

Helvetica Chimica Acta

Copyright ©
2008
Verlag
Helvetica
Chimica
Acta AG,
Zürich,
Switzerland

[< Previous Issue](#) | [Index](#) | [Next Issue >](#)

TABLE OF CONTENTS

Volume 3 Issue 1 , Pages 3 - 872 (1 December 1920)

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030101

Article

Studio comparativo delle acque potabili del Cantone Ticino, dal punto di vista chimico e dal punto di vista microbiologico (p 3-22)

A. Verda

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030102

Die elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds und der Benzoesaure (p 22-39)

Fr. Fichter, Eldor Uhl

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030103

Chromichromat $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ (p 40-46)

Mil. Z. Jovitchitch

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030104

Zur Formel des Chromihydroxyds (p 46-49)

Mil. Z. Jovitchitch

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030105

Stereoisomere Abkömmlinge des Aminomethylenecamphers. I. Abhandlung (p 50-70)

Hans Rupe, Max Seiberth, Walter Kussmaul
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030106

Stereoisomere Abkömmlinge des Aminomethylenecamphers. II. Abhandlung (p 71-89)

Hans Rupe, Max Seiberth, Walter Kussmaul
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030107

Beitrag zur Theorie der Farblacke (p 90-103)

C. Brenner
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030108

Determination des formules de constitution des matieres colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption II (p 104-114)

F. Kehrmann, Maurice Sandoz
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030109

Etude de quelques iminosulfures aromatiques complement substitués (p 115-134)

H. Rivier, Ch. Schneider
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030110

De l'action de l'ortho-aminothiophenol sur les orthoquinones. I. Naphto-phenothiazime-6 (p 134-138)

Knut Stahrfoss
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030111

Sur quelques reactions de l'hydrure de calcium (p 138-144)

S. Reich, H. O. Serpek
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030112

Sur l'aldehyde 2-nitro-4-cyanobenzoique et le 6,6 -dicyano-indigo (p 144-151)

S. Reich, E. Lenz
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030113

Zur Kenntnis des Rhodanins (p 152-163)

Ch. Granacher
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030114

Das Verhalten von Cercarid gegenüber Stickstoff (p 164-172)

Fr. Fichter, Chr. Schölly
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030115

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1919 (p 173-176)

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030116

Zur Stereochemie des Platinatoms; über relativ asymmetrische Synthese bei anorganischen Komplexen (p 177-195)

Alexander P. Smirnoff

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030117

Obituary

Alfred Werner (p 196-224)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030118

Publikationen

Publikationen (p 225-232)

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030119

Article

The Walden Inversion, a reply to a paper by Prof. P. Karrer and W. Kaase (p 233-235)

G. W. Clough

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030120

Sur les acides α - et p -nitro- α -bromocinnamiques (p 235-240)

S. Reich, N. Y. Chang

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030121

De l'influence du poids des radicaux sur l'isomerisation des composés éthyliques (p 240-243)

S. Reieht, Renee Couehet

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030122

Beitrage zur Walden'schen Umkehrung II (p 244-251)

P. Karrer, W. Kaase

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030123

Glucoside V. Synthese des β -Gaultherins, des β -Tetracetyl-glucosido-anthranilsauremethylesters und des β -Glucosido-resorcylsauremethylesters (p 252-257)

P. Karrer, H. Weidmann

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030124

Glucoside VI. Beitrag zur Konstitution und Konfiguration der Glucoside (p 258-260)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030125

Einwirkung von Bromcyan auf Kohlenwasserstoffe und Phenolather unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid II (p 261-272)

P. Karrer, A. Rebmann, E. Zeller

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030126

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-carbinol-1 und seine Derivate (p 272-298)

H. Rupe, P. Lauger

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030127

Das Verhalten von Magnesiumnitrid gegenüber Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (p 298-304)

Fr. Fichter, Christoph Schöilly
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030128

Über die Reduktion von Nitronaphtalinsulfosauren (p 305-311)

Hans Eduard Fierz, Paul Weissenbach
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030129

Zur Kenntnis der 1-Naphtalinsulfosaure (p 312-318)

Hans Eduard Fierz, Paul Weissenbach
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030130

Über die Einwirkung von wasserigem Aetznatron auf die α -Naphtylaminmonosulfosauren (p 318-329)

Hans Eduard Fierz
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030131

Über die Bestimmung des Urans (p 330-346)

R. Schwarz
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030132

Sur la constitution de l'eau oxygenee (p 347-365)

Antonio Rius
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030133

Sur la stabilisation de l'acide nitreux en vue des reactions operes avec ce corps; applications a la diazotation (p 366-369)

E. Briner, R. Jonas
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030134

Über Abkömmlinge von α -Arylphthaliden und ihre Überführung in Anthracenderivate (p 369-391)

A. Bistrzycki, S. Zen-Ruffinen
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030135

Über Oxycarbonylverbindungen IV. Die Synthese des Aspidinols (p 392-395)

P. Karrer, Fr. Widmer
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030136

Die elektrochemische Oxydation des p-Nitrotoluols und seiner Isomeren (p 395-409)

Fr. Fichter, Gerald Bonhôte
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030137

Bildung und Zerstörung aromatischer Sulfosauren durch elektrochemische Oxydation (p 410-422)

Fr. Fichter, Robert Brälin, Ernst R. Hallauer
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030138

**Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1919
(p 423-426)**

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030139

**Proces-verbal de l'assemblee generale d'hiver de la Societe suisse de
Chimie. tenue le 28 fevrier 1920 a l'Auditoire de Zoologie
de l'Universite Berne (p 427-428)**

E. Briner
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030140

**Rapport du Comite our l'exercice annuel 1^{er} avril 1919-31 mars
1920 (p 429-430)**

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1919 (p 430-432)

G. Engi
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030142

Erratum

Errata (p 432)

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030143

Article

Zur Titration mit der Wasserstoffelektrode (p 433-446)

W. D. Treadwell, L. Weiss
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030144

Synthese von Abkömmlingen des 1,3-Oxthiophans (p 447-467)

A. Bistrzycki, Bruno Brenken
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030145

Benzilsaure und Aldehyde (p 468-472)

A. Bistrzycki, Bruno Brenken
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030146

Über optisch-aktive Iridiumverbindungen (p 472-486)

A. Werner, Al. P. Smirnof
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030147

Sur quelques derives de la sulfone de l'o-cresol (o-oxytolylsulfone) (p 486-492)

Frederic Reverdin, Andre Roethlisberger
Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030148

Über Abbaueversuche mit Dibrommaleinsäure und Chlorfumsäure (p 493-514)

Paul Ruggli, Carl Hartmann
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030149

**Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers. Vierte Abhandlung:
Anlagerung von Basen an Methylecampher (p 515-540)**

Hans Rupe, Walter Kussmaul
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030150

Synthesen in der Gruppe des Bergaptens (p 541-558)

P. Karrer, A. Glattfelder, Fr. Widmer
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030151

Über Versuche zur Darstellung von Derivaten des Diamido-acetylens. 4. Mitteilung über Acetylenderivate (p 559-572)

Paul Ruggli
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030152

Erratum**Errata (p 572)**

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030153

Article**Glucoside VII. Beitrag zur Konstitutionsfrage des Amygdalins (p 573-583)**

P. Karrer, C. Nageli, L. Lang
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030154

Zur Kenntnis von Elektrodenvorgängen. Ueber den Einfluss von Temperaturerhöhung und Depolarisatoren auf die Abscheidungsform des Nickels (p 584-613)

Hans Stager
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030155

Über die Natur der spontanen Strukturänderungen von Nickelniederschlägen. (Nachwort zu der vorstehenden Arbeit von H. Stager) (p 614-620)

V. Kohlschütter
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030156

Zur Kenntnis der Polysaccharide I. Methylierung der Stärke (p 620-625)

P. Karrer
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030157

Über die Diazotierung von Polynitroanilinen (p 626-639)

Emil Misslin
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030158

Sur la constitution de la levoglucosane (p 640-644)

Ame Pictet, Marc Cramer
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030159

Sur la glucosane (p 645-652)

Ame Pictet, Pierre Castan
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030160

Sur l'emploi du cuivre réduit dans l'analyse élémentaire des substances organiques (p 652-653)

Emile Cherbuliez
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030161

Über Reaktionen mit α -Campholid und Bromcampholsäureester (p 654-668)

H. Rupe, A. Jaggi

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030162

Zur Konstitution der Silikate (p 669-704)

Johann Jakob

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030163

Das Verhalten des Glykokolls und seiner Verwandten bei der elektrochemischen Oxydation (p 704-714)

Fr. Fichter, Max Schmid

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030164

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1919 (p 715-720)

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030165

Erratum**Errata (p 720)**

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030166

Article**Über die Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffdioxid (p 721-737)**

Ch. Granacher

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030167

Zur Stereochemie des Rutheniumatoms (p 737-747)

A. Werner, Al. P. Smirnof

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030168

Zur Kenntnis des Camphers (p 748-755)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030169

Zur Kenntnis des Pinens I. Über eine neue partielle Synthese des Pinens aus einem Pinenderivat (p 756-761)

L. Ruzicka, H. Trebler

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030170

Zur Kenntnis des Pinens II. Versuche zur Herstellung der Homopinocampfersäure aus Pinonsäure. Überführung der Pinonsäure in Tetrahydrocarvon (p 762-781)

L. Ruzicka, H. Trebler

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030171

Über die Polymerisation der 1,2-Cyclohexenone (p 781-792)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.19200030172

Sur les acides chloro- α -bromocinnamiques et leur affinite pour le brome (p 793-800)

S. Reich, J. Arais, J. Potok, H. Tempel
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030173

Über Komplexverbindungen zwischen Rhodaniden und arseniger Saure (p 800-805)

Fritz Ephraim
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030174

Synthese des γ -Piperidons (p 806-818)

