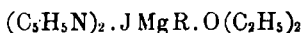


267. Bernardo Oddo: Über die Bestimmung aktiven Wasserstoffs in organischen Molekülen.

(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Die Bestimmung aktiven Wasserstoffs in organischen Molekülen geschieht bisher in der Weise, daß man das Volumen des Methans mißt, welches die zu untersuchende Substanz in Berührung mit Methylmagnesiumjodid entwickelt. Durch Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel gelang es Zerewitinoff¹⁾, die Schwierigkeiten, denen Hilbert und Sudborough²⁾ noch begegneten, zu überwinden. Obwohl nämlich diese Base, wie ich in einer früheren Arbeit³⁾ gezeigt habe, mit magnesiumorganischen Verbindungen unter Bildung von Körpern der Formel:



reagiert, verändert sie doch nicht die Grundeigenschaften der Magnesiumderivate und ihr charakteristisches Verhalten gegenüber den verschiedenen Verbindungen. Es war meine Absicht, zu untersuchen, ob es möglich wäre, die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs auch auf gewichtsanalytischem Wege durchzuführen. Es sind dann nur zwei Wägungen eines einfachen und handlichen Apparates erforderlich; man gewinnt ferner den nicht unerheblichen Vorteil, je nach der Molekulargröße und der Anzahl der vorhandenen aktiven Wasserstoffatome, ziemlich bedeutende Substanzmengen anwenden können.

Meine dahin zielenden Versuche sind erfolgreich gewesen.

Bei der Darstellung der magnesiumorganischen Verbindung bin ich von Äthyljodid ausgegangen, da das so entwickelte Äthan ein höheres Molekulargewicht als Methan besitzt, und habe Isoamyläther (Sdp. 173°) als Lösungsmittel angewandt. Für die zu untersuchende Substanz wurde wasserfreies Pyridin, Isoamyläther, Anisol, Toluol oder Ligroin (Sdp. 140—150°) zur Lösung benutzt.

Die besten Resultate wurden bei der Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel erhalten; mit den anderen Lösungsmitteln habe ich in einigen Fällen Zahlen bekommen, welche kaum die Hälfte der Theorie erreichen. Dies ist mir besonders bei den Fettsäuren begegnet, und ich nehme mir vor, zu untersuchen, ob dies irgendwie mit ihrem hohen Molekulargewicht zusammenhängt. Ich werde ferner in kurzem über im Gange befindliche Versuche berichten, die bezwecken, das ganz anomale Verhalten des Phenolphthaleins aufzu-

¹⁾ B. 40, 2023 [1907]; 41, 2233 [1908]; 43, 3590 [1910].

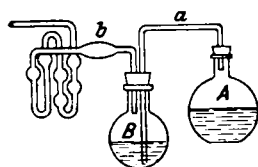
²⁾ Soc. 85, 933 [1904].

³⁾ G. 34, II, 420 [1904].

klären. Bei diesem Indikator ist in Gegenwart wasserfreier Lösungsmittel (Pyridin nicht ausgenommen) keine Hydroxylgruppe nachweisbar. Dies scheint mir nicht ohne Interesse zu sein im Hinblick auf die zahlreichen und verschiedenartigen Arbeiten der letzten Jahre, die sich mit der Theorie der Indikatoren befassen.

Zur Darstellung des Äthylmagnesiumjodids benutzte ich den einen der beiden Kolben, aus denen der kleine Apparat besteht. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler verbunden, der seinerseits durch Schwefelsäure abgeschlossen ist. Zu dem von mir angewandten Magnesiumband wurde etwas weniger als die theoretisch dafür notwendige Menge Alkyljodid und darauf das zehnfache Volumen Isoamyläther gefügt.

Die Anwendung des Alkyljodids in theoretisch unzureichender Menge empfiehlt sich, damit man sicher ist, daß es vollständig in Reaktion tritt und daß kein unverändertes Alkyljodid mit dem Äthan entweichen kann. Nach halbstündigem Erwärmen erhält man die Lösung der Organomagnesiumverbindung, deren Menge natürlich je nach der Art und Menge der zu untersuchenden Substanz verschieden sein muß. Meine Versuchsbedingungen wurden immer so gewählt, daß etwa 0.1 g Äthan entstehen konnte.



Der kleine Apparat, dessen ich mich bediente, besteht, wie es die Zeichnung zeigt, aus zwei kleinen Kolben aus dünnem Glas. Der eine, *B*, ca. 50 ccm groß, hat einen runden Boden und enthält die Lösung des Äthylmagnesiumjodids in Isoamyläther, die vorher in demselben Kölbchen hergestellt wurde; in dem anderen Kolben *A*, der einen flachen Boden hat, ist die zu untersuchende Substanz erst abgewogen und dann mit einem geeigneten Lösungsmittel in Lösung gebracht worden.

