

säuren möglichst zu verhindern, was dadurch gelang, daß mit der zweiten Destillation bereits nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. begonnen wurde. Das in etwas reichlicherer Menge übergehende Öl wurde in kaltem, wasserfreiem Äther aufgenommen und der Äther-Rückstand tagelang im eisgekühlten Exsiccator aufbewahrt. Nach längerer Zeit bildeten sich farblose, blättchenförmige Krystalle. Durch öftere Wiederholung der Destillation gelang es, im ganzen 0.4 g dieser Krystalle zu erhalten. Sie sind in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich; die wäßrige Lösung reagiert sauer.

0.1006 g Sbst.: 0.1700 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7$. Ber. C 46.15, H 5.98. Gef. C 46.09, H 6.01.

0.1020 g Sbst. in 23.25 g Chloroform: $\Delta = 0.080^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7$. Ber. Mol.-Gew. 234. Gef. Mol.-Gew. 213.

Aus diesen Zahlen folgt, daß der fragliche Stoff aus Dilactyl-milchsäure besteht. Es ist auf diesem Wege das erstmal gelungen, diese Säure krystallisiert zu erhalten.

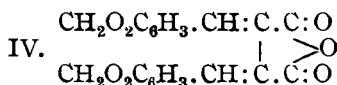
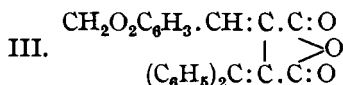
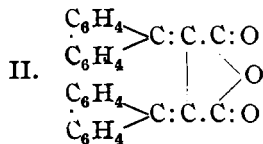
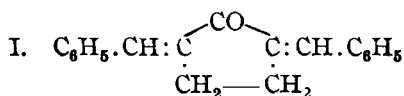
Die Herstellung des eigentlichen Milchsäure-anhydrids und des Dimilchsäure-anhydrids ist bisher nicht gelungen. Das von E. Jungfleisch und M. Godchot¹⁴⁾ angegebene Verfahren zur Herstellung von Dimilchsäure-anhydrid durch Destillation von Dimilchsäure bei 20 mm Druck führte trotz mehrfacher Wiederholung nicht zum Ziele. Die Versuche werden fortgesetzt.

240. Richard Dietzel und Joseph Naton: Die Halochromie der Fulgide (II).

[Aus d. Laborat. f. Angewandte Chemie an d. Universität München.]

(Eingegangen am 2. Mai 1925.)

Die Untersuchungen von H. Stobbe und R. Dietzel¹⁾ über die von ihnen aufgefundenene Halochromie der Di-, Tri- und Tetraphenylfulgide führten zu einer auffälligen optischen Parallele zwischen der Halochromie dieser Fulgide und den Halochromie-Erscheinungen, die viele ungesättigte Ketone, besonders Derivate des Dibenzal-acetons, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_5$, und des 2.5-Dibenzal-cyclopentanons (I), zeigen.



Stobbe und Dietzel fanden, daß die Halochromie der obigen Fulgide ähnlich wie die der Ketone vor allem hinsichtlich der Natur der in den halochromen Additionsverbindungen die bathochrome Wirkung erzeugenden Chromophore einfach und befriedigend durch die von P. Pfeiffer²⁾ und

¹⁴⁾ loc. cit.

¹⁾ B. 55, 3567 [1922].

²⁾ A. 376, 285 [1910], 383, 92 [1911], 404, 1 [1914], 412, 253 [1917].

J. Lifschitz³⁾ entwickelten Anschauungen erklärt werden kann. Dasselbe gilt, wie in Folgendem dargetan sei, auch für die in der Zwischenzeit untersuchte Halochromie von drei anderen Fulgid-Typen, dem Bis-diphenylfulgid (II) (Schmp. 244⁰), dem Diphenyl-piperonylfulgid (III) (Schmp. 228⁰) und dem Dipiperonylfulgid (IV) (Schmp. 210⁰), sodaß die Analogie zwischen den Keton- und Fulgid-Halochromen durchgreifend zu sein scheint.

