

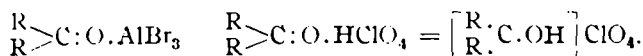
225. P. Pfeiffer und H. Kleu*):
Isomerie bei halochromen Verbindungen (I. Mitteil.).

(Eingegangen am 24. Juni 1933.)

Geht man von der wohlbegründeten Voraussetzung¹⁾ aus, daß die Nebenvalenzkräfte organischer Verbindungen lokalisiert und mehr oder weniger spezifisch sind, so ergibt sich ohne weiteres die Schlußfolgerung, daß bei rein organischen und bei organisch-anorganischen Molekülverbindungen ganz bestimmte Isomerie-Erscheinungen auftreten müssen, indem sich der Addend an dieser oder jener Stelle eines organischen Moleküls anlagern kann. Ob die isomeren Formen in einem gegebenen Fall zu isolieren sind, ist wesentlich eine Frage ihrer Umwandlungs-Geschwindigkeiten.

Auf die Möglichkeit der Existenz isomerer rein organischer Molekülverbindungen ist von dem einen von uns schon 1922 bei der Besprechung der Additionsprodukte aromatischer Nitrokörper hingewiesen worden²⁾. Es ist das Verdienst von E. Hertel³⁾ die theoretisch geforderten isomeren Verbindungen wirklich aufgefunden und genau untersucht zu haben. So geben nach ihm Pikrinsäure und *o*-Brom-anilin zwei Verbindungen der gleichen Formel $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{OH}$, $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ miteinander, eine gelbe und eine orange-rote. Es ließ sich leicht zeigen, daß der gelben Form die Konstitution I zukommt (Nebenvalenz-Absättigung zwischen dem Hydroxyl-Wasserstoff des Nitro-phenols und dem Amin-Stickstoff des Brom-anilins), während die orange-rote Modifikation nach der Formel II aufgebaut ist (Nebenvalenz-Absättigung zwischen den Nitrogruppen des Nitro-phenols und den ungesättigten Kohlenstoffatomen desamins).

Die Existenz isomerer organisch-anorganischer Molekülverbindungen läßt sich bei den AlBr_3 -Verbindungen der Methoxy-ketone und bei den Perchloraten der Amino-ketone voraussehen. Ein gesättigtes Monoketon addiert am Carbonyl ein Molekül des Metallsalzes AlBr_3 , bzw. ein Molekül der Säure HClO_4 , gemäß den Formeln:



Evtl. vorhandene Doppelbindungen kommen für solche Additionen nicht in Betracht; stehen sie in Konjugation zum Carbonyl, so bewirken sie aber das Auftreten starker Farbeffekte.

Ebenso wie die Doppelbindungen sind auch die Methoxyyle indifferent gegen Überchlorsäure; dafür vermögen sie aber, ähnlich den Carbonylen,

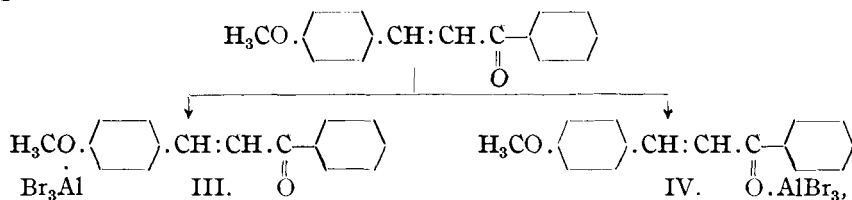
*) Vorversuche siehe bei M. Schlömer, Dissertat., Bonn, 1932.

1) P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. Chem. **137**, 275 [1924].

2) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Aufl. I.

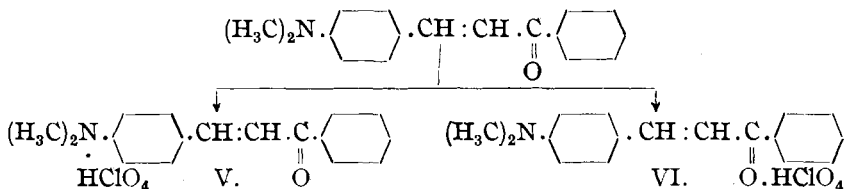
3) E. Hertel, B. **57**, 1559 [1924]; E. Hertel u. J. Mischnat, A. **451**, 179 [1926].

