

8. F. Krollpfeiffer: Über die Molekularrefraktion des Anthracens.

(Eingegangen am 9. November 1921.)

In einer vor kurzem an die »Annalen der Chemie« gesandten Arbeit habe ich mich eingehend mit der spektrochemischen Untersuchung aromatischer Verbindungen in Lösungen beschäftigt und besonders das spektrochemische Verhalten des Naphthalins und Anthracens studiert.

Durch kritische Untersuchungen an reinen Verbindungen und an ihren Lösungen in Chinolin wurde die Brauchbarkeit des Chinolins als Lösungsmittel bei der spektrochemischen Untersuchung hochschmelzender Naphthalin- und Anthracen-Derivate festgestellt. Die Molekularrefraktionen dieser hochschmelzenden Verbindungen sind der direkten Messung nicht zugänglich, lassen sich aber bei Verwendung von Chinolin als Lösungsmittel in guter Annäherung nach der Mischungsregel berechnen.

$$M \cdot R_x = M \left(R_L \frac{100}{p} - R_{Lm} \frac{100 - p}{p} \right)$$

In der Formel bedeutet M das Molekulargewicht der in Lösung untersuchten Verbindung, R_x ihre spezifische Refraktion in dem Lorenz-Lorentz'schen Ausdruck, R_L die spezifische Refraktion der Lösung und R_{Lm} die des Lösungsmittels. p ist der Prozentgehalt der gelösten Verbindung

Im Vergleich zu den an reinen Verbindungen selbst erhaltenen Werten für die Molekularrefraktion besitzen diese in Lösung ermittelten Werte natürlich eine etwas geringere Genauigkeit, besonders wenn man wegen Schwerlöslichkeit der zu untersuchenden Verbindung bei höherer Temperatur arbeiten muß. Für Verbindungen mit großen spezifischen Exaltationen lassen sich aber bei einiger Vorsicht spektrochemische Werte erhalten, die durch die Größe der Versuchsfehler nicht entstellt werden.

Durch Messungen an Lösungen von Anthracen in Chinolin erhielt ich auf diese Weise $M_D^{99.5} = 65.3$ (Mittelwert). Dieser Wert weicht sehr stark von dem kürzlich von v. Steiger¹⁾ durch Untersuchung des Anthracens in Naphthalin als Lösungsmittel erhaltenen Wert $M_D^{90.35} = 59.7$ ab.

Das Anthracen ist schon früher von Chilesotti²⁾ in Naphthalin als Lösungsmittel untersucht worden. Aus seinen Beobachtungen berechnet sich $M_D^{98.0} = 59.69$, $M_D^{94.8} = 59.67$. v. Steiger

1) B. 55, 1973 [1922].

2) G. 30, I 149 [1900].

konnte also durch seine Untersuchungen den Wert Chilesottis bestätigen.

Der von mir an Lösungen von Anthracen in Chinolin für die Molekularrefraktion erhaltene Wert besitzt nach dem spektrochemischen Verhalten von Anthracen-Derivaten, bei denen die direkte Bestimmung im Schmelzfluß möglich war, theoretisch entschieden eine größere Wahrscheinlichkeit als der Wert der genannten Autoren. Die starke Abweichung der fraglichen Werte konnte nun durch den Einfluß des Naphthalins als Lösungsmittel bedingt sein. Bekanntlich ist ja der Einfluß des Lösungsmittels bei spektrochemischen Untersuchungen an Lösungen der unsicherste und undurchsichtigste Faktor, über den man sich vor der Bewertung spektrochemischer Bestimmungen an Lösungen durch Anstellung kritischer Versuche klar werden muß.

