

Die in den Kulturländern gebräuchlichen Goldmünzen enthalten im wesentlichen die gleichen Verunreinigungen in wechselndem Betrage. Deutsche Doppelkronen (1900—1907) ergaben z. B. die Zusammensetzung:

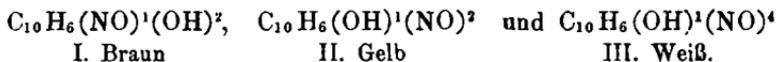
Gold	90.0	%
Kupfer	9.57	»
Silber	0.37	»
Blei	0.01	»
Eisen	0.013	»
Nickel }	Spur	
Kobalt }		
Arsen		»
Platin	0.023	%
Palladium	0.01	»
Iridium		Spur

Charlottenburg, den 20. März 1911.

180. C. H. Sluiter: Nitroso-naphthole oder Chinon-oxime.

(Eingegangen am 2. Mai 1911.)

Im Anschluß an meine Untersuchung über die Konstitution des *p*-Nitrosophenols¹⁾ habe ich eine analoge Arbeit über die drei bekannten Nitroso-naphthole unternommen.



H. Goldschmidt hat II und III als Chinonoxime auf Grund ihrer Synthese aus Hydroxylamin und den Naphtholchinonen²⁾ in wäßrig-alkoholischer Lösung aufgefaßt. Weil aber hier Pseudosäuren vorliegen können, beweist eine derartige Synthese in ionisierenden Lösungsmitteln nichts für die Stellung des sauren Wasserstoffatoms im Molekül. Später³⁾ hat H. Goldschmidt durch die Reduktion der betreffenden Methyläther die Chinonoxim-Formel dieser Körper weiter gestützt. Aber auch dieses beweist nichts für die Konstitution der freien Säuren, wenn man es mit Pseudosäuren zu tun hat. Wie bei dem *p*-Nitrosophenol hoffte ich, durch das Studium der Farben der Säuren und ihrer Salze in Bezug auf ihre Leitfähigkeit und ihr Molekulargewicht in dissoziierenden Lösungsmitteln einen Beweis für ihre Konstitution liefern zu können.

¹⁾ R. 25, 8 [1906].

²⁾ B. 17, 213, 2066 [1884].

³⁾ B. 18, 571 [1885].

Die konzentrierten Lösungen von I und II hatten die gleiche Farbe wie die der festen Stoffe. Nur bei sehr großer Verdünnung der wäßrigen Lösungen bekamen sie eine grüne Nuance. Dagegen waren alle Lösungen von III grün gefärbt, gerade wie diejenige des *p*-Nitroso-phenols. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß I und II Chinonoxime sind und III eine echte Nitrosoverbindung mit weißen Doppelmolekülen im festen Zustande, die sich in Lösung zu grünen Einzelmolekülen dissoziieren. Die Farbe der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze stimmt mit dieser Annahme gut überein. Ihre verdünnten Lösungen haben alle eine grüne Nuance, infolge der eine NO-Gruppe enthaltenden Ionen. Die trocknen, festen Salze von I sind hellgrün, während II und III rote oder rotbraune Salze geben. Wenn I also ein Chinonoxim ist, so sind seine Salze Nitrosokörper; dagegen ist II keine Pseudosäure, weil auch die roten Salze von einem Oxim abzuleiten sein werden. III ist wieder eine Pseudosäure, aber umgekehrt wie I, weil es selbst ein Nitrosokörper ist und die Salze von einem Oxim abgeleitet sind, wie bei dem *p*-Nitrosophenol. Dieser Schluß wird bestätigt durch die Ammoniak-Addition in ätherischer Lösung. Das Ammoniumsalz von II bildet sich sehr schnell, während I viel langsamer und III gar keine Fällung gibt. Diese langsame Ammoniak-Addition hat A. Hantzsch¹⁾ eben als ein Merkmal für Pseudosäuren erkannt, und sie stimmt mit den genannten Tatsachen gut überein.

Um zu prüfen, ob sich vielleicht bei tiefer Temperatur andere Salze bilden, habe ich die Fällungen auch bei etwa -80° ausgeführt, aber mit negativem Resultat. Man muß sich hüten, die Farbe der Fällungen gleich für diejenige der Salze anzusehen, weil sich bisweilen Alkoholate oder Hydrate bilden, die bei Erhitzung oder im Vakuumexsiccator unter Alkohol- oder Wasserverlust ihre Farbe ändern. So fallen die Natrium- und Kaliumsalze von III grün aus und werden bei Trocknung rotbraun, ebenso wie das Kaliumsalz vom Nitrosophenol.

