 11.78 ccm Grubengas bei 0° und 760 mm. Hieraus berechnen sich 1.68% aktiven Wasserstoffs oder 1.26 aktive Wasserstoffatome im Molekül. Nach dem Erhitzen auf 85° innerhalb 5 Minuten erhielten wir 27 ccm Grubengas bei 20° und 740 mm gemessen, entsprechend 24.5 ccm Grubengas bei 0° und 760 mm. Indeß entwickelten 15 ccm Pyridin mit 5 ccm derselben CH₃.MgJ-Lösung beim Erhitzen auf 85° während 5 Minuten 5.03 ccm Grubengas bei 0° und 760 mm. Subtrahieren wir diese 5.03 ccm von 24.5, so erhalten wir 19.47 ccm Grubengas, entsprechend 2.79% Wasserstoff oder 2.09 aktiven Wasserstoffatomen im Molekül.

Von den sämtlichen untersuchten Stoffen (s. Tab. IV) erwies sich nur das Urethan in Amyläther löslich. Wir benutzten diese Eigenschaft des Urethans, um mit demselben zwei parallele Versuche in Pyridin und in Amyläther anzustellen; beide Lösungsmittel ergaben völlig übereinstimmende Resultate. Das Trichlor-acetamid bildet eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, insofern es auch in der Kälte mit beiden Wasserstoffatomen der Amidgruppe reagiert, eine Erscheinung, die sich wohl dadurch erklären läßt, daß wir es hier mit einer Anhäufung des elektronegativen Chlors zu tun haben.

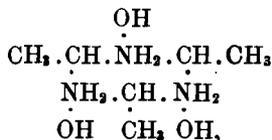
Das Aldehyd-Ammoniak reagiert in der Kälte mit 2 und beim Erhitzen mit 3 Wasserstoffatomen, was der Formel des Aldehyd-Ammoniaks



vollkommen entspricht. Auf Grund der Untersuchungen von Delépine¹⁾ u. a. müssen wir jedoch das Molekül des Aldehyd-Ammoniaks als verdreifacht ansehen, etwa entsprechend der Formel des Trimethyltrimethylentriamin-trihydrates,



Nach dieser Formel sollte aber das Aldehyd-Ammoniak bereits in der Kälte mit allen aktiven Wasserstoffatomen reagieren, was in Wirklichkeit nicht zutrifft. Um diesen Widerspruch zu vermeiden, könnte man vielleicht der obigen Formel die folgende Gestalt geben:



indem der Stickstoff als fünfwertig aufgefaßt wird. Dieser Formel gemäß würde das Aldehyd-Ammoniak in der Kälte wohl mittels 1 Wasserstoffatoms der Amidogruppe und 1 Wasserstoffatoms des Hydroxyls reagieren, beim Erhitzen aber auch mittels des zweiten Atoms Wasserstoff der Amidogruppe, und das wird vom Versuch bestätigt.

¹⁾ Compt. rend. **125**, 951 [1897]; **127**, 622 [1898]; **128**, 105 [1899].

Tabelle IV.

	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm		Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff			Die Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül		berechnet
		bei gewöhnl. Temperatur ccm	beim Erhitzen ccm	gefunden			gefunden		
				bei gewöhnl. Temperatur	beim Erhitzen	berechnet	bei gewöhnl. Temperatur	beim Erhitzen	
Acetamid	0.0268	10.34	21.00	1.74	3.52	3.38	1.04	2.11	2
Trichloracetamid	0.0710	19.90	—	1.26	—	1.23	2.05	—	2
Thioacetamid	0.0315	11.78	19.47	1.68	2.78	2.66	1.26	2.08	2
Oxamäthan	0.0503	11.90	18.50	1.06	1.65	1.71	1.24	1.93	2
Benzamid	0.0337	6.05	13.40	0.81	1.78	1.65	0.97	2.16	2
Malonamid	0.0333	16.40	30.80	2.21	4.15	3.92	2.25	4.23	4
Urethan ¹⁾	0.0331	10.14	16.60	1.38	2.25	2.24	1.22	2.00	2
» ²⁾	0.0337	10.03	15.90	1.34	2.19	2.24	1.19	1.89	2
Aldehydammoniak	0.0111	8.51	12.5	3.44	5.06	4.92	2.10	3.08	3

Ein recht eigentümliches Verhalten zeigen der Harnstoff, der Thioharnstoff und ihre Derivate. Der Harnstoff $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ und der Thioharnstoff $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ müßten nach der allgemeinen Regel in der Kälte mit 2 (H), beim Erhitzen aber mit 4 (H) reagieren. Es erwies sich jedoch, daß diese Verbindungen in der Kälte zwar mit 2 (H) reagieren, beim Erhitzen aber nur mit 3 (H) reagieren; der vierte Wasserstoff der einen NH_2 -Gruppe läßt sich auf keine Weise eliminieren. In ähnlicher Weise müßten der Phenyl-harnstoff $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Phenyl-thioharnstoff $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ und das Menthon-semicarbazon $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{N} = \text{R} \end{smallmatrix}$ in der Kälte mit 2 (H), beim Erhitzen mit 3 (H) reagieren. Tatsächlich reagieren sie aber ebensowohl in der Kälte, wie beim Erhitzen mit nur 2 (H); das dritte H-Atom aber tritt mit CH_3MgJ überhaupt nicht in Reaktion. Das *symm.* Diphenyl-carbamid reagiert mit seinen beiden aktiven Wasserstoffatomen schon in der Kälte.

