

Ozonisierung der Humulinsäure.

5 g Humulinsäure vom Schmp. 91° wurden, in 200 ccm Chloroform gelöst, bei 0° mit Ozon zur Umsetzung gebracht; das Einleiten des ozonierten Sauerstoffs dauerte 4 Stdn. Dann dampfte man das Lösungsmittel bei 20° im Vakuum ab und erwärmte den Rückstand mit 12 ccm Wasser 6 Stdn. am Rückflußkühler auf 60° . Die erste Fraktion der darauf folgenden Wasserdampf-Destillation enthielt suspendiert ein sauer reagierendes, nach niederen Fettsäuren riechendes Öl, von dem abgetrennt wurde. Mit einer 3-proz. Lösung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 40-proz. Essigsäure fiel aus der klaren Lösung alsbald ein gelbrot, krystallinisches Phenyl-hydrazon, das nach dem Abfiltrieren den Schmp. 134° zeigte, ihn aber beim Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol auf 144° erhöhte. Das Gemisch mit einem Kontrollpräparat von Aceton-*p*-Nitrophenyl-hydrazon schmolz bei $145-146^{\circ}$.

3.766 mg Sbst.: 0.754 ccm N (20° , 712 mm).

$C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. N 21.76. Gef. N 21.85.

Damit ist also Aceton auch als Spaltprodukt des Humulinsäure-ozonids nachgewiesen.

374. Erich Rosenhauer: Über die Konstitution der Pinacyanole. (Mitbearbeitet von A. Schmidt und H. Unger.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. September 1926.)

In einem kurzen Referat in der Zeitschrift für angewandte Chemie¹⁾ haben vor längerer Zeit O. Fischer und E. Rosenhauer über synthetische Versuche im Gebiet der Pinacyanole berichtet, jener interessanten Gruppe blauer Farbstoffe, die zu den sogenannten Chinocyaninen gehören und als wertvolle Sensibilisatoren geschätzt sind. Hr. Geh. Rat Prof. Dr. O. Fischer hat mir in liebenswürdiger Weise die weitere Bearbeitung des Themas überlassen; die Untersuchungen wurden im Verein mit einigen Mitarbeitern weitergeführt und sind jetzt abgeschlossen.

W. König²⁾ hatte schon vorher im Rahmen einer größeren Arbeit das Konstitutionsproblem der Pinacyanole³⁾ auf breiter Grundlage behandelt. Er entscheidet sich dabei für die von Mills und Hamer auf Grund der Produkte des oxydativen Abbaus aufgestellte Formel II im Gegensatz zur älteren Fischerschen Formel (III) und gibt jener durch seine einfache Pinacyanol-Synthese aus Chinaldin-Jodäthylat und Orthoameisensäure-ester erst eine experimentelle Stütze.

Wir werden nun weiteres Beweismaterial für die Mills-Hamersche Formel beibringen, und zwar auf synthetisch-analytischem Wege.

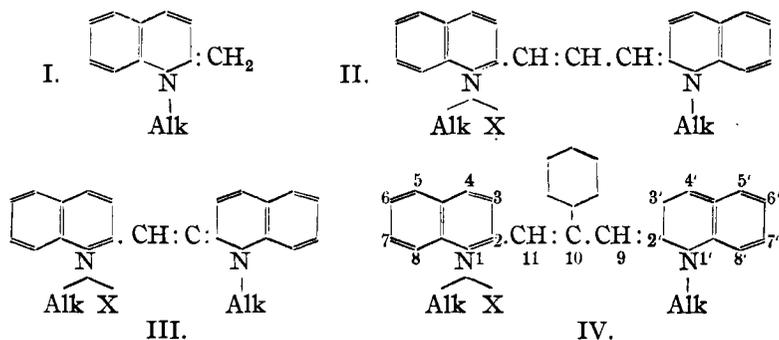
Zunächst konnten wir in einer Vorarbeit isolierte Methylen-Basen der Chinaldin-Reihe mit der Pinacyanol-Bildung experimentell verknüpfen. Zwar hat schon W. König⁴⁾ durch Erhitzen der gelben Chinaldin-Anhydrobase (I) mit Orthoameisensäure-ester bei Zusatz von Spuren von

¹⁾ Z. Ang. 36, 330 [1923]. ²⁾ B. 55, 3293 [1922].

³⁾ O. Fischer, J. pr. [2] 98, 204 [1920]. — Wise, Adams, Stuart und Lund, Journ. Ind. Engin. Chem. 11, 460 [1919]; C. 1920, I 754. — Mills und Hamer, Soc. 117, 1550 [1920]; C. 1921, I 735. — W. Braunholz, Soc. 121, 169 [1922].

⁴⁾ B. 55, 3293 [1922].