Das Bis-diphenylfulgid (II) ist in krystalliner Form gelbrot, das Diphenyl-piperonylfulgid (III) gelb, das Dipiperonylfulgid (IV) ebenfalls gelb. Jedes der drei Anhydride löst sich etwa mit seiner Körperfarbe in neutralen organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Petroläther, Äther, Alkohol usw., dagegen mit viel tieferer Farbe in stark sauren Lösungsmitteln, wie Mono-, Di- und Trichlor-essigsäure sowie Naphthalin- β -sulfonsäure. So liefert z. B. das gelbe Dipiperonylfulgid mit Chloroform eine gelbe, mit Trichlor-essigsäure dagegen eine tiefrote Lösung. Ähnlich auffällige Farbunterschiede in neutralen Lösungsmitteln einerseits und stark sauren Medien andererseits zeigen auch die anderen Fulgide, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Chloroform	Essigsäure	Monochlor-essigsäure	Dichlor-essigsäure	Trichlor-essigsäure
Bis-diphenylfulgid (II)	hellgelb	hellgelb	gelb	dunkelgelb	orange
Diphenyl-piperonylfulgid (III)	gelb	gelb	orange	rot	dunkelrot
Dipiperonylfulgid (IV)	hellgelb	hellgelb	gelb-orange	rot-orange	tiefrot

Es ist bisher nicht gelungen, die Fulgide aus diesen dunkelfarbigem Lösungen in Form ihrer festen Molekülverbindungen zu isolieren. Stellt man z. B. gesättigte Lösungen in Mono-, Di- oder Trichlor-essigsäure her und versetzt sie sukzessive mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln, in denen die Fulgide schwer löslich sind, so trüben sich die Lösungen nach anfänglichem Klarbleiben allmählich unter Aufhellung, und schließlich bildet sich ein Niederschlag, der sich in jedem Falle als unverändertes Fulgid erweist. Dasselbe ist der Fall, wenn man die konz. Chlor-acetat-Lösungen im Exsiccator über Natronkalk abdunstet. Auch hier entstehen Rückstände, die aus unverändertem Fulgid bestehen. Man muß deshalb annehmen, daß die dunkelfarbigem Molekülverbindungen in festem Zustand nicht isolierbar, in der Lösung aber als Solvate vorhanden sind, und daß sie in wäßriger Lösung, selbst bei einem großen Überschuß von Säure, in die beiden Komponenten dissoziieren.

Wir mußten uns aus diesem Grunde vorläufig auf die Untersuchung der Lösungen der Halogen-acetate beschränken. H. Stobbe und R. Dietzel (l. c.) fanden bei den Messungen der Farbintensitäten der bereits erwähnten Fulgid-Halochromen im sichtbaren Teil des Spektrums, daß die Lichtabsorption abhängt von der Stärke der verwendeten Säuren und der Natur der Aryle. Sie schlossen, daß die Fulgide in der Monochlor-

³⁾ B. 50, 906, 1719 [1917], 52, 1919 [1919]; Ph. Ch. 95, 1, 126 [1920]; Ztschr. wiss. Phot. 16, 101, 140, 269 [1916].

essigsäure selbst bei überschüssiger Säure noch zum Teil in freies Anhydrid und freie Säure dissoziiert sind, und daß das Gleichgewicht zwischen der tief-farbigem Molekülverbindung einerseits und den beiden Komponenten andererseits erst in der viel stärkeren Trichlor-essigsäure stark zugunsten der ersteren verschoben ist. Den optischen, farbvertiefenden Effekt, den eine Phenylgruppe auslöst, konnten sie bei den gewählten Konzentrationen zu etwa $65 \mu\mu$ bestimmen.

In vorliegender Untersuchung kam es vor allem darauf an, aus dem Charakter der Lichtabsorption Rückschlüsse auf die Konstitution der Fulgid-Halogen-essigsäure-Solvate zu ziehen. Deshalb führten wir unsere Versuche

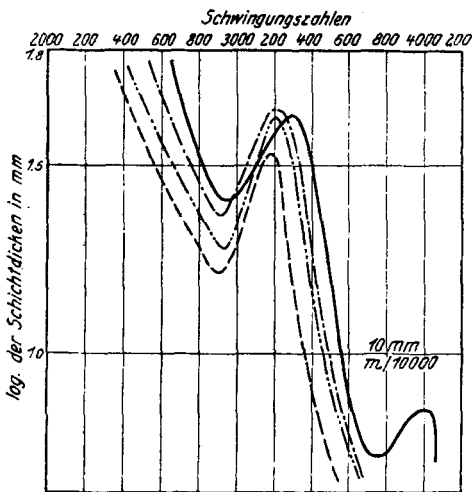


Fig. 1.

