

stoff erhielten wir 2.544 g, aus ebensoviel Nadelstoff 2.493 g salzsaures Amino-acetylchlorid, d. h. 46% bzw. 45% der berechneten Ausbeute. In beiden Versuchsreihen war somit die Ausbeute aus Platten- und Nadelform gleich. Da wir wesentlich geringere Stoffmengen als E. Fischer zu unseren Versuchen verwendeten, erklärt sich, daß unsere Ausbeute die seine nicht ganz erreichte, und daß sie um so niedriger war, je weniger Ausgangsmaterial wir verwendeten. Alle Präparate von salzsaurem Amino-acetylchlorid lösten sich in wenig entwässertem Alkohol; aus den Lösungen krystallisierten die langen Nadeln von salzsaurem Glykokoll-ester, die bei 144° (k. Th.) schmolzen. Hierdurch ist erwiesen, daß in allen Fällen die gewünschte Chlorierung zum Säurechlorid eingetreten ist.

Zusammenfassung.

Die im Vorstehenden niedergelegte Untersuchung zeigt, daß die beim Glykokoll vermutete Isomerie nicht besteht. Der Unterschied der bei verschiedenartiger Krystallabscheidung erhaltenen Präparate in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten erklärt sich durch Mutterlaugeneinschlüsse, die die aus wäßriger Lösung sich abscheidenden großen Krystalltafeln enthalten, und verschwindet mit Entfernung der eingeschlossenen Wasserspuren. Interessant ist der recht wesentliche Einfluß der geringen Beimengung.

Ebenso wie Glykokoll verhält sich Alanin: zweifellos beruht auch hier der Unterschied im Verhalten der aus Wasser unkrystallisierten und der gefällten Präparate auf Wasser-Einschlüssen der ersteren.

133. Siegfried Skraup und Leo Freundlich: Zur Kenntnis der Halochromie-Erscheinungen bei Carbinolen (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. März 1922.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns¹⁾ in der Messung der Aufspaltungsgeschwindigkeit von Benzoxazol-Homologen zu Acylaminophenolen eine Methode gefunden, durch die sich die wechselnde Valenz-Beanspruchung verschiedener Alkyle miteinander vergleichen läßt, und so eine Reihenfolge derselben aufgestellt. Fast gleichzeitig hat H. Meerwein²⁾ eine zweite Methode zum selben Zweck im Verhalten *asymm.* Pinakone bei der Pinakolin-Umlagerung aufgefunden.

¹⁾ Skraup, A. 419, 1—92 [1919].

²⁾ A. 419, 121—175 [1919].

Beide Verfahren beruhen auf dem Einfluß, den die wechselnde Valenzbeanspruchung der Substituenten auf die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion ausübt. Wenn auch die gegen die Berechtigung solcher Schlüsse geäußerten Bedenken¹⁾, die auf Grund einer Arbeit von Polanyi²⁾ anscheinend noch weiter eingeschränkt werden müssen, dem einen von uns schon damals nicht zu gewichtig erschienen, so war uns doch von Interesse, die festgestellte Reihe von Substituenten in ihrem Einfluß auf das Gleichgewicht bei einer umkehrbaren Reaktion zu untersuchen.

Dies geschah in Fortsetzung der bekannten Versuche von Baeyer³⁾ und Kauffmann⁴⁾ durch die Messung der Basizität verschiedener (zunächst rein aromatisch-tertiärer) Carbinole, deren basischen Charakter der eine von uns seinerzeit⁵⁾ als Folge einer starken Beanspruchung des Carbinol-Kohlenstoffatoms abgeleitet hatte. Aus dieser Auffassung geht hervor, daß das Hydroxyl eines Carbinoles um so leichter durch Komplex- oder Salz-bildende Agenzien vom Carbinol-Kohlenstoffatom entfernt wird, d. h. das entstandene halochrome Salz gegen Hydrolyse um so unempfindlicher ist, je stärker die Substituenten das Carbinol-Kohlenstoffatom beanspruchen⁶⁾. Es geht aber weiter daraus hervor, daß bei Verwendung eines genügend stark beanspruchenden Aryls sich eine oder zwei der Phenylgruppen im Triphenyl-carbinol auch gegen aliphatische Radikale austauschen lassen, ohne daß die Halochromie-Erscheinungen verschwänden. Selbst sekundäre oder sogar primäre Alkohole, bei denen also ein oder zwei Alkyle in den Ausgangs-Carbinolen durch Wasserstoff ersetzt sind, sollten schließlich Halochromie zeigen. Unsere experimentellen Befunde haben alle diese Folgerungen bestätigt.