Salzsäure Pinacyanol-Bildung beobachtet, doch ist hier die Rolle der Methylen-Base nicht eindeutig, das primär durch die Salzsäure entstehende Chinaldinium-Salz kann ebenso der Träger der Reaktion sein.



Wir gaben zu der ätherischen Lösung der gelben Methylen-Base des Chinaldins Jodoform bei der Siede-Temperatur des Äthers, also unter ganz milden Bedingungen, und erhielten in befriedigender Ausbeute Pinacyanoljodid. Auch das entsprechende Pinacyanolchlorid kann dargestellt werden, wenn man die siedende alkohol. Lösung der in festem Zustande isolierten Methylen-Base verwendet und das Jodoform durch Chloroform ersetzt. Die Reaktion wurde noch auf die Methylen-Base des 2-Methyl-4-phenyl-chinaldins übertragen, wobei besonders das entsprechende Pseudodicyaninjodid in verhältnismäßig guter Ausbeute gewonnen werden konnte.

Mit diesen Ergebnissen deckt sich eine Beobachtung von O. Fischer und E. Rosenhauer⁵⁾, die Pinacyanol in Ausbeuten bis zu 40% d. Th. erhielten, als sie auf die mit alkohol. Kali versetzte, siedende alkohol. Lösung von Chinaldin-Jodmethylat Chloroform und Methylenchlorid einwirken ließen. Da sie mit einem starken Überschuß von Kalilauge arbeiteten, muß auch hier als Träger der Reaktion ausschließlich die Methylen-Base angesehen werden.

Über den Reaktions-Mechanismus ist experimentell wenig bekannt; lediglich das Anfangsglied, die gelbe Chinaldin-Anhydrobase (I), ist seit kurzem als definierter Körper⁶⁾ dargestellt worden. Wir sind also bei der Erklärung der Reaktion auf die Annahme einer Reihe von hypothetischen Zwischengliedern angewiesen; W. König hat zur theoretischen Deutung seiner Pinacyanol-Synthese aus Chinaldinium-Salzen und Orthoameisensäure-ester, die er ebenfalls als eine Reaktion der Methylen-Base auffaßt, ein derartiges, ebenfalls hypothetisches, Schema aufgestellt, das im wesentlichen auch für unsere Reaktion gelten dürfte, und auf das hier verwiesen sei⁷⁾.

Nach der Darstellung von Pinacyanolen aus Chinaldin-Anhydrobasen und Jodoform bzw. Chloroform, konnte der wichtigere Teil der Arbeit, die Synthese eines in der Methin-Kette phenyl-substituierten Pinacyanols, in Angriff genommen werden, indem man das Chloroform durch Benzotrichlorid ersetzte. Hier läßt sich nämlich mit aller Schärfe

⁵⁾ Dissertat. E. Rosenhauer, Erlangen 1920.

⁶⁾ E. Rosenhauer, B. 59, 946 [1926]. ⁷⁾ B. 55, 3303 [1922].

nachweisen, ob Benzotrichlorid kondensierend oder nur dehydrierend wirkt; aus der Analyse geht das Vorhandensein oder Fehlen einer Phenyl-methin-Gruppe im Farbstoff-Molekül deutlich hervor. Dagegen sind beim Pinacyanol selbst die Unterschiede in den Analysen-Werten zu gering, als daß man hier über einen Mehr- oder Mindergehalt von einer CH-Gruppe, d. h. über das Vorliegen einer Kohlenstoff-Brücke aus 3 (II) oder 2 Kohlenstoff-Atomen (III) entscheiden könnte. Aus der folgenden Tabelle sind diese Verhältnisse zu ersehen:

Pinacyanolchlorid, ältere Formel $C_{22}H_{10}N_2Cl$ ber. (%)	Pinacyanolchlorid, neue Formel $C_{23}H_{21}N_2Cl$ ber. (%)	phenyliertes Pinacyanol $C_{29}H_{26}N_2Cl$	
		ber. (%)	gef. (%) ⁸⁾
C 76.19	C 76.52	C 79.69	C 79.96
H 5.48	H 5.88	H 5.77	H 5.83
N 8.08	N 7.76	N 6.41	N 6.57
Cl 10.23	Cl 9.83	Cl 8.10	Cl 7.93.

Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf die Methylen-Base des Chinaldins führte nun tatsächlich zu einem blauen, pinacyanol-artigen Farbstoffchlorid, das nach Pregl mikro-analytisch bestimmt wurde. Später konnte die ziemlich schwierige Darstellung einigermaßen verbessert werden; aus dem Chlorid wurden das Bromid und daraus das Pikrat hergestellt und makro-chemisch analysiert: sowohl die Ergebnisse der Makro- als auch der Mikro-analyse bestätigten die Annahme einer Phenyl-methin-Gruppe im Farbstoff-Molekül.

