

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Oxydation vor sich geht, erklärt es, weshalb die genannten Forscher in den Nebenprodukten der fabrikmäßigen Darstellung des *p*-Amino-azobenzols nicht die *ortho*-Verbindung selbst, sondern nur ihr um 2 Wasserstoffatome ärmeres Oxydationsprodukt aufgefunden haben. In sauren Lösungen vermögen Amino-azoverbindungen bekanntlich nach Art von Oxydationsmitteln zu wirken, indem sie 4 Wasserstoffatome aufnehmen und dabei in ihre Komponenten zerfallen. In diesem Sinne wirkt ein Teil des in dem Rohprodukt enthaltenen *p*-Amino-azobenzols, indem es vermutlich den erforderlichen Wasserstoff zunächst der empfindlicheren *ortho*-Verbindung entzieht.

Weitere Versuche über das vorliegende Thema sind im Gange; über die erzielten Resultate werde ich in einer späteren Mitteilung berichten.

Charlottenburg, Technisch-chemisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule.

298. Th. Zerewitinoff: Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen mittels Magnesiumjodmethyl.

[4. Mittlg., aus dem Chem. Laborat. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 9. Juli 1912.)

In dem Journal der Chemical Society¹⁾ (laufender Jahrgang) ist eine Abhandlung von Harold Hibbert, betitelt: »The quantitative estimation of hydroxy-, amino- and imino-derivatives of organic compounds by means of the Grignard reagent«, erschienen. Der genannte Autor weist darauf hin, daß die niederen Glieder der Fettalkohole (Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol) bei Reaktion mit Magnesiumjodmethyl das Methan in einer Menge ausscheiden, die der Theorie nicht gleichkommt und zwar ergab Methylalkohol 45.5%, Äthylalkohol 71%, Propylalkohol 82.8% des zu erwartenden Methans.

Die Reaktion wurde von Hibbert unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel ausgeführt.

Diese Beobachtungen Hibberts veranlaßten uns, unsere Bestimmungsmethode von aktiven Wasserstoffatomen mittels Magnesiumjodmethyl eben bei diesen Alkoholen nachzuprüfen. Als Lösungsmittel haben wir das Pyridin benutzt. Die entsprechenden Ver-

¹⁾ Soc. 101, 328—341 [1912].

suche zeigten uns unzweideutig, daß auch die erwähnten niederen Alkohole bei Behandlung mit Magnesiumjodmethyl in Pyridinlösung quantitativ mit einem Hydroxyl in Reaktion treten. Die Menge des sich dabei entwickelnden Methans entspricht nahezu der Theorie, wie aus der weiter unten angeführten Tabelle zu ersehen ist.

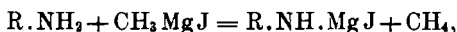
Tabelle I.

	g Subst.	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm in ccm	Prozentgehalt an Hydroxylen		Hydroxylzahl im Molekül gefunden
			% gef.	% ber.	
Methylalkohol	0.0494	31.53	48.76	53.12	0.92
»	0.0580	39.80	52.43	53.12	0.99
Äthylalkohol	0.0674	33.14	37.56	36.96	1.01
»	0.0441	22.42	37.75	36.96	1.05
Propylalkohol (normal)	0.0454	17.7	29.78	28.33	1.05
Butylalkohol (iso) . .	0.0652	19.7	23.08	22.97	1.00

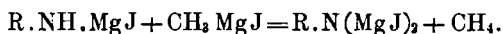
Bei der weiteren Ausbildung der magnesium-organischen Methode zur Bestimmung des »aktiven« Wasserstoffs in organischen Verbindungen¹⁾ haben wir derartige Bestimmungen bei den Diaminen ausgeführt und das Verhalten der Verbindungen der Fluoren-Reihe dem Magnesium-jodmethyl gegenüber untersucht.

Verhalten der Diamine gegen Magnesium-jodmethyl.