Da die Untersuchung von 1-Methyl-anthracen und 9-Äthyl-anthracen in Chinolin als Lösungsmittel für die Molekularrefraktion Werte geliefert hatte, die in relativ guter Annäherung mit den am Schmelzfluß der reinen Substanzen ermittelten Werten übereinstimmten, war auf Grund der bisherigen Erfahrungen zu erwarten, daß die Untersuchung dieser Stoffe in Naphthalin als Lösungsmittel zu ähnlich stark verkleinerten Werten führen würde, wie sie v. Steiger und Chilesotti für das Anthracen erhielten. Bei einer Untersuchung von 1-Methyl-anthracen und 9-Äthyl-anthracen in Naphthalin als Lösungsmittel erhielt ich aber zu meiner Überraschung für M_D bei beiden Verbindungen Werte, die mit den an den Schmelzen der reinen Substanzen ermittelten verhältnismäßig gut übereinstimmen, was bei Berücksichtigung der spezifischen Exaltationen noch besser zum Ausdruck kommt.

	t°	M_D	$E_{\Sigma D}$
1-Methyl-anthracen, geschmolzen	99.4 ^o	69.35	+ 4.03
1-Methyl-anthracen, 11.115% in Naphthalin gelöst	99.5 ^o	69.71	+ 4.20
9-Äthyl-anthracen, geschmolzen	99.2 ^o	74.47	+ 4.00
9-Äthyl-anthracen, 10.789% in Naphthalin gelöst	99.1 ^o	74.84	+ 4.18

Es läge hier also entgegen den Beobachtungen in meiner eingangs erwähnten Arbeit zum ersten Male der Fall vor, daß sich der Stammkörper bei seiner spektrochemischen Untersuchung im selben Lösungsmittel ganz anders verhält als seine Derivate. Um dies nachzuprüfen, habe ich sorgfältigst gereinigtes Anthracen nochmals, in Naphthalin gelöst, untersucht. Die hierbei

erhaltenen Werte für M_D sind weit höher als die Werte v. Steigers und Chilesottis, stehen aber in bestem Einklang mit meinen in Chinolin für das Anthracen gefundenen Werten und den bei der Untersuchung der beiden Alkyl-anthracene gemachten Erfahrungen. Der abnorme Einfluß des Lösungsmittels, wie er scheinbar in den Beobachtungen von v. Steiger und Chilesotti zum Ausdruck kommt, ist also in Wirklichkeit nicht vorhanden.

M_D -Werte für Anthracen aus Lösungen.

Lösungs- mittel	o/o An- thracen	Beobach- tungstem- peratur	M_D	$E \Sigma_D$	Beobachter
Naphthalin	10,010	94.8°	59.67	+ 1.51	Chilesotti
»	10,101	98.0°	59.69	+ 1.52	»
»	7.9765	90.35°	59.65	+ 1.50	v. Steiger
»	9.519	99.4°	65.52	+ 4.80	Krollpfeiffer
»	8,098	99.4°	65.39	+ 4.72	»
»	8 175	99.4°	65.39	+ 4.72	»
Chinolin	9.822	99.5°	65.44	+ 4.75	»
»	10.950	99.5°	65.07	+ 4.54	»

Das spektrochemische Verhalten des Anthracens und seiner Derivate, das in einer ebenfalls kürzlich von v. Auwers und mir an die »Annalen der Chemie« gesandten Arbeit behandelt wird, spricht ganz entschieden für die Unrichtigkeit der M_D -Werte des Anthracens, wie sie von v. Steiger und Chilesotti gefunden wurden. Die Untersuchung reiner, geschmolzener Alkyl-anthracene ergab $E \Sigma_D^{100} = 4.0$; wäre der v. Steiger-Chilesottische Wert für das Anthracen $E \Sigma_D^{100} = 1.5$ richtig, so hieße dies, daß die Einführung einer Alkylgruppe in das Anthracen einen Zuwachs der »spezifischen Exaltation« um 2,5 Einheiten bewirke, eine Erscheinung, die ohne jede Analogie in der Spektrochemie dastehen würde. Im Gegenteil konnten v. Auwers und ich zeigen, daß Alkyle im Anthracenmolekül ähnlich wie im Naphthalin, wenn ihnen überhaupt ein Einfluß zukommt, nur ganz schwach depri-mierend auf die Exaltation des Stammkörpers wirken.