Der neue Farbstoff hat mit den Pinacyanolen die charakteristischen Eigenschaften gemeinsam, nur ist er wesentlich empfindlicher, vor allem gegen alkohol. Alkali in der Wärme, durch das er rasch zersetzt wird.

Spektroskopisch⁹⁾ ist eine erhebliche Verschiebung der Absorptionsbande nach dem Gebiet der längeren Wellen bemerkenswert.

Nach Synthese, Analyse und Eigenschaften kommt also für den Farbstoff nur die Formel eines in der Methin-Kette phenyl-substituierten Pinacyanols (IV) in Frage; für die Pinacyanole selbst ist damit das Vorliegen einer Kette von 3 Methingruppen bewiesen, wie sie die Mills-Hamersche Formel annimmt.

Versuche, aus der γ -methyl-substituierten Chinaldin-Anhydrobase mittels Benzotrichlorids den homologen Farbstoff darzustellen, waren nicht von Erfolg. Die Farbe der Lösung schlug zwar nach blauviolett um, doch konnte der gebildete Farbstoff nicht isoliert werden. Gab man zu der siedenden blauviolett Lösung alkoholische Kalilauge, so trat rasch Umschlag nach gelbbraun ein, ein Anzeichen dafür, daß sich geringe Mengen des gesuchten Farbstoffs gebildet hatten.

Beschreibung der Versuche.

Pinacyanole aus der gelben Chinaldin-Anhydrobase und Jodoform bzw. Chloroform.

Das Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt von reinem Chinaldin wird in wenig Wasser gelöst und verd. Natronlauge im Überschuß

⁸⁾ siehe auch die Beschreibung der Versuche.

⁹⁾ Genaue Messungen werden noch beigebracht.

zugegeben. Das *N*-Methyl- α -chinolon-methid¹⁰⁾ fällt in gelben Flocken aus. Es wurde abgenutscht und mit Wasser gut ausgewaschen, um die Lauge vollständig zu entfernen. Die alkohol. Suspension der feinpulvrigen Base versetzte man mit der berechneten Menge Jodoform. Nach 1-stdg. Kochen schied sich der Farbstoff beim Erkalten krystallinisch aus. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, konnte er leicht als Pinacyanoljodid identifiziert werden. Zers.-Pkt. 276–278⁰. Die Ausbeute ist befriedigend. Man kann auch, statt die Methylen-Base durch Fällen zu isolieren, diese ausäthern und die gelbe ätherische Lösung längere Zeit mit Jodoform erwärmen. Das Resultat ist das gleiche.

Analog verläuft die Reaktion mit Chloroform in siedender alkohol. Lösung; es bildet sich Pinacyanolchlorid, doch sind hier die Ausbeuten wesentlich geringer.

In ähnlicher Weise wurden aus dem 1,2-Dimethyl-4-phenylchinoliniumjodid die Methylen-Basen isoliert und mit Jodoform umgesetzt. Das entstehende blaue Pseudodicyaninjodid, das in einer Ausbeute bis zu 35% d. Th. erhalten wurde, erwies sich als identisch mit dem auf normale Weise (durch Einwirkung von alkohol. Kalilauge und Chloroform auf die siedende alkohol. Lösung von 1,2-Dimethyl-4-phenylchinoliniumjodid) dargestellten¹¹⁾.

Auch mit Chloroform verläuft die Reaktion ähnlich; es entsteht, wenn auch in schlechterer Ausbeute, das entsprechende Farbstoffchlorid.

Einwirkung von Benzotrichlorid auf die gelbe Methylen-Base des Chinaldins: Synthese von 1,1'-Dimethyl-10-phenyl-2,2'-carbocyaninchlorid.

Die durch Fällen der wäßrigen Lösung des Chinaldin-Dimethylsulfat-Anlagerungsproduktes mittels Natronlauge erhaltene gelbe Methylen-Base wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton gestrichen. Nach dem Trocknen wird die rötliche, feinpulvrige Masse (2 g) in wenig Alkohol suspendiert und bei starkem Sieden (auf dem Drahtnetz) mit 1 g Benzotrichlorid versetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung tiefblau; als die günstigste Zeitdauer der Einwirkung wurden 3–4 Min. festgestellt. Beim Erkalten scheidet sich das Farbstoffchlorid in leichtharzigen Krusten ab. Aus Methylalkohol krystallisieren metallisch grün glänzende Prismen vom Zers.-Pkt. 249⁰. Der Farbstoff ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol mit grünstichig blauer Farbe. Er verhält sich gegen Salzsäure wie ein echtes Pinacyanol: Es tritt Entfärbung ein, NH₃ stellt die blaue Farbe wieder her; er unterscheidet sich dagegen in seinem Verhalten gegen verd. alkohol. Kalilauge, durch die er beim Kochen rasch zersetzt wird (die blaue Farbe schlägt in schmutzig gelbbraun um).