L. Ruzicka, V. Fornasir
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030175

Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Fluor auf Kaliumbisulfat (p 818-824)

E. Brunner
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030176

Ueber Thiobenzoylchlorid (p 824-833)

H. Staudinger, Joseph Siegart
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030177

Einwirkungen von aliphatischen Diazoverbindungen auf Thioketone (p 833-840)

H. Staudinger, Joseph Siegart
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030178

Über die Einwirkung von Thioisäurechloriden auf aliphatische Diazoverbindungen (p 840-852)

H. Staudinger, Joseph Siegart
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030179

Ketene XXXIV: Über das Diphenylthioketen (p 853-861)

H. Staudinger, G. Rathsam, F. Kjelsberg
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030180

Ketene XXXV: Einwirkung von Diphenylketen auf Thioketone (p 862-865)

H. Staudinger
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030181

Über die Konstitution der Cellulose. Bemerkung zu einer Arbeit von Hrn. P. Karrer (p 866-869)

Kurt Hess
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030182

Über die Entschwefelung von Pyritasche (p 869-872)

Fr. Fichter, Ernst Schaffner
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19200030183

REDAKTIONS-KOMITEE — COMITÉ DE RÉDACTION — COMITATO DI REDAZIONE

E. BOSSHARD

Techn. Chem. Labor. der
Eidg. Techn. Hochschule
Zürich

FR. FICHTER

Präsident
Chemische Anstalt der Universität
Basel

PH.-A. GUYE

Labor. de Chimie techn.
et de Chimie théorique de
l'Université
Genève

A. PICTET

Vice-président
Laboratoire de Chimie
organique de l'Université
Genève

H. RUPE

Chemische Anstalt der Universität
Basel

A. WERNER †

Chemisches Institut der
Universität
Zürich

KOMMISSIONSVERLAG — DÉPOSITAIRES — IN DEPOSITO PRESSO

GEORG & Co.

10 Freiestrasse, Basel — Genève, Corratelerie 10

Die HELVETICA CHIMICA ACTA sind Eigentum der Schweizerischen chemischen Gesellschaft; sie erscheinen jährlich in 6—8 Heften und werden den Mitgliedern der Gesellschaft kostenlos zugestellt.

Manuskripte können an irgend ein Mitglied des Redaktionskomitees gesandt werden. Jede Arbeit muss den Namen des Autors und die Bezeichnung der wissenschaftlichen Anstalt, wo die Arbeit ausgeführt wurde, oder wenigstens den Wohnort des Autors tragen. Der Druck der Arbeiten (grösster zulässiger Umfang 32 Seiten) geschieht im allgemeinen in der Reihenfolge des Einlaufs; kurze Mitteilungen, die den Umfang von 6 Seiten nicht überschreiten, werden in das gerade unter der Presse befindliche Heft aufgenommen, wenn sie vier Wochen vor dem Erscheinungstag (siehe 4. Umschlagseite) eingeliefert worden sind. Die Autoren erhalten 50 Separatabzüge unentgeltlich.

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder in der Schweiz beträgt Fr. 18.—, für ordentliche Mitglieder im Ausland Fr. 22.—. Alle Zahlungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. G. Engi, Gesellschaft für chemische Industrie, in Basel, zu richten, Postcheck-Konto V 3973.

Für Nichtmitglieder beträgt der Abonnementspreis jährlich Fr. 25.—. Bestellungen werden vom Verleger entgegengenommen.

Les HELVETICA CHIMICA ACTA sont la propriété de la Société suisse de Chimie, et paraissent chaque année en 6—8 fascicules, que les membres ordinaires de la Société reçoivent sans autres frais.

Les auteurs peuvent envoyer leurs manuscrits à l'un quelconque des membres du Comité de rédaction. Les mémoires adressés doivent mentionner, outre le nom et le domicile de l'auteur, le laboratoire scientifique dans lequel les travaux ont été exécutés, et ne doivent pas dépasser 32 pages d'impression. En général l'ordre de réception détermine le rang dans lequel les mémoires sont imprimés, sauf pour de petites communications de 6 pages au maximum, qui peuvent être admises dans la livraison sous presse, si l'auteur en fait l'envoi 4 semaines au moins avant la date fixée pour la publication (date indiquée à la 4^e page de la couverture). Les auteurs recevront gratuitement 50 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à frs. 18.— pour la Suisse, et frs. 22.— pour l'étranger. Tous les envois d'argent doivent être adressés à M. le Dr. G. Engi, Société pour l'industrie chimique, à Bâle, Compte de chèques postaux V, 3973

Prix d'abonnement pour les personnes qui ne sont pas membres de la Société: frs. 25.— par an. S'adresser à l'éditeur.

Gli HELVETICA CHIMICA ACTA sono proprietà della Società svizzera di Chimica, e sono pubblicati annualmente in 6—8 fascicoli; ai membri della Società vengono inviati gratuitamente.

I manoscritti possono essere inviati a un membro qualsiasi del Comitato di Redazione. Ogni lavoro deve portare il nome dell'autore e dell'Istituto, nel quale esso fu eseguito, o almeno il domicilio dell'autore. La stampa dei lavori (che non devono superare le 32 pagine) avviene generalmente nell'ordine, nel quale furono ricevuti; brevi comunicazioni che non superano le 6 pagine, saranno accolte nel fascicolo in istampa, se ricevute 4 settimane prima della pubblicazione (vedi 4^a pagina). Gli autori riceveranno gratis 50 estratti.

La quota annuale è per i membri ordinari in Svizzera Fr. 18.—, all'estero Fr. 22.—. I pagamenti devono essere fatti al Cassiere della Società, Sig. Dr. G. Engi, Società per l'industria chimica, Basilea, Conto degli chèques postali V, 3973.

Per i non-membri l'abbonamento annuo è di Fr. 25.—. Le ordinazioni saranno eseguite dalla Casa Depositaria.

Studio comparativo delle acque potabili del Cantone Ticino, dal punto di vista chimico e dal punto di vista microbiologico

di

A. Verda.

(9. X. 19.)

Il Cantone Ticino può essere diviso, in riguardo alla geologia dei bacini imbriferi delle sue acque in alcune zone più o meno ben delimitate.

Se noi apriamo una carta geologica non troppo dettagliata, per es. quella di *Schmidt* (Geolog. Kartenskizze der Alpen zwischen St. Gotthardt und Mont' Blanc) o quella di *Taramelli* (Carta geologica della regione dei tre laghi), noi vediamo come il Cantone Ticino sia diviso in due zone principali, la cui delimitazione corrisponde press' a poco al confine naturale formato dallo spartiacque delle montagne della linea del Ceneri, che divide il cantone in due regioni tra loro relativamente dissimili, il Sopra- ed il Sottoceneri. Nella zona superiore noi troviamo in forte prevalenza l' ortogneiss, che forma uno strato relativamente compatto ed uniforme di tutti i massicci delle regioni locarnesi, della Valle Maggia, delle parti inferiori delle valli di Blenio e Leventina, mentre le parti superiori di queste due valli e specialmente il massiccio del St. Gottardo e quello dell' Adula sono costituiti da gruppi di rocce diverse in cui i micaschisti si alternano con rocce calcaree del Trias sparse tra i paragneiss diversi et le filliti ed amfiboliti, senza dimenticare le zone gessose di Val Bedretto e dei dintorni di Airole. Nella zona inferiore noi troviamo prevalenza dei micaschisti cristallini, eccezione fatta solo per gli estremi lembi del cantone, al sud di Lugano, dove i terreni sono formati da zone diverse alternantesi di rocce cristalline con rocce calcaree, seguite poi da zone alluvionali.

Nel Sopraceneri inferiore solo la riva sinistra del Lago Maggiore col massiccio del Tamaro è formata da micaschisti cristallini, per cui il confine reale geologico delle due zone principali

su esposte oltrechè dalle montagne del Ceneri sarebbe formato dal Lago Maggiore. La divisione reale fra queste due zone è data in ultima analisi dalla zona alluvionale del piano di Magadino. E pure importante di notare come a nord del piano di Magadino nelle zone che si estendono dal Camoghè parallelamente alla linea formata dalla catena dei monti della riva sinistra del Ticino, sulla riva destra del fiume stesso, abbia principio una varietà speciale di gneiss analoga alla diorite ed al gabbro, che sviluppandosi sulla riva destra del Lago Maggiore arriva fino ad Ivrea nel Piemonte, formando la cosiddetta „Zona di Ivrea“.

Se si toglie questa particolarità del gneiss del Bellinzonese e del Locarnese, i massicci del Sopraceneri sono di una uniformità quasi assoluta, rotta solo in piccoli punti da alcuni minimi banchi calcarei e divisa dalle zone alluvionali dei fiumi, del Ticino, del Brenno, della Moesa e della Morobbia. Una uniformità analoga si constata poi nella regione del Ticino meridionale dal Ceneri fino al Lago di Lugano, dove dominano gli schisti cristallini, a dire vero, in un certo numero di varietà, di colore e di consistenza e divisi dai giacimenti alluvionali principali del Vedeggio e del Cassarate, oltrechè dai sedimenti meno importanti di torrenti. Si constatano solo alcune particolarità a Manno, dove si riscontrano piccoli giacimenti di carbone e di aragonite. Poco a nord-est di Lugano, cominciano le zone calcaree formate dalla linea dei Denti della Vecchia, del Boglia, del Monte Bré, che poi si sviluppano a sud del lago nel massiccio giurassico del Generoso. A sud di Lugano le rocce calcaree si alternano con le masse porfiriche, per terminare nelle zone alluvionali del Mendrisiotto e dopo una breve zona di conglomerati subalpini, formati dalle colline di Pedrinata e di Monte Olimpino, nonchè dai colli a sud di Como, si estendono poi le immense distese alluvionali della Lombardia.

