

Hiernach wäre Rubicen ein noch weiter kondensiertes Di-biphenylen-äthen (II). Synthetische Versuche auf dieser Basis sind allerdings bisher nicht gelungen, aber die gegebene Formulierung würde die tiefere Farbe¹⁾, die viel geringere Löslichkeit, sowie die größere Beständigkeit des Rubicens bei hohen Temperaturen immerhin begreiflich erscheinen lassen. Ebenso die Bildung anscheinend desselben roten Körpers bei der Kalkdestillation der Diphenylenketon-1-carbonsäure, die von Bamberger und Hooker²⁾ beobachtet worden ist. Auch das verschiedene Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe gegen Brom findet eine Erklärung. Die aliphatische Doppelbindung des Dibiphenylenäthens addiert Brom unter Entfärbung, Rubicen gibt hingegen in Chloroformlösung ein braunrotes Bromsubstitutionsprodukt, da hier die Doppelbindung einem Benzolring angehört. Das Pikrat des Rubicens krystallisiert aus Benzol in charakteristischen Büscheln braunroter, haarfeiner Prismen. Zum Schluß sei noch eine Farbenreaktion erwähnt, die zum Nachweis des Rubicens dienen kann: Versetzt man seine Nitrobenzollösung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und erwärmt, so schlägt die Farbe durch Grün in Violett-schwarz um. Aus der Reaktionsmasse läßt sich ein violetter Körper isolieren, der im gelben Teil des Spektrums eine scharf begrenzte Bande zeigt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

38. T. Milobendzki: Tautomerie der Dialkyl-Phosphite.

(Eingegangen am 11. Januar 1912.)

Die Arbeiten von A. Michaelis und Th. Becker³⁾, F. C. Palazzo und F. Maggiacomo⁴⁾ und vor allem diejenigen von E. A. Arbusoff⁵⁾ haben für die freien, flüssigen dialkyl-phosphorigen Säuren die Aldol-Formel (I) aufgestellt.



Für diese Auffassung sprechen manche Gründe, so z. B. die von mir nachgewiesene Tatsache, daß diese Verbindungen durch stundenlange Behandlung mit trockenem Ammoniak nicht verändert werden.

¹⁾ Dibiphenylenäthen ist im Pulver orange, in Lösung rötlichgelb, Rubicen intensiv rot bzw. gelbrot.

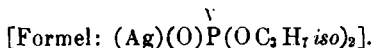
²⁾ A. **229**, 155 [1885]. Hier entstände die neue Diphenylbindung an der Stelle der eliminierten Carboxylgruppe. Die Säure wurde beim Abbau des Retens erhalten.

³⁾ B. **30**, 1006, 1007 [1897]. ⁴⁾ C. **1908**, I, 1918. ⁵⁾ *ZK.* **38**, 318 [1906].

Nicht alle Erscheinungen lassen sich jedoch mit der Aldol Formel (I) erklären — auf Grund meiner Untersuchungen kam ich zur Überzeugung, daß in der wäßrigen Lösung auch die andere Enol-Form (II) vorkommt; wir haben es also bei den dialkyl-phosphorigen Säuren mit der Tautomerie-Erscheinung zu tun.

So bemerkte ich vor einigen Jahren, als ich einen von mir neu dargestellten Ester von der Formel $\text{HOP}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{iso})_2$ untersuchte, daß das Salz $\text{AgOP}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{iso})_2$ nur dann aus der wäßrigen Lösung ausfällt, wenn man zuerst Silbernitrat-Lösung und erst dann Ammoniak zusetzt, aber nie umgekehrt¹⁾.

Ich glaube, diesen sonderbaren Fall nur dadurch erklären zu können, daß beim vorübergehenden Zusatz des Ammoniaks unter dem Einfluß der Hydroxyl-Ionen, die Aldol- (I) in die Enol-Form (II) übergeht. Dieser letzten Formel entspricht dann das mit Silbernitrat entstehende, leicht lösliche Silbersalz. Wenn man aber, wie erwähnt, zuerst Silbernitrat-Lösung und erst dann tropfenweise Ammoniak zusetzt, so bleibt die Aldol-Form unverändert; dieser Modifikation entspricht dann ein sehr schwer lösliches Silbersalz



Eine neue Reihe von Tatsachen, die ich beim Studium der Diisopropyl- und Diäthyl-Phosphite inzwischen kennen gelernt habe, unterstützen meine oben entwickelte Annahme. Die Ester habe ich durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die entsprechenden Alkohole dargestellt. $(\text{H})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{iso})_2$ siedet bei 74—75° (9 mm), $(\text{H})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bei 66—67° (9 mm). Zur Untersuchung benutzte ich $\frac{1}{20}$ -molekulare Lösungen.

