

1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-5-[carbonsäure-anilid].

Auch das Diacetonitril-O-oxalsäure-anilid verhält sich beim Kochen mit Phenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung anders, als in essigsaurer Lösung, wobei es das gleiche Phenyl hydrazid, wie der entsprechende Ester liefert. Als es 2 Stdn. in Alkohol mit der Base gekocht wurde, entstand eine klare, rotbraune Lösung. Nach dem Einengen schied sich auf Zugabe von Äther eine gelb gefärbte krystallinische Substanz ab. Aus verd. Alkohol krystallisierte sie in farblosen, spitzen Nadeln, die bei 167—168° schmolzen.

0.1537 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1222 g Sbst.: 19.1 ccm N (16°, 761 mm).

C₁₈H₁₄ON₄. Ber. C 71.50, H 4.67, N 18.55.

Gef. » 71.53, » 4.64, » 18.49.

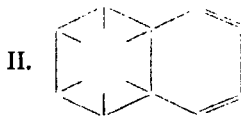
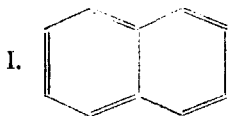
Die Substanz war löslich in Alkohol, Benzol, Essigäther und Chloroform, nicht in Äther und Wasser. In ihrer Lösung in konz. Schwefelsäure erzeugt Kaliumbichromat eine intensive violette Färbung. Es gelang nicht, den Anilin- gegen den Phenyl-hydrazin-Rest auszutauschen. Mit Phenyl-hydrazin trat beim Kochen in essigsaurer Lösung keine Veränderung ein.

244. A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem, IV.: Die Naphthalin Formel.

(Eingegangen am 18. Juli 1921.)

I.

Wenn auch die 1866 von Erlenmeyer aufgestellte symmetrische Naphthalin-Formel seitdem als Ausdruck der herrschenden Anschauung gelten kann, so treten doch immer wieder Verteidiger einer unsymmetrischen Formel auf. Vor kurzem haben v. Auwers und Frühling¹⁾ die Formel I, Fr. Mayer und Bansa²⁾ die Formel II. neuerdings befürwortet.



Da die von mir aus der Theorie intramolekularer Bewegungen abgeleitete Formel³⁾ symmetrisch ist, möchte ich im Folgenden einige neue Gesichtspunkte erörtern, die mir die Asymmetrie zu widerlegen scheinen.

¹⁾ A. 422, 211 [1921]. ²⁾ B. 54, 19 [1921]. ³⁾ B. 52, 1506 [1919].

v. Auwers und Frühling bezeichnen ihre Formel als ein einheitliches hydro-aromatisches Gebilde fortlaufend konjugierter Doppelbindungen. Sie begründen dieselbe mit der hohen Exaltation des Naphthalins (2.60 für $M\alpha$). Wenn man bedenkt, daß die Molekular-Refraktion dem Molekular-Volumen proportional ist¹⁾, und daß wir über die relativen Dimensionen der Ringe im Benzol und Naphthalin nichts wissen, so wird man einen Schluß aus dem Molekular-Volumen auf die Existenz oder Reihenfolge konjugierter Doppelbindungen hier nicht als zwingend anerkennen können. Die einzige chemische Reaktion, auf die sich v. Auwers und Frühling berufen²⁾, ist das Verhalten des Naphthalins bei katalytischer Hydrierung. Ihre Ansicht, daß dabei nur Dekahydro- und keine Tetrahydro-Verbindung entstehe, ist jedoch irrig.

Fr. Mayer und Bansa begründen die Formel II. mit der Beobachtung, daß sich die Nitro-naphthylamine-1 2 und -2.1 gegen *o*-Chlorbenzaldehyd verschieden verhalten. Sie hätten wohl schwerlich daran gedacht, aus diesem Unterschied von Isomeren einen so weitgehenden Schluß zu ziehen, hätten sie sich nicht auf Harries³⁾ und auf Willstätter⁴⁾ berufen können. Willstätter hat später zugegeben⁵⁾: »Das Verhalten des Naphthalins (bei der Hydrierung) ergibt keine Bestätigung der halb-olefinischen Formel, die Willstätter und Waser vor kurzem zur Diskussion gestellt haben.« Harries glaubt an der Formel II. festhalten zu sollen⁶⁾, da die Ozonisierung des Naphthalins nur zu einem Diozonid führt. Ich halte diesen Schluß nicht für zwingend. Sobald der eine Ring des Naphthalins (analog wie das Benzol selbst) ozonisiert wird, ist der andere durch CO_2C -Gruppen substituiert, und da nun CO_2H , CO_2CH_3 , NO_2 und andere O-haltige Substitutionsprodukte des Benzols nicht ozonisierbar sind, ist das negative Verhalten des Naphthalin-diozonids durchaus verständlich.

Will man sich auf einen sicheren empirischen Boden stellen, um aromatische Ringe zu erkennen, so scheinen mir hierzu folgende Reaktionen geeignet. Nur aromatische Aminoderivate geben Diazoverbindungen, die sich zu Azofarbstoffen kuppeln lassen, und nur bei aromatischen Körpern ist die Einführung von Hydroxylen auf dem Wege der Sulfierung und Alkalischemelze möglich.

Wollte man sich nun darauf berufen, daß alle bekannten Mono-Amino- und -Sulfoderivate des Naphthalins diesen Kriterien entsprechen, so würde sofort die bekannte gewaltsame Hypothese entgegen-

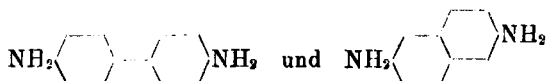
¹⁾ Nernst, Theoret. Chemie (1913), S. 337.