Oltre alle varie zone suddescritte che possono influenzare la natura specialmente chimica delle acque potabili ticinesi, si dovrà tener conto nello studio della natura dei terreni dei bacini inbriferi, di alcune accidentalità locali del terreno, come depositi morenici più o meno vasti, depositi alluvionali localizzati, frane antiche o recenti.

Volendo fare una classificazione delle acque potabili del Cantone Ticino, non sarà possibile (volendo tener conto di tutti i

fattori che possono influenzare la composizione chimica ed un poco anche la composizione batteriologica delle acque) di seguire le divisioni geografiche, che corrispondono alle varie zone geologiche suddescritte. Però basta il semplice esame delle circostanze suesposte per dimostrare già la possibilità di dividere le acque del cantone Ticino in quattro grandi gruppi principali, che sarebbero i seguenti:

- I. Acque della zona degli ortogneiss (Valli sopracenerine).
- II. Acque della zona dei micaschisti (Valli del Luganese).
- III. Acque delle zone calcaree (Parte meridionale del distretto di Lugano, parte montuosa del distretto di Mendrisio, alcune acque della regione del Gottardo).
- IV. Acque dei terreni di alluvione (Acque del sottosuolo delle basse valli, piani di Magadino e del Vedeggio, basso Mendrisiotto, acque dei terreni morenici).

In base al tenore delle acque in sostanze minerali ed in sostanze alcaline, le acque del cantone Ticino possono pure essere divise in quattro grandi gruppi approssimativi, che corrispondono nella maggior parte dei casi ai quattro grandi gruppi geologici succitati:

- I. Acque aventi un tenore di materie minerali inferiore o di poco superiore a 50 mg. per litro ed un' alcalinità inferiore a 1 cm³ n. HCl per litro (Acque sgorganti da rocce di ortogneiss);
- II. Acque aventi un tenore di materie minerali tra 50 e 100 mg. per litro ed un' alcalinità superiore ad 1 ed inferiore a 3 cm³ n. HCl per litro (Acque da rocce di micaschisti);
- III. Acque calcaree aventi un tenore di materie minerali superiore a 200 mg. ed un' alcalinità superiore a 5 cm³ n. HCl per litro (Acque provenienti da zone dolomitiche, da Lias e Trias calcarei);
- IV. Acque di composizione chimica intermedia fra quelle suesposte con tenore di alcalinità variabili (Acque provenienti da detriti morenici e da terreni alluvionali).

Si capisce come in questi quattro gruppi troveranno posto la maggior parte delle acque del nostro Cantone, quantunque alcune eccezioni non mancheranno ed in conseguenza di accidentalità geologiche dei terreni, alcune acque non potranno essere classificate con sufficiente precisione. Così sono specialmente da

notare le acque sulfuree alcaline del Ritom, quelle di Acquarossa, alcune acque minerali di Val Bedretto ecc.

Nei gruppi suddescritti si osservano però alcune anomalie dipendenti da accidentalità del terreno o da infiltrazioni da zone diverse, infiltrazioni dall'humus, dai detriti superficiali ecc. Si nota pure sempre una certa differenza anche nelle stesse zone tra acque profonde ed acque superficiali. Queste ultime si avvicinano naturalmente nella loro composizione chimica alle acque del quarto gruppo, pur contenendo un tenore di sostanze organiche generalmente più elevato. Mentre le acque provenienti direttamente dalla roccia sono da considerare come acque piovane accumulate in serbatoi naturali, le acque di regioni moreniche o provenienti da detriti superficiali o dall'humus hanno subito una macerazione di queste sostanze e l'influenza della filtrazione è buona o cattiva a seconda che la porosità del terreno è tale da ritenere o da cedere sostanze organiche all'acqua.

Composizione chimica delle acque.

Sulla composizione chimica delle acque ticinesi si può osservare quanto segue:

In generale la maggior parte delle acque ticinesi sono caratterizzate da deboli coefficienti di mineralizzazione, ciò che rappresenta indubbiamente un vantaggio per la loro potabilità. Anche le acque sgorganti da zone calcaree sono relativamente povere in residui calcinati. Questi residui raggiungono assai raramente i 300 mg. per litro. Si tratta in generale di rocce assai compatte e di acque non ricche di acido carbonico libero, ciò che impedisce la formazione di forti dosi di bicarbonati alcalini. Solo le acque sulfuree-alcaline della regione del Ritom e quelle di Ossasco in Val Bedretto presentano dei residui minerali elevatissimi con dosi forti di solfati.

Un'altra caratteristica comune all'immensa maggioranza delle acque ticinesi è l'assenza di nitrati anche nelle acque relativamente impure. Le materie organiche presenti in queste acque danno certamente luogo a formazione di ammoniaca, ma in assenza di sali minerali agenti come catalizzatori o per la mancanza di basi saline e di ioni elettro-positivi l'ammoniaca non si ossida neppure parzialmente. È pure raro di trovare dei nitriti anche in acque notoriamente assai impure.

L'ammoniaca per contro si riscontra assai frequentemente nelle nostre acque ed anche nelle acque normali i dosaggi dell'ammoniaca sono soggetti ad una certa irregolarità, tantochè noi abbiamo dovuto rinunciare al dosaggio quantitativo dell'ammoniaca libera come base di apprezzazione delle acque. Così mentre acque impure erano relativamente povere in ammoniaca, acque batteriologicamente pure ne avevano delle dosi elevate.

Tale anomalia deve, secondo noi, essere attribuita alla relativa impermeabilità dei terreni, oltrechè alla deficienza di materie organiche sia nel terreno che nelle acque.

Anche il tenore delle materie organiche delle nostre acque è un criterio molto malsicuro nel giudizio della potabilità delle acque del Cantone Ticino, perchè numerose sono le acque riconosciute inquinate che diedero dei tenori bassi di materie organiche. E tale constatazione fu da noi fatta sia col metodo dell'ossidazione col permanganato di potassio, sia col metodo del calcolo del materia organica dalla differenza tra residui secchi e calcinati (Glühverlust). Il terreno poco permeabile e povero di materie organiche, impedisce la solubilizzazione delle materie organiche contenute già in dose relativamente piccola nei nostri terreni silicei. L'acqua di pioggia scorre fra le rocce e si sprofonda fra le anfrattuosità delle medesime, per uscire poi in altri punti sottostanti, senza aver assorbito materie organiche in quantità rilevante. D'altra parte una purificazione autogena dell'acqua stessa qualora essa sia stata per caso inquinata è poco probabile. Nel terreno poco poroso, manca l'ossigeno e forse anche mancano i catalizzatori necessari all'ossidazione della materia organica.

Questa ha per contro tendenza, anche se si riscontra in dose non elevata di dar luogo a formazione di ammoniaca, che non può ossidarsi che assai difficilmente. Ciò spiega in pari tempo anche l'assenza quasi generale di nitrati et di nitriti nelle nostre acque.

Un caso tipico al riguardo di tali fenomeni è dato dalle acque del lago di Muzzano, che sebbene ricchissime di detriti vegetali in decomposizione sono state da noi riconosciute ancora recentemente come prive di nitrati e di nitriti e con un tenore di materie organiche in soluzione (dosate nell'acqua filtrata) relativamente basso. Non sarà senza interesse a più riguardi di conoscere

la composizione chimica di quest' acqua interessantissima, che anche nei periodi atmosferici più tranquilli è normalmente torbida per la presenza di un quantitativo ingente di detriti organici in sospensione.

Acqua del laghetto di Muzzano.

Alcalinità in cm ³ n. HCl . . .	1,4	per litro	
Ca CO ₃	70	mg. per litro	
Residuo secco	94	" "	(Acqua filtrata)
id. calcinato	80	" "	" "
Materie organiche (Glühverlust)	14	" "	" "
Ossidabilità	6	" "	" "
Materie org. calcol.	30	" "	" "
Durezza totale	8 ^o		
" temporanea	7 ^o		
" permanente	1 ^o		

Ammoniaca libera	Presente
Cl	0 (tracce nel residuo organico)
SO ₄	0
NO ₂	0
NO ₃	0 (o tracce infinitesimali)
Fe	tracce

Esame microscopico del sedimento = Presenza di detriti vegetali, plancton, alghe, infusori (flagellati e cigliati), Beggiatoa alba.

Le constatazioni suesposte concernenti l' ammoniaca, le sostanze organiche, i nitrati ed i nitriti delle nostre acque si riferiscono all' immensa maggioranza delle acque stesse sgorganti da terreni silicei ed anche in gran parte a quelle provenienti da rocce dolomitiche. Per quanto concerne le acque calcaree di queste rocce notiamo che esse hanno un tenore di materie minerali relativamente più debole di quelle provenienti da banchi calcarei meno compatti.

Il comportamento delle acque pluviali nei terreni alluvionali è un pò diverso da quello suddescritto. Nei terreni alluvionali del basso Ticino (Mendrisiotto), delle vallate del Ticino e del Vedeggio le acque di sottosuolo sono certamente per un tempo più lungo a contatto col terreno ed il terreno più poroso permette da una parte una maggior solubilizzazione delle materie organiche e dall'altra una migliore filtrazione ed una più completa ossidazione

delle sostanze organiche. Però siamo sempre anche qui in presenza di sabbie silicee, aventi un potere di filtrazione certamente ottimo ma per contro poco adatte alla solubilizzazione delle materie organiche, per mancanza di sali minerali. Tali sabbie sono certamente le più adatte a funzionare come filtri naturali delle acque.

Così le acque del sottosuolo del Vedeggio usate dalla città di Lugano, pur avendo un tenore di materie organiche leggermente superiore a quello delle acque di sorgente sono purissime e quasi totalmente libere da microorganismi e quelle del sottosuolo del fiume Ticino, usate dalla città di Bellinzona, sono pure sufficientemente potabili, quantunque captate in condizioni non del tutto superiori ad ogni critica, e tale da dare alle acque stesse delle differenze di composizione notevolissime.