Die diesbezüglichen Versuche seien hier kurz erwähnt.

Darstellung und Eigenschaften der Dialkylsilber-Phosphite. Die Silbersalze von der allgemeinen Formel $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$ lassen sich als feste Körper aus den Dialkyl-Estern erhalten, wenn man diese zuerst mit der entsprechenden Menge Silbernitrat-Lösung versetzt und dann allmählich Ammoniak, sowie auch andere Laugen, wie Natronlauge und Barytlauge, zugibt. Dieselbe Reaktion verläuft auch mit dem frisch gefällten $\text{Ag}_2\text{O}(\text{Ag OH})$.

Die quantitative Überführung des Esters in das Silbersalz gelingt jedoch niemals. Die Ausbeute an Di-isopropyl-silber-phosphit

¹⁾ *Ж.* 30, 730 [1898], auch Lewitskij, *Ж.* 35, 215 [1903] und Arbusoff, *Ж.* 38, 197, 211 [1906].

beträgt im besten Falle 93.5%, beim Di-äthyl-silber-phosphit 80.5%. Die Unvollständigkeit bei der Bildung des Silbersalzes erklärt sich durch die teilweise Umwandlung der Aldol- in die Enol-Form unter dem Einfluß der zugesetzten Laugen (OH-Ionen). Tatsächlich ist die Ausbeute der Silbersalze viel besser, wenn man das Alkali in sehr kleinen Quantitäten zusetzt und die Mischung tüchtig rührt.

Was die Haltbarkeit der Niederschläge von Dialkylsilberphosphiten anbelangt, so zersetzen sich diese Salze nur in Gegenwart von Wasserstoff-Ionen sehr rasch; am besten lassen sich diese Körper in ganz schwach alkalischen Lösungen aufbewahren. Zur Gewinnung sehr schöner, weißer, atlasglänzender Krystalle empfiehlt es sich am besten, den entsprechenden Ester zuerst mit der äquivalenten Menge von titriertem Silbernitrat zu versetzen; man muß dann — beständig die Mischung umrührend — das titrierte Ammoniak in sehr kleinen Tropfen zugeben; die Quantität des zugesetzten Ammoniaks soll die äquivalente Menge nur um etwa 1—2 Tropfen überschreiten.

Die Salze: $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$, lösen sich in der überschüssigen Lauge. Dieser Fall weist auch hier, wie es mir scheint, auf die Isomerisationswirkung der Hydroxyl-Ionen hin, denn, beim Ansäuern der alkalischen Lösung fallen die Silbersalze wieder aus. Daß der Niederschlag aus dem ursprünglichen Salze besteht, beweist nicht nur die charakteristische Form des niedergeschlagenen Körpers, sondern auch die Resultate der ausgeführten Analyse.

Die zur Analyse angewandte Substanz wurde durch Ausfällen der ammoniakalischen Lösung des Diisopropylsilber-Phosphits mit Salpetersäure erhalten.

I. 0.4792 g Sbst.: 0.2535 g AgCl. — II. 0.6683 g Sbst.: 0.3540 g AgCl.
 $\text{AgPO}_3\text{C}_6\text{H}_{14}$. Ber. Ag 39.50. Gef. Ag I. 39.82, II. 39.85.

Man muß hier erwähnen, daß die Lösungen des Silbersalzes in Natron- und Barytlaugen einer teilweisen Zersetzung unterliegen — was sich durch Abscheidung des metallischen Silbers kundgibt. Das Silber fällt zuerst in scheinbar kolloidalem Zustande aus — jedoch nach einiger Zeit, etwa nach einer Stunde, läßt es sich abfiltrieren. Aus dem Filtrat scheiden die Säuren die Silbersalze in großer Menge wieder aus. Sie haben dann eine rötliche Farbe, was durch Verunreinigung mit dem metallischen Silber verursacht ist, wie aus den Resultaten der Analyse hervorgeht.

