

0.1278 g Sbst.: 0.3848 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₇₆H₂₀O₃. Ber. C 82.08, H 5.30.

Gef. » 82.12, » 5.48.

Wie die Benzilsäure, so zeigen die beiden neuen Analoga dieser Verbindung beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure das Phänomen der Halochromie. Und zwar liegt hier ein ungewöhnlich schönes Beispiel vor für die allgemeine Regel, daß gefärbte Verbindungen bei der Beschwerung des Moleküls durch Phenylgruppen ihre Farbe vertiefen. Die Benzilsäure gibt nämlich mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote, die Phenyl-biphenyl-oxy-essigsäure eine blaue und die Di-biphenyl-oxy-essigsäure eine grüne Lösung von hoher Farbiintensität.

Was die Färbungen der Dinatrium-Additionsprodukte der Diarylketone anlangt, so ist als interessant zu erwähnen, daß sie gegenüber den Färbungen der entsprechenden Metallketylen alle eine Farbaufhellung bedeuten. Durch die Addition des zweiten Atoms Natrium wird das blaue Benzophenon-natrium rot, das blaugrüne Phenyl-biphenyl-ke-ton-natrium blau und ebenso das gelbgrüne Di-biphenyl-ke-ton-natrium blau, ein Beweis für die enorm chromophore Wirkung des dreiwertigen Kohlenstoffes in den Metallketylen.

Die Addition von Alkalimetall an den dreiwertigen Kohlenstoff der Triarylmethyle und an den zweiwertigen Stickstoff der Spaltungsprodukte der Tetraaryl-hydrazine haben wir bereits mit positivem Erfolg in Angriff genommen. Wir bitten, uns die Bearbeitung dieses Gegenstandes sowie den weiteren Ausbau der Metalladditionen an mehrfache Bindungen für die nächste Zeit zu überlassen.

71. J. v. Braun: Über das Quecksilber-cyclopentamethylen.
(Bemerkung zu der Abhandlung der HHrn.
Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. Januar 1914.)

Im Heft 1 dieses Jahrgangs der Berichte haben die HHrn. Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner eine Untersuchung publiziert¹⁾, in der sie gezeigt haben, daß sich 1.5-Dibrom-pentan im Gegensatz zum Äthylen- und Trimethylen-bromid mit Natriumamalgam zu einem

¹⁾ B. 47, 186 [1914].

Gemenge von Verbindungen der empirischen Zusammensetzung $C_5H_{10}Hg$ umgesetzt; eine dieser Verbindungen, die bei 120° schmilzt, fassen sie als das der einfachsten monomolekularen Formel entsprechende Quecksilber-cyclopentamethylen auf, und erklären die bei der Molekulargewichtsbestimmung gefundenen zu hohen Werte durch Annahme einer partiellen Assoziation der Moleküle in Lösung.

Zu dieser Untersuchung möchte ich mir die Bemerkung erlauben, daß ich im vergangenen Jahre gleichfalls begonnen habe, mich mit der Frage nach der Existenz cyclischer Verbindungen $(CH_2)_x > Hg$ zu beschäftigen; aus den Versuchen, die ich mit Hrn. Dr. Erich Danziger ausgeführt habe, habe ich nur einen ganz kurzen Auszug veröffentlicht¹⁾, weil wir aus äußeren Gründen die Untersuchung nicht mehr gemeinsam fortsetzen konnten, und weil es uns beim ersten Anlauf noch nicht geglückt war, unser Hauptziel zu erreichen, nämlich die wirklich monomolekularen Glieder $(CH_2)_4 > Hg$ und $(CH_2)_5 > Hg$ zu fassen.

Ich glaube auch nicht, daß dies bei den HHrn. Hilpert und Grüttner für die Pentamethylen-Verbindung der Fall ist. Denn wie man aus der folgenden Zusammenstellung der Siedepunkte der — sämtlich flüssigen — Verbindungen 1—8 mit Sicherheit voraussagen kann,