In vicinanza di Giubiasco, per contro, in vicinanza di un pozzo nero, un'acqua captata ad una profondità di circa 20 m conteneva un tenore di materie organiche assai elevato. È probabile che la mancanza di catalizzatori ritardi l'ossidazione delle materie organiche che pure sono dai terreni sabbiosi ben filtrate.

Un tenore più elevato di materie organiche si riscontra nelle acque sotterranee del terreno argilloso del Mendrisiotto ed in quelle della zona del Monte Generoso. Queste ultime sono specialmente degne di nota. Abbiamo qui una stratificazione dei banchi calcarei in modo tale che l'acqua scorre tra i vari strati rocciosi in cui si trova uno straterello di limo ed argilla. Acque di sorgenti anche profondissime si trovano qui ricche di materia organica e presentano frequenti fenomeni d'intorbidamento.

Nelle rocce di micaschisti di zone poco elevate e molto umide, per es. nelle colline dei dintorni di Lugano, incontriamo delle rocce friabili, lamellari (sapel), nelle quali aumenta il tenore delle materie organiche ed in certa proporzione anche quello delle materie minerali delle acque sotterranee.

Sono pure ricche in materia organica le acque sgorganti da regioni speciali con torbiere (così a Coldrerio, a Genestrerio), e quelle provenienti da una regione speciale, quale la zona dei conglomerati di Pedrinato.

Neppure in queste acque aventi dosi un po' elevate di materie organiche, si trovano però delle dosi notevoli e spesso neppure dosi apprezzabili di nitrati. Per la formazione dei nitrati come si verifica nelle acque dell'altipiano svizzero o delle regioni del Giura, occorre una energica ossidazione dell'azoto delle sostanze organiche, che per le speciali condizioni dei nostri terreni non si verifica quasi mai nel Cantone Ticino. Le acque dei nostri laghi che pur sono alimentati da torrenti e ruscelli e fiumi provenienti da zone geologiche svariate sono assolutamente prive di nitrati, anche nei punti dove esse non sono direttamente inquinate. La presenza di nitrati nelle acque del nostro paese è quindi segno quasi certo di inquinamento.

Interessante è pure l'esame comparativo delle acque ticinesi in rapporto al loro tenore in cloruri. Solo le acque della terza zona (zona calcarea) contengono piccole quantità di cloruri. Tracce minime sono pure contenute nelle acque della quarta zona (zona di alluvione o morene). In generale anche nelle acque calcaree il tenore dei cloruri è inferiore a 10 mg per litro e possono essere considerate come eccezioni quelle che contengano 20 mg. Questa cifra limite stabilita dal Manuale svizzero delle derrate alimentari non ha alcuna importanza per il giudizio delle nostre acque. La ricerca ed eventualmente il dosaggio dei cloruri hanno per contro un gran valore per noi nel giudizio delle acque, perchè la presenza di tracce di cloruri nelle acque delle prime due zone, sia in quelle della zona cristallina (ortogneiss), sia in quelle sgorganti dal micaschisti è per lo più indizio di sospetto.

Per le altre acque è difficile fissare delle cifre limiti, ma non si è lungi dalla verità stabilendo un tenore massimo di 5 mg. per le acque della zona alluvionale e di 10 mg. per quelle della zona calcarea.

Per terminare l'esame della composizione chimica aggiungeremo alcune tabelle concernenti la composizione chimica delle acque dei vari tipi summenzionati, una circa la composizione dell'acqua del sottosuolo del fiume Ticino (a Bellinzona), una del sottosuolo del Vedeggio, una del lago di Lugano, l'acqua della Breggia e di sorgenti sgorganti dalla regione adiacente (acque Chiasso), inoltre quantunque non attinenti in modo diretto al nostro argomento, ma a titolo di curiosità, l'analisi dell'acqua del lago Ritom e dei suoi affluenti.

Analisi batteriologica dell'acqua del Lago di Lugano (Lab. chimico Zurigo)

Provenienza	Castagnola circa 200 m. dalla riva	Paradiso 250—330 m. dalla riva	Lago di Zurigo circa 380 m. dalla riva
Data del prelevamento	16 settembre 1905	16 settembre 1905	1. settembre 1905
Ora " "	7,50	9,30	2,30
Semina delle prove	10,50	10,55	11,40
Temperatura dell'aria	19,0 ^o Cels.	19,0 ^o Cels.	20,2 ^o Cels.
Temperatura dell'acqua	18,0 ^o	18,0	19,8
Tempo	coperto	coperto	coperto
Vento	sudovest	sudovest	Est
Temperatura dell'acqua a 20 m. di profondità		7,0 ^o Cels.	a 5 m. 16,0 ^o Cels.
a 50 m. " "	6,2 ^o Cels.	6,4 ^o Cels.	a 13 m. 10,5 ^o Cels.
Temperatura dell'acqua in fondo al lago			a 16 m. 9,8 ^o Cels.
Colore dell'acqua secondo la scala di Favel	V—VI	V—VI	VIII—IX
Trasparenza dell'acqua	3,0	3,0	2,30
Chiarezza dell'acqua	leggermente torbido	leggermente torbido	torbido
Corpi in sospensione	numerosi	numerosi	molti
Crostacei	alcuni	alcuni	molti
Numero dei germi p. cm ³ al 5. giorno	118	222	al 4. giorno 355
al 3. giorno	96	176	315
Colonie liquefacenti	5	5	35
Brodo glucosato	0	0	0

Analisi chimica dell'acqua del Lago di Lugano.

Provenienza	Castagnola	Paradiso	Lago di Zurigo
Residuo secco e calcinato mg. p. litro	140,0	138,0	
Alcalinità " "	110,0	109,5	121,5
Ossidabilità " "	9,08	2,15	3,98
Materie organiche " "	40,0	10,7	19,9
Ammoniaca " "	0	0	0,004
Ammoniaca albuminoide " "	0,018	0,026	0,060
Nitriti " "	0	0	0
Nitrati " "	0	0	0
Cloruri " "	4,2	4,2	5,09
Solfati " "	tracce	tracce	tracce
Durezza temporanea	11,0 ^o	10,95 ^o	12,15 ^o

*Acqua del Lago Maggiore, prelevata a 100 m. dalla riva di piazza Giardino
in Locarno ad una profondità di 8 m.*

(12 agosto 1919)

Alcalinità cm ³ n. HCl	0,7
Durezza totale	6,0 ⁰
Durezza temporanea	3,5 ⁰
Durezza permanente	2,5 ⁰
Residuo secco	80 mg. per litro
Residuo calcinato	60 " "
Ossidabilità	33 " "
Materie organiche	35 " "
Ammoniaca	deboli tracce
Cloruri (Cl)	tracce minime
Solfati (SO ₄)	deboli tracce
Nitriti (NO ₂)	0
Nitrati (NO ₃)	0
Ossido di ferro (Fe ₂ O ₃)	0

Acqua del sottosuolo Bellinzona, terreno alluvionale del Ticino.

(15 luglio 1918)

Temperature alla sorgente: Aria 20⁰, Acqua 12⁰, Suolo 15⁰.

Aspetto	limpido
Colore	nullo
Odore	"
Sapore	"
Alcalinità cm ³ n. HCl	1,5
Durezza totale	12,1 ⁰
Durezza temporanea	7,5 ⁰
Durezza permanente	4,6 ⁰
Residuo secco	153 mg. per litro
Residuo calcinato	121 " "
Ossidabilità	7,9 " "
Materie organiche	34 " "
Ammoniaca	traccie
Cloruri (Cl)	"
Solfati (SO ₄)	0
Nitriti (NO ₂)	0
Nitrati (NO ₃)	0
Ossido di ferro (Fe ₂ O ₃)	traccie

Acqua del sottosuolo del Vedeggio, terreno alluvionale.

Temperature alla sorgente: Aria 5⁰, Acqua 10⁰, Suolo 5⁰.

Aspetto	limpido
Colore	nullo
Odore	"
Sapore	"
Alcalinità cm ³ n. HCl	0,8
Durezza totale	5,3 ⁰

Durezza temporanea	4,0 ⁰
Durezza permanente	1,3 ⁰
Residuo secco	80 mg. per litro
Residuo calcinato	53 " "
Ossidabilità	2,1 " "
Materie organiche	10,5 " "
Ammoniaca	0
Cloruri (Cl)	tracce minime
Solfati (SO ₄)	0
Nitriti (NO ₂)	0
Nitrati (NO ₃)	0
Ossido di ferro (Fe ₂ O ₃)	0

Acqua Chiasso N. 1 alla camera di sedimentazione.

(22 agosto 1919)

Aspetto	limpido
Colore	nullo
Odore	normale
Sapore	"
Alcalinità cm ³ n. HCl	2,8
Durezza totale	15,5 ⁰
Durezza temporanea	14,0 ⁰
Durezza permanente	1,5 ⁰
Residuo secco	180 mg. per litro
Residuo calcinato	155 " "
Ossidabilità	4,36 " "
Materie organiche	21,84 " "
Ammoniaca	tracce
Cloruri (Cl)	presenti
Solfati (SO ₄)	0
Nitriti (NO ₂)	0

Acqua del fiume Breggia

(22 agosto 1919)

Aspetto	limpido
Colore	nullo
Odore	normale
Sapore	"
Alcalinità cm ³ n. HCl	2,8
Durezza totale	15,1 ⁰
Durezza temporanea	14,0 ⁰
Durezza permanente	1,1 ⁰
Residuo secco	178 mg. per litro
Residuo calcinato	151 " "
Ossidabilità	4,99 " "
Materie organiche	25,2 " "

Ammoniaca	traccie
Cloruri (Cl)	presenti
Solfati (SO ₄)	0 •
Nitriti (NO ₂)	0

Acqua del Ritom
(7 gennaio 1917)

Aspetto	leggermente opalescente con pellicole natanti
Colore	nessuno
Odore	di idrogeno solforato
Sapore	" " "
Alcalinità cm ³ n. HCl	2,2
Durezza totale . . .	219 ^o
Durezza temporanea .	15 ^o
Durezza permanente .	204 ^o
Residuo secco	2,250 mg. per litro
Residuo calcinato . .	2,190 " "
Ossidabilità	11,0 " "
Materie organiche . .	55,0 " "
Ammoniaca	presente
Cloruri (Cl)	presenti
Solfati (SO ₄)	presenti (CaSO ₄ trov. 0,77 g = H ₂ S corr. 0,16 g)
Nitriti (NO ₂)	tracce
Nitrati (NO ₃)	tracce
Ossido di ferro (Fe ₂ O ₃)	tracce

Analisi dell'acqua degli affluenti del Ritom I.