Zu einer vorläufigen Mitteilung darüber sehen wir uns dadurch veranlaßt, daß in jüngster Zeit zwei Arbeiten veröffentlicht wurden⁷⁾, die sich mit den Halochromie-Erscheinungen bei nicht rein aroma-

¹⁾ Literatur und Diskussion derselben A. 419, 38—39 [1919].

²⁾ Ztschr. f. Physik 2, 90 [1920]. ³⁾ B. 35, 3019 [1902].

⁴⁾ B. 46, 3788 [1913]; 52, 1422 [1919]. ⁵⁾ l. c., S. 44.

⁶⁾ Die Konsequenzen, die wir aus dieser Auffassung zogen, werden durch die eingehenden Untersuchungen von Hantzsch (B. 54, 2573 [1921] usw.) nicht berührt, da die größere »Basizität« nach Baeyer eine entsprechende Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen der farblosen Pseudo- und der farbigen Ionenform nach Hantzsch bedeutet, welche letztere plausiblerweise um so beständiger ist, je stärker das Zentralatom durch die Alkyle beansprucht wird.

⁷⁾ Heß und Weltzien, B. 54, 2511 [1921], und Ziegler, B. 54, 3003 [1921].

tischen Carbinolen befassen. In diesen werden, wohl veranlaßt durch die schönen Arbeiten von K. H. Meyer, Pfeiffer und Wieland¹⁾, den Beziehungen gerade zwischen ungesättigten und aromatischen Alkylen nachgegangen, während unsere Auffassung nicht in dem (gewissermaßen qualitativen) Sättigungscharakter, sondern der hohen (quantitativen) Valenz-Bearspruchung der Aryle die Vorbedingung für die Halochromie der substituierten Carbinole sieht und somit ein viel weiter gehendes Vorkommen dieser Erscheinung erwarten läßt. Sogar die Möglichkeit der Existenz rein aliphatischer Carbinole mit Halochromie-Erscheinungen schien uns unter Verwendung genügend stark beanspruchender Alphyle nicht ausgeschlossen. Das Material über diese ist bisher noch sehr spärlich; zur Synthese eines hierher gehörigen Carbinols kam praktisch einstweilen nur Isobutyl²⁾ in Frage; das aus Isovaleriansäure-ester und Isobutyl-magnesiumbromid nach der Grignardschen Methode erhaltene (rohe) Triisobutyl-carbinol zeigt in der Tat, in Eisessig gelöst, auf Zusatz von konz. Schwefelsäure ausgesprochene Gelbfärbung, die auf Zusatz von wäßrigem Alkohol verschwindet. Die Bildung halochromer Lösungen aus rein aliphatischem Material schließt, wie die des Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinols von Heß und Weltzien³⁾, die Annahme chinol-artiger Formulierungen für solche aus, was im Hinblick auf die noch jüngst von Kehrman⁴⁾ geäußerte Ansicht betont sei.

Die Reihenfolge der hier in Frage kommenden Alkyle ist, wie sich aus der Arbeit von Skraup⁵⁾ und einer folgenden Abhandlung von Skraup und Moser⁶⁾ ergibt, nach steigender Valenz-Bearspruchung

Wasserstoff, Äthyl, Methyl, Phenyl, *p*-Tolyl, *p*-Anisyl, α -Naphthyl.