- | | |
|--|---------------------------------|
| 1. $C_2H_5-O-C_2H_5$ 35°, | 2. $(CH_2)_5 > O$ 88°, |
| 3. $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ 36°, | 4. $(CH_2)_5 > CH_2$ 80°, |
| 5. $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ 55°, | 6. $(CH_2)_5 > NH$ 105°, |
| 7. $C_2H_5-S-C_2H_5$ 92°, | 8. $(CH_2)_5 > S$ 141°, |
| 9. $C_2H_5-Hg-C_2H_5$ 159°, | [10. $(CH_2)_5 > Hg$ ca. 210°], |

wird wahres Quecksilber-pentamethylen keinen festen, bei 120° schmelzenden und (nach meinen Beobachtungen) undestillierbaren Körper, sondern eine sicher im Vakuum, wahrscheinlich auch bei Atmosphärendruck unzersetzt siedende Flüssigkeit darstellen und im übrigen mit dem Quecksilberäthyl die größte Ähnlichkeit zeigen. Bei den merkwürdigen Resultaten, welche man bei der Ermittlung der Molekulargröße quecksilberhaltiger Verbindungen zu erhalten pflegt, ist auf die für den Körper vom Schmp. 120° erhaltenen Molekulargewichtszahlen (330—386 statt 270) natürlich kein besonderer Wert zu legen, so daß man es hier wohl mit einem Polymeren von $C_5H_{10}Hg$ (vielleicht $Hg \left\langle \begin{smallmatrix} (CH_2)_5 \\ (CH_2)_5 \end{smallmatrix} \right\rangle Hg$) zu tun hat. Nach den im Gebiet der cyclischen Schwefelverbindungen von mir gesammelten Erfahrungen²⁾ halte ich es für wenig aussichtsvoll, in der Pentamethylenreihe, deren

¹⁾ B. 46, 1792 [1913].

²⁾ B. 43, 545, 3220 [1910].

Untersuchung ich nach der gründlichen und eleganten Arbeit von Hilpert und Grüttner nicht fortzusetzen gedenke, die Isolierung des monomeren Gliedes zu versuchen; für nicht ausgeschlossen halte ich es aber, daß $(\text{CH}_2)_4 > \text{Hg}$ — wenn auch vielleicht nur in sehr geringer Menge — sich in der nächst niederen Reihe wird fassen lassen, deren Untersuchung hier fortgesetzt wird.

72. J. v. Braun: Untersuchungen über Phenolbasen. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Februar 1914.)

Die pharmakologische Untersuchung der zum Hordenin, $(p)\text{-OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ homologen Basen: $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die sich aus den zum Phenyläthyl-chlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{Cl}$, homologen Chloriden haben gewinnen lassen, hatte zu einem recht auffallenden Resultat geführt: nach Versuchen von Hrn. Prof. Heinz in Erlangen bewirkten sie (an Kaninchen) statt einer Blutdruck-Steigerung, die man hätte erwarten sollen, eine recht bedeutende Blutdruck-Senkung¹⁾. In Anbetracht der Tatsache, daß sich verschiedene Tierspezies zuweilen pharmakologisch different verhalten, war es von Interesse, die Untersuchung auch an andrem Tiermaterial zu wiederholen und Hr. Prof. E. P. Pick in Wien hatte die Freundlichkeit, die Versuche bei Katzen durchzuführen. Aus seinen Beobachtungen, über die er an andrer Stelle eingehender berichten wird, ergab sich, daß bei Verlängerung der aliphatischen Kohlenstoffkette im Hordenin die blutdrucksteigernde Wirkung wohl quantitativ etwas geschwächt wird, nicht aber in das Gegenteil umschlägt, und als daraufhin Kaninchen noch einmal auf ihr Verhalten untersucht wurden, wurde auch für sie dasselbe gefunden; es bedürfen also die ersten Angabeu einer Korrektur²⁾. Bei dieser Sachlage schien es mir der Sicherheit halber zweckmäßig, auch die methyl-ärmeren homologen Phenolbasen, bei denen in Anbetracht der pharmakologischen Analogie zwischen Hordenin und *p*-Oxyphenyl-äthylamin, $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{NH}_2$, nunmehr auch mit Sicherheit Blutdrucksteigerung erwartet werden konnte, zu synthetisieren und im Tierexperiment untersuchen zu lassen. Die Synthese (vgl. Kapitel I), die für die höchsten Glieder nicht zu überwindende Schwierigkeiten bot,

¹⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, B. 45, 2504 [1912].

²⁾ Es scheint, daß hier geringe Differenzen in den Versuchsbedingungen das Resultat ungemein beeinflussen können.