	Sorgente presso Ritom mg.	Scolo lago Tom	Sorgente tra Ritom e Campo mg.	Sorgente S. Carlo mg.	Sorgente Campo-Riva destra mg.
Residuo secco	410	—	757	1149	1179
Residuo calcinato . . .	395	—	747	1104	1052
Alcalinità cm ³ n. HCl	1,9	—	1,7	1,7	1,7
Durezza totale	39,5 ^o	—	74,7 ^o	110,4 ^o	105,2 ^o
Durezza temporanea . .	9,5 ^o	—	8,5 ^o	8,5 ^o	8,5 ^o
Durezza permanente . .	30,0 ^o	—	66,2 ^o	101,9 ^o	96,7 ^o
Ammoniaca	tracce	tracce	tracce	tracce	tracce
Nitrati	0	0	0	0	0
Cloruri	21,0	0	tracce	0	tracce
Solfato di calcio	261,0	0	598	828	880
SO ₄	184,0	0	422	585	622
CaCO ₃	95,0	0	85	85	85

Analisi dell'acqua degli affluenti del Ritom II.

	Scolo lago Cadagno mg.	Mulinascia mg.	Affluente Mulinascia in Campo mg.	Canariscio di Campo mg.	Canariscio di Ritom mg.
Residuo secco . .	270	100	85	23	37
Residuo calcinato .	250	87	80	20	32
Alcalinità cm ³ n. HCl	1,0	1,2	1,5	0,3	0,3
Durezza totale . .	25	8,7	8,0	2,0	3,2
Durezza temporanea	5	6,0	7,5	1,5	1,5
Durezza permanente	20	2,7	0,5	0,5	1,7
Ammoniaca	tracce	tracce	tracce	tracce	tracce
Nitrati	0	0	0	0	0
Cloruri	0	0	5	0	0
Solfato di calcio . .	19,5	tracce	0	0	0
SO ₄	14,0	tracce	0	0	0
CaCO ₃	50,0	60,0	75	15	15

Flora batteriologica delle acque ticinesi.

Dal punto di vista microbiologico, noi possiamo osservare nella massima parte delle acque potabili del Cantone Ticino, il fenomeno corrispondente al debole tenore in materia organica delle acque medesime. Il numero dei germi delle acque da noi esaminate anche in regioni imbrifere certamente inquinate, eccezione fatta per i pozzi fortemente inquinati od in relazione diretta con fonti di inquinamento, è sempre relativamente basso ed il numero delle colonie che si sviluppano su gelatina al terzo giorno è raramente superiore ai 200—300 per centimetro cubo, e per lo più anche in acque superficiali non arriva alla cifra di 100, che è indicata nel Manuale svizzero delle Derrate alimentari, come base di giudizio delle acque potabili. Per il giudizio delle acque potabili del nostro cantone noi dobbiamo aver ricorso ad altri criteri un pò più complessi.

Certamente le nostre acque sono, per la loro deficienza di certi sali minerali, per la loro mancanza di fosfati, la debole alcalinità predominante, la tenue dose di sali calcarei e specialmente per la scarsità delle materie organiche, dovuta per lo più allo strato di humus assai ridotto che ricopre il nostro suolo nella più gran parte delle nostre regioni, un cattivo terreno di coltura per i microorganismi, che quivi si sviluppano assai difficilmente.

Noi dobbiamo dare una maggiore importanza alle variazioni del numero dei germi che si constatano in vari periodi dell'anno, dopo le piogge, dopo i temporali. In alcune località noi abbiamo potuto seguire le curve delle precipitazioni atmosferiche e vedere la corrispondenza quasi perfetta coll' aumento del numero dei germi delle acque potabili. In un' acqua di buona qualità la costanza del numero dei germi è data dalla circostanza della costante filtrazione delle acque di pioggia nei terreni, prima di arrivare ai depositi imbriferi. L' aumento delle precipitazioni atmosferiche può bensì accelerare il fenomeno di filtrazione naturale delle acque, ma la diluzione dovuta all' aumento del volume dell' acqua compensa largamente qualche deficienza di filtrazione.

Un esempio caratteristico di questa costanza da noi osservata ora da oltre cinque anni è dato dalle acque del sottosuolo del Vedeggio usate dalla città di Lugano. Queste acque vengono da noi regolarmente sottoposte ad analisi batteriologica ogni trimestre ed il numero dei germi in esse trovato non ebbe mai a superare i 20. Queste acque sono captate con pozzi artesiani, che vanno fino ad una profondità di 45 m nella sabbia silicea da cui è costituito il piano alluvionale del Vedeggio. Un migliore strato filtrante potrebbe difficilmente riscontrarsi in natura.

Assai diverso si presenta per contro il pozzo scavato a circa 20—25 metri nel sottosuolo del Ticino dalla città di Bellinzona. Qui noi abbiamo delle variazioni nel numero dei germi che vanno da 10 fino ad oltre 100 per cm³. Oltre alla minor profondità dei pozzi, la diversa natura della sabbia del piano alluvionale del Ticino ha certo un' influenza su questo fenomeno. Qui abbiamo pure delle sabbie silicee, ma più ricche in elementi calcarei provenienti dalle zone calcaree del massiccio del Gottardo. Inoltre si deve notare come il livello dell' acqua del sottosuolo bellinzonese si alzi assai più di quello del sottosuolo del Vedeggio, specialmente per il maggior numero di affluenti che si versano nel Ticino a Nord di Bellinzona. Le condizioni locali del pozzo di Bellinzona sono pure non troppo felici, data la vicinanza della caserma. L' assenza del Colibacillo anche nelle acque del sottosuolo di Bellinzona, permette però di ritenere anche quest' acqua se non proprio batteriologicamente purissima, almeno sufficientemente pura perchè possa ancora essere utilizzata come acqua potabile, pure con un' accurata sorveglianza del suo funziona-

mento. L'insufficienza quantitativa delle acque del sottosuolo bellinzonese producendo forti divergenze nel livello del pozzo nei periodi di magra è però un fatto che può esercitare una certa influenza anche sul tenore quantitativo dell'acqua in microorganismi.

Il numero dei germi è pure soggetto a variazioni frequenti nelle acque calcaree della zona del Generoso. Rilievi fatti all'acquedotto comunale di Chiasso hanno dimostrato come in poco più di un mese nel 1913 il numero dei germi ha potuto variare da 280 a 560 per discendere a 310 poco più di una settimana dopo, mentre appunto la portata dell'acquedotto variava da 100 litri circa al minuto secondo fino a 350 per ricadere bruscamente fino agli 80 litri al minuto. Il Dr. *Mollet*, Geologo militare, ha constatato, che tale periodo di variazioni parallele nel numero dei germi e nello spaccio delle sorgenti corrispondeva appunto ad un aumento rapido delle precipitazioni osservate all'osservatorio del Monte Generoso preceduto da un periodo asciutto e seguito da una settimana di mancanza di piogge.

Fenomeni analoghi potrebbero essere constatati in molte acquedotti della regione del Lias calcareo. Noi potremmo citare Mendrisio, Muggio, Castel S. Pietro ecc.

Una particolarità della roccia sfaldata in lunghi crepacci del Monte Generoso è anche di contenere tra le fenditure della roccia un leggero strato argilloso quasi sempre umido. Quando le precipitazioni aumentano fortemente, queste acque trascinando seco dell'argilla s'intorbidano e per le materie organiche racchiuse nell'argilla, il numero dei germi aumenta considerevolmente. Non per questo tutte queste acque sono senz'altro da condannare. Il giudizio definitivo dovrà basarsi sulla possibilità o meno che le sfaldature della roccia siano inquinate da stalle od abitati.

Per dare un'idea generale del tenore delle acque del nostro Cantone, pur ammettendo che tali dati statistici abbiano un valore assai relativo, indicato specialmente dalla casualità dei prelevamenti che le circostanze ci impongono di eseguire, non sarà senza interesse di osservare come nel 1918 sopra circa 300 analisi batteriologiche di acque esaminate, il numero dei germi sviluppati al terzo giorno era inferiore a 50 per cm³ in oltre 50% dei casi, nel 10 per cento dei casi era inferiore a 100, nel 20 per cento dei casi era inferiore a 500 e nel 20 per cento dei casi

superiore a 500. Le acque furono ciò nondimeno ritenute non potabili nel 42% dei casi.

Dal punto di vista del numero dei germi e facendo astrazione dalla potabilità e dal punto di vista strettamente igienico sottoposto frequentemente a piccole contingenze locali, si può dire che le acque più pure si hanno nelle regioni a zone alluvionali, ed in quelle a rocce cristalline. Un tenore di germi intermedio si trova nella regioni del micascisto. Più elevato è il numero dei germi nei terreni formati dal lias et trias calcareo e nei terreni argillosi.