J. Sudborough und H. Hibbert hatten festgestellt, daß die primären Monoamine mit CH_3MgJ in Amyläther-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur mit einem Wasserstoffatom ihrer NH_2 -Gruppe reagieren:



das zweite Wasserstoffatom tritt nur beim Erwärmen mit CH_3MgJ in Reaktion:



Diese Regel wurde von uns auf die Säureamide ausgedehnt. Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs im Harnstoff und Thioharnstoff²⁾, d. h. in Verbindungen mit 2NH_2 -Gruppen bei einem Kohlenstoffatom, stießen wir aber auf eine Abweichung: diese Verbindungen reagieren mit CH_3MgJ bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Wasserstoffatomen, beim Erwärmen aber tritt noch ein Wasser-

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

²⁾ B. 41, 2241 [1908].

stoffatom in Reaktion, während das vierte aktive Wasserstoffatom gar nicht mit Magnesium-jodmethyl reagiert.

Daher schien es uns interessant, das Verhalten der Diamine zum Magnesium-jodmethyl zu untersuchen. Zu diesem Zwecke haben wir Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs in Diaminen ausgeführt: 1. aus der Alkylreihe: Äthylendiamin; 2. aus der Benzolreihe: *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamine (beide NH₂-Gruppen in einem Kern), Benzidin und *o*-Tolidin (NH₂-Gruppen in verschiedenen Kernen, die unmittelbar mit einander verbunden sind), *o*-Diamido-stilben (die NH₂-Gruppen in verschiedenen Kernen, die durch die C₂H₂-Gruppe verbunden sind); 3. aus der Naphthalinreihe: Naphthylendiamin.

Die Bestimmungen wurden sowohl in Pyridin-, als auch in Anisol-Lösung ausgeführt.

Tabelle II.

	Lösungsmittel	Substanz	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm		Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff			Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül		
			bei gewöhnl. Temperatur	nach Erwärmen	gefunden		berechnet	gefunden		berechnet
					ccm	ccm		o/o	o/o	
Äthylendiamin . . .	Pyridin	0.0262	17.50	26.95	3.00	4.62	6.66	1.80	2.77	4
<i>o</i> -Phenylendiamin	»	0.0304	11.85	17.61	1.75	2.60	3.70	1.89	2.81	4
»	Anisol	0.0303	14.06	19.33	2.08	2.86	3.70	2.24	3.09	4
<i>m</i> -Phenylendiamin	Pyridin	0.0601	23.94	34.95	1.79	2.61	3.70	1.93	2.82	4
<i>p</i> -Phenylendiamin	»	0.0201	7.86	12.02	1.76	2.69	3.70	1.90	2.91	4
Benzidin	»	0.0233	5.41	8.80	1.04	1.69	2.17	1.92	3.11	4
»	Anisol	0.0265	6.37	10.08	1.08	1.71	2.17	1.99	3.14	4
<i>o</i> -Tolidin	Pyridin	0.0724	14.32	22.23	0.89	1.38	1.84	1.89	2.93	4
<i>o</i> -Diamido-stilben .	»	0.0467	10.89	14.22	1.05	1.37	1.84	2.21	2.90	4
1.2-Naphthylendiamin	»	0.0845	24.39	33.95	1.30	1.78	2.52	2.05	2.91	4

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben wir die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs im Malonamid, NH₂.CO.CH₂.CO.NH₂, angeführt, wobei wir darauf hinwiesen, daß das Malonamid in Pyridinlösung mit CH₃MgJ bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Wasserstoffatomen, beim Erhitzen aber mit 4 H-Atomen reagiert. Diese Ab-

¹⁾ B. 41, 2241 [1908].

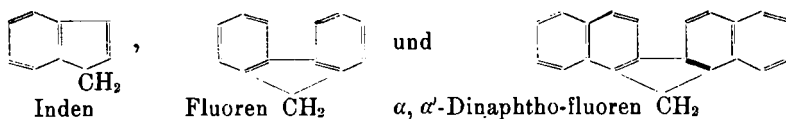
weichung kann jedoch dadurch erklärt werden, daß im Malonamid beim Erhitzen außer einem weiteren H-Atom der NH_2 -Gruppe noch ein H-Atom aus der CH_2 -Gruppe reagiert, in Übereinstimmung mit unserer Erfahrung bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs im Malonester und in der Malonsäure¹⁾.