²⁾ l. c., S. 212 ³⁾ A 348, 337 [1905]. ⁴⁾ B. 44, 3430 [1911].

⁵⁾ B. 45, 1481 [1912]. ⁶⁾ Privatmitteilung.

gehalten werden, daß die Naphthylamine oder Naphthole nur in der einen Form existenzfähig seien¹⁾. Man hat bisher übersehen, die heteronuclearen Disubstitutionsprodukte, insbesondere die Naphthylendiamine und Dioxynaphthaline zu berücksichtigen, bei denen jene Hypothese versagt.

Die Naphthylendiamine (wie 2.6, 2.7, 1.5) geben reguläre Tetrazoverbindungen, die sich mit 2 Mol. von Naphthol-sulfonsäuren usw. zu normalen Diazofarbstoffen vereinigen. Wird z. B. das schwer lösliche Sulfat des 2.6-Naphthylendiamins bei 0° in verd. HCl suspendiert und Nitrit hinzugefügt, so löst es sich zu einer leicht löslichen, gelblich gefärbten Tetrazoverbindung. Diese kombiniert sich mit β -Naphthol-disulfonsäure R zu einem blauen Baumwoll-Farbstoff, der in Stärke, Affinität und Nuance von dem entsprechenden Benzidin-Farbstoff kaum zu unterscheiden ist. Diese Analogie der Körper:



demonstriert deutlich die symmetrische, beiderseits aromatische Struktur des Naphthalins.

Bei der Disulfierung des Naphthalins erhält man stets Gemische heteronuclearer Säuren, ein Beweis, daß beide Kerne gleich leicht sulfierbar sind. Das Verschmelzen mit Ätzalkalien liefert die entsprechenden Dioxy-naphthaline. In diesen reagiert jede OH-Gruppe selbständig aromatisch. Man erhält mit Ammoniumsulfid die Naphthylendiamine, mit Diazokörpern heteronucleare Disazo-Farbstoffe usw.

Auf das Verhalten der heteronuclearen Amino-naphthole, der *peri*-Verbindungen, sowie auf das *amphi*-Naphthochinon sei hier nur kurz verwiesen.

Danach erscheint die symmetrische, rein aromatische Struktur des Naphthalins als eine der am zuverlässigsten bewiesenen Tatsachen der organischen Chemie.

II.

Als ich ein Symbol für eine nicht-starre Naphthalin-Formel aufstellte, zog ich daraus die Schlußfolgerung, daß die β -C-Atome etwas stärker bewegt sein müßten als die α -C-Atome²⁾. Ein empirischer Beweis stand damals nicht zur Verfügung. Ein solcher könnte durch Vergleich der Molekular-Volumina (der Exaltationen) bei α - und β -Derivaten geführt werden. Neuerdings haben nun v. Auwers und Frühling solche Beobachtungen angestellt³⁾. Sie fanden für EM α bei

¹⁾ Henrich, Theorien d. organ. Chemie (1921), S. 160.

²⁾ B. 52, 1506 [1919]. ³⁾ A. 422, 200 [1921].

Naphthalin	+ 2.60,
Methyl-naphthalin,	α - + 2.63, β - + 3.03;
Chlor-naphthalin	α - + 2.48, β - + 2.74;
Naphthol-äthyläther	α - + 2.89, β - + 3.34;
Naphthoesäure-äthylester	α - + 3.12, β - + 3.67.

Mithin ergibt sich ausnahmslos eine größere Zunahme bei den β -Verbindungen in Übereinstimmung mit der theoretischen Forderung.

245. A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem, V.: Der Benzolring in Substitutionsprodukten.

(Eingegangen am 22. Juli 1921.)

Jede Substitution des Benzols hat eine gewisse Änderung des aromatischen Charakters zur Folge, deren Größe von der Art, Zahl und Stellung der Substituenten abhängt. Als extreme Beispiele sei an Dialkyl-*o*-toluidin oder Dialkyl-*o*-anisidin erinnert, von denen ich nachwies, daß sie sich chemisch fast wie aliphatische Amine verhalten¹⁾. Zahlenmäßig zeigen sich bei Substitutionsprodukten anomale Abweichungen der Molekular-Refraktionen, der Absorptions-Spektren und des Energie-Gehalts.

Sobald man sich von der Vorstellung des starren Benzolrings befreit hat, erscheinen solche Variationen als selbstverständliche Folgen von Hemmungen, und man wird zu der Annahme geführt, daß eine enge Beziehung zwischen jenen drei Größen vorhanden sein muß.

Tatsächlich ergibt sich, daß die Volumzunahmen von einer verhältnismäßigen Verlangsamung der Schwingungszahlen und einer hierzu parallelen Abnahme des Energie-Gehalts begleitet sind.

a) Molekular-Volumina.

Ein direktes Maß hierfür geben die den Volumen proportionalen Molekular-Refraktionen. Für Benzol fand v. Auwers²⁾ $M_a = 25.93$. Daß diese Zahl annähernd mit der Summe der Atom-Refraktionen (nach Eisenlohr) von 6 doppeltgebundenen C-Atomen + 6 H-Atomen $6 \cdot (3.256 + 1.092) = 26.108$ übereinstimmt, ist nach der früher gegebenen Ableitung³⁾ der Benzolformel verständlich. Völlige Identität

¹⁾ B. 25, 1610 [1892]; 26, 307 [1893]. Auch Diäthyl- α -naphthylamin gehört in diese Gruppe von Basen.

²⁾ A. 419, 104 [1919]. Dieser Arbeit sind auch die übrigen Refraktionen entnommen.

³⁾ B. 52, 935 [1919].