Dementsprechend ist die Basizität der Carbinole von der allgemeinen Formel $R \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ für R =

Wasserstoff 0.330, Äthyl 0.341, Methyl 0.361, Phenyl 1.00, *p*-Tolyl 2.55⁷⁾,
p-Anisyl 6.99, α -Naphthyl 8.83.

Die Werte für Wasserstoff und die Alphyle liegen für genaue Vergleiche untereinander hier etwas eng beisammen; um dem abzu- helfen, wird man nur Carbinole mit einem oder zwei der stark beanspruchenden Aryle (Anisyl oder Naphthyl) zu wählen brauchen,

¹⁾ Lit. s. Heß, l. c.

²⁾ Skraup, l. c.

³⁾ l. c., S. 2515.

⁴⁾ B. 55, 507, besonders S. 508, Abschnitt 6 [1922].

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ B. 55, 1080 [1922].

⁷⁾ vergl. Mothwurf, B. 37, 3153 [1904], aus dessen Messung des Tri-*p*-tolyl-carbinols sich allerdings ein niedrigerer Wert (1.62—1.72) berechnen würde.

wofür wir einzelne Beispiele schon untersuchten. Daß die in der Phenyl-Reihe gefundenen Werte aber bereits erlauben, die Basizität neuer Carbinole mit befriedigender Genauigkeit zu errechnen, dafür liefert das neu dargestellte Anisyl-dimethyl-carbinol einen Beweis, dessen Basizität wir experimentell zu 0.972 fanden, während sich aus obigen Zahlen 0.916 berechnet. Die für das *n*-Propyldiphenyl-carbinol gefundene Basizität 0.368 steht mit der Feststellung Meerweins¹⁾ von der annähernden Gleichheit der Valenzbeanspruchung des Methyls und Propyls in guter Übereinstimmung.

Unsere Auffassung von der Halochromie der Carbinole setzt den engsten Zusammenhang zwischen der Basizität und der Radikal-Dissoziation der zugehörigen Hexaalkyl-äthane zu substituierten Methylen voraus²⁾, und zwar in dem Sinne, daß höhere Basizität mit wachsender Dissoziationstendenz parallel gehen muß, wofür folgende Zahlen den Beleg bringen:

Basizität von

Triphenyl-carbinol	1.00
Biphenyl-diphenyl-carbinol	3.19
α -Naphthyl-diphenyl-carbinol	8.83

Prozente Methyl in Benzol-Lösung von

Hexaphenyl-äthan	ca. 2–3 ³⁾
<i>symm.</i> Di-biphenyl-tetraphenyl-äthan	15 ⁴⁾
<i>symm.</i> Di- α -naphthyl-tetraphenyl-äthan	59 ⁵⁾

Infolge dieser Parallele ist z. B. ohne weiteres zu erwarten, daß das Tetramethyl-dianisyl-äthan, das unserem Dimethyl-anisyl-carbinol der Basizität 0.972 entspricht, praktisch dieselben Dissoziationserscheinungen zeigen wird, wie das Hexaphenyl-äthan selbst. Die sehr geringe Basizität rein aliphatischer Carbinole macht, wie schon gesagt, zur Auffindung auch der entsprechenden Radikale noch weitere Vorarbeit nötig. Wir bitten daher, uns das Studium in Richtung auf gemischt aliphatisch-aromatische und rein aliphatische Radikale noch einige Zeit zu überlassen.

Zur Halochromie der sekundären Alkohole ist zu bemerken, daß die Rotfärbung z. B. des Benzhydrols in konz. Schwefelsäure natürlich längst bekannt ist⁶⁾, sie wird von Neff⁷⁾ aber völlig anders aufgefaßt: Es soll

¹⁾ l. c., S. 127.

²⁾ Ziegler dagegen äußert (l. c., besonders S. 3007) erst die Absicht der Prüfung eines solchen; Heß und Weltzien (l. c., S. 2511, Anm. 1) drücken sich anscheinend auch nicht ganz bestimmt im Sinne eines solchen aus.