Zur Kontrolle meiner Bestimmungen habe ich schließlich noch das Phenanthren, in Benzol und in Naphthalin gelöst, untersucht und fand in beiden Fällen für M_D Werte, die mit den Beobachtungen von Chilesotti und v. Steiger gut übereinstimmen.

Der von Chilesotti und auch von v. Steiger für die Molekularrefraktion des Anthracens ermittelte Wert $M_D = 59.7$ ist also durch den Wert $M_D = 65.4$ zu ersetzen.

Untersuchungen in Napl

Substanz	o/o-Gehalt	t	d _t	n _α	n _D	n _β
1-Methyl-anthracen .	100	99.4°	1.0471	1.66692	1.68027	1.72106
	11.115 100 o/o	99.5°	0.9715	1.58455	1.59272	1.61585
	Naphthalin	99.3°	0.9631	1.57524	1.58276	1.60387
9-Athyl-anthracen .	100	99.2°	1.0413	1.66282	1.67621	1.71845
	10.789 100 o/o	99.1°	0.9712	1.58431	1.592.0	1.61567
	Naphthalin	99.2°	0.9630	1.57520	1.58276	1.60386
Naphthalin ¹⁾ . . .	100	99.5°	0.9629	1.57535	1.58291	1.60401
Anthracen	8.175	99.4°	0.9697	1.58331	1.59142	1.61398
	8.098	99.4°	0.9697	1.58331	1.59137	1.61398
	9.519	99.4°	0.9707	1.58473	1.59283	1.61577
Phenanthren	13.324	99.3°	0.9754	1.58574	1.59355	1.61577

Phenanthren in

Phenanthren	9.624	8.1°	0.9099	1.51909	1.52406	1.53802	1.54
	100 o/o Benzol	8.2°	0.8906	1.50370	1.50808	1.52055	1.52

M_D-Werte für Phenanthren aus Lösungen.

Lösungs- mittel	o/o Phen- anthren	Beobach- tungstem- peratur	M _D	E Σ _D	Beobachter
—	100.00	129.6°	62.80	+ 3.27	Krollpfeiffer
Naphthalin	13.324	99.3°	62.65	+ 3.18	»
»	8.539	87.65°	62.68	+ 3.20	v. Steiger
»	43.126	88.42°	62.64	+ 3.18	»
Benzol	12.112	23.2°	62.49	+ 3.09	Chilesotti
»	9.624	8.1°	62.47	+ 3.08	Krollpfeiffer
Chinolin	10.653	15.7°	61.72	+ 2.66	»
»	25.995	15.7°	61.66	+ 2.63	»

Um Aufschluß über die Chilesotti und v. Steiger bei ihren Bestimmungen unterlaufenen Fehler zu erhalten, habe ich für das Anthracen aus ihren und meinen Bestimmungen Dichte und Brechungsindex für Natriumlicht für die Vergleichstemperatur von 99.4° berechnet. Wenn auch die Mischungsregel für die Berechnung dieser Konstanten nicht immer streng gültig

¹⁾ Dieses Präparat wurde für alle nachfolgenden Untersuchungen als Lösungsmittel benutzt.

Naphthalin als Lösungsmittel.