Die Ammoniumsalze verlieren alle leicht Ammoniak und gehen dann in die bekannten freien Säuren über.

Die Leitfähigkeit wurde in einer Reihe von Aceton-Wasser-Gemischen bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Es ergab sich, daß alle drei Isomere bedeutend schwächere Säuren sind als das *p*-Nitrosophenol. A. Hantzsch²⁾ fand in Alkohol-Wasser-Gemischen für diese letztere Säure einen etwas größeren Wert von $\mu_{1,1}$, als ich.

¹⁾ B. 32, 587 [1899].

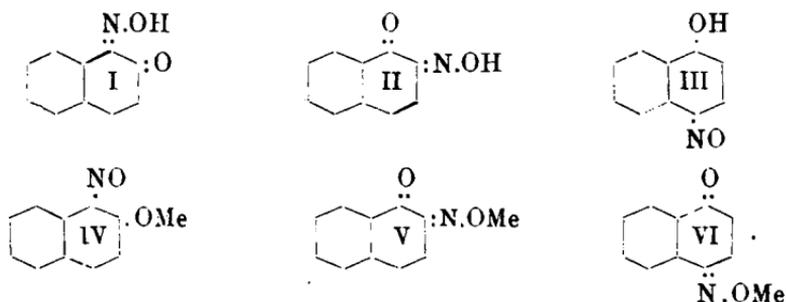
²⁾ B. 35, 1001 [1902].

Auch ich fand eine sehr langsame Steigung des μ -Wertes mit dem Wassergehalt; sogar traten bei II und III Minima von μ auf bei 50 und 66 $\frac{2}{3}$ % Aceton. Es scheint mir aber nicht berechtigt, hierin ein Merkmal für Pseudosäuren zu sehen, wie A. Hantzsch (loc. cit.) angibt. Die Messungen von Zelinsky¹⁾, Cohen²⁾ und Jones³⁾ mit normalen Elektrolyten in Gemengen von Wasser mit wenig dissoziierenden Lösungsmitteln ergeben einen sehr unregelmäßigen Verlauf des μ -Wertes mit dem Wassergehalt. Assoziation der Lösungsmittelmoleküle scheint hier eine große Rolle zu spielen, und es kommt mir sehr gewagt vor, einen Schluß auf die Natur der Säuren aus diesen Messungen zu ziehen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in Aceton- und in Alkohol-lösungen nach der ebullioskopischen Methode hat schließlich die oben geäußerte Ansicht über die Konstitution der drei Isomeren vollkommen bestätigt.

Bei verschiedenen Verdünnungen erwiesen sich I und II als monomolekular, während III bei den höheren Konzentrationen zum Teil in Form von Doppelmolekülen vorhanden war, die bei größeren Verdünnungen fast vollständig dissoziierten. Es entspricht dies dem Verhalten des *p*-Nitrosophenols.

Das Resultat dieser Arbeit ist also, daß braunes Nitrosophthal (I) ein Oxim ist, dessen Salze (IV) Nitrosokörper sind, daß gelbes Nitroso-naphthal (II) ein Oxim ist, dessen Salze (V) auch von einem Oxim sich ableiten, und daß weißes Nitroso-naphthal (III) ein Nitrosokörper ist, dessen Salze von einem Oxim (VI) abgeleitet sind.



Experimenteller Teil.

Die drei Isomeren wurden nach dem Verfahren von Henriques⁴⁾ bereitet und bedurften dann noch einer gründlichen Reinigung, ehe man die

¹⁾ Ph. Ch. **21**, 35 [1896].

²⁾ Ph. Ch. **25**, 1 [1896].

³⁾ Ph. Ch. **57**, 193, 257 [1906].