³⁾ B. 37, 2041 [1904]; vergl. B. 41, 2471 [1908].

⁴⁾ A. 394, 186 [1912].

⁵⁾ A. 394, 192 [1912].

⁶⁾ Auch die Halochromie z. B. des *p,p'*-Dimethoxy-benzhydrols oder α -Naphthyl-phenyl-carbinols ist in der Literatur schon erwähnt (B. 36, 655 [1903] und B. 37, 2757 [1904]).

⁷⁾ A. 298, 250, 255 [1897].

sich, und zwar in gleicher Weise aus Benzhydrol, seinen Äthern und Estern, sogar aus Benzilsäure, »ein und dieselbe Substanz, das Diphenylmethylenc«, bilden, dessen Polymerisationsprodukten die rote Farbe zukäme. Davon kann, wenigstens in den von uns benutzten Eisessig-Schwefelsäure-Gemischen gar keine Rede sein: Benzilsäure und ihre Ester (s. u.) werden nach der Messung unverändert zurückerhalten¹⁾; aus dem Benzhydrol erhielten wir durch die Einwirkung des zur Hydrolyse benutzten Alkohols bei der Aufarbeitung den Benzhydriläther. Da besondere Versuche uns zeigten, daß sich dieser innerhalb der zur Messung der Basizität nötigen Zeit nicht in nennenswerter Menge bilden kann, hoffen wir, auch Benzhydrol selbst nach der Vollendung der Hydrolyse unverändert noch isolieren zu können.

Die neue Methode zur Bestimmung der relativen Valenz-Beanspruchung von Substituenten, die in der Messung der Halochromie der Carbinole gegeben ist, haben wir auf ein Beispiel ausgedehnt, das mit den bisher bekannten zwei Methoden aus experimentellen Gründen nicht untersucht werden konnte: die Carboxylgruppe und ihre Derivate. Einstweilen haben wir dabei festgestellt, daß sich einmal die freie Carboxylgruppe, die in ihrer Valenz-Beanspruchung den Arylen nahesteht²⁾, von ihren Estern sehr merklich unterscheidet, was zu erwarten war, daß aber die Ester mit verschiedenen Alkylen auch untereinander recht erhebliche Unterschiede aufweisen, so daß bei der so häufigen Anwendung von Estern zu präparativen Zwecken eine systematische Berücksichtigung dieser Verhältnisse sich wichtig erweisen dürfte³⁾.

Am Beispiel der Benzilsäure fanden wir die Basizität der freien Säure zu 0.806, des Methylesters zu 0.501, des Äthylesters zu 0.429 (die Basizität des Triphenyl-carbinols, wie immer, als Einheit gesetzt).

Als interessant ist hierbei auch besonders hervorzuheben, daß sich die freie Säure als »basischer« erweist als ihre Ester! Es kommt bei der Halochromie-Erscheinung eben nur die Umlagerung in die Carboniumform nach Hantzsch bzw. die Wirkung der konz. Schwefelsäure auf die Hydroxylgruppe, nicht aber die erst in verdünnter, wäßriger Lösung eintretende Abdissoziation des Carboxyl-Wasserstoffatoms in Betracht.

¹⁾ Die von Klinger und Standtke, B. 22, 1211 [1889], beschriebene Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf Benzilsäure kommt unter unseren Versuchsbedingungen (in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur) also offenbar nicht zur Geltung.

²⁾ Dementsprechend gibt auch Atrolactinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (wie Methyl-diphenyl-carbinol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) in konz. Schwefelsäure deutliche Gelbfärbung.

³⁾ Unsere Arbeit wird auch in dieser Richtung fortgesetzt.

Als Beispiel eines primären Alkohols mit Halochromie fanden wir den 2.4-Dinitro-benzylalkohol¹⁾, der in Eisessig auf Zusatz von konz. Schwefelsäure intensive Gelbfärbung gibt und nach dem Verdünnen unverändert zurückerhalten wird, worauf hier angesichts der leichten Übergänge in die Stilben-Reihe²⁾ besonders geachtet wurde.

