

pfropfen im Beobachtungsrohr auf. Da die gesättigte Lösung stets von unten fortgenommen und von oben her durch weniger gesättigte ersetzt wird, ist der Sättigungspunkt in kurzer Zeit erreicht.

Jedem Apparat wird eine kleine elastische Metallfeder zugelegt, die zum Halten der Schmelzpunktsröhrchen bestimmt ist und den Faden des Thermometers freiläßt.

Anmerkung: Auf der Abbildung ist der Spiegel der Flüssigkeit zu hoch gezeichnet. Das Klemmchen, dessen Rückseite hier versehentlich dem Beschauer zugewandt ist, besteht aus einem vernickelten Streifen Stahlblech oder Neusilber, in das eine kleine Zunge eingeschnitten wird. Diese wird etwas herausgebogen und hält durch ihre federnde Kraft das Röhrchen fest, während das andere Ende umgebogen und auf das Thermometer geschoben wird.

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei niederen Temperaturen dient Apparat II, bei dem die nach unten verschobene Spirale nicht geheizt wird, sondern zur Abkühlung in ein Gefäß mit Kältemischung oder ein Dewar-Gefäß mit Kohlensäure-Äther getaucht wird. Man kann auf diese Weise bis -60° beobachten, muß jedoch das Beobachtungsrohr an der Außenseite öfter mit etwas Alkohol befeuchten, damit das Niederschlagen von Feuchtigkeit aus der Luft in Form von Eis verhindert wird. Als Kühlflüssigkeit empfiehlt sich Alkohol.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß eine solche kleine Manmüt-Pumpe auch wohl dazu dienen könnte, einen gleichmäßig temperierten Flüssigkeitsstrom durch die Mäntel von kleinen Polarisationsapparaten, Refraktometern, Thermometerstielen usw. zu senden.

Der Vertrieb des Apparates liegt in den Händen der Firma Franz Hegershoff, Leipzig, Karolinenstr. 13.

628. A. Werner: Zur Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. November 1909.)

Viele aromatische Polynitrokörper geben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen intensiv farbige Additionsverbindungen, die zur Charakteristik der Kohlenwasserstoffe dienen können, und auch mit aromatischen Basen entstehen solche Additionsprodukte. Alle diese Verbindungen, deren Komponenten wahrscheinlich durch Nebervalenzen mit einander verbunden sind, gehören jedenfalls in die gleiche Gruppe farbiger Molekülverbindungen, wie die Chinhydrone, die Additionsver-

bindungen von Aminen und Chinonen usw. Aber noch zu einer anderen Verbindungsgruppe stehen die additionellen Verbindungen von aromatischen Polynitrokörpern und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aminen jedenfalls in Beziehung, nämlich zu den intensiv farbigen Salzen der an sich schwach farbigen oder farblosen Nitro-phenole. Es ist deshalb zu erwarten, daß durch Aufklärung der Konstitution der aus aromatischen Polynitroverbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Verbindungen sich Anhaltspunkte ergeben werden für die Beurteilung einer großen Anzahl scheinbar recht verschiedenartiger Verbindungen.

Das zu lösende Problem zerfällt in folgende Einzelfragen: 1. In welcher Weise beteiligen sich die Polynitroverbindungen am Aufbau der Additionsprodukte? und 2. Wie sind die Kohlenwasserstoffe an der Bildung der Additionsverbindungen beteiligt? Diese beiden Fragen mögen im Folgenden behandelt werden.

Für die Beteiligung der Polynitrokörper am Aufbau der Additionsprodukte können drei Möglichkeiten in Betracht kommen, indem die Kettung der mit dem Nitrokörper verbundenen Komponenten vermittelt werden kann: a) durch Wasserstoff, der entweder an Sauerstoff (Nitrophenole) oder aromatisch (Trinitrobenzol, Pikrylchlorid usw.) gebunden sein kann, b) durch den aromatischen Kern, infolge seines ungesättigten Charakters, c) durch die Nitrogruppe.

Daß dem Wasserstoff keine ausschlaggebende Rolle zukommt, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei Polynitrokörpern, die keinen Phenol-Wasserstoff und keinen aromatisch gebundenen Wasserstoff mehr enthalten, die Fähigkeit zur Bildung von farbigen Additionsverbindungen noch nachzuweisen ist.

Das vollkommen farblose Trinitro-mesitylen gibt z. B. mit Dimethylanilin eine orangegelbe, mit Diäthylanilin eine gelbe, mit Anilin eine schwach gelbe Lösung. Daß die Bildung der Additionsprodukte nicht stärker ausgeprägt ist, beruht jedenfalls auf einer spezifischen Wirkung der Methylgruppen; denn allgemein konstatiert man, daß die Nitroderivate der Homologen des Benzols, auch solche mit aromatisch gebundenem Wasserstoff, zur Bildung der Additionsprodukte weniger befähigt sind, als die Derivate des Benzols selbst.