Das beiderseits offene Glasrohr *a* steckt in luftdicht schließenden Gummistopfen. Das ebenfalls durch den Gummistopfen von *B* befestigte Stück *b* geht in eine Glaskugel über, die mit fest zusammengedrückter Glaswolle gefüllt ist; an diese schließt sich noch eine Reihe kleiner, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllter Kugeln an.

Nachdem man die Tara des ganzen Apparats, welche zwischen 80 und 90 g schwankt, festgestellt hat, verbindet man das Ende von *b* mit einem U-Rohr, in welchem Ätzkali und Calciumchlorid enthalten ist; an dieses U-Rohr schließt sich eine Flasche mit alkalischer Pyrogallussäure-Lösung, wodurch der Luftsauerstoff absorbiert und die metallorganische Verbindung vor Veränderung geschützt wird. Mittels eines Stückchens Kautschukschlauchs, das man an der die Pyrogallussäure enthaltenden Flasche befestigt, saugt man nun einige Luftblasen

an. Der Druck vermindert sich in *A*, und wenn man mit dem Ansaugen aufhört, so steigt die Lösung des Äthylmagnesiumjodids von *B* in das Rohr *a*. Man beobachtet, ob sich das Flüssigkeitsniveau im Rohr einige Minuten auf gleicher Höhe erhält, die Apparatur also dicht ist.

Alsdann saugt man eine größere Luftmenge an und bewirkt so das Übersteigen der Äthylmagnesiumjodid-Lösung nach *A*. Nun erfolgt die Bildung von Äthan, welches durch *a* entweicht. Es wird von den Dämpfen des Lösungsmittels vollständig befreit, indem es *B*, welches in Eis gekühlt wird, dann die Kugel mit Glaswolle und endlich die Schwefelsäure passiert. Wenn die Gasentwicklung aufhört, läßt man von neuem etwas metallorganische Verbindung nach *A* übersteigen, schüttelt *A* gut um, und wiederholt diese Operationen, bis sich kein Gas mehr entwickelt.

Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und den meisten Hydroxylverbindungen, wie auch mit Körpern, welche die Gruppen NH oder SH enthalten, vollendet sich bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur; in manchen Fällen erfolgt starke Wärmeentwicklung, und es empfiehlt sich dann, zunächst auch *A* in kaltem Wasser zu kühlen, damit man die Gasentwicklung regulieren und eine Reaktion des Pyridins selbst mit der metallorganischen Verbindung verhindern kann. Bei Verwendung anderer Lösungsmittel ist dies nicht notwendig; im Gegenteil empfiehlt es sich, nach Aufhören der Gasentwicklung *A* in ein 50—60° warmes Wasserbad zu tauchen und zur Vollendung der Reaktion zu schütteln.

Man wartet dann, bis der Apparat die Temperatur der Umgebung vollständig wieder angenommen hat, trennt *b* wieder von der Flasche mit Pyrogallussäure und wägt von neuem: die Gewichts-differenz gibt die Menge des entwichenen Äthans an¹⁾.

Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen berechnet sich nach der Formel:

$$I. \quad x = \text{OH} \% = \frac{C \cdot 17.008 \cdot 100}{30.04 \cdot P} = 56.6178 \frac{C}{P};$$

hierin ist 17.008 = OH, 30.04 das Molekulargewicht des Äthans; 56.6178 ist der aus den drei konstanten Größen abgeleitete Faktor

¹⁾ Eigentlich müßte man vor der Wägung wieder eine Luftatmosphäre in dem Apparate herstellen; indessen darf man keine Luft einleiten, da sie mit der metallorganischen Verbindung reagieren würde. Glücklicherweise ist aber die Dichte des Äthans fast gleich derjenigen der Luft; für 1000 ccm beträgt die Differenz 0.0487 g bei 0° und 760 mm; bei dem geringen Volumen des benutzten Apparates kann der Fehler vernachlässigt werden.

C ist die gefundene Äthanmenge, P das Gewicht der angewandten Substanz.

Die Zahl der im Molekül vorhandenen Hydroxylgruppen berechnet sich nach der Formel:

$$\text{II. } y = \frac{C \cdot D}{P \cdot 30.04},$$

worin C und P ihre Bedeutung behalten und D das Molekulargewicht der angewandten Substanz ausdrückt. In der folgenden Tabelle stelle ich die mit einigen Alkoholen, Phenolen und Säuren erhaltenen Resultate zusammen.

Die Methode ist auch auf Oxime anwendbar; ich gebe die Werte für das bis jetzt allein untersuchte Campheroxim an.

