

hydroxamoxim-hydrat. Da eine Reinigung des Körpers unmöglich ist, haben die Analysenresultate, die auf eine Verbindung $C_{13}H_{22}O_7N_4$ hinweisen würden, nur zweifelhaften Wert, zumal sich für eine solche Verbindung keine sehr wahrscheinliche Konstitutionsformel findet. Immerhin zeigen die Analysen deutlich, daß ein Molekül des Esters mit wenigstens vier Molekülen Hydroxylamin reagiert hat.

I. 0.1026 g Sbst.: 0.3090 g CO_2 , 0.1026 g H_2O . — II. 0.1771 g Sbst.: 0.2926 g CO_2 , 0.1036 g H_2O . — III. 0.1192 g Sbst.: 17.6 ccm N (18°, 738 mm). — IV. 0.2466 g Sbst.: 36.3 ccm N (18.5°, 742 mm).

$C_{13}H_{22}O_7N_4$. Ber. C 45.1, H 6.3, N 16.2.
Gef. » 46.3, 45.1, » 6.3, 6.6, » 16.5, 16.5.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cinnamyliden-malonsäuremethylester in der Hitze konnte ebenfalls noch kein eindeutiges Resultat erhalten werden.

Greifswald, 23. September 1910.

480. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Über eine leichte Umwandlung des Asarylaldehyds in ein Triphenylmethanderivat.

[Mitteilung a. d. Chemischen Laboratorium d. Kgl. F.-J.-Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einigen Jahren haben wir in diesen Berichten¹⁾, sowie auf der 80-ten Versammlung der deutschen Naturforscher und Ärzte in Cöln²⁾ darauf hingewiesen, daß der Asarylaldehyd — abweichend von den anderen Aldehyden — mit Organomagnesiumverbindungen nicht normal reagiert. In letzter Zeit haben wir gefunden, daß der Asarylaldehyd sich nicht nur gegen das Grignardsche Reagens, sondern auch in anderen Fällen anomal verhält. Durch ein einfaches Verfahren — durch Erwärmen mit Salzsäure nämlich — kann der Asarylaldehyd in eine Verbindung übergeführt werden, deren Analoga — unseren Kenntnissen nach — aus anderen Aldehyden — unter gleichen Verhältnissen — nicht erhältlich sind.

Nonamethoxy-triphenylmethan.

Werden zum Beispiel 5 g Asarylaldehyd mit 15 ccm 25-prozentig. Salzsäure auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt, so nimmt

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1218 [1906].

²⁾ Chem.-Ztg. **1908**, 956; Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1329.

das Reaktionsgemisch anfangs grünliche, später eine schöne tiefblaue Färbung an, und gegen Ende der Operation — was gewöhnlich nach drei Stunden der Fall ist — erstarrt das Ganze zu einer schmutzig dunkelbraunen, zusammenhängenden, krystallinischen Masse. — Nach dem Abkühlen und Absaugen der Salzsäure bleibt ein krystallinisches, mit einem amorphen braunen Körper durchsetztes Produkt zurück, von welchem die Krystalle durch verdünnte Lauge größtenteils getrennt werden können. Schließlich werden die Krystalle mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Eisessig, nachher aus heißem Alkohol, mehrmals umkrystallisiert.

Die ganz reine Verbindung bildet schneeweiße Krystalle, welche in verdünnten Laugen oder Säuren gar nicht, in Benzol, Chloroform äußerst leicht, in Alkohol und Eisessig gut löslich sind. — Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit prachtvoller blavioletter Farbe aufgenommen. — Nach längerem Aufbewahren im Chlorcalcium-Exsiccator färben sich die Krystalle an der Oberfläche schwach gelb. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 3 g. Schmp. 184.5°.

Den Analysen, Molekulargewicht- und Methoxylbestimmungen nach hat die Verbindung die empirische Formel $C_{28}H_{34}O_9$ und 9 Methoxylgruppen. Demnach entsteht die Verbindung aus drei Molekülen Asarylaldehyd, unter Austritt von einem Molekül Kohlensäure und einem Molekül $H.CO.H$, ohne daß eine Abspaltung von Methoxylgruppen stattgefunden hätte. Die Bildung der Kohlensäure ist bei der Reaktion leicht nachweisbar, während der Formaldehyd — höchst wahrscheinlich — von den in erheblicher Menge entstandenen harzigen Produkten zurückgehalten wird.