Aluminiumbromid anzulagern. Wir kommen zu der folgenden Isomeriemöglichkeit:



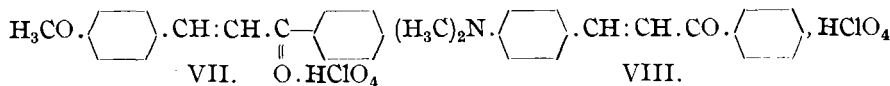
indem sich AlBr_3 das eine Mal an den Methoxyl-Sauerstoff, das andere Mal an den Carbonyl-Sauerstoff anlagern kann. Von den beiden Verbindungen III und IV sollte III wegen der Absättigung des auxochromen Methoxyls höchstens die hellgelbe Farbe des Benzal-acetophenons besitzen, IV hingegen als typische halochrome Verbindung tieffarbig sein. Bekannt ist bisher nur die Verbindung IV, die dunkelrot gefärbt ist⁴⁾; die isomere hellfarbige Verbindung fehlt also noch.

Ersetzen wir nun in den Methoxy-ketonen die Methoxyle durch Aminogruppen, so kommen wir zu Verbindungen, in denen zwei verschiedenartige Additionsstellen für Überchlorsäure-Moleküle vorhanden sind. Hierauf hat der eine von uns schon vor längerer Zeit hingewiesen⁵⁾. Ein gutes Beispiel bildet das *p*-Dimethylamino-benzal-acetophenon, von dem sich rein theoretisch die beiden Monoperchlorate V und VI ableiten lassen:



In dem Salz V sättigt die Überchlorsäure die Dimethylaminogruppe ab (Ammoniumsalz-Struktur); im Salz VI ist die Säure am Carbonyl-Sauerstoff gebunden (Oxoniumsalz- bzw. Carbeniumsalz-Struktur).

Diese beiden salzartigen Verbindungen müßten sich nun, ebenso wie die isomeren AlBr_3 -Additionsprodukte, ganz charakteristisch durch ihre Farben unterscheiden. Das Ammoniumsalz müßte ganz hellfarbig sein, da ja durch die Absättigung mit Überchlorsäure die auxochrome Wirkung der Dimethylaminogruppe aufgehoben ist; dagegen müßte das Oxoniumsalz (Carbeniumsalz) nach den Gesetzen der Halochromie-Erscheinungen, bedingt vor allem durch die stark farbvertiefende Wirkung der Dimethylaminogruppe, eine sehr tiefe Farbe besitzen. Es müßte tiefer als rot gefärbt sein, da das Perchlorat des Anisal-acetophenons⁶⁾ (VII) eine orange-rote Farbe besitzt



4) P. Pfeiffer u. E. Haack, A. **460**, 156 [1928].

5) P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, A. **441**, 228 [1925].

6) P. Pfeiffer u. Mully, A. **412**, 318 [1916].

und die Dimethylaminogruppe das Methoxyl an farbvertiefender Wirkung stark übertrifft.

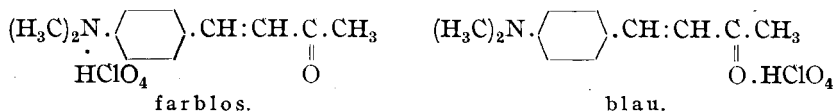
Es ist uns nun gelungen, die von der Theorie vorausgesehenen isomeren Perchlorate des Dimethylamino-benzal-acetophenons aufzufinden und gut zu charakterisieren. Von den isomeren Salzen, die beide wasserfrei und nach der Formel VIII zusammengesetzt sind, ist ganz entsprechend unseren Überlegungen die eine Form farblos, die andere aber rosa-violett gefärbt. Das farblose Salz muß das Ammoniumsalz V, das rosa-violette Salz das Oxoniumsalz (Carbeniumsalz) VI sein.

Das farblose Perchlorat krystallisiert direkt aus der gelben Lösung des Ketons in 70-proz. wäßriger Überchlorsäure in farblosen Nadeln aus⁷⁾. In Eisessig löst es sich bei schwachem Erwärmen mit schön violetter Farbe auf; kühlt man dann ab, so scheiden sich wieder farblose Nadeln aus, wobei sich die Mutterlauge völlig entfärbt. In der Eisessig-Lösung stehen farbloses und farbiges Perchlorat offenbar im Gleichgewicht miteinander.

Zur Isolierung des farbigen Perchlorats löst man das farblose Salz in geschmolzener Chlor-essigsäure und kühlt die tieffarbige Lösung schnell ab. Es bildet sich ein Gemisch von fester Chlor-essigsäure und feinen rosa-violetten Blättchen, welches man zur Entfernung der Chlor-essigsäure mit Äther behandelt.