Bis-diphenyl-fulgid (II) in
 ————— Chloroform,
 - - - - - Monochlor-essigsäure,
 ······· Dichlor-essigsäure,
 - · - · - Trichlor-essigsäure.

ausschließlich im ultravioletten Teil des Spektrums aus. Die Messungen der Lichtabsorption erfolgten in bekannter Weise mit Hilfe des Steinheil'schen Quarz-Spektrographen. Als Lichtquelle diente der Eisenlichtbogen; Belichtungszeit 30 Sek., als photographische Platten wurden photo-mechanische Platten für Strich-reproduktion — Perutz — verwendet.

Die Konzentration aller Lösungen betrug $m/10\,000$, die der Hydrierungsprodukte wegen ihrer größeren Lichtdurchlässigkeit außerdem $m/1000$. Die $m/10\,000$ -Lösungen wurden so hergestellt, daß jeweils der Verdampfungsrückstand von 1 ccn $m/1000$ -Lösung in 10 ccn der betreffenden 85-proz. Säure aufgelöst wurde. Die Absorptionskurven finden sich in den Figg. 1—3.

Aus dem Verlauf der Schwingungskurven geht ganz allgemein hervor, daß die Absorption der Fulgide in den Chloroform-Lösungen durch 2 Bänder charakterisiert ist, und zwar durch ein kurzwelliges Ultraviolettband und ein langwelliges Farbband. Die Kurven der Halogen-essigsäure-Lösungen verlaufen unter sich nahezu parallel, sind aber im übrigen ganz anders geartet als die der Chloroform-Lösungen. Die Ultraviolettbander sind nach langen Wellen verschoben und haben eine spitze und schmale Gestalt angenommen. Ähnliche Veränderungen erleiden auch die Farbbänder. Sie sind offensichtlich noch spitzer und schmaler, aber bereits so weit nach langen Wellen vorgerückt, daß sie mit unserer Versuchsanordnung nicht mehr vollständig zu verfolgen sind.

Übereinstimmend folgt aus dem Vergleich der Schwingungskurven der Fulgide und ihrer Halogen-acetate, daß die Erzeugung der Halochromie einen großen optischen Effekt hat, der sich im wesentlichen in zweifacher Weise äußert: 1. Die Absorption wird nach langen Wellen verschoben.

2. Das Maximum der Absorption wird in gleicher Richtung verschoben und nach Stellen geringerer Konzentration verlegt, d. h. der Extinktionskoeffizient erleidet an den Stellen maximaler Absorption eine Verstärkung, während gleichzeitig die Persistenz des Bandes wächst.

Die Erzeugung der Halochromie hat demnach optisch eine ähnliche, wenn auch quantitativ wesentlich schwächere Wirkung wie der Übergang einer gesättigten in eine ungesättigte Verbindung. Denn je ungesättigter der die

Absorption erzeugende Chromophor ist, desto weiter nach Rot rücken der allgemeinen Regel nach die Absorptionsbänder.

Es tritt hier eine ähnliche Erscheinung wie die von J. Lifschitz (l. c.),

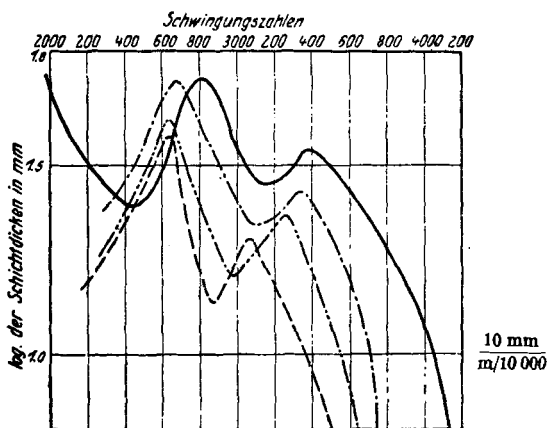


Fig. 2.
Diphenyl-piperonyl-fulgid (III) in
—— Chloroform,
..... Monochlor-essigsäure,
- · - · - Dichlor-essigsäure,
----- Trichlor-essigsäure.