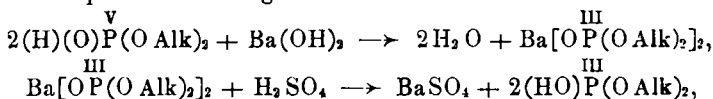
Die zur Analyse angewandte Substanz wurde durch Ansäuern einer Lösung des $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O C}_2\text{H}_5)_2$ in Natronlauge mit Salpetersäure erhalten.

I. 0.2240 g Sbst.: 0.1332 g AgCl. — II. 0.2220 g Sbst.: 0.1318 g AgCl.
 $\text{AgPO}_3\text{C}_4\text{H}_{10}$. Ber. Ag 44.02. Gef. Ag I. 44.77, II. 44.70.

Umwandlung der Aldol- in die Enol-Modifikation. Es wurde oben erwähnt, daß die Silbersalze nicht ausfallen, wenn man zu den Estern zuerst die äquivalente Menge der Lauge und erst dann, sogar im Überschusse, das Silbernitrat zusetzt. Wie gesagt, beruht diese Erscheinung auf der Isomerisation der Aldol- zur Enol-Form. Speziell muß hier hervorgehoben werden, daß die Abstumpfung der Ester nicht momentan, sondern mit einiger meßbarer Geschwindigkeit verläuft, da wir es mit den Pseudosäuren zu tun haben.

Wenn man nämlich zu den dialkylphosphorigen Säuren (I) Alkalien in immer gleicher Menge, z. B. je 1 ccm zugibt, und die zur Neutralisation (Phenolphthalein oder Methylrot), also Isomerisation, notwendige Zeit berechnet, so kann man den Reaktionsverlauf durch eine Kurve, die der Hyperbel sehr ähnlich ist, wiedergeben. Ferner hat ein Teil des Esters, wenn man zu den Estern die äquivalente Menge des Ammoniaks zugibt und sofort, ohne das Abstumpfen abzuwarten, die Silbernitrat-Lösung, dank der kleinen Konzentration der Hydroxyl-Ionen in Ammoniak-Lösung, keine Zeit, in die Enol-Form überzugehen. Es fällt dann diejenige Quantität von Silbersalz nieder, welche dem Gehalte der unveränderten Aldol-Form in der Lösung im gegebenen Momente entspricht. So wurden z. B. aus der Lösung von di-äthyl-phosphoriger Säure 35% des Salzes von der Formel $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ erhalten. Ganz andere Wirkung ruft die auf einmal zugesetzte äquivalente Menge von Natron- oder Baryt-Laugen hervor, denn diese Laugen haben eine große Konzentration der Hydroxyl-Ionen. In diesem Fall erfolgt der Übergang der Aldol- in die Enol-Form, also die Abstumpfung, fast quantitativ schon nach einigen Minuten: nach Zugabe von Silbernitrat-Lösung entsteht deswegen kein Niederschlag.

Durch folgenden Versuch habe ich mich überzeugt, daß auch die Enol-Form der Säuren (II) in der wäßrigen Lösung existenzfähig ist; wenn man nämlich die dialkylphosphorige Säure (I) mit Barytlauge neutralisiert und nachher, zum Ausfällen des Bariumsulfats, die Mischung mit der äquivalenten Menge von titrierter Schwefelsäure versetzt:



so verhalten sich die Lösungen, nach der Entfernung von Bariumsulfat, in solcher Weise, als ob die Säuren dort in der Enol-Form vorhanden wären: sie lassen sich mit Alkalien momentan neutralisieren; mit Silbernitrat versetzt, geben sie nach dem allmählichen Zusatz der Alkalien keinen Niederschlag der Salze: $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$.

Bisher liegt keine experimentelle Bestätigung der Frage vor, ob die Säuren von der Formel $(\text{HO})\overset{\text{III}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$ nicht etwa nach einiger Zeit in wäßrigen Lösungen in die andere Form — d. h. in Pseudosäuren, $(\text{H})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$, übergehen. Ich habe nur beobachtet, daß die Pseudosäuren im Wasser ziemlich beständig sind: $1/20$ -molekulare Lösungen dieser Pseudosäuren sind nach 24-stündigem Stehen so weit unverändert, daß man aus ihnen die Di-alkyl-silber-phosphite, $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$, in beträchtlicher Menge niederschlagen kann.

Beständigkeit der Ester-Gruppen den Alkalien gegenüber. Um mich zu überzeugen, ob etwa das Abstumpfen der dialkylphosphorigen Säure (I) durch die Laugen unter Verseifung der Ester erfolgt, habe ich das Verhalten der Ester den Alkalien gegenüber untersucht.