Um zu entscheiden, ob dem aromatischen Kern der Polynitroverbindungen bei der Bildung der Additionsverbindungen eine ausschlaggebende Rolle zukommt, habe ich fette Nitroverbindungen auf ihr Verhalten untersucht, und zwar wurden solche berücksichtigt, die wasserstofffrei sind, nämlich Chlorpikrin und Tetranitro-methan. Das letztere ergab die schönsten Resultate, trotzdem es bis jetzt noch nicht gelungen ist, feste Additionsverbindungen zu isolieren.

In Benzol löst sich das farblose Tetranitromethan mit deutlich gelber, in Toluol mit etwas intensiver gelber und in *m*-Xylol mit goldgelber Farbe auf. Naphthalin wird vom Tetranitromethan mit leuchtend orange-gelber, Anthracen mit rötlich brauner Farbe, Acenaphthen mit intensiver dunkelbraunroter, Fluoren mit intensiv rotgelber, Diphenyl mit rein gelber, Phenanthren und Reten mit intensiv gelbroter Farbe aufgelöst. Die Abstufungen in den Farbenercheinungen sind somit dieselben wie diejenigen bei den Additionsverbindungen der betreffenden Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure¹⁾, und daraus ergibt sich, daß diese Farbenercheinungen und die Bildung farbiger Additionsprodukte mit aromatischen Polynitrokörpern eine gemeinschaftliche Ursache haben, die unabhängig vom aromatischen Kern ist und deshalb nur auf der Fähigkeit der Nitrogruppe, neue Bindungen einzugehen, beruhen kann. Da nun bei diesen labilen Additionsprodukten von einer Absättigung von Hauptvalenzen der Nitrogruppe nicht die Rede sein kann, so ergibt sich die wichtige Schlußfolgerung, daß die Betätigung von Nebenvalenzen an der Nitrogruppe das Auftreten der Farbe bedingt.

Das Tetranitromethan zeigt auch mit allen möglichen aromatischen Aminen sehr intensive Farbenercheinungen. Häufig treten aber bei den Aminen nach einiger Zeit heftige Reaktionen ein, deren Verlauf vorderhand nicht studiert worden ist. Es sei noch hinzugefügt, daß auch Chlorpikrin mit den Aminen und z. T. sogar mit Kohlenwasserstoffen farbige Lösungen gibt. Mit Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methylanilin, *o*-Toluidin entstehen intensive braungelbe Lösungen; Anethol und Eugenol lösen sich mit gelber, Isoeugenol mit goldgelber Farbe auf. Die Intensität der Farbe ist zwar eine wesentlich geringere, die Erscheinung aber, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich alle diese Stoffe in Tetrachlormethan farblos auflösen, trotzdem von prinzipieller Bedeutung, indem sie zeigt, daß schon eine Nitrogruppe genügt, um Farbenercheinungen zu erzeugen.

Die zweite Frage, die wir zu beantworten haben, ist die nach der Art der Beteiligung der Kohlenwasserstoffe an der Bildung von Additionsverbindungen, respektive an der Entstehung der Farbenercheinungen. Diese Frage hat sich in ähnlicher Weise lösen lassen, wie die erste. Zunächst handelte es sich darum, festzustellen, ob nur aromatische Kohlenwasserstoffe die Farbenercheinungen zeigen, oder ob auch fette Kohlenwasserstoffe hierzu befähigt sind. Bei der Prüfung hat sich gezeigt, daß die ungesättigten aliphatischen Kohlen-

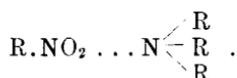
¹⁾ Es wird recht interessant sein, die Absorptionsspektren der farbigen Lösungen im Tetranitromethan zu untersuchen, was möglichst bald in Angriff genommen werden soll.