0.1978 g Sbst.: 0.4725 g CO_2 , 0.1201 g H_2O . — 0.1965 g Sbst.: 0.4716 g CO_2 , 0.1146 g H_2O . — 0.1910 g Sbst.: 0.4564 g CO_2 , 0.1171 g H_2O .

$C_{28}H_{34}O_9$. Ber. C 65.36, H 6.61.
Gef. > 65.14, 65.45, 65.16, > 6.74, 6.48, 6.81.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege nach Beckmann bestimmt.

Lösungsmittel Urethan.

Sbst.: 0.2415 g, Urethan: 19.06 g, Depr. 0.115°.
» 0.4117 » » 18.87 » » 0.205°.
» 0.3058 » » 21.95 » » 0.15°.

Lösungsmittel Benzol.

Sbst.: 0.3827 g, Benzol: 19.95 g, Depr. 0.195°.

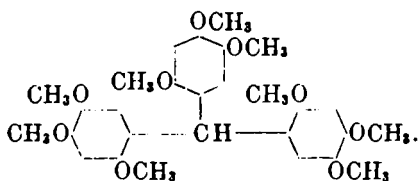
$C_{28}H_{34}O_9$. Ber. Mol.-Gew. 514. Gef. Mol.-Gew. 555, 532, 465, 493.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.1886 g Sbst.: 0.7732 g AgJ — 0.1913 g Sbst.: 0.7835 g AgJ. —
0.2084 g Sbst.: 0.8560 g AgJ.

Ber. OCH₃ 54.28. Gef. OCH₃ 54.08, 54.03, 54.18¹⁾.

Die obigen Analysenzahlen, ferner die weiter unten beschriebenen Eigenschaften dieses Körpers, berechtigen uns zu der Annahme, daß in dieser Verbindung drei Oxyhydrochinon-trimethyläther-Moleküle mit einem Methan-Kohlenstoff vereinigt sind. Der Körper muß also ein Triphenylmethan-Derivat sein und zwar das Nonamethoxy-triphenylmethan von der folgenden Konstitutionsformel:



Mit dieser Formel stehen die folgenden Spaltungsprodukte und Derivate im Einklange.

Trimethoxy-nitrobenzol.

Läßt man in eine Eisessiglösung dieses Triphenylmethan-Derivates konzentrierte Salpetersäure langsam eintropfen, so wird die Lösung zuerst intensiv blau, dann dunkelviolet, nach einigen Sekunden hellgelb, und es scheiden sich nach einigem Stehen, besonders schnell beim Reiben die Krystalle des 1.2.5-Trimethoxy-4-nitrobenzols aus (Schmp. 130°). Dieser Nitrokörper ist vollständig identisch mit der Verbindung, welche wir durch Nitrieren der Asaronsäure erhielten²⁾.

Einwirkung von Brom auf Nonamethoxy-triphenylmethan.

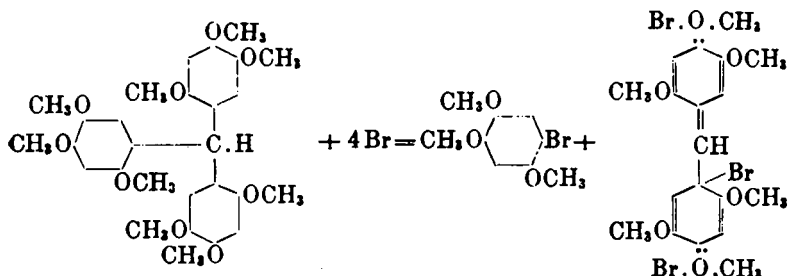
Tribrom-Additionsprodukt des Hexamethoxy-diphenylmethans und Trimethoxy-brombenzol; Spaltungsprodukte des ersteren.

