

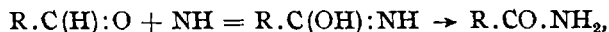
437. K. F. Schmidt: Über den Imin-Rest.

(Eingegangen am 21. September 1925.)

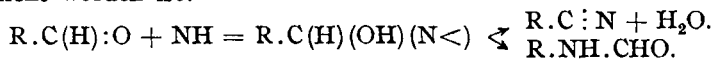
Unter dem Titel „Sul gruppo immidico“ veröffentlicht Oliveri-Mandalà im April-Heft der *Gazzetta Chimica Italiana*¹⁾ ein kritisches Referat zu meiner vorläufigen Mitteilung „Über den Imin-Rest“²⁾, das mich wegen zahlreicher eigentümlicher Darstellungen zu einer Entgegnung veranlaßt.

Bei Erwähnung der von mir beschriebenen und als Reaktion des Imin-Restes gedeuteten Bildung von Hydroxylamin aus Stickstoffwasserstoff unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure erinnert der Verfasser daran, daß er die Bildung dieses Restes aus N_3H gelegentlich seiner Untersuchungen über die katalytische Zersetzung von Stickstoffwasserstoff mit Platinschwarz³⁾ vorausgesehen habe. In der Tat hat er dort die an sich naheliegende Möglichkeit der Zwischenbildung von NH bei dieser zu Ammoniak führenden Reaktion diskutiert, seine Versuche sprechen aber gerade wegen des Fehlens von Hydroxylamin gegen diese Annahme, weshalb der Autor auf die Frage nicht näher eingeht, die er nach seinen Versuchsergebnissen im negativen Sinne hätte entscheiden müssen.

Oliveri-Mandalà will fernerhin in der gleichen Abhandlung schon die Möglichkeit vorausgesehen haben, diesen so entstandenen Imin-Rest an Aldehyde anzulagern nach dem Schema:

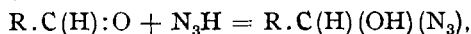


eine Reaktion, die nach folgenden Gleichungen in ähnlicher Weise von mir verwirklicht worden ist:



In der genannten Abhandlung Oliveri-Mandalàs ist nun mit keinem Worte von einer Anlagerung des Imin-Restes an irgendwelche organischen Verbindungen die Rede, auch anderwärts waren in den Arbeiten des Verfassers keine ähnlichen Bemerkungen zu finden. Aber selbst wenn solche irgendwo nachweisbar wären, so würde das den Verfasser nicht zu der Feststellung berechtigen, daß ich „das gleiche Resultat, wie er, auf anderem Wege“ erreicht hätte, da von seiner Seite dann höchstens Spekulationen, aber noch keine Resultate vorliegen würden.

Nachdem nun Oliveri-Mandalà den Gedanken, NH , entstehend durch katalytische Zersetzung von Stickstoffwasserstoff, an Aldehyde anzulagern, früher selbst geäußert haben will, ist es um so mehr befremdend, daß er eben diesen Vorgang, nachdem er von mir beschrieben worden ist, nunmehr anders zu erklären versucht. Nach seiner heutigen Ansicht ist die Reaktion als eine primäre Anlagerung von Stickstoffwasserstoff an den Aldehyd unter Bildung eines Azids,



zu deuten, das seinerseits unter Stickstoff-Abspaltung in die Endprodukte übergeht. Dabei würde also der Imin-Rest überhaupt nicht in die Erscheinung treten. Diese Auffassung wahrscheinlich zu machen, bildet den Inhalt der

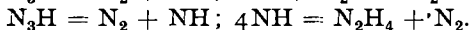
1) G. 55, I 271 [1925].

2) B. 57, 704 [1924].

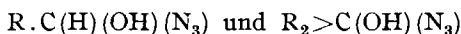
3) G. 46, II 137 [1916].

Abhandlung des italienischen Verfassers, für die somit der Titel „Sul gruppo immidico“ ganz unzutreffend gewählt ist.

Die beiden eingangs meiner Mitteilung⁴⁾ beschriebenen Vorgänge: Bildung von Hydroxylamin und Hydrazin aus Stickstoffwasserstoff unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure können kaum anders als über den Imin-Rest verlaufen:



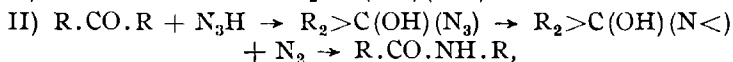
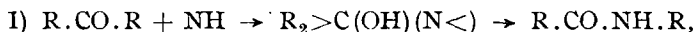
Um diesen Rest möglichst quantitativ abzufangen, wurden anlagerungsfähige Verbindungen, Aldehyde, Ketone usw. der im Zerfall befindlichen Stickstoffwasserstoffsäure zugesetzt, mit dem Erfolg, daß nunmehr 1 NH aus einem Molekül N_3H quantitativ in den Reaktionsprodukten wiedergefunden wurde. Daraus ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß es sich um eine Reaktion des Imin-Restes handelt, der bezüglich Anlagerungsfähigkeit entsprechend den Eigenschaften valenztheoretisch ungesättigter Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure überlegen sein dürfte. Andererseits sind Additionsprodukte von N_3H an Aldehyde und Ketone, also Azide der Formeln



keineswegs bekannt. Daß sie sich nicht spontan durch Vereinigung der beiden Komponenten bilden, habe ich an mehreren Beispielen untersucht. Wir haben hochprozentige benzolische Stickstoffwasserstoff-Lösungen, in denen Ketone, z. B. Benzophenon oder Cyclohexanon gelöst waren, monatelang aufbewahrt, ohne irgend welche Veränderung beobachten zu können. Der Titer von entnommenen Proben blieb ganz konstant. Andere Proben hinterließen nach dem Abdestillieren das gänzlich unveränderte Keton. Man müßte also schon zu der Annahme übergehen, daß die Anlagerung von N_3H an die Carbonylverbindung erst unter dem Einfluß der Schwefelsäure erfolgt, welche dann sofort anschließend das gebildete Azid unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt.