Die Messung der Basizität der Carbinole

erfolgte bei den Substanzen der Gruppe 1 (rein aromatische Carbinole) nach der Baeyerschen Vorschrift, indem für je 0.286 Millimol³⁾ des Carbinols 5 ccm Eisessig und ein Zusatz von 1 ccm einer 10-proz. Lösung von konz. Schwefelsäure in Eisessig angewandt wurden; es wurde, abweichend von Baeyer und in Übereinstimmung mit Mothwurf⁴⁾, stets bis zur Farblosigkeit titriert. Bei Gruppe 2 (gemischt aromatisch-aliphatische Carbinole) mußten der geringen Basizität halber für dieselbe Menge Carbinol je 3 ccm Eisessig und 3 ccm 50-proz. Eisessig-Schwefelsäure-Lösung angewandt werden. Bei Gruppe 3 (Benzilsäure und ihren Estern) tritt merkwürdigerweise nach diesem Verfahren, selbst beim Lösen der Substanzen in (fertiger) 50-proz. Eisessig-Schwefelsäure-Lösung keine Färbung auf; diese erfolgt nur, wenn zur Eisessig-Lösung der Substanz (0.286 Millimol in 4.5 ccm Eisessig) die konz. Schwefelsäure unverdünnt (1.5 ccm) zugegeben wurde. Nach der Hydrolyse wurde jedoch die Säure oder der Ester völlig unverändert zurückerhalten, so daß an eine weitergehende Veränderung zur Erklärung dieses auffälligen Verhaltens nicht gedacht werden kann. Als Vergleichssubstanz diente für jede der drei Gruppen Triphenyl-carbinol. Auf Temperatur-Konstanz bei der Hydrolyse wurde besonders geachtet und (durch Außenkühlung) 18—20° eingehalten. Die Werte der Einzelbestimmung erwiesen sich, z. B. beim Triphenyl-carbinol, als auf mindestens 2 % genau reproduzierbar.

Propyl-diphenyl-carbinol.

Phenyl-magnesiumbromid ließen wir auf Buttersäure-äthylester einwirken und beendigten die Reaktion durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und verd. Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Öl wurde im Hochvakuum der Quecksilberpumpe zwischen 125° und 130° Badtemperatur destilliert.

¹⁾ B. 35, 1266 [1902]; M. 23, 553 [1902]. ²⁾ M. 23, 553 [1902].

³⁾ Das ist die 0.100 g Trianisyl-carbinol (Baeyer) entsprechende Menge.

⁴⁾ l. c.

Substanz	ange- wandt g	Verbrauch an 75-proz. Alkohol		Basi- zität	Halochromie- Farbe
		für ange- wandte Menge	pro Milli- mol		
		ccm	ccm		

Gruppe 1:

Triphenyl-carbinol	0.3715	4.70	3.29	1.00	gelb
<i>p</i> -Tolyl-diphenyl-carbinol ¹⁾	0.0783	2.40	8.40	2.55	orange
Biphenyl-diphenyl-carbinol ²⁾	0.0960	3.00	10.50	3.19	rot
<i>p</i> -Anisyl-diphenyl-carbinol ³⁾	0.1658	13.15	23.01	6.99	tief orange
α -Naphthyl-diphenyl-carbinol ⁴⁾	0.0886	8.30	29.05	8.83	grün (Aufsicht) rot (Durchsicht)

Gruppe 2:

Triphenyl-carbinol	0.2017	12.70	16.38	1.000	orange gelb
Benzhydrol	0.1637	4.80	5.40	0.330	grünlich gelb
Methyl-diphenyl-carbinol ⁵⁾	0.1573	4.70	5.92	0.361	»
Äthyl-diphenyl-carbinol ⁶⁾	0.1075	2.85	5.62	0.343	»
Propyl-diphenyl-carbinol	0.1968	5.25	6.03	0.368	»
<i>p</i> -Anisyl-dimethyl-carbinol	0.0501	4.80	15.91	0.972	rot (wird über grün farblos)