Interessanter noch ist das Verhalten dieses Triphenylmethan-körpers gegen Brom. Er hat nämlich die Fähigkeit, sich mit Brom

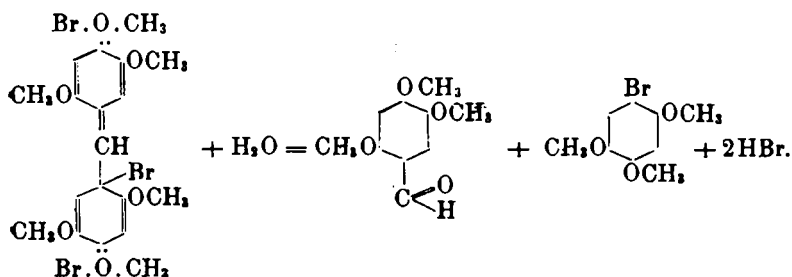
¹⁾ Wie bekannt, wird bei Verbrennungen von viel Methoxyl-Gruppen enthaltenden Verbindungen, zur Erreichung genauer Resultate, die größte Vorsicht erheischt. Unseren Erfahrungen nach ist das Hauptaugenmerk auf die Erzielung einer möglichst gleichmäßigen und hohen Temperatur der Verbrennungsröhre zu richten, was — insbesondere den oberen Teil der Röhre betreffend — in den gewöhnlichen, mit Gas geheizten Verbrennungsöfen nur schwer gelingt, während die elektrischen Öfen ein viel gleichmäßigeres Erhitzen erlauben und daher den Gasöfen in ähnlichen Fällen vorzuziehen sind.

²⁾ Diese Berichte 39, 3679 [1906].

unter Abspaltung von 1 Mol. Trimethoxybrombenzol zu einem tiefdunkel blauviolettten Additionsprodukte zu vereinigen. Dieses dunkelblauviolette Produkt konnte in krystallisierter und analysierbarer Form isoliert werden. Die Analysen führten zu dem Resultat, daß in diesem Körper ein Hexamethoxy-diphenylmethan-Derivat vorliegt, an welches drei Atome Brom angelagert sind. Die Konstitution dieser salzartigen Additionsverbindung läßt sich durch die — wie aus dem Folgenden ersichtlich, nicht unwahrscheinliche — Annahme einer Umwandlung der Benzolkerne in die chinoide Form erklären und in folgender Weise veranschaulichen:



Zugunsten dieser Auffassung spricht der Umstand, daß diese Additionsverbindung durch Wasser unter Entfärbung in Asarylaldehyd und Trimethoxybrombenzol zerfällt:



Dieses außergewöhnliche Verhalten eines Triphenylmethan-Körpers, daß nämlich die drei Phenylreste am Methan-Kohlenstoff so locker sitzen, wird wohl dadurch begründet sein, daß durch die zum Verknüpfungspunkte in *ortho*-Stellung befindlichen Methoxygruppen eine sterische Behinderung veranlaßt wird.

Zur Darstellung des Brom-Additionsprodukts löst man 4 g von dem Triphenylmethan-Derivat in 130 g Benzol und gibt 1 ccm Brom, in 20 ccm Benzol gelöst, tropfenweise unter Umschütteln und etwas Abkühlen zu. Man bemerkt schon beim ersten Tropfen eine intensiv

grünlich-blaue Färbung, die bald in dunkelblau-violett übergeht, und nach dem Hinzufügen noch einer kleinen Portion der angegebenen Brommenge beginnt die Ausscheidung der Additionsverbindung. — Sobald die ganze Menge Brom hinzugegeben ist, wird das Benzol von der in sehr feinen Schuppen ausgeschiedenen Additionsverbindung rasch abgesaugt, mit Benzol gewaschen und über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Die Krystalle besitzen eine dunkel blauviolette Farbe und zeigen beim Zusammendrücken Metallglanz; sie lassen sich auch einige Tage lang unverändert aufbewahren.

0.2201 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.2205 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.2121 g Sbst.: 0.3038 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.2611 g Sbst.: 0.2495 g AgBr. — 0.3469 g Sbst.: 0.3322 g AgBr. — 0.2955 g Sbst.: 0.2817 g AgBr.



Ber. C 38.84, .

H 3.93,

Br 40.88.