Danach können wir schließen, daß die Verbindungen, die zwei Amidogruppen enthalten, mit CH_3MgJ bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Wasserstoffatomen, beim Erwärmen aber mit 3 Wasserstoffatomen reagieren; der vierte aktive Wasserstoff reagiert jedoch selbst beim Erwärmen nicht mit CH_3MgJ .

Verhalten der Verbindungen vom Typus des Indens und des Fluorens gegen Magnesium-jodmethyl.

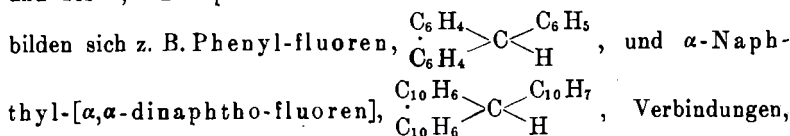
V. Grignard und Ch. Courtot²⁾ haben gefunden, daß die CH_2 -Gruppe im Inden und Fluoren unter gewissen Bedingungen mit magnesiumorganischen Verbindungen reagiert; dies gab ihnen die Möglichkeit, eine Reihe von Synthesen auszuführen.

Für die von uns entwickelte magnesiumorganische Methode zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs erschien es notwendig, die bezeichnete Reaktion quantitativ zu erforschen; deshalb haben wir eine Reihe von Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs im Inden, Fluoren, Dinaphthofluoren und ihren Derivaten mit Hilfe von Magnesium-jodmethyl in Pyridinlösung ausgeführt. Diese Präparate wurden mir von Hrn. Prof. A. E. Tschitschibabin zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm meinen tiefgefühlten Dank ausspreche.



reagieren in Pyridinlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit CH_3MgJ , jedoch beim Erhitzen (bis zu 85° im Laufe von 5 Minuten) quantitativ mit einem Wasserstoffatom, indem sie ein Molekül CH_4 ausscheiden.

Beim Ersatz eines Wasserstoffs in der CH_2 -Gruppe des Fluorens und des α, α' -Dinaphtho-fluorens durch ein Kohlenwasserstoff-Radikal



¹⁾ B. 41, 2243 [1908].

²⁾ C. r. 152, 272, 1492 [1911].

die gleichfalls mit CH_3MgJ beim Erhitzen mittels eines Wasserstoffatoms reagieren.

Beim Austausch des H in der letzteren Verbindung gegen eine OH-Gruppe erhält man Phenyl-fluorenol, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$, und α -Naphthyl- $[\alpha, \alpha'$ -dinaphtho-fluorenol], $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Diese Carbinole müßten, da sie eine OH-Gruppe enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur mit CH_3MgJ reagieren, aber die Bestimmungen zeigten, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur nur teilweise reagieren, beim Erhitzen bis zu 85° jedoch reagieren sie mit einem Wasserstoffatom, d. h. sie verhalten sich zum CH_3MgJ wie tautomere Verbindungen¹⁾. Aus diesem Grunde kann man diesen Verbindungen tautomere Formeln zuschreiben, ähnlich den Formeln von Herzig und Wengraf²⁾ für das Triphenylcarbinol.

Tabelle III.

	Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm		Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff		Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül	
		bei gewöhnl. Temperatur ccm	nach Erwärmen ccm	bei gewöhnl. Temperatur %	nach Erwärmen %	bei gewöhnl. Temperatur	nach Erwärmen
Inden	0.0500	0	8.80	0	0.79	0	0.92
Fluoren	0.0416	0	5.88	0	0.63	0	1.04
α, α' -Dinaphtho-fluoren .	0.0584	0	5.57	0	0.43	0	1.14
Phenyl-fluoren	0.0761	0	7.74	0	0.45	0	1.10
α -Naphthyl- $[\alpha, \alpha'$ -dinaphtho-fluoren]	0.0824	0	4.77	0	0.26	0	1.02
Phenyl-fluorenol	0.0351	1.06	3.10	0.14	0.39	0.36	1.02
» »	0.0464	1.70	4.33	0.16	0.42	0.41	1.17
» » ³⁾	0.0620	1.79	5.39	0.11	0.39	0.34	1.02
α -Naphthyl- $[\alpha, \alpha'$ -dinaphtho-fluorenol]	0.0647	0.50	3.22	0.04	0.22	0.16	0.90
α -Naphthyl- $[\alpha, \alpha'$ -dinaphtho-fluorenol]	0.0806	0.80	3.76	0.04	0.21	0.16	0.89

1) B. 41, 2243 [1908].

2) M. 22, 601 [1901].

3) In Anisol-Lösung.

Zur Reaktion mit CH_3MgJ sind nur die Kohlenwasserstoffe fähig, die nach dem Fluoren-Typus gebaut sind, während Diphenyl-methan, Dinaphthyl-methan, Triphenyl-methan, Trinaphthyl-methan (α und β), Trianisylmethan weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen mit CH_3MgJ reagieren.

299. Gustav Heller: Umlagerung von Pyrogallol-triacetat.

[Mitteilung aus dem Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Juli 1912.)

Wie G. Heller¹⁾ gezeigt hat, wird Phloroglucin-triacetat durch Erhitzen mit Chlorzink auf 130° recht glatt in Triaceto-triketo-hexamethylen umgelagert, wobei als Nebenprodukt Diacetro-triketo-hexamethylen erhalten wird. Die Substanzen sind als Triketo-hexamethylen-Derivate dadurch charakterisiert, daß durch Erhitzen mit 66-prozentiger Schwefelsäure sämtliche Acylreste abgespalten werden. Noch anschaulicher ist die Verseifung in alkalischer Lösung, da mit Natronlauge erst eine und dann eine zweite Acetylgruppe abgelöst werden, wodurch Di- und Monoaceto-triketo-hexamethylen sich bilden. Der letzte Acetylrest haftet etwas fester, wird aber durch stärkere Lauge auch eliminiert, wobei das primäre Verseifungsprodukt (Tri-keto-hexamethylen) in Phloroglucin²⁾ übergeht.

¹⁾ B. 42, 2736 [1909]; 45, 418 [1912].

²⁾ Zur Ergänzung der früheren Versuche wurden die Bedingungen festgestellt (mit Georg Kretschmar), unter welchen auch die letzte Acetylgruppe abgelöst wird, in dem Bestreben, das primär entstehende Tri-keto-hexamethylen zu fassen. Folgende Versuche geben darüber Aufschluß. I. Je 0.5 g Tri-, Di- und Monoaceto-triketo-hexamethylen wurden im Silber-tiegel mit 0.8 g Wasser und 2 g Ätzkali 20 Minuten im Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern schied sich Phloroglucin ab. 0.25—0.3 g. Die gleiche Menge wurde, ausgehend vom Phloroglucin, nach derselben Behandlung wiedergewonnen. — II. Beim Stehen der Monoaceto-Verbindung mit der sechsfachen Menge 50-prozentiger Kalilauge gab nach dem Ansäuern einer Probe nach 24 Stunden die isolierte Substanz deutliche Rotfärbung mit Eisenchlorid, ein Zeichen, daß noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden war; nach 48 Stdn. war nur Phloroglucin nachweisbar. — III. Mit 30-prozentiger Natronlauge war bei Zimmertemperatur die Verseifung erst nach 4 Tagen vollständig. — IV. Nach dem Kochen mit der 50-fachen Menge $\frac{1}{1}$ -Natronlauge während zweier Stunden war die Monoaceto-Verbindung noch größtenteils unverändert. — V. Durch Erhitzen mit 25-prozentiger Kaliumcarbonatlösung im zugeschmolzenen Rohr, 2 Stunden auf 100° , war