Tabelle 1.

	Angewandte Substanz g	Gefundenes Äthan g	Prozente OH		Zahl der OH-Gruppen im Molekül	
			Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Äthylalkohol	0.2020	0.1360	38.11	36.92	1.03	1
Propylalkohol	0.3012	0.1488	27.97	28.31	0.98	1
Isoamylalkohol	0.3780	0.1202	18.00	19.30	0.93	1
Cetylalkohol	1.5964	0.1564	5.54	7.02	0.79	1
Äthylenglykol	0.1402	0.1422	57.42	54.84	2.02	2
Propylenglykol	0.2292	0.1828	45.15	44.74	2.01	2
Allylalkohol	0.2190	0.1038	26.83	29.30	0.91	1
Geraniol	0.8240	0.1632	11.21	11.03	1.01	1
Erythrit	0.1910	0.1794	53.17	55.72	3.81	4
Mannit	0.1249	0.1201	54.44	56.04	5.82	6
Benzylalkohol	0.4148	0.1164	15.88	15.74	1.00	1
Methylphenylcarbinol	0.4832	0.1118	13.09	13.93	0.93	1
Triphenylcarbinol	0.7904	0.0960	6.87	6.53	1.05	1
Menthol	0.5914	0.1130	10.81	10.89	0.99	1
Phenol	0.4486	0.1626	20.52	18.08	1.13	1
Resorcin	0.1704	0.1001	32.25	30.91	2.15	2
β-Naphthol	0.4106	0.0801	11.04	11.80	0.93	1
Benzoin	0.5894	0.0862	8.28	8.02	1.03	1
Essigsäure	0.1946	0.0798	23.21	28.33	0.81	1
Normal-Buttersäure	0.3416	0.1105	18.31	19.31	0.94	1
Salicylsäure	0.2126	0.0901	23.99	24.64	1.94	2
Benzolsulfinsäure	0.3710	0.0746	11.38	11.97	0.95	1
Campheroxim	0.2937	0.0620	11.95	10.18	1.17	1

Enthält eine Substanz andere Gruppen als OH, z. B. NH, NH₂, SH, oder auch Krystallwasser, so berechnet man den aktiven Wasserstoff und bedient sich dazu der Formel:

$$\text{III. } x_1 = \text{H}\% = \frac{C \cdot 1.008 \cdot 100}{30.04 \cdot P} = 3.3555 \frac{C}{P}.$$

Zur Berechnung der Zahl der im Molekül vorhandenen aktiven Wasserstoffatome dient die Formel II. Die folgende Tabelle enthält die mit den untersuchten Substanzen erhaltenen Resultate.

Tabelle 2.

	Angewandte Substanz	Gefundenes Äthan	Prozente H		Zahl der H-Atome im Molekül	
			Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Pyrrol	0.2016	0.0896	1.47	1.49	0.99	1
Indol	0.1422	0.0298	0.69	0.85	0.81	1
Methylketol	0.1521	0.0341	0.74	0.76	0.97	1
Skatol	0.1231	0.0279	0.74	0.76	0.97	1
Carbazol	0.5070	0.0910	0.60	0.60	0.99	1
Diäthylamin	0.3145	0.1269	1.35	1.37	0.98	1
Diphenylamin	0.5305	0.0952	0.60	0.59	1.01	1
Succinimid	0.3480	0.1009	0.97	1.01	0.95	1
Thioessigsäure	0.1206	0.0369	1.02	1.32	0.77	1

Meine Methode wird sich jedenfalls auch auf anorganische Verbindungen anwenden lassen. Dabin zielende Versuche sind im Gange.

Pavia. Universitäts-Institut für allgemeine Chemie. Mai 1911.

**268. Adolf Kaufmann und Alberto Albertini:
Über Cyan-cyclaminane. III¹⁾.**

(Eingegangen am 26. Juni 1911.)

Unter den quartären Halogenalkylaten des Chinolins und ähnlicher Basen nehmen diejenigen infolge abnormer Eigenschaften eine besondere Stellung ein, die in der α - oder γ -Stellung zum Ringstickstoffatome eine Methylgruppe enthalten. Während aus den meisten Alkylchinoliniumsalzen durch Alkalien infolge intramolekularer Umlagerungen aus den primär entstehenden quartären Ammoniumhydroxyden farblose Pseudobasen sich bilden, die durch Oxydation in die wohldefinierten α -Chinolone übergeführt werden, neigen die Halogenalkylate des Chinaldins und des Lepidins zur Bildung komplexer Farbstoffmoleküle. Welchen Reaktionsvorgängen die Entstehung der Cyanine und Isocyanine zuzuschreiben ist, konnte

¹⁾ B. 42, 1999, 3776 [1909].