Gef. > 38.43, 39.14, 39.06, > 4.03, 4.53, 4.37, > 40.67, 40.74, 40.56.

Läßt man die von diesem Additionsprodukt abgesaugte Benzollösung vollständig abdunsten, so bleiben gut ausgebildete, grünlich-braune Krystalle zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol farblos werden. Schmp. 54.5°.

Den Analysen nach ist diese Verbindung das 1.2.5-Trimethoxy-4-brom-benzol.

0.2304 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.2175 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 0.1695 g AgBr. — 0.2240 g Sbst.: 0.1705 g AgBr.

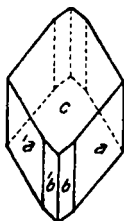


Ber. C 43.75,

H 4.45,

Br 32.38.

Gef. > 43.70, 43.53, > 4.61, 4.77, > 32.48, 32.39.



Hr. Doktorand Johann Bodnár hatte die Freundlichkeit, die folgenden kristallographischen Messungen an den wohlausgebildeten Krystallen des Trimethoxybrombenzols auszuführen. Seinen Bestimmungen zufolge krystallisiert diese Verbindung im monoklinen System.

$$\angle a = 113^\circ 38'$$

$$c = 001 \dots (0P)$$

$$\angle a' b = 19^\circ 41'$$

$$a = 120 \dots (\infty P 2)$$

$$\beta = 50^\circ 56'$$

$$b = 110 \dots (\infty P)$$

$$a : b = 0.97506 : 1$$

Das Hauptprisma ist nicht an jedem Krystalle gut ausgebildet

Wir halten es nicht für überflüssig, zu bemerken, daß diese Reaktion, nämlich die Spaltung des Triphenylmethan-Derivats durch Brom in die angeführten zwei Körper schon bei Anwendung von geringen Mengen Brom beginnt.

Trimethoxy-brom-benzol aus Asaronsäure.

Man kann dieses letztere Bromprodukt noch leichter und mit quantitativer Ausbeute aus der Asaronsäure erhalten.

Zu seiner Gewinnung löst man 12 g Asaronsäure in ca. 70 ccm Eisessig und versetzt diese Lösung — unter fortwährender Abkühlung — tropfenweise mit einem Gemisch von 3 ccm Brom und 25 ccm Eisessig, was eine rasch zunehmende Dunkelung der Flüssigkeit und Entwicklung von Kohlensäure verursacht. — Zum Schluß wird das ganze Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert, wobei sich das Trimethoxybrombenzol in kleinen, weißen Krystallen ausscheidet. Zur Analyse wurde es ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es in sehr schön ausgebildeten Rhomben gewonnen werden kann. — Der Schmp. (54.5°) hat sich auch bei der Mischprobe nicht verändert.

Trimethoxy-brom-benzol aus Oxyhydrochinon-trimethyläther.

Wie wir gefunden haben, kann das im Oxyhydrochinon-trimethyläther zu einer Methoxygruppe in *para*-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Brom leicht ersetzt werden. Wir konnten aus dem Oxyhydrochinon-trimethyläther — gleichfalls in Eisessiglösung — ein mit dem beschriebenen vollkommen identisches Trimethoxybrombenzol in sehr guter Ausbeute erhalten. Schmp. 54.5°.

Brom-Additionsprodukt des Trimethoxy-brom-benzols.

Bei der weiteren Einwirkung von Brom auf diese Verbindung bildet sich auch ein Brom-Additionsprodukt. — Dieser Körper ist erhältlich, indem man auf eine Lösung des Monobrom-oxyhydrochinon-trimethyläthers in Benzol mit überschüssigem Brom einwirkt. Die ausgeschiedenen dunkelblauen, glänzenden Krystalle werden möglichst schnell von der Flüssigkeit getrennt und im Vakuum getrocknet. Sie lassen sich nicht einmal kurze Zeit unverändert aufbewahren und entwickeln schon nach raschem Trocknen im Vakuum, an die Luft gebracht, Nebel von Bromwasserstoff. Dennoch haben wir mit einem frisch bereiteten Präparat eine Brombestimmung ausführen können. — Die annähernden Zahlen lassen vermuten, daß das Trimethoxybrombenzol nur ein Bromatom aufgenommen hat.