⁴⁾ B. **18**, 404 [1885].

richtige Lösungsfarbe oder die Leitfähigkeit bestimmen konnte. I wurde mehrere Male in heißer Benzollösung mit Knochenkohle geschüttelt und mit Ligroin gefällt. Braune, derbe Krystalle, Schmp. 112° (Henriques fand 110°). II wurde nach gleicher Behandlung mit Knochenkohle aus destilliertem Wasser umkrystallisiert. Feine, verfilzte, goldgelbe Nadeln, Schmp. (unscharf) 160° unter Zersetzung (Henriques fand $145-150^{\circ}$, Meisenheimer¹⁾ $162-164^{\circ}$). Am schwersten läßt sich III reinigen. Nach einstündigem Kochen der Benzollösung mit Knochenkohle am Rückflußkühler filtrierte ich heiß ab, zog den Rückstand mit kaltem Alkohol aus und fällte mit Wasser ein rein weißes Präparat. Schmp. etwa 190° unter starker Zersetzung; schon bei 170° Dunkel-färbung. Das so erhaltene I löst sich in organischen Lösungsmitteln braun, II gelb und III grün. Die unreinen Präparate lösen sich alle mit einer braunen Mischfarbe.

Die Bildung der Alkalisalze geschah durch Fällung der absolut-ätherischen Lösung der Säuren mit einer Lösung des Metalles in absolutem Alkohol. Benutzt man nicht vollkommen getrocknete Lösungsmittel, so fällt bisweilen ein anders gefärbtes Hydrat aus, z. B. bei dem gelbbraunen Natriumsalz von II, das schon an feuchter Luft ein hellrotes Hydrat bildet. Die grünen Fällungen von III färbten sich bei 100° rotbraun unter Alkoholverlust, im Gegensatz zu denjenigen von I, die selbst bei 150° ihre grüne Farbe behielten. Kühlung der Lösungen mit fester Kohlensäure verursachte keine Änderung der Farbe der Fällungen; wohl aber blieb die Fällung bisweilen ganz aus, z. B. bei III. Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht der verschiedenen Farben der Fällungen.

	Nitroso-phenol	III. Weiß	II Gelb	I. Braun
Natrium	Rot	Rot	Gelb braun	Grün
Kalium	Grün. Alkoholat	Grün. Alkoholat	»	»
Ammonium	»	Keine Fällung	Braun	»

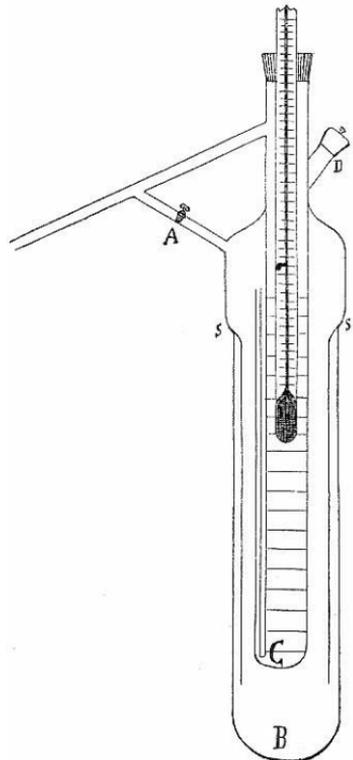
Die Leitfähigkeit wurde bei 18° in Verdünnungen von $1/64$ - und $1/128$ -normal in Aceton-Wasser-Gemischen mit $33\frac{1}{3}$, 50 , $66\frac{2}{3}$ und 100% Aceton gemessen. In Alkohol-Wasser-Gemischen war die Löslichkeit oft zu gering. Das Aceton war »chemisch rein« und wurde durch Destillation über Chlorcalcium völlig entwässert. Es zeigte keine meßbare Leitfähigkeit; für die äußerst geringe Leitfähigkeit der benutzten Gemische mit »Leitfähigkeits-Wasser« wurde in der untenstehenden Tabelle eine Korrektion angebracht. Der Vergleichswiderstand in der Wheatstoneschen Brücke betrug 10000 Ohm. Nach 24-stündigem Stehen im Thermostaten hatte sich die Leitfähigkeit der Lösungen nicht geändert.

¹⁾ B. 36, 4167 [1903].

Temperatur 18°.