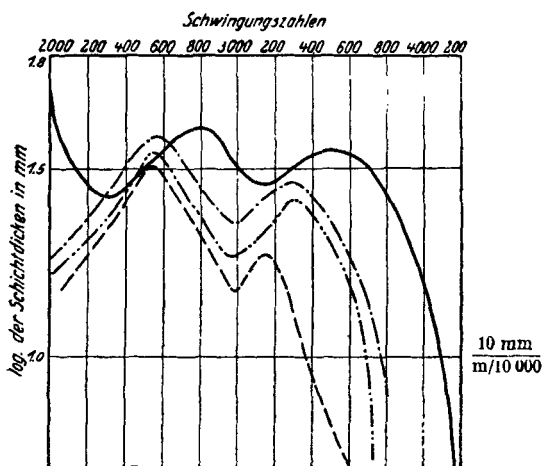
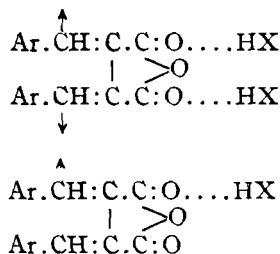


Fig. 3.
Dipiperonyl-fulgid (IV) in
—— Chloroform,
..... Monochlor-essigsäure,
- · - · - Dichlor-essigsäure,
----- Trichlor-essigsäure.

A. Hantzsch⁴⁾ u. a. bei den Keton-Halochromen und Carboniumsalzen beobachtete ein. Man kann deshalb annehmen, daß auch bei den untersuchten Fulgid-Halochromen die die Farbbänder erzeugenden Chromophore einzelne ungesättigte Atome sind, und ihre Formulierung im Sinne der Pfeifferschen Theorie folgendermaßen vornehmen:



⁴⁾ Z. El. Ch. 14, 840 [1908]; B. 55, 953 [1922]; vergl. auch F. Baker, Soc. 91, 1490 [1907].

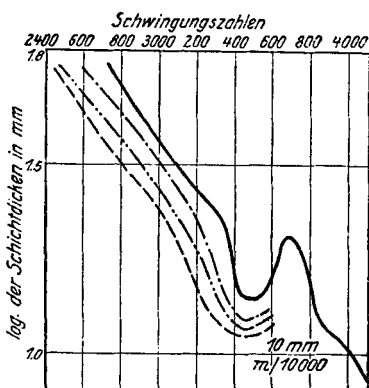


Fig. 4.

Diphenyl-piperonyl-fulgensäure (VI) in

- Chloroform,
- - - Monochlor-essigsäure,
- · - · Dichlor-essigsäure,
- - - - Trichlor-essigsäure.

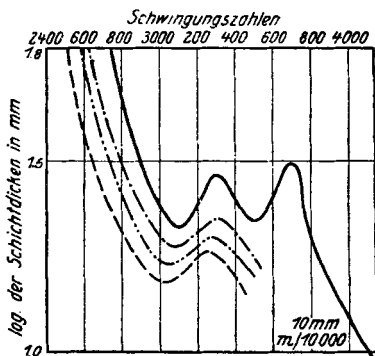


Fig. 5.

Dipiperonyl-fulgensäure (VII) in

- Chloroform,
- - - Monochlor-essigsäure,
- · - · Dichlor-essigsäure,
- - - - Trichlor-essigsäure.

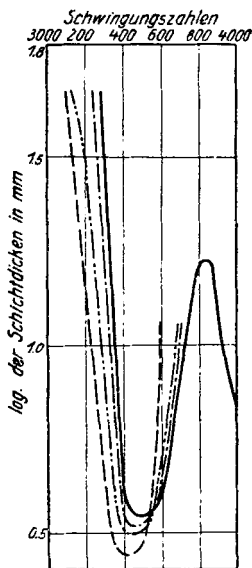


Fig. 6.

Tetrahydro-diphenyl-piperonyl-fulgid (VIII)

- Alkohol,
- - - Monochlor-essigsäure,
- · - · Dichlor-essigsäure,
- - - - Trichlor-essigsäure.