Dal punto di vista qualitativo noi possiamo osservare come una importanza non indifferente spetti nel giudizio delle acque potabili alla presenza di colonie liquefacenti la gelatina, mentre la presenza di colonie fluorescenti ed anche la presenza di muffe sono dovute ad accidentalità senza importanza per il giudizio complessivo delle sorgenti. Per quanto la distinzione trà colonie liquefacenti e colonie non liquefacenti la gelatina, alla quale è stato riconosciuto un certo valore da *Robert Koch* nell'esame delle acque di Berlino fin dal 1882, sia ora stata contraddetta da molti autori, noi abbiamo l'impressione che una tale distinzione non sia senza valore per le acque del nostro Cantone. L'importanza di tale distinzione dipende certamente dalla flora qualitativa regionale ed è possibile che laddove i bacilli liquefacenti banali ed innocui non sono troppo diffusi nell'aria, la presenza di tali bacilli nell'acqua dipenda probabilmente da infiltrazioni mentre così non è dove si riscontrano varietà numerose di microbi. Diciamo però che una ricerca sistematica ed intenzionale al riguardo non è stata da noi fatta ed il nostro giudizio si basa su impressioni riportate è vero da un gran numero di analisi, ma che potrebbero anche essere accidentali o particolari a certe acque e non applicabili alle acque dell'intero nostro cantone.

Lo stesso può dirsi sulla circostanza del numero delle varietà delle specie microbiche da noi trovate nelle acque del nostro Cantone. Il numero delle varietà ci sembra un concetto non indifferente per il giudizio delle acque del nostro Cantone e la teoria di *Migula* ci sembra avere da noi un certo valore.

La ricerca del colibacillo nelle acque del Cantone Ticino ci ha dimostrato che questo bacillo è presente con una certa

frequenza in piccole dosi nelle acque del nostro Cantone, anche in casi in cui non vi è motivo di contestazione dell'acqua. Per dimostrare tale presenza noi abbiamo in un grandissimo numero di acque esaminate prelevati campioni di oltre 100 cm³ e seminate sul brodo lattosato concentrato *Abba* tutto il residuo delle colture su gelatina, dunque circa 100 cm³ di acqua. Così abbiamo potuto con una certa frequenza dimostrare l'esistenza nell'acqua di bacilli del gruppo del Coli, che davano se non tutte, almeno la massima parte delle reazioni del Colibacillo tipico *Escherich* quindi produzione di acido lattico, coagulamento del latte, spesso formazione di indolo, sviluppo di gaz ecc., oltre ad avere i caratteri microscopici del Colibacillo. Certamento si devone condannare tutte le acque nelle quali il Colibacillo o dei bacilli coliformi si possano rivelare in piccole dosi per esempie con colture di 1 cm³ di acqua. E noi possiamo in base all'esperienza nostra confermare che la prova all'agar rosso neutro, con 1 cm³ sia essa atta a dimostrare il colibacillo, sia che essa indichi la presenza di un certo gruppo di microorganismi di origine animale o più specialmente di origine intestinale, quando essa sia nettamente positiva con sviluppo di gaz e produzione della fluorescenza verde caratteristica, ha un reale valore nel giudizio delle acque potabili. Per l'esperienza nostra, essa concorda, più ancora che il numero dei germi con le constatazioni fatte da noi alle sorgenti od alle prese ed ora possiamo aggiungere anche con una serie di oltre 200 soprualoghi eseguiti durante il periodo della mobilitazione di guerra da una schiera di geologi militari nel nostro Cantone con l'esame di alcune migliaia di sorgenti. Essa rimane la prova pratica la più semplice della purezza di un'acqua, pur non avendo essa naturalmente un valore assoluto e specialmente quando essa sia negativa, non essendo esclusa la possibilità che l'acqua momentaneamente pura dal punto di vista batteriologico possa poi inquinarsi successivamente.

L'aggiunta di agar-agar al rosso neutro, è certamente praticamente di impiego assai più facile e vantaggioso che non le soluzioni di rosso neutro in brodo glucosato o lattosato, con l'uso di speciali apparecchi e tubi per poter meglio constatare lo sviluppo di gaz. Noi riteniamo questo mezzo solido di coltura come quello che risponde attualmente il meglio ai bisogni della pratica.

Da un punto di vista assai più generale dobbiamo ancora osservare come, sia pure in via eccezionale, siano possibili inquinamenti delle acque oltrechè per infiltrazioni dirette alle sorgenti nel terreno, anche a traverso l'aria infetta da polviscolo proveniente da latrine, letamaj, scoli di acque luride non canalizzate ecc. E un punto che viene assai spesso dimenticato quando si passi all'esame di acquedotti, e sul quale non è inutile fermarci qualche istante. Noi abbiamo potuto constatare in comuni dotati di acque di sorgenti purissime, come acque di robinetti o di serbatoj, fossero dimostrate inquinate ed assai dissimili nelle loro reazioni specialmente all'analisi batteriologica dall'acqua che arrivava ad essi, pur essendo esclusa qualsiasi soluzione di continuità delle condotte. La vicinanza di letamaj, latrine a secco, anche se poco utilizzate, scoli aperti di lavatoj ecc. a serbatoj o fontane, non dovrebbe essere tollerata, anzi tale circostanza dovrebbe essere specialmente notata nei casi in cui si constatino delle malattie infettive in qualche comune.

E certamente verità elementare nota a tutti, anche a profani in materia che un giudizio sicuro di un'acqua potabile non è possibile che un seguito ad accurato esame di tutto l'impianto che adduce l'acqua, della natura del terreno delle sorgenti o delle prese, delle relazioni di queste località con località abitate od esistenza di stalle ecc. Ma un fatto che non abbiamo trovato citato nei testi da noi consultati, che si occupano di esame e perizia di acque potabili, è la dimostrazione diretta delle infiltrazioni di acque superficiali nelle prese o serbatoj a mezzo della constatazione di depositi calcarei sulle pareti, con formazione di striscie o macchie bianche, e specialmente col formarsi di vere e proprie stalattiti di carbonato di calcio. I profani e persino degli ingegneri ritengono che tali formazioni siano dovute alla formazione di salnitro, quale si constata nei luoghi umidi, ma pur lasciando da parte il fatto che qualora vi fosse in un serbatoio una tale produzione di vapori ammoniacali od azotati da produrre formazione di nitrati, già saremmo in presenza di un ambiente inquinato, noi abbiamo sempre constatato che tali striscie, macchie o formazioni di stalattiti sono dovute a carbonato di calcio, ciò che prova che siamo in presenza di acque non provenienti dall'evaporazione od umidità interna, ma da acque provenienti dall'esterno della presa o serbatoio attraverso al cemento delle

prese o serbatoj, quindi a vere e proprie infiltrazioni di acque superficiali.

Una questione importante che è spesso dibattuta fra gli igienisti è quella di sapere se si debba attribuire maggiore importanza all'analisi chimica od all'analisi batteriologica delle acque e quale concordanza si riscontri fra i risultati della prima e quelli della seconda. Già numerosi autori si occuparono di tale questione. Ancora recentemente un chimico francese che ebbe a specializzarsi nell'analisi delle acque potabili delle zone di guerra pose nuovamente tale questione allo studio. Il Dr. *L. C. Maillard* basandosi sopra numerose esperienze, mise in evidenza la superiorità del metodo chimico, che da risultati in tempo assai più breve del metodo batteriologico, è meno soggetto all'aleatorio del caso dei prelevamenti, alle variazioni accidentali e darebbe, quando si conoscano bene i caratteri delle acque potabili insospettate di una regione, risultati più attendibili. Questo autore¹⁾ conchiude:

- I. Quando il metodo chimico dichiara un'acqua sospetta l'analisi batteriologica diviene inutile,
- II. Se un'acqua è risultata comparativamente buona all'analisi chimica, l'analisi batteriologica non potrà dichiararla cattiva,
- III. Raramente si constata una divergenza fra le conclusioni delle due analisi nel senso di una severità maggiore dell'analisi batteriologica.

Noi non possiamo affatto sottoscrivere alle due ultime conclusioni, perchè risulta dalle numerose analisi da noi eseguite sia dal punto di vista chimico che batteriologico (alcune migliaia), che nel nostro Cantone la quasi totalità delle acque rispondono ai requisiti generalmente ammessi per l'analisi chimica delle acque, pur essendovene una buona percentuale che vennero da noi all'analisi batteriologica ed all'esame dei luoghi dichiarate sospette o pericolose. Inoltre le variazioni dei componenti chimici, anche nei limiti ammessi per le buone acque di una data regione e di un dato terreno imbrifero, rivelano solo assai tardivamente gli inquinamenti che invece risultano dalla presenza di un numero esagerato di germi o dalla presenza del colibacillo in proporzioni tali da far condannare un'acqua. Specialmente il rapporto tra le

¹⁾ Bull. Académ. Médecine t. 79, N° 9, séance du 5 mars 1918.

materie organiche e la composizione batteriologica di un'acqua potabile deve essere ritenuto inattendibile, poichè noi abbiamo dimostrato la possibilità che acque anche fortemente inquinate mostrino un tenore di materie organiche assai basso.

E specialmente all'esame dei luoghi che tale circostanza ha potuto essere messa in luce, in modo da togliere ogni dubbio al riguardo.

Lugano, Laboratorio cantonale d'Igiene.

Die elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds und der Benzoësäure

von

Fr. Fichter und Eldor Uhl.

(18. X. 19.)

1. Das Problem.

Beim Vergleich der elektrolytischen Oxydation der Benzolhomologen an Platinanoden und der rein chemischen Oxydation derselben Stoffe fällt am meisten der Umstand auf, dass der anodische Sauerstoff die Seitenkette der aromatischen Kohlenwasserstoffe scheinbar weniger energisch oxydiert, als die Permangansäure oder das Chromtrioxyd. Denn aus Toluol entsteht nach den Angaben der bisherigen Bearbeiter¹⁾ nur Benzaldehyd, und aus dem p-Nitrotoluol gar nur p-Nitrobenzylalkohol²⁾ an Stelle der erwarteten Carbonsäuren. Aber jedem, mit der äusserst kräftigen Oxydationswirkung des an Platinanoden entwickelten Sauerstoffs vertrauten Elektrochemiker musste der Verdacht aufsteigen, dass den Beobachtern der wahre Verlauf der Oxydation verborgen blieb, und dass die Erklärung nicht, wie vorgeschlagen³⁾,

¹⁾ *H. D. Law* und *F. M. Perkin*, *Faraday*, **1**, 31 (1904); *Ch. N.* **92**, 66 (1905); *Soc.* **91**, 258 (1907).