Gruppe 3:

Triphenyl-carbinol	0.3715	30.80	21.57	1.000	orange
Benzilsäure	0.3258	24.25	17.88	0.806	rot
Benzilsäure-methylester ⁷⁾	0.3007	13.50	10.81	0.501	»
Benzilsäure-äthylester ⁸⁾	0.2976	10.75	9.25	0.429	rosa

Das Destillat erstarrte in der Kälte, wurde auf Ton abgepreßt und aus wenig Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 36°. Auch das Rohprodukt krystallisierte nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte und schmolz nach Umkrystallisieren bei 35°.

¹⁾ B. 37, 656 [1904].

²⁾ Biphenyl-diphenyl-chlor-methan, A. 372, 18 [1909], wurde so lange am Rückflußkühler mit Sodalösung gekocht, bis kein Halogen mehr nachzuweisen war. Anders dargestellt von W. Schlenk und T. Weickel, A. 368, 298 [1909].

³⁾ B. 35, 3027 [1902].

⁴⁾ B. 37, 627 [1904].

⁵⁾ C. r. 135, 533 [1902].

⁶⁾ B. 37, 231 [1904].

⁷⁾ B. 37, 2765 [1904].

⁸⁾ Dieser von Acree, B. 37, 2766 [1904], etwas anders dargestellte Ester wurde durch 5-stündiges Kochen von 10 g Benzilsäure, 100 ccm absol. Alkohol und 9 g konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler erhalten. Aufarbeitung nach Acree.

0.2001 g Sbst.: 0.6255 g CO₂, 0.1406 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 0.6137 g CO₂, 0.1431 g H₂O.

C₁₆H₁₈O. Ber. C 84.91, H 8.02.
Gef. • 85.28, 84.90, > 7.86, 8.12.

Das von Klages und Heilmann¹⁾ dargestellte Produkt schmilzt bei 65°. Sie finden aber für Wasserstoff 1.5—2.1 % zu wenig, so daß sie etwas anderes in Händen gehabt haben dürften.

p-Anisyl-dimethyl-carbinol

wird durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf *p*-Anisäure-äthylester und mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad erhalten. Nach der üblichen Aufarbeitung und Abdstillieren des Äthers hinterbleibt eine rötliche Flüssigkeit, die im Hochvakuum der Quecksilberpumpe bei 130° Badtemperatur völlig farblos übergeht.

Triisobutyl-carbinol

wurde durch entsprechende Einwirkung von Isobutyl-magnesiumbromid auf Isovaleriansäure-ester erhalten. Das Rohprodukt, das die oben beschriebene Halochromie-Erscheinung gibt, konnte bisher nicht rein erhalten werden, da es sich beim Versuch der Destillation im Hochvakuum zersetzte. Dies geht daraus hervor, daß aus dem Rohprodukt ein *p*-Nitrobenzoylderivat vom Schmp. 161°, aus den Fraktionen des Destillates ein solches vom Schmp. 120° (unscharf) erhalten wurde.

134. Siegfried Skraup und Marie Moser: Über Benzoxazol-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März 1922.)

In Fortführung der Untersuchungen, die der eine von uns seinerzeit über Benzoxazol und seine 2-Homologen ausgeführt hat²⁾, haben wir gelegentlich der Versuche zur Darstellung einiger neuer Derivate, die der Ringaufspaltung unterworfen werden sollten, einige nicht uninteressante Beobachtungen gemacht, die wir als charakteristisch für das Benzoxazol-System ansehen müssen und im Folgenden mitteilen wollen. Daran anschließend berichten wir über die Ergebnisse der Ringspaltung bei einer Anzahl von Homologen des Benzoxazols im Vergleich zu diesem selbst.

¹⁾ B. 37, 1451 [1904]. ²⁾ Skraup, A. 419, 1—92 [1919].