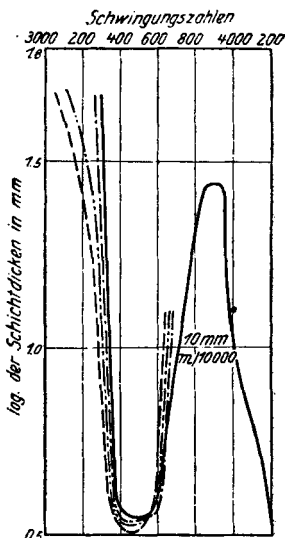
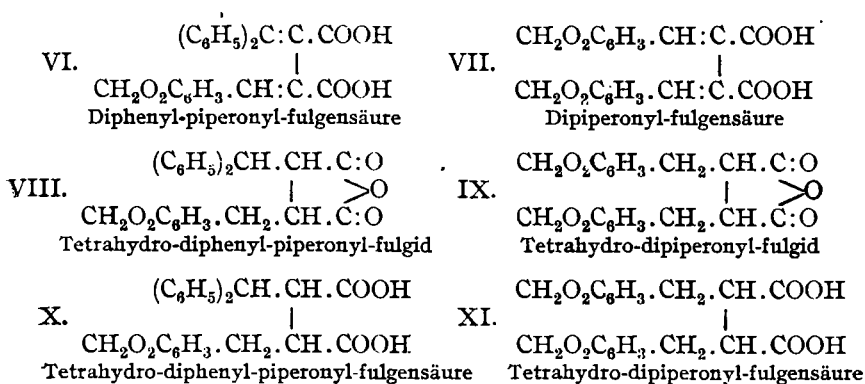


Fig. 7.

Tetrahydro-dipiperonyl-fulgensäure (XI)

- Alkohol,
- - - Monochlor-essigsäure,
- · - · Dichlor-essigsäure,
- - - - Trichlor-essigsäure.

Diese Anschauung läßt sich in verschiedener Weise prüfen. Da nach obiger Formulierung für die Erzeugung der Halochromie im wesentlichen der orthochinoide Kern V der Fulgid-Molekel verantwortlich ist, so muß sich die Stärke der Halochromie ändern, wenn dieser Kern in geeigneter Weise umgeformt wird. Dies ist experimentell durchführbar einmal durch Ringsprengung, wodurch die entsprechenden Dicarbonsäuren entstehen, ferner durch Reduktion der Fulgide bzw. Fulgensäuren zu den entsprechenden Tetrahydroprodukten. Von den auf diese Weise veränderten Fulgiden gelangten die Verbindungen VI—XI zur Untersuchung.



Beim Vergleich der Absorptionskurven dieser Stoffe (Figg. 4—7) erkennt man, daß die Absorptionen der Fulgensäuren in den Halogen-essigsäuren zwar noch eine bemerkenswerte, aber doch viel schwächere Verschiebung nach Rot erfahren als die der Fulgide. Wegen der Eigenabsorption der Halogen-essigsäuren dürfen die Kurven nicht weiter als bis $1/\lambda = 3800$ verfolgt werden. Es kann aus dem Verlauf der Schwingungskurven geschlossen werden, daß der Molekularzustand der Fulgensäuren in den Halogen-essigsäuren nicht wesentlich verschieden ist von demjenigen in Chloroform bzw. Alkohol. Mit anderen Worten: die stark ausgeprägte Halochromie der Fulgide wird durch den mit der Ringsprengung verbundenen Verlust des chinoiden Kernes wesentlich geschwächt. Noch auffälliger wird der Intensitätsunterschied der Halochromie bei den Hydrierungsprodukten der Fulgide bzw. Fulgensäuren, da in diesem Falle außerdem der Äthylen-Chromophor zerstört wird. Die Halochromie verschwindet hier fast ganz, d. h. die CO-Gruppe allein ist nicht imstande, Farbvertiefung zu erzeugen. Es ist dazu als weiterer Chromophor die C:C-Bindung unbedingt erforderlich, die eine Verstärkung des ungesättigten Charakters des C-Atoms bewirkt und damit indirekt Farbvertiefung erzeugt. Die Konzentrationsunterschiede und Farbdifferenzen der Dibenzal-aceton-Salze in den 3 Halogen-essigsäure-Lösungen scheinen nach den Messungen von A. Hantzsch⁵⁾ größer zu sein als die der Fulgid-Halogen-acetate. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß in den Lösungen der Fulgide in den Halogen-essigsäuren (85 % Säure + 15 % Wasser) bereits eine merkliche Hydrolyse der Fulgid-Halochromen stattgefunden hat.