Damit aber sind auch die Unterschiede zwischen den beiden Auffassungen derartig subtile geworden, daß eine ernsthafte Diskussion nicht oder wenigstens noch nicht in Frage kommt.

Aus der Gegenüberstellung der beiden Formulierungen in den Gleichungen:



wobei II die Darstellung von Oliveri-Mandalà wiedergibt, geht hervor, daß dieser lediglich ein Azid als weiteres hypothetisches Zwischenprodukt annimmt, daß aber beide Schreibweisen über den Rest $\text{R}_2 > \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ < \\ \text{N} < \end{matrix}$ führen, der dann durch Beckmannsche Umlagerung in das Endprodukt übergeht.

Die Frage, ob sich Azide als Zwischenprodukte bilden, kann also nur durch Isolierung derselben, nicht aber durch theoretische Überlegungen über die Beckmannsche Umlagerung geklärt werden, die für meine Auf-

⁴⁾ B. 57, 704 [1924].

fassung genau so zutreffend sind wie für die des Verfassers. Nur wegen des beschränkten Raumes habe ich auf ähnliche Ausführungen verzichtet und sie für die angekündigte ausführliche Mitteilung zurückgestellt.

Solange keinerlei Anzeichen für die intermediäre Bildung von Aziden vorliegen, scheint mir meine hypothesenfreiere Formulierung entschieden den Vorzug zu verdienen. Einen „Beweis“ gegen sie kann ich keinesfalls darin erblicken, daß Oliveri-Mandalà bei der Einwirkung von N_3H auf Aldehyde krystallinische Abscheidungen erhalten haben will, die er für die fraglichen Azide hält, aber nicht näher untersucht hat.

488. Hans Stobbe und Alice Lehfeldt: Polymerisationen und Depolymerisationen durch Licht verschiedener Wellenlänge ¹⁾, II.: α - und β -*trans*-Zimtsäure, *allo*-Zimtsäure und ihre Dimeren.

(Eingegangen am 15. September 1925.)

Die beiden zuerst von Lehmann²⁾ als verschieden erkannten *trans*-Säuren (Schmp. 133⁰) sind die käufliche, rautenförmige, stabile α -*trans*-Zimtsäure und die nadelförmige, metastabile β -*trans*-Zimtsäure (Storax- β -Zimtsäure Erlenmeyers³⁾). Die β -Säure ist nach Erlenmeyer und nach de Jong⁴⁾ sehr leicht zu erhalten durch geeignetes Krystallisieren der käuflichen α -Säure aus 75-proz. Alkohol, Benzin oder Petroläther (sogenanntes „Umlösen“), durch Fällung aus ätherischer Lösung mit Petroläther und schließlich auch durch Ansäuern einer wäßrigen Ammonium- oder Natriumsalz-Lösung der α -Säure mit Salzsäure. Umgekehrt lagert sich die β -Zimtsäure beim Schmelzen, besonders auch in Berührung mit ihrer Krystallisations- oder Fällungsflüssigkeit mehr oder weniger schnell in die α -Säure um. Ob die beiden Säuren chemisch isomer oder nur zwei Formen einer dimorphen *trans*-Zimtsäure sind, ist noch unentschieden⁵⁾.

Seitdem nun de Jong⁶⁾ und wir⁷⁾, unabhängig voneinander, beobachtet haben, daß die α - und β -Säure in trockner Form oder in Suspensionen photochemisch verschieden reagieren, ist fortan erforderlich, das weitere Studium der Lichtreaktionen aller Zimtsäuren hierauf einzustellen. Und so soll zunächst in Kapitel I und II nur über die Belichtungen der rautenförmigen α -*trans*-Zimtsäure (Schmp. 133⁰), der *allo*-Zimtsäure (Schmp. 68⁰) und ihrer Polymeren berichtet werden; im Anschluß daran in Kapitel III über die Lichtwirkungen auf die nadelförmige β -*trans*-Zimtsäure.

I. Photoisomerisierungen und Photopolymerisierungen der rautenförmigen α -*trans*-Zimtsäure und der *allo*-Zimtsäure 68⁰.

Nach Stoermer⁸⁾, Stobbe und Steinberger⁹⁾ werden diese beiden stereoisomeren Zimtsäuren in ihren Lösungen oder in ihren Schmelzflüssen durch das Licht der Sonne, der Uviol- oder der Quarz-Quecksilber-

¹⁾ Erste Abhandlung: B. 57, 484 [1924]. ²⁾ Z. Kr. 10, 329 [1885].

³⁾ B. 39, 1582 [1906], 42, 509 [1909]. ⁴⁾ B. 55, 468 [1922].

⁵⁾ Riiber und Goldschmidt, B. 43, 453 [1910]. — Stobbe und Steinberger, B. 55, 2235 [1922].

⁶⁾ loc. cit. ⁷⁾ B. 55, 2235 [1922]. ⁸⁾ B. 42, 4869 [1909], 44, 666 [1911].

⁹⁾ vergl. die Zusammenstellungen, B. 55, 2230—2233 [1922], und die dortigen Zitate.