Aceton %	33 $\frac{1}{3}$	50	66 $\frac{2}{3}$	100	
I {	$\nu = 64$	$\mu = 0.179$	0.125	0.099	0.099
	$\nu = 128$	$\mu = 0.099$	0.076	0.076	0.076
II {	$\nu = 64$	$\mu = 0.191$	0.140	0.073	0.148
	$\nu = 128$	$\mu = 0.099$	0.076	0.057	0.127
III {	$\nu = 64$	Fällt	0.140	0.121	0.140
	$\nu = 128$	$\mu = 0.085$	0.066	0.080	0.099
Nitroso-phenol $\nu = 128$	$\mu = 0.605$	0.315	0.152	0.113	

Die Bestimmung der Siedepunkterhöhung wurde mit dem neben abgebildeten Apparat ausgeführt. Man erzielt hiermit leicht und schnell eine Reihe Ablesungen bei verschiedenen Verdünnungen, indem man nur wenig Substanz braucht. Der Apparat besteht aus zwei Teilen, die mittels eines Schliffes *S* verbunden werden können. Schließt man den Hahn *A* so zirkuliert der Dampf des siedenden Lösungsmittels in *B* durch das kalibrierte Innenrohr *C*, wo sich die Lösung befindet. Die Kugel des Beckmann-Thermometers schützt man zweckmäßig mit einem dünnen Platinnetz gegen die einströmenden Dampfblasen. Hat sich die Temperatur konstant eingestellt, so öffnet man den Hahn *A* und liest das Volumen der Lösung in *C* ab. Durch den Ansatz *D* kann man neue Substanz oder Lösungsmittel zufügen. Je höher die Flüssigkeit in *C* steigt, desto höher wird, infolge der Druckerhöhung, der Siedepunkt des Lösungsmittels in *B*. Für jedes Lösungsmittel muß man also eine kleine Korrektur anbringen, die von dem Stande der Flüssigkeit in *C* abhängt, und die voraus zu bestimmen ist. Die Konzentration kann man aus dem spezifischen Gewicht der Lösung bei Siedetemperatur und dem abgelesenen Volumen berechnen. Die beobachteten Molekulargewichte bei verschiedenen Konzentrationen der Substanzen findet man in der untenstehenden Tabelle. Der Versuchsfehler blieb bei zahlreichen Kon-



trollproben mit Naphthalin in Äther-, Chloroform-, Aceton- und Alkohollösung immer unterhalb 2% des berechneten Molekulargewichts.

M (berechnet auf $C_{10}H_7NO_2$) = 172.6.

	Konzentration %	Mol.-Gew.	Konzentration %	Mol.-Gew.	Konzentration %	Mol.-Gew.
I in { Aceton	5.6	76.4	4.0	175.9	3.1	174.7
I in { Alkohol	3.8	77.7	3.1	180.1	2.5	176.3
II in { Aceton	3.1	175.6	2.5	174.6	1.9	174.0
II in { Alkohol	3.3	175.6	2.4	179.3	1.9	176.2
III in { Aceton	3.6	201.6	2.8	183.8	2.4	177.3
III in { Alkohol	4.3	209.7	3.3	200.3	2.5	181.2

Während für I und II das Molekulargewicht bei verschiedenen Verdünnungen innerhalb der Versuchsfehler konstant bleibt, nimmt es für III regelmäßig mit der Verdünnung ab. Bei Wiederholung dieser Messungen erhielt ich übereinstimmende Resultate.

Chem. Laborat. der Höheren Bürgerschule in s'Hertogenbosch, N.-Brabant, April 1911.

181. Emil Fischer und Reginald Boehner: Verwandlung der Glutaminsäure bzw. Pyrrolidon-carbonsäure in Prolin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Mai 1911.)

Die natürlichen Proteine sind bekanntlich qualitativ sehr ähnlich zusammengesetzt, enthalten dagegen die Aminosäuren quantitativ in sehr verschiedenem Verhältnis. Da nun in der Lebewelt die Proteine, wie es scheint, leicht in einander umgewandelt werden, so muß man auch mit der Möglichkeit rechnen, daß ihre Bestandteile die Aminosäuren selbst teilweise einer solchen Umwandlung in einander fähig sind. Aus diesen Gründen erscheint es nicht überflüssig, auf rein chemischem Wege solche Verwandlungen auszuführen. Man hat dabei noch den anderen Vorteil, daß aus solchen Umwandlungen Schlüsse auf die Ähnlichkeit oder Unähnlichkeit der Konfiguration gezogen werden können. So ist es z. B. gelungen, für das natürliche *d*-Alanin, das *l*-Serin und das *l*-Cystin die Gleichartigkeit der Konfiguration festzustellen¹⁾.

¹⁾ E. Fischer und K. Raske, B. 40, 3717 [1907]; 41, 893 [1908].