⁵⁾ B. 55, 933 [1922].

Bemerkenswert ist, daß der halochrome Effekt der Phenyl-styryl-, Distyryl- und Diphenyl-styryl-fulgide⁶⁾ sich in einer geringeren Parallelverschiebung der Bänder in das Sichtbare äußert, d. h. keine so charakteristischen Farbänderungen wie die oben untersuchten Fulgide bedingt. Ist der größere oder geringere halochrome Effekt zweier Verbindungen ein Maß ihres Sättigungszustandes, so darf man daraus schließen, daß die Fulgid-Halochromen mit Styryl-Resten gesättigter sind als diejenigen mit Phenyl- bzw. Piperonyl-Resten. Bei ersteren wird, bedingt durch die längere Kette mit 3 oder 4 doppelt gebundenen C-Atomen, ein stärkerer Ausgleich der Partialvalenzen eintreten.

**241. K. H. Slotta und L. Lorenz:
Über Isocyanate, I: Darstellung aliphatischer Isocyanate.**

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

(Eingegangen am 7. Mai 1925.)

In den letzten Jahren sind im hiesigen Institut bei verschiedenen Umsetzungen wiederholt Alkylisocyanate gebraucht worden. Obgleich seit ihrer ersten Darstellung schon dreiviertel Jahrhunderte verflossen sind, und diese umsetzungsfreudigen, wichtigen Stoffe schon vielfach dargestellt und benutzt wurden, gibt es kaum ein Verfahren, das erlaubt, sie sicher, schnell und billig in Mengen von 10–20 g herzustellen.

Das alte Verfahren von A. Wurtz¹⁾, aus Kaliumalkylsulfat mit Kaliumcyanat Alkylisocyanate zu gewinnen, empfiehlt sich eigentlich nur zur Darstellung von Äthylisocyanat, während die Ausbeute bei der Herstellung von Methylisocyanat gar zu gering ist. Meistens polymerisiert sich alles bis auf ganz geringe Mengen, wie wir und mehrere Mitarbeiter sehr häufig feststellen mußten. Die Einwirkung von Alkyljodid auf Silbercyanat kommt nur für besondere Einzelfälle in Frage. Es ist natürlich kein Verfahren, das schnell und billig Methyl- und Äthylisocyanat zu gewinnen gestattet.

Für die Darstellung besonders des Methylisocyanats bedeutete die G. Schroetersche²⁾ Entdeckung demnach einen großen Fortschritt; man erhält nach ihm die Alkylisocyanate aus den Säurechloriden mit technischem Natriumazid ohne Isolierung der Azide in Amyläther als Lösungsmittel. Die angegebene Ausbeute von 86% der Theorie an Methylisocyanat wurde im hiesigen Institute bei vielfachen Versuchen mit einem allerdings etwas vereinfachten Apparate nie erreicht. Aus 20 g Azid und 15,5 g Acetylchlorid wurden, auch wenn vor Beginn des Erwärmens das Gemisch über Nacht stehengelassen worden war, nach 6–7-stdg. Erhitzen im besten Falle nur 6–7 g reines Methylisocyanat erhalten³⁾. Es bestand auch immer die Gefahr, daß etwas Acetylchlorid mit überdestilliert.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, daß die Darstellung des Diisoamyläthers nach G. Schroeter und W. Sondag⁴⁾ bei vielen Versuchen nicht zu den dort angegebenen guten Ergebnissen führte. Wir haben bisher nach dem

⁶⁾ Freiberg, Dissertat., Leipzig 1924.

¹⁾ A. Wurtz, A. ch. [3] **42**, 43 [1854].

²⁾ G. Schroeter, B. **42**, 2336 und 3356 [1909].

³⁾ A. Jeltsch, Dissertat., Breslau 1923, S. 33.

⁴⁾ G. Schroeter und W. Sondag, B. **41**, 1924 [1908]; D. R. P. 200150.