²⁾ *K. Elbs*, *Z. El. Ch.* **2**, 522 (1896).

³⁾ *L. Moser*, *Elektrolytische Prozesse der org. Chemie*, S. 73 (1910).

in der Bildung relativ beständiger Acetate der Aldehyde zu suchen ist. Dieser Verdacht fand eine wesentliche Stütze durch den Nachweis, dass aus Toluol neben Benzaldehyd noch Toluhydrochinon und Hydrochinon entstehen¹⁾, d. h. Produkte, deren Bildung nur durch Angriff der Kernwasserstoffatome erfolgt sein kann. So kamen wir zur Überzeugung²⁾, dass nicht die Schwäche des anodischen Sauerstoffs, sondern im Gegenteil seine spezifische, tiefgreifende und in unerwarteten Richtungen verlaufende Wirkung dem Phänomen zu Grunde liege, und dass die Aufklärung des Oxydationsprozesses nur gelinge durch Untersuchung aller Oxydationsprodukte, nicht blos derjenigen, die in der klassischen Oxydationsreihe vorkommen.

In diesem Sinne stellten wir uns die Aufgabe, die elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds zu untersuchen, denn wenn der Aldehyd nicht restlos in Benzoësäure übergang, so war der bisherige Befund bereits leichter verständlich. Soweit der anodische Sauerstoff überhaupt die Seitenkette des Toluols angreift, muss er Benzylalkohol und daraus Benzaldehyd liefern, und eine derartige Zwischenstufe lässt sich natürlich durch Anwendung einer hohen Konzentration des Ausgangsmaterials und einer geringen Strommenge isolieren. Aber auch im günstigsten Fall, bei Gegenwart von Aceton, erhält *F. M. Perkin*³⁾ nur 15 % Stoffausbeute und 14 % Stromausbeute an Benzaldehyd; es war also ein weiter Spielraum für neue Untersuchungen offen.

2. Elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds.

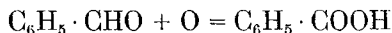
Als Anode diente ausschliesslich Platin, da Bleidioxid schon rein chemisch Benzaldehyd zu Benzoësäure oxydiert. Die geringe Löslichkeit des Benzaldehyds nötigt zur Anwendung eines energischen Rührers. Um die sehr leicht eintretende elektrochemische Reduktion des Benzaldehyds zu Hydrobenzoin zu verhindern, ist ein Tondiaphragma unentbehrlich. Während der mehrstündigen Versuchsdauer könnte die Oxydation durch Luftsauerstoff erheblich stören; darum wurde die Zelle oben luftdicht abgeschlossen, der Rührer durch eine geeignete Stopfbüchse eingeführt, und vor Beginn des Versuchs der Anodenraum mit Kohlendioxid ge-

1) *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*, B. **47**, 2003 (1914).

2) *Fr. Fichter*, Bull. Soc. Vaud. Scienc. nat. **51**, 513 (1917).

3) *Practical methods of electrochemistry*, p. 297 (1905).

füllt. Als Katholyt und als Anolyt diente 2-n. Schwefelsäure. Die Versuche wurden mit 10,6 gr = 0,1 Mol Benzaldehyd in 50 cm³ 2-n. Schwefelsäure angesetzt, bei einer anodischen Stromdichte von 0,1 Amp./cm²; als Kathode diente ein Bleiblecheylinder im äussern Gefäss. Die Oxydationsgleichung verlangt nach



auf 10,6 gr 322 Ampère-Minuten.

Eine ganze Reihe von Versuchen bot nun immer dasselbe Bild, ein einzelner möge als Beispiel dienen.

Nach Durchsenden einer Strommenge von 400 Ampere-Minuten, also einem Stromüberschuss, war noch sehr viel Benzaldehyd unverändert; es konnten davon (in einer Kohlendioxidatmosphäre mit Wasserdampf aus neutralisierter Lösung abdestilliert) 6,3 gr zurückgewonnen werden. Nach dem Ansäuern wurde von neuem mit Wasserdampf abdestilliert und dadurch 1,3 gr richtig schmelzende Benzoësäure erhalten. Es war demnach ein Fehlbetrag von etwa 2,5 gr zu verzeichnen. Ein Teil der verlorenen organischen Substanz steckte noch in den Mutterlaugen; der Anolyt war nach beendeter Elektrolyse braun gefärbt, und die Färbung vertiefte sich während der fortgesetzten Destillation zusehends. Die Versuche, aus den Lösungen einen krystallisierten Stoff zu isolieren, blieben zunächst erfolglos; nur das konnte festgestellt werden, dass die Lösungen mit Ferrichlorid eine intensive Blaufärbung gaben, und dass demgemäss ein Phenolabkömmling vorhanden war. Trotz aller möglichen Varianten in der Durchführung der elektrochemischen Oxydation (mehr oder weniger grosse Strommenge, mehr oder weniger konzentrierte Schwefelsäure, Ersatz der Schwefelsäure durch Perchlorsäure oder durch Natriumacetatlösung) und in der Aufarbeitung (Abscheidung des Benzaldehyds durch die Bisulfitverbindung, als Phenylhydrazon, der Benzoësäure als basisches Ferrisalz) blieb die auffallende Lücke zwischen der Menge des angewandten Benzaldehyds und derjenigen der gebildeten Produkte bestehen, so dass wir zur Überzeugung kamen, die Benzoësäure selbst werde unter den Bedingungen unserer Versuche weiter angegriffen und zerstört¹⁾.

¹⁾ Für die an sich ebenfalls denkbare Bildung von Oxyaldehyden fanden wir keinen Anhaltspunkt.

3. Elektrochemische Oxydation der Benzoësäure.

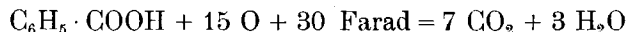
Bekanntlich geben die Benzoate bei der Elektrolyse zum Unterschied von den Acetaten die *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoff-synthese nicht; die übliche, auf alten Messungen von *Matteucci*¹⁾ fussende Angabe in den Lehrbüchern, es entstehe dabei freie Benzoësäure und die berechnete Menge Sauerstoff, ist freilich nicht richtig, sondern der Misserfolg ist eben begründet in der Unbeständigkeit der Benzoësäure gegen den anodischen Sauerstoff²⁾. Schon *W. Löb*³⁾ hat gezeigt, dass in alkalischer Lösung tiefgreifende Zerstörung stattfindet. Uns gelang es leicht, nachzuweisen, dass auch in schwefelsaurer Lösung die Benzoësäure stark angegriffen wird, was aus der Kohlendioxydentwicklung, selbst bei Versuchen in kleinem Masstab, hervorgeht.

Tabelle I.

0,5 gr Benzoësäure, gelöst in 50 cm³ Wasser unter Zugabe von 3 cm³ 2-n. H₂SO₄, wurde in einem Reagenzglas mit Gasableitungsrohr elektrolysiert.

Stromdichte 0,25 Amp./cm ²			Stromdichte 0,125 Amp./cm ²		
Amp.-Std.	gr CO ₂	gr CO ₂ Amp.-Std.	Amp.-Std.	gr CO ₂	gr CO ₂ Amp.-Std.
0,549	0,0109	0,0198	0,675	0,0122	0,0180
0,945	0,0226	0,0238	1,351	0,0306	0,0226
1,324	0,0391	0,0295	2,187	0,0623	0,0284
2,458	0,0649	0,0264	2,711	0,0830	0,0306
3,792	0,0945	0,0249	3,741	0,1144	0,0306

Diese Versuche bieten ein ganz normales Bild einer elektrochemischen Oxydation, mit anfänglich zunehmender, später bei abnehmender Konzentration des Depolarisators, wieder abnehmender Kohlendioxydbildung. Die Ausbeute an Kohlendioxyd beträgt freilich im günstigsten Fall kaum ein Zwölftel der nach der Gleichung für vollständige Oxydation



berechneten Menge von 0,3828 gr CO₂/Amp.-Std. Ganz abgesehen von der ungenügenden Stromausnützung ist aber Kohlen-

¹⁾ A. Ch. [2] 74, 99 (1840).

²⁾ *Fr. Fichter* und *Ed. Kruppenacher*, *Helv.* 1, 160 (1918).

³⁾ *Z. El. Ch.* 2, 663 (1896); 3, 3 (1896).

dioxyd gar nicht das einzige Oxydationsprodukt. Das zeigten uns Versuche im grösseren Masstab, bei denen der Elektrolyt aufgearbeitet wurde, und zu deren Durchführung sich folgendes Verfahren am besten eignet.

Das Elektrolysisgefäss, ein Glasstutzen von 1 Liter Inhalt, enthielt als Kathode ein dünnes, der Wand anliegendes Kupferblech, als Anode ein starkes, schmales Platinblech von geringer Oberfläche, das hohe Stromdichten einzustellen gestattete. Ein Diaphragma ist entbehrlich. Als Elektrolyt dienten 800 cm³ 0,2-n. H₂SO₄, in denen 12,5 gr Benzoësäure (ca. 0,1 Mol) theils gelöst, theils durch einen kräftigen Rührer suspendiert waren; um die Löslichkeit zu steigern, wurde eine Temperatur von 50—60° aufrecht erhalten. Bei der anodischen Stromdichte von 0,6 Amp./cm² wurden 160 Amp.-Stunden zugeführt; der Elektrolyt färbte sich bald gelb und zuletzt dunkelbraun.