Die Mikro-analyse lieferte die für den Eintritt einer Phenyl-methin-Gruppe erwarteten Zahlen:

3.88 mg Sbst.: 11.144 mg CO₂, 4.03 mg H₂O. — 9.482 mg Sbst.: 0.549 ccm N (16°, 740 mm). — 9.405 mg Sbst.: 3.015 mg AgCl

C₂₂H₂₆N₂Cl (436.5). Ber. C 79.69, H 5.77, N 6.41, Cl 8.10.

Gef. „ 79.96, „ 5.83, „ 6.57, „ 7.93.

¹⁰⁾ Wie man die Methylen-Base nach einem Vorschlag von O. Mumm, B. 56, 2301 [1923], auch nennen kann.

¹¹⁾ s. a. Dissertat. G. Scheibe, Erlangen 1918.

Farbstoffbromid.

Es wurde zunächst wie bei der Darstellung des Chlorids verfahren, die Umsetzung 6-mal mit der gleichen Menge Methylen-Base (2 g) vorgenommen und die Reaktionsgemische vereinigt. (Die Methylen-Base auf einmal in größerer Menge anzuwenden, erwies sich nicht als vorteilhaft.) Man isoliert nun zweckmäßig das Chlorid nicht, sondern verfährt folgendermaßen: Man gibt Ammoniak im Überschuß zu, da der gebildete blaue Farbstoff durch den bei der Reaktion entstandenen freien Chlorwasserstoff zum Teil in das farblose, leicht lösliche Chlorhydrat übergeführt wird. Dabei fällt der Farbstoff harzig aus. Durch öfteres Ausschütteln mit Äther wird dem Reaktionsgemisch der größte Teil der nicht angegriffenen Methylen-Base entzogen. Der immer noch harzige Rückstand wird so lange mit Wasser ausgekocht, bis kein blauer Farbstoff mehr in Lösung geht. Zu der noch heißen, tiefblauen Lösung gibt man eine heiße, konz. Lösung von Kaliumbromid. Das nach dem Erkalten ausgefallene Farbstoffbromid wird abgenutscht und aus Methylalkohol umkrystallisiert: Metallisch grün glänzende Prismen vom Zers.-Pkt. 249° . Etwas schwerer löslich als das Farbstoffchlorid, in sonstigen Eigenschaften analog.

0.0597 g Sbst.: 0.023 g AgBr. — $C_{29}H_{26}N_2Br$. Ber. Br 16.6. Gef. Br 16.4.

Pikrat: Zu der heißen alkoholischen (80-proz.) Lösung des Farbstoffbromids gibt man Natriumpikrat im Überschuß und kocht einige Zeit. Nach dem Erkalten wird das erhaltene Pikrat 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert: Metallisch grün glänzende Prismen vom Zers.-Pkt. 285° . Ziemlich schwer löslich in Alkohol usw.

0.0510 g Sbst.: 0.1242 g CO_2 , 0.02 g H_2O . — 0.075 g Sbst.: 7.3 ccm N (15° , 750 mm). $C_{35}H_{28}N_5O_7$. Ber. C 66.66, H 4.44, N 11.11. Gef. C 66.4, H 4.38, N 11.38.

375. W. Manchot und Hans Schmid: Zur Kenntnis der Metall-Nitroso-Verbindungen: Über eine Stickoxyd-Verbindung des Mangans.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 14. September 1926.)

In einer Reihe von Arbeiten habe ich gezeigt¹⁾, daß das Kohlenoxyd sich mit allen Elementen der 8. Gruppe, sowie mit den unmittelbar benachbarten Metallen der 1. Gruppe des Periodischen Systems zu Metall-Kohlenoxyd-Salzen, „gemischten Carbonylen“, verbindet. Die weitgehende Analogie mit dem Stickoxyd, welche das Kohlenoxyd bei seinem Eintritt in komplexe Salze betätigt, läßt die Frage entstehen, ob nicht auch das Stickoxyd weit größere Affinität zu den Metallen besitzt, als bisher bekannt geworden ist. Am stärksten ausgebildet und am eingehendsten untersucht ist die Fähigkeit, Stickoxyd-Verbindungen zu bilden beim Eisen und Kupfer. Hierzu kommen noch ein paar verstreute Beobachtungen in der Gruppe der Platinmetalle. Ferner sind von dem einen Nachbar des Eisens, nämlich dem Kobalt, Stickoxyd-Verbindungen bekannt geworden, deren Chemie indessen noch einige Unklarheiten zeigt.

Wir haben in der Verfolgung dieser Überlegungen unsere Aufmerksamkeit zunächst auf den anderen Nachbarn des Eisens, nämlich das Mangan, gerichtet, von welchem bisher noch keine Stickoxyd-Verbindungen bekannt

¹⁾ vergl. B. 59, 1063 [1926].