M_α	M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma\beta} - \Sigma_\alpha$ %	$E_{\Sigma\gamma} - \Sigma_\alpha$ %	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.					Gef.
0	68.28	61.60	69.35	1.61	4.26	2.60	--	+ 3.74	+ 4.08	+ 165	--
0	68.58	61.60	69.71	1.61	4.44	2.60	--	+ 3.88	+ 4.20	+ 176	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
0	73.32	66.22	74.47	1.68	4.73	2.71	--	+ 3.70	+ 4.00	+ 182	--
0	73.62	66.22	74.84	1.68	4.85	2.71	--	+ 3.84	+ 4.18	+ 189	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1	64.30	56.98	65.39	1.54	4.14	2.48	--	+ 4.37	+ 4.72	+ 169	--
1	64.32	56.98	65.39	1.54	4.13	--	--	+ 4.39	+ 4.72	+ 168	--
1	64.46	56.98	65.52	1.54	4.15	--	--	+ 4.47	+ 4.80	+ 170	--
1	62.02	56.98	62.65	1.54	2.87	2.48	--	+ 3.09	+ 3.18	+ 86	--

Benzol gelöst.

1	61.60	56.98	62.47	1.54	3.15	2.48	5.30	+ 2.86	+ 3.08	+ 105	+ 114
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

ist, so lassen doch die Zahlen der nachstehenden Tabelle deutlich erkennen, daß der Fehler Chilesottis in den Dichte-Bestimmungen, der v. Steigers in den Bestimmungen der Indices zu suchen ist. Ein Vergleich mit den Konstanten des 1-Methyl- und des 9-Äthyl-anthracens spricht eindeutig für die Richtigkeit meiner Bestimmungen, da sich bekanntlich die Konstanten von Homologen nur wenig von denen des Stammkörpers unterscheiden.

Substanz	%-Gehalt	Lösungs-mittel	$\alpha_4^{99.4^\circ}$	$n_4^{99.4^\circ}$	Beobachter
Anthracen	10.010	Naphthalin	1.176	1.699	Chilesotti
"	10.101	"	1.199	1.709	"
"	7.9765	"	1.040	1.604	v. Steiger
"	8.098	"	1.046	1.687	Krollpfeiffer
1-Methyl-anthracen	100	--	1.047	1.680	"
9-Äthyl-anthracen	100	--	1.041	1.676	"

Ein merkwürdiger Zufall fügte es, daß die aus den verschiedenen fehlerhaften Bestimmungen der genannten Beobachter berechneten Molekularrefraktionen völlig übereinstimmten. Der Fall zeigt deutlich, daß bei spektrochemischen Untersuchungen an Lösungen größte Sorgfalt und Kritik ganz besonders angebracht sind.

Präparate.

Naphthalin: Das Naphthalin wurde zunächst etwa $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß über Natrium gekocht und anschließend daran unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dann je einmal aus Eisessig, Aceton und Alkohol umkrystallisiert. Zum Schluß nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Sieden über Natrium destilliert. Da für die Untersuchung der beiden Alkyl-anthracene das Naphthalin stets neu gereinigt war, wurden jedesmal seine Konstanten neu ermittelt. Alle anderen Untersuchungen wurden mit dem gleichen Präparat von gereinigtem Naphthalin durchgeführt, dessen Konstanten bei verschiedenen Bestimmungen die gleichen Werte ergaben. Schmp. 80° .

Benzol: »Tiophen-freies Benzol für kryoskopische Bestimmungen« wurde vor seiner Verwendung nochmals über Natrium destilliert.

1-Methyl-anthracen: Wurde nach O. Fischer¹⁾ durch Zinkstaub-Destillation aus dem 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon²⁾ dargestellt. Aus Methylalkohol farblose, glitzernde Nadeln oder Federn vom Schmp. $85-86^{\circ}$.

9-Äthyl-anthracen: Nach einem von F. Branscheid und mir ausgearbeiteten Verfahren, über das ich später näher berichten werde, dargestellt. Aus Petroläther farblose, blau fluoreszierende Blättchen vom Schmp. 59° . (Liebermann: $60-61^{\circ}$.)