wasserstoffe mit dem farblosen Tetranitromethan goldgelbe Lösungen geben, während die gesättigten Grenzkohlenwasserstoffe das Reagens vollkommen farblos auflösen. Amylen und Hexylen geben z. B. intensiv gelbe Lösungen, ebenso gewöhnliches Ligroin, während mit rauchender Schwefelsäure gereinigtes Ligroin Tetranitromethan vollkommen farblos auflöst. Das Tetranitromethan wird hierdurch zu einem recht interessanten Reagens zum Nachweis von Lückenbindungen in Kohlenwasserstoffen. Auch ungesättigte Fettsäuren, in deren die Äthylenbindung nicht in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe steht, lösen sich, im Gegensatz zu gesättigten, mit gelber Farbe in Tetranitromethan auf. So gibt z. B. Linolsäure eine gelbe Lösung, Stearinsäure dagegen eine farblose. Farblose Lösungen geben aber auch Carbonsäuren mit α -ständiger Lückenbindung, wie Acrylsäure, Crotonsäure, Mesaconsäure usw. In welchem Umfange sich das Tetranitromethan zum Nachweis der Lückenbindungen wird verwenden lassen, muß durch ein möglichst umfassendes experimentelles Material festgestellt werden¹⁾. So viel scheint sich jedenfalls aus den bisherigen Beobachtungen zu ergeben, daß die Farbenercheinungen um so intensiver sind, je ungesättigter der Zustand der Lückenbindung ist. So z. B. gibt Anethol, dessen stark ungesättigter Charakter sich auch in der Fähigkeit zur Bildung eines Pikrates äußert, mit Tetranitromethan eine ganz außergewöhnlich intensive dunkelbraunrote Färbung²⁾. Mit Eugenol erhält man eine sehr intensive braunrote und mit Isoeugenol sogar eine undurchsichtige, schwarzbraune Lösung. Während sich Dibenzyl mit orangegelber Farbe auflöst, entsteht mit Stilben eine viel intensivere gelbrote Lösung. Durch diese Versuche wird jedenfalls die Frage nach den Bindungsstellen der Nitrogruppen in den Additionsverbindungen insofern prinzipiell erledigt, als ausgesagt werden kann, daß sie sich an die ungesättigten Kohlenstoffatome, die an Lückenbindungen und ähnlichen Bindungen (aromatische Kohlenwasserstoffe) beteiligt sind, anlagern. Als Definition für die Konstitution der farbigen Additionsverbindungen aus Nitroverbindungen und Kohlenwasserstoffen erhalten wir somit die folgende: Die Additionsverbindungen aus Nitroverbindungen und Kohlenwasserstoffen sind Molekülverbindungen, deren Bildung auf der Absättigung von Nebenvalenzen zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Kohlenstoffatomen beruht. Um zu entscheiden, ob die Nitro-

¹⁾ Ein ganz eigentümliches Verhalten zeigt Allylalkohol, indem die gelbe Farbe nicht momentan, sondern erst nach einiger Zeit auftritt.

²⁾ Wenn man die beiden ohne Verdünnung mischt, so erhitzt sich nach einigen Minuten die schwarzbraune Mischung, und es tritt eine energische Reaktion ein.

gruppe auch mit dem Stickstoffatom von Aminen Additionsprodukte liefern kann, habe ich das Verhalten von Tetranitromethan gegenüber Trimethylamin geprüft. Die beiden Verbindungen (das Trimethylamin wurde in gereinigtem Ligroin aufgenommen), geben sofort eine intensive dunkelbraune Färbung¹⁾, woraus zu schließen ist, daß sich die Nitrogruppe auch an Aminstickstoff anlagern kann. Damit findet die Tatsache, daß zahlreiche Amine mit Polynitroverbindungen viel intensiver farbige Verbindungen geben, als die Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, ihre Erklärung. In diesen Fällen addiert sich die Nitrogruppe nicht an ungesättigte Kohlenstoffatome, sondern an das dreiwertige Stickstoffatom der Amingruppe nach folgendem Schema:



Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so gelangen wir zum Schluß, daß die Absättigung von Nebenvalenzen an der Nitrogruppe allgemein das Auftreten von Farbenerscheinungen zur Folge hat. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß auch bei den von A. Hantzsch untersuchten, farbigen Salzen von Nitrophenolen die Absättigung von Nebenvalenzen eine wichtige Rolle spielt, ähnlich wie bei den chromoisomeren Salzen von Oximidoketonen²⁾. Daß ferner auch die Chinhydrone und analoge Verbindungen durch Absättigung von Nebenvalenzen entstehen, vielleicht im Sinne der von R. Willstätter und J. Piccard³⁾ vorgeschlagenen Formulierung, erscheint mir nach dem Vorhergehenden als zweifellos.

Die Versuche über Bildung von Additionsverbindungen mit fetten Nitroverbindungen werden im hiesigen Institut fortgesetzt. Fr. Grigorieff und Hrn. M. Feinberg, die mich bei den hier mitgeteilten Versuchen unterstützt haben, spreche ich meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1909.

¹⁾ Nach kurzem Stehen tritt eine heftige Reaktion unter Abscheidung eines braunen Öles ein. Die Natur dieses Reaktionsproduktes ist noch nicht aufgeklärt.

²⁾ Diese Berichte **41**, 1406 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **42**, 966 [1909].