0.2490 g Sbst.: 0.2768 g AgBr.

$C_9H_{11}O_3Br_2$. Ber. Br 48.90. Gef. Br 47.30.

Behandelt man dieses Additionsprodukt mit Wasser, so bildet sich das Trimethoxybrombenzol unverändert zurück.

Trimethoxy-dibrom-benzol.

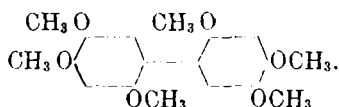
Fügt man zu einer Lösung des Trimethoxybrombenzols in Benzol so viel Brom, bis das anfangs ausgeschiedene Additionsprodukt wieder in Lösung gegangen ist, so entsteht ein Trimethoxydibrombenzol. — Zur Reinigung dieses Körpers wurde die benzolische Lösung mehrmals mit Sodalösung ausgeschüttelt, von der wäßrigen Schicht getrennt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Benzols blieben schöne, lange, weiße Nadeln zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 61° schmolzen. Die Krystalle werden von konzentrierter Schwefelsäure nur schwach gefärbt.

0.2139 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.2197 g Sbst.: 0.2555 g AgBr. — 0.2535 g Sbst.: 0.2945 g AgBr.

C₉H₁₀O₃Br₂. Ber. C 33.12, H 3.06, Br 49.07.
Gef. » 32.97, » 3.03, » 49.21, 49.20.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl.

Das 1.2.5-Trimethoxy-4-brom-benzol liefert beim Erwärmen mit Kupfer nach der Methode von Ullmann das 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl:



Um diese Verbindung darzustellen, haben wir das Trimethoxy-brombenzol in einem Paraffinbade auf 250° erhitzt und dann das gleiche Gewicht von fein vertheiltem Kupfer eingetragen. Die Temperatur wurde langsam bis auf 270° gesteigert und eine Viertelstunde lang auf dieser Höhe erhalten. Das Kupfer verliert seinen Glanz, und die Masse wird teilweise fest. Nach dem Erkalten zieht man die neue Verbindung mit vielem heißen Alkohol aus und konzentriert dann die Lösung. Das ausgeschiedene Rohprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 180°. Die Krystalle werden beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure schmutzig-grün gefärbt.

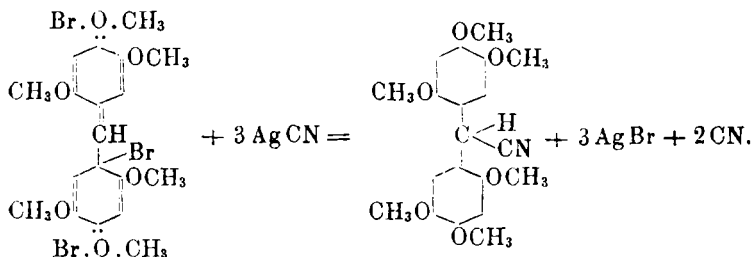
0.2044 g Sbst.: 0.4837 g CO₂, 0.1213 g H₂O. — Methoxybestimmung nach Zeisel: 0.2084 g Sbst.: 0.8712 g AgJ. — 0.2302 g Sbst.: 0.9675 g AgJ.

C₁₈H₂₂O₆. Ber. C 64.67, H 6.58, OCH₃ 55.68.
Gef. » 64.53, » 6.59, » 55.14, 55.44.

Das Hexamethoxy-diphenyl liefert wie die oben beschriebene Trimethoxybromverbindung mit Brom auch ein sehr unbeständiges, dunkel grünlichblaues, nicht analysierbares Additionsprodukt.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenylacetonitril.