Anthracen: Wurde nach der bekannten Gräbe-Liebermann'schen Methode aus reinem Anthrachinon durch Reduktion mit Zinkstaub gewonnen. Das erhaltene Rohprodukt trennte man durch wiederholtes Verküpen mit Hydrosulfit von etwas beigemengtem unverändertem Anthrachinon, zog zur Entfernung von etwas Anthron mehrmals durch Kochen mit alkoholischem Alkali aus und krystallisierte zuletzt je 2-mal aus Benzol und aus Eisessig um. Schmp. $212-213^{\circ}$. Für die Reinheit des Produktes sprach seine starke bläuliche Fluorescenz, die nur an Krystallen von reinem Anthracen beobachtet wird.

Phenanthren: Ein reines Präparat der Sammlung besaß nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. $70-80^{\circ}$) den in der Literatur angegebenen Schmp. 100° .

Beobachtungsmaterial.

Zur Kontrolle wurde der Brechungsindex außer für die D-Linie auch für die Wasserstoff-Linien H_{α} , H_{β} und, wenn Ablesung möglich, auch für H_{γ} bestimmt. Die Brechungsindices wurden mit dem großen Pulfrich'schen Refraktometer und die Dichten hochschmelzender Verbindungen mit dem Pyknometer von Eijkman bestimmt. Die Beobachtungsdaten für die Untersuchung des geschmolzenen reinen Phenanthrens und die für die

¹⁾ J. pr. [2] 83. 203 [1911].

²⁾ B. 41. 3634 [1908].

angeführten Lösungen in Chinolin finden sich in der demnächst erscheinenden Arbeit und werden hier nicht nochmals angeführt. Erwähnt sei nur noch, daß die Durchrechnung der Chilesottischen Daten für das Phenanthren und Anthracen keine brauchbaren $E\Sigma$ -Werte lieferte, jedoch sei von der Wiedergabe dieser Berechnungen abgesehen.

Marburg, Chemisches Institut.

9. Bruno Emmert und Julius Stawitz: Über die Farbe der γ, γ' -Dipyridylum-halogenide.

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

(Eingegangen am 9. November 1922)

Das erste γ, γ' -Dipyridyl-Halogenalkylat, nämlich das Dijodmethylat wurde von Weidel und Russo aus den Komponenten gewonnen und als schön krystallisierende, gelbrote¹⁾ Substanz beschrieben. Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von *N, N'*-Diisobutyl- und *N, N'*-Diisoamyl-[tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl] mit Jod erhielten Emmert und Parr²⁾ vor einiger Zeit das tiefrote γ, γ' -Dipyridyl-Dijodisobutylat und Dijodisoamylat, welche zur Identifizierung auch aus den Komponenten dargestellt wurden. Die zugehörigen Bromide und Chloride waren gelb resp. ungefärbt. Kurze Zeit später erhielten Weitz und Ludwig³⁾ auf ähnlichem Wege das γ, γ' -Dipyridyl-Dijodbenzylat und -Dichlorbenzylat. Um über eine möglichst große Auswahl von Ausgangsmaterialien für unsere Arbeiten über Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] zu verfügen, haben wir eine große Reihe solcher Salze, darunter auch die noch unbekanntenen Dipyridyl-Monojodalkylate hergestellt. Im Hinblick auf das große, theoretische Interesse, welches die Farberscheinungen bei Ammoniumsalzen, z. B. Pyridinium-, Chinolinium-, Acridinium-Salzen besitzen, wollen wir hier unsere Erfahrungen über die besonders prägnant gefärbten Dipyridylum-Salze, soweit sie nicht schon in früheren Mitteilungen gebracht wurden, zusammenstellen.

Von den untersuchten γ, γ' -Dipyridyl Dijodalkylaten sind Methylat, Propylat, Isobutylat, Isoamylat, Benzylat, wie auch das Dipyridyl-Dijodhydrat krystallwasserfrei in wenig verschiedenen Abstufungen rot gefärbt. Das Di-

¹⁾ M. 3, 863 [1882]. — Wir möchten die Krystalle als rot mit einem Stich ins Orange bezeichnen.

²⁾ B. 54, 3168 [1921]. ³⁾ B. 55, 395 [1922].