Bei der Zersetzung mit Wasser geben beide Perchlorate, deren Analysenwerte gut auf die angegebene Formel stimmen, reines Dimethylamino-benzal-acetophenon. Beim farbigen Perchlorat erfolgt die Hydrolyse schlagartig, beim farblosen Salz langsamer.

Ein zweites Paar isomerer Perchlorate leitet sich vom *p*-Dimethylamino-benzal-aceton ab. Auch in diesem Fall ist das Ammoniumsalz fast farblos, während das Oxoniumsalz eine tiefblaue Farbe besitzt. Beide Salze sind wasserfrei:



Das blaue Salz wird erhalten, wenn man das Keton bei gewöhnlicher Temperatur in soviel 70-proz. wäßriger Überchlorsäure löst, daß eine klare Flüssigkeit entsteht, und dann zur Lösung des Diperchlorats einige Tropfen Wasser gibt. Zur Darstellung des farblosen Perchlorats, das schon Rupe⁸⁾ beschrieben hat, wird das Keton in verd. heißer, wäßriger Überchlorsäure gelöst und das beim Erkalten ausgeschiedene Salz wenn nötig aus verd. Überchlorsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert.

Die beiden isomeren Salze lassen sich leicht gegenseitig ineinander überführen. Aus der Lösung des blauen Perchlorats in verd., heißer, wäßriger Überchlorsäure krystallisiert beim Erkalten das isomere farblose Salz in glitzernden Blättchen aus. Wird dieses farblose Salz in 70-proz. wäßriger Überchlorsäure gelöst und zur Lösung etwas Wasser gegeben, so scheiden sich beim Reiben mit dem Glasstab bald die Krystalle des blauen Perchlorats aus.

⁷⁾ P. Pfeiffer u. O. Angern, A. **441**, 250 [1925].

⁸⁾ Rupe, Collin u. Schmiderer, Helv. chim. Acta **14**, 1345 [1931].

Durch das Auffinden der isomeren Perchlorate hat die Theorie der lokalisierten Nebervalenzkräfte eine erhebliche Stütze erhalten. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

1. Perchlorate des *p*-Dimethylamino-benzal-acetophenons.

Farbloses Salz: Man verreibt das Keton (Schmp. 114°), dargestellt nach Sachs und Lewin⁹⁾, mit soviel 70-proz. wäßriger Überchlorsäure, daß ein klare, gelbe Lösung entsteht, aus der dann nach kurzer Zeit das Perchlorat in schönen Nadeln auskrystallisiert, die auf Ton im Exsiccator über Natronkalk getrocknet werden; schneeweiße, krystallinische Masse. Das farblose Perchlorat entsteht auch dann, wenn man zu der Lösung des Ketons in soviel 70-proz. wäßriger Überchlorsäure, daß beim Stehen keine Krystallisation erfolgt, einige Tropfen Wasser gibt. Die Lösung nimmt dann eine violette Färbung an, worauf die farblosen Krystalle des Perchlorats auskrystallisieren und die violette Farbe verschwindet. Das Salz wird bei 140° braun, beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 165° ziemlich scharf zusammen.

Zur Analyse werden 0.1—0.2 g der Perchlorate mit 50 ccm Wasser versetzt. Dann wird erwärmt und das ausgeschiedene Keton abfiltriert. Das Filtrat wird mit n_{10} - oder n_{20} -NaOH titriert; als Indicator dient Methylrot.

0.1356, 0.1916 g Sbst. verbraucht. 3.83, 5.40 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{17}H_{17}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 28.59. Gef. $HClO_4$ 28.38, 28.32.

In 85-proz. Ameisensäure löst sich das Salz beim Erwärmen mit dunkel-rotvioletter Farbe. Beim Erkalten krystallisiert wieder das farblose Salz aus; die Mutterlauge ist nur noch hell-violett gefärbt. Gegen Eisessig verhält sich das Perchlorat ganz analog. Das aus der dunkel-rotvioletten Lösung ausgeschiedene Salz ist farblos, ebenso die Mutterlauge. Über das Verhalten gegen Chlor-essigsäure s. weit. unt. Wird das farblose Perchlorat mit Wasser versetzt, so tritt allmählich Hydrolyse ein, und es hinterbleibt gelbes Keton vom Schmp. 114°, welches mit dem Ausgangsprodukt keine Depression gibt.