Zu diesem Zwecke ließ man den Tri-Ester, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (Sdp. 49—50° bei 13 mm) mit titrierter Natronlauge, im Verhältnis von 1 Mol. Ester auf 3 Mol. Natronlauge, 24 Stunden stehen. Die Verseifung ging sehr langsam vor sich. Nach der angegebenen Zeit wurde der Überschuß der Lauge mit der titrierten Schwefelsäure neutralisiert. Es stellte sich heraus, daß nur 1 Mol. Natronlauge an der Reaktion teilgenommen hatte, d. h. $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wurde nur zum $\text{NaOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ verseift. In ähnlicher Weise behandelte man den Tri-Ester und den Di-Ester mit 2 Mol. Natronlauge; in beiden Fällen wurde nur 1 Mol. Natronlauge verbraucht. Die Resultate dieser Versuche lassen sich in folgende drei Punkte zusammenfassen: 1. Unter dem Einfluß der Alkalien spaltet sich vom $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ nur eine alkoholische Gruppe ab; 2. die Dialkylphosphite sind sehr schwer verseifbar; 3. Alkalien wirken auf dialkylphosphorige Säuren nicht verseifend, sondern neutralisierend ein.

Andererseits werden die Lösungen von $(\text{Ag})(\text{O})\overset{\text{V}}{\text{P}}(\text{O Alk})_2$ in überschüssigem, konzentriertem Ammoniak oder anderen Alkalien so langsam zersetzt, daß die Salze sogar nach einer Stunde wieder in unverändertem Zustande durch die Säuren ausgefällt werden können; weswegen sollte sich nun freie Säure in alkalischer Lösung nach einigen Minuten verseifen lassen?

Übrigens gelang es mir auf einem anderen Wege zu beweisen, daß das Natriumsalz der di-äthyl-phosphorigen Säure in der wäßrigen Lösung existenzfähig ist. Durch Einwirkung des Natriums auf die ätherische Lösung der diäthylphosphorigen Säure, die nach der

Methode von Michaelis und Becker¹⁾ erhalten worden war, wurde das Salz sorgfältig mit trockenem Äther ausgewaschen, getrocknet und so in ganz reinem Zustande in Wasser gelöst. Sofort mit Methylrot geprüft, zeigte die Lösung vollständige Neutralität. Nach Zusatz der Silbernitrat-Lösung zur frisch dargestellten Auflösung des Natriumsalzes in Wasser bildete sich kein Niederschlag. Aus dieser letzten Tatsache kann man einen Rückschluß auf die Struktur des Natriumsalzes in wäßrigen Lösungen ziehen: Diäthylnatriumphosphit ist dort in Form der Enol-Form: $(\text{NaO})\overset{\text{III}}{\text{P}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ konstituiert.

Die näheren Einzelheiten und Ergänzungen zu den oben angegebenen Versuchen werden später, nach Abschluß der vergleichenden Untersuchungen über Ester anderer anorganischer Säuren, bei welchen ebenfalls Tautomerie-Erscheinungen möglich sein können, veröffentlicht.

Dem Vorstand unseres Laboratoriums, Hrn. Prof. Dr. W. A. Solonina, spreche ich auch an dieser Stelle für das Wohlwollen, welches er meinen Untersuchungen erwiesen hat, meinen besten Dank aus.

Warschau, Polytechnikum, Anorganisches Laboratorium, Juni-Dezember 1911.

39. F. Henrich, G. Taubert und H. Birkner: Über Derivate des 4-Amido-orcins.

(Eingegangen am 22. Januar 1912.)

Vor längerer Zeit habe ich a. a. O.²⁾ Mitteilungen über den Oxydationsverlauf des 4-Amido-orcins gemacht. In alkalischer Lösung oxydiert sich dieser Körper an der Luft zu einem Gemisch von Farbstoffen. Setzt man diese durch Ansäuern in Freiheit und trocknet sie, so läßt sich das Gemisch durch Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Der letztere hat große Ähnlichkeit mit dem Lackmus-Farbstoff.

Nachdem in mühsamen Arbeiten die Konstitution des Amidoorcins einwandfrei zu I festgestellt war³⁾, mußte man sich eine Vorstellung

¹⁾ l. c.

²⁾ B. 30, 1109 [1897]; Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1902, 595.

³⁾ B. 36, 885 [1103]; ibid. die weitere Literatur.