In dem Additionsprodukt des Hexamethoxy-diphenylmethans können die Bromatome mittels Cyansilber eliminiert und ein Bromatom durch die Cyangruppe ersetzt werden, ohne daß eine Spaltung des Moleküls stattfindet. Es bildet sich Hexamethoxy-diphenylacetonitril nach der folgenden Gleichung:



Zum Studium des Verlaufs dieser Reaktion wurde das frisch bereitete Additionsprodukt des Hexamethoxy-diphenylmethans in Benzol suspendiert und mit der zehnfachen Menge an fein verteiltem Cyansilber gemischt. Nach einigem Stehen ist der blauviolette, unlösliche Teil hell blaugrau geworden und das vorher suspendierte Salz mit schwach gelber Farbe vollständig in Lösung gegangen. Nach dem Abfiltrieren des aus Cyansilber und Bromsilber bestehenden Gemisches und Verdunsten des Benzols blieb eine durchsichtige, gelbe Masse zurück, aus welcher sich nach dem Behandeln mit Alkohol feine Kriställchen ausschieden. Aus Alkohol wird das Produkt in schönen, kleinen, weißen Blättchen erhalten, die bei 155° schmelzen.

0.2047 g Sbst.: 0.4794 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — 0.1743 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 722 mm). — 0.2294 g Sbst.: 8.5 ccm N (22°, 726 mm).

C₂₀H₁₃O₆N. Ber. C 64.34, H 6.16, N 3.84.

Gef. » 63.87, » 6.03, » 4.02, 4.00.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.2486 g Sbst.: 0.9315 g AgJ.

Ber. OCH₃ 49.86. Gef. OCH₃ 49.42.

Einwirkung von Salzsäure auf Nonamethoxy-triphenylmethan.

Das Nonamethoxy-triphenylmethan wird nicht nur durch Brom, sondern auch durch Salzsäure angegriffen. Während jedoch das Nonamethoxy-triphenylmethan in Benzollösung unter Aufnahme von 3 Atomen Brom in zwei verschiedene Bromverbindungen gespalten wird, konnten wir bei der Einwirkung von Salzsäure nur zu einem Additionsprodukt gelangen, welches sich bei einstündiger Behandlung der Lösung des

Ausgangskörpers in Benzol mit Salzsäuregas in tiefblauen, klumpig zusammenhängenden Krystallen ausscheidet. In der von diesem Körper abfiltrierten Lösung konnte in keinem Falle ein weiteres Chlorderivat aufgefunden werden. Wir erhielten daraus immer nur einen gewissen Teil an unveränderter Muttersubstanz zurück.

Daß wir es in der mit Salzsäure gewonnenen Verbindung mit einem Additionsprodukt, höchstwahrscheinlich einem Oxoniumsalz, zu tun haben, geht daraus hervor, daß der neue Körper seine dunkelblaue Farbe bei Berührung mit Wasser sofort verliert und in eine weiße, flockige Substanz übergeht, welche, aus Alkohol krystallisiert, bei 115—116° schmilzt, also mit der Ausgangssubstanz nicht identisch ist. — Sie zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure eine prachtvolle blaue Färbung.

Die nähere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus.

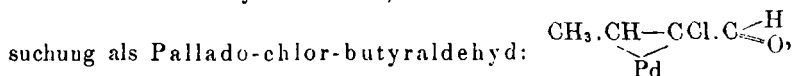
Kolozsvár, September 1910.

431. C. Paal und Christian Hohenegger: Über die Adsorption des Acetylen durch kolloidales Palladium.

[Mitteilung aus dem Pharmaz.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Palladochlorid erhielt Makowka¹⁾ einen als Palladium-acetylen bezeichneten Niederschlag C_4H_5OClPd , der jedoch, wie schon aus seiner Zusammensetzung hervorgeht, keineswegs eine einfache Vereinigung des Palladiums mit Acetylen darstellt, sondern nach Makowkas Untersuchung als Pallado-chlor-butyraldehyd:



aufzufassen ist.

Über das Verhalten des elementaren Palladiums gegen Acetylen ist dagegen unseres Wissens nichts bekannt. Als wir im Anschluß an verschiedene, zum Teil schon mitgeteilte Versuche über die Hydrogenisation ungesättigter, organischer Verbindungen²⁾ mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff auch das Acetylen der katalytischen Reduktion unterwarfen, worüber später berichtet werden

¹⁾ Diese Berichte **41**, 824 [1908].

²⁾ Diese Berichte **38**, 1406 [1905]; **40**, 2209 [1907]; **41**, 2273, 2282 [1908]; **42**, 1541, 1553, 2239, 3930 [1909]; **43**, 243 [1910].