Rosa-violettes Salz: Man löst 0.1—0.2 g farbloses Perchlorat in 5 g geschmolzener Chlor-essigsäure und läßt die rotviolette Lösung durch Einstellen des Gefäßes in Eiswasser unter Umschütteln schnell erkalten. Dann zieht man die erstarrte, vorsichtig zerkleinerte Masse mit absol. Äther aus und dekantiert den Rückstand so oft mit Äther, bis sich im abgegossenen Äther keine Chlor-essigsäure mehr nachweisen läßt. Den Rückstand trocknet man im Vakuum neben Natronkalk auf gut vorgetrocknetem Ton. Das so erhaltene Perchlorat bildet feine, rosa-violette Kryställchen, die völlig frei von Chlor-essigsäure sind. Über Phosphorpentoxyd sind sie lange Zeit unverändert haltbar; eine Gewichtsabnahme tritt nicht ein. Mit Wasser wird das Salz schlagartig zu freiem Keton vom Schmp. 114° hydrolysiert (Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial 114°). Wird das farbige Perchlorat mit wenig Wasser befeuchtet und dann das Ganze ruhig stehen gelassen, so trocknet die Masse allmählich zu farblosem Perchlorat ein.

0.1042, 0.0992 g Sbst. verbraucht. 5.88, 5.67 ccm n_{20} -NaOH.

$C_{17}H_{17}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 28.59. Gef. $HClO_4$ 28.36, 28.72.

⁹⁾ B. 35, 3576 [1902].

2. Perchlorate des *p*-Dimethylamino-benzal-acetons.

Das Keton wurde nach Sachs und Lewin¹⁰⁾ dargestellt. Aus Alkohol krystallisiert es in gelben Krystallen vom Schmp. 135,5°. In der Literatur ist der Schmp. versehentlich zu 234–235° angegeben.

0.1572 g Subst.: 10.3 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.57.

Farbloses Perchlorat¹¹⁾: Man verreibt das Keton mit 20–30-proz. wäßriger Überchlorsäure und erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Erkalten krystallisiert das Perchlorat in farblosen Blättchen aus, die über Natronkalk getrocknet werden. Wenn nötig, wird das Salz aus wäßriger Überchlorsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Das Salz ist wasserfrei; es nimmt über P_2O_5 nicht an Gewicht ab.

0.1370, 0.1378 g Subst. verbraucht. 9.28, 9.49 ccm n_{20} -NaOH.

$C_{12}H_{15}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 34.72. Gef. $HClO_4$ 34.03, 34.60.

Beim Versetzen des farblosen Perchlorats mit Wasser tritt in der Kälte langsam, in der Wärme recht schnell Hydrolyse ein. Das so in Freiheit gesetzte gelbe Keton schmilzt nach dem Trocknen bei 133.5–134.5°; Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial 133.5–135°. In Eisessig löst sich das farblose Perchlorat bei schwachem Erwärmen mit hell-violettstichig gelb-roter Farbe und farblosem Ablauf. Beim Erkalten krystallisieren blaß-blau gefärbte Nadeln aus. Versetzt man das farblose Perchlorat mit etwas 70-proz. wäßriger Überchlorsäure, so tritt Lösung mit gelber Farbe ein. Durch Zusatz von etwas Wasser färbt sich die Lösung blaß-violett, worauf beim Reiben mit dem Glasstab das blaue Perchlorat auskrystallisiert.

Blaues Perchlorat: Man verreibt $\frac{1}{2}$ g Keton mit 60 Tropfen 70-proz. wäßriger Überchlorsäure. Es entsteht eine gelbe Lösung, die nach und nach mit 12 Tropfen Wasser versetzt wird. Beim Reiben mit dem Glasstab erstarrt das Reaktionsgemisch in kurzer Zeit zu einem blauen Krystallbrei, der auf gut ausgetrocknetem Ton abgepreßt und dann mit absol. Äther gewaschen wird. Ausbeute 0.3 g. Das schön rein-blau gefärbte Salz ist wasserfrei; es nimmt über P_2O_5 zunächst nicht an Gewicht ab, färbt sich aber bald grau-blau. Allmählich tritt über P_2O_5 ein geringfügiger Gewichtsverlust unter Verfärbung der Substanz ein.

0.1277 g Subst. (3 Stdn. über Natronkalk getrocknet) verbraucht. 8.87 ccm n_{20} -NaOH.

— 0.1216 g Subst. (48 Stdn. über P_2O_5 getrockn.) verbraucht. 8.40 ccm n_{20} -NaOH.

$C_{12}H_{15}ON, HClO_4$. Ber. $HClO_4$ 34.72. Gef. $HClO_4$ 34.89, 34.70.