Die Verbindungen, welche 2 NH_2 oder 1 NH_2 und 1 NH an einem Kohlenstoffatom enthalten, weisen somit eine

1) in Amyläther.

2) in Pyridin.

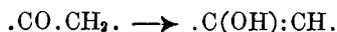
Abweichung von der allgemeinen Regel auf, indem sich bei denselben ein aktives Wasserstoffatom der Einwirkung des Magnesiumjodmethyls vollkommen entzieht.

Tabelle V.

	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm		Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff			Die Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül		
		bei gewöhnl. Temperatur	beim Erhitzen	gefunden		berechnet	gefunden		berechnet
				bei gewöhnl. Temperatur	beim Erhitzen		bei gewöhnl. Temperatur	beim Erhitzen	
		ccm	ccm	bei gewöhnl. Temperatur	beim Erhitzen		bei gewöhnl. Temperatur	beim Erhitzen	
Harnstoff	0.0215	17.07	24.00	3.56	5.01	6.67	2.14	3.01	4
»	0.0238	19.05	28.00	3.59	5.28	6.67	2.16	3.17	4
Thioharnstoff	0.0218	13.65	17.30	2.81	3.56	5.26	2.14	2.77	4
Phenylharnstoff	0.0254	7.46	8.57	1.32	1.52	2.21	1.80	2.06	3
»	0.0470	14.65	15.15	1.40	1.45	2.21	1.90	1.97	3
Phenylthioharnstoff	0.0426	12.08	13.80	1.27	1.45	1.97	1.93	2.21	3
Menthon-semicarbazon	0.0285	5.90	5.98	0.93	0.94	1.42	1.96	2.00	3

4. Das Verhalten tautomerer Verbindungen gegen das Magnesiumjodmethyl.

Bekanntlich treten gewisse tautomere Verbindungen, welche den Atomcomplex $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ enthalten unter Umständen in der Enolform auf:



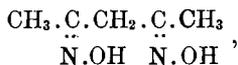
Man könnte annehmen, daß derartige Verbindungen mit CH_3MgJ nach der Art der gewöhnlichen Hydroxylverbindungen reagieren würden.

Die an einigen tautomeren Verbindungen vorgenommenen Bestimmungen haben diese Vermutung wenigstens zum Teil bestätigen können. Es hat sich erwiesen, daß derartige Verbindungen mit CH_3MgJ mittels eines Wasserstoffatoms unter Ausscheidung von CH_4 reagieren. Bei einer Temperatur von 20° tritt etwas weniger als 1 Atom Wasserstoff in Reaktion; beim Erhitzen bis gegen 100° reagiert genau 1 Atom Wasserstoff, aber auch nur eines, selbst bei Verbindungen, wie Acetylaceton und Benzoylaceton, in welchen man die Anwesenheit von 2 (OH) voraussetzen könnte.

Als Lösungsmittel wurde in einigen Fällen Pyridin, in den anderen Amylätber verwendet, und zwar konnte hierbei kein merk-

licher Einfluß der Natur der Lösungsmittel auf die Analysenresultate festgestellt werden.

Das Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, enthält ein aktives Wasserstoffatom, was der Enolverbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{:CH}\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ entspricht. Nehmen wir das entsprechende Dioxim,



so reagiert es nur mit den 2(OH) der N.OH-Gruppen, der Wasserstoff der CH_2 -Gruppe verhält sich dagegen vollkommen passiv¹⁾.

In der Malonsäure treten nicht nur die beiden Wasserstoffatome der Carboxylgruppen, sondern auch ein Wasserstoff der Methylengruppe in Reaktion. Auch der Malonsäureester enthält noch einen aktiven Wasserstoff in der CH_2 -Gruppe (s. Tabelle VI).

Tabelle VI.

	Lösungsmittel	Temperatur	Gewicht der Substanz	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm	Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff	Die Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül
			g	ccm		
Acetylaceton . . .	Amyläther	20°	0.0816	14.96	0.82	0.82
» . . .	»	100°	0.0816	18.24	1.00	1
Benzoylaceton . . .	»	20°	0.1524	18.45	0.54	0.88
» . . .	»	100°	0.1524	22.70	0.62	1
Acetessigester . . .	»	20°	0.0754	15.66	0.93	0.95
» . . .	»	100°	0.0754	18.82	1.12	1.14
» . . .	Pyridin	20°	0.0799	15.28	0.86	0.87
Malonsäureäthylester	»	20°	0.0973	13.92	0.64	1.03
Malonsäure . . .	»	20°	0.0504	30.90	2.75	2.86

¹⁾ 0.0502 g Dioxim gaben 18 ccm Grubengas bei 0° und 760 mm gemessen, entsprechend 2.09 aktive Wasserstoffatome im Molekül.