Mit Wasser wird das blaue Perchlorat schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell zum freien Keton hydrolysiert, welches eine rein gelbe Farbe besitzt, bei 133.5–134.5° schmilzt und mit dem Ausgangsmaterial keine Depression gibt. Bei vorsichtigem Erwärmen löst sich das blaue Perchlorat in Eisessig mit hell violettstichig-braunroter Farbe und farblosem Ablauf. Beim Erkalten krystallisieren aus der nunmehr blaß-blau gefärbten Lösung blaß-blau gefärbte Nadeln aus.

Beim Erwärmen mit 20–30-proz. wäßriger Überchlorsäure löst sich das blaue Perchlorat mit ganz schwach gelb-roter Farbe auf. Beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab scheidet sich dann das farblose Perchlorat in glitzernden, farblosen Blättchen aus.

¹⁰⁾ B. 35, 3569 [1902].

¹¹⁾ s. hierzu auch Rupe, Collin u. Schmiderer, Helv. chim. Acta 14, 1345 [1931].

3. Perchlorat des Benzal-acetophenons.

Man verreibt das fein pulverisierte, gelblich-weiße Keton (Schmp. 57⁰) mit überschüssiger 70-proz. wäßriger Überchlorsäure. Es bildet sich ein kanariengelbes, krystallinisches Pulver, welches auf Ton an der Luft getrocknet wird. Unbegrenzt haltbar neben P₂O₅.

0.1411 g Sbst. verbraucht. 4.6 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₅H₁₂O, HClO₄. Ber. HClO₄ 32.57. Gef. HClO₄ 32.76.

Bonn, Chem. Institut, im Juni 1933.

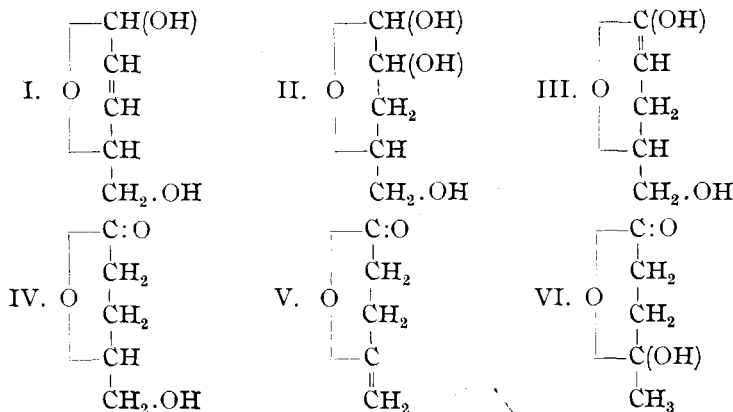
226. Max Bergmann und Hans Machemer: Umwandlung der Glucale in γ -Ketosäuren¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 29. Juni 1933.)

Bei der Behandlung der Glucale mit Mineralsäuren fanden M. Bergmann, Schotte und Leschinsky²⁾ als erste Umwandlungsprodukte die 2-Desoxy-zucker (Desosen) und erkannten alsbald die Sonderstellung der Desosen innerhalb der Zuckergruppe, die sich u. a. in ihrer großen Empfindlichkeit gegen Säuren ausdrückt. P. A. Levene³⁾ hat in den letzten Jahren beobachtet, daß Pentodesosen von starken Mineralsäuren in Lävulinsäure umgewandelt werden. Dies hat uns veranlaßt, eine alte Untersuchung unseres Laboratoriums wieder aufzugreifen und das Verhalten der Glucale gegen verdünnte methylalkoholische Salzsäure zu untersuchen. Wir fanden, daß Pentale mit diesem Reagens große Mengen Lävulinsäure bildeten, während Hexale und ψ -Glucal zu δ -Oxymethyl-lävulinsäure führten.

Auf dem Wege zur Lävulinsäure und zur Oxymethyl-lävulinsäure müssen die Glucale und ψ -Glucale ihre Bindungsverhältnisse an den 5 benachbarten Kohlenstoffatomen des Aldehyd-Moleküles von Grund aus verändern. Wir glauben nicht, daß derartig durchgreifende und relativ glatte Dismutationen in offener Kette vollzogen werden, sondern möchten, gerade auf Grund unserer Erfahrungen über die leichten Dismutationen im Glucal-Gebiet, die folgende Reaktionsfolge (I—VI) zur Diskussion stellen:



¹⁾ 18. Mittell. über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zucker; 17. Mittell. vergl. B. 64, 2032 [1931].

²⁾ B. 55, 158 [1922].

³⁾ P. A. Levene u. T. Mori, Journ. biol. Chem. 83, 803 [1929].