Nach dem Abkühlen wurde die unangegriffene Benzoësäure durch Filtration entfernt, die Lösung mit Schwefeldioxyd aufgehellt, und dann mit Aether erschöpft. Die zurückbleibende braune Masse hinterliess beim Extrahieren mit Benzol, in welchem Benzoësäure löslich ist, einen festen Rückstand im Gewicht von 0,4 gr, von dem weiter unten die Rede sein wird; in die Benzol-lösung gingen ausser Benzoësäure noch etwas Brenzcatechin und Hydrochinon. Diese Dioxybenzole wurden nach dem Neutralisieren der Säure mit Natriumcarbonat durch Aether herausgeholt; nur durch Zusammennehmen von etwa 12 Versuchen ist es indes möglich, die beiden Isomeren zu fassen und zu trennen. Von Brenzcatechin ist nur sehr wenig vorhanden; mit Hilfe von neutralem Bleiacetat isoliert, lässt es sich durch seine charakteristische Farbreaktion mit Ferrichlorid nachweisen. Das Hydrochinon konnten wir durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern reinigen; es schmolz dann bei 169°, gab beim Kochen mit Ferrichlorid starken Chinon-Geruch, und reduzierte *Fehling'sche* Lösung.

Der im Benzol unlösliche Rückstand ist nicht einheitlicher Natur; durch Fällen mit neutralem Bleiacetat wird ihm eine kleine Menge einer Säure entzogen, welche infolge ihrer Oxydierbarkeit die dunkle Färbung veranlasst. Es gelang uns nicht, diesen empfindlichen Stoff vollkommen rein zu erhalten; wir vermuten, dass es sich um Oxyhydrochinoncarbonsäure handelt. Wir kommen bei späterer Gelegenheit nochmals auf diese Substanz zurück.

Der Hauptteil des im Benzol unlöslichen Rückstandes ist durch basisches Bleiacetat in Form eines fast weissen Bleisalzes fällbar; er ist ausgezeichnet charakterisiert durch die tiefblaue Färbung, die ihm Ferrichlorid erteilt und die selbst mit Spuren schon eintritt. Im Filtrat vom Bleisalz-niederschlag steckt noch Hydrochinon, das durch seine sämtlichen Reaktionen charakterisiert wurde.

Die durch basisches Bleiacetat fällbare Säure lässt sich aus Wasser umkrystallisieren, in dem sie leicht löslich ist; sie bildet büschelförmig gruppierte Nadeln vom Smp. 199°, und wird durch einen Überschuss von Ferrichlorid in der Hitze zu Chinon oxydiert.

0,1300 gr Subst. gaben 0,2613 gr CO₂ und 0,0523 gr H₂O
 0,1948 gr Subst. gaben 0,3908 gr CO₂ und 0,0731 gr H₂O

C ₇ H ₆ O ₄	Ber. C 54,53	H 3,92 %
	Gef. „ 54,82; 54,71	„ 4,50; 4,19 %

Zusammensetzung und Eigenschaften der Substanz sprechen für eine Dioxybenzolcarbonsäure, und zwar für Hydrochinoncarbonsäure (5-Oxysalicylsäure, Gentisinsäure); *A. K. Miller*¹⁾ gibt den Smp. zu 199—200° an.

Zum Beweise erhitzten wir eine Probe der Säure in einem langen Rohre, das unten in ein Oelbad von 210° tauchte; es entstand ein schön weisses Sublimat von Hydrochinon vom Smp. 169°.

Die Hydrochinoncarbonsäure ist ferner gegenüber ihren Isomeren charakterisiert durch die Tatsache, dass sie bei der Behandlung mit einem Überschuss von Methyljodid in alkalischer Lösung nur den Monomethyläther²⁾ bildet. Ein derartiger Versuch mit der elektrochemisch dargestellte Säure ergab in der Tat die 5-Methyläther-hydrochinoncarbonsäure vom Smp. 142°, die aus Benzol und aus Wasser umkrystallisiert, schöne weisse seideglänzende, verfilzte Nadelchen bildet, deren wässrige Lösung durch Ferrichlorid hellblau gefärbt wird, und somit Punkt für Punkt mit den Angaben der Autoren übereinstimmt.

0,1959 gr Subst. gaben 0,4100 gr CO₂ und 0,0817 gr H₂O

C ₈ H ₈ O ₄	Ber. C 57,12	H 4,79 %
	Gef. „ 57,21	„ 4,67 %

¹⁾ *A.* **220**, 124 (1883).

²⁾ *v. Kostanecki* und *Tambor*, *M.* **16**, 920 (1896).

Zur Gewinnung der genannten Produkte der elektrochemischen Oxydation ist eine hohe Stromdichte an der Anode notwendig. Tabelle II gibt einen ungefähren Begriff der Ausbeuten: es sind jedesmal 6 Versuche à 12,5 gr Benzoësäure, also insgesamt 75 gr Benzoësäure verarbeitet worden, wobei auf 12,5 gr Benzoësäure 80 Amp.-Std. kamen. Da quantitative Trennungsmethoden fehlen, dürfen die Zahlen nur als Annäherungswerte gelten.

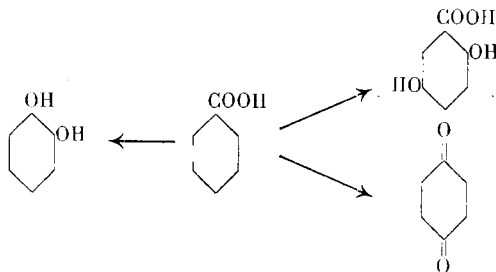
Tabelle II.

Anodische Stromdichte Amp./cm ² .	0,06	0,2	0,6	1,8
Abfiltrierbare, unangegriffene Benzoësäure	52 gr	47 gr	41 gr	41 gr
Aetherrückstand	17,5 "	23 "	28 "	27 "
Zerstörte organische Substanz . .	5,5 "	5,0 "	6,0 "	7,0 "
In Benzol unlöslich	1,7 "	3,7 "	5,0 "	4,5 "
Hydrochinoncarbonsäure	—	1,32 "	1,91 "	1,87 "
Oxyhydrochinoncarbonsäure(?) . .	—	0,10 "	0,12 "	0,10 "
Hydrochinon	—	0,13 "	0,15 "	0,10 "
Brenzcatechin	Spur	Spur	Spur	Spur

Der Versuch mit der niedrigsten Stromdichte hatte wohl eine gewisse Menge von in Benzol unlöslicher Substanz geliefert, aber dieselbe war dunkel gefärbt und zähflüssig, und es liess sich keine krystallisierte Säure daraus isolieren. Die Stromdichte von 0,6 Amp./cm² gibt die besten Ausbeuten.

4. Hypothesen und Versuche über den Weg der Oxydation.

Folgende Oxydationsprodukte wurden also aus Benzoësäure erhalten¹⁾:



¹⁾ Das Chinon wird bei unseren Versuchen an der Kathode zu Hydrochinon reduziert.

Auf Grund aller unserer bisherigen Erfahrungen ist anzunehmen, dass die Hydroxylierung der Benzoësäure stufenweise erfolgt, und dass obiges Schema zu ergänzen ist durch Einschlebung der Zwischenglieder Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure. Um diese Möglichkeit zu prüfen¹⁾, unterwarfen wir auch die genannten Monoxybenzoësäuren der elektrochemischen Oxydation.

a) *Oxydation von Salicylsäure.* Je 13 gr Salicylsäure wurden in 800 cm³ 0,2-n. H₂SO₄ gelöst und suspendiert und in dem oben beschriebenen Apparat unter kräftigem Rühren bei einer anodischen Stromdichte von 0,6 Amp./cm² mit einer Strommenge von 48 Amp.-Stunden oxydiert, während eine Temperatur von 60° aufrecht erhalten wurde. Die Braunfärbung stellt sich hier rascher und intensiver ein als mit Benzoësäure. Die unangegriffene Salicylsäure wurde nach beendeter Elektrolyse abfiltriert, und das Filtrat bis zur Erschöpfung mit Aether ausgezogen. Dem braunen Aetherrückstand konnte durch Behandlung mit wenig Wasser die färbende Substanz entzogen werden: zurück blieb ein fast farbloses Gemisch von Salicylsäure und Hydrochinoncarbonsäure, das am einfachsten durch die Umwandlung in Ester zu trennen ist, die durch 24-stündiges Kochen mit der dreifachen Menge absoluten Alkohols unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure bewirkt wird. Das auf die übliche Weise abgeschiedene und getrocknete Estergemisch war zunächst ein dunkelbraunes Oel, aus dem bei 10 mm Druck der Salicylsäureester bei 115° überging; dann stieg das Thermometer auf 155° und es folgte der Hydrochinoncarbonsäureäthylester, der schon im Destillierrohr erstarrte, und zuerst aus Benzol, dann aus 50—60° warmem Wasser umkrystallisiert wurde und prächtige glänzende weisse Nadeln vom Smp. 75° bildete²⁾.

0,1972 gr Subst. gaben 0,4280 gr CO₂ und 0,0967 gr H₂O

C ₉ H ₁₀ O ₄	Ber. C 59,31	H 5,53 %
	Gef. „ 59,19	„ 5,49 %

Er wurde durch etwa 10-stündiges Kochen mit 2-n. Schwefelsäure verseift und gab die oben beschriebene Hydrochinoncarbonsäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften.

¹⁾ Wir haben die weitere Möglichkeit, dass Benzoësäure als erstes Oxydationsprodukt m-Oxybenzoësäure gibt, noch nicht geprüft.

²⁾ *Goldberg*, J. pr. [2] 19, 371 (1879).

0,1834 gr Subst. gaben 0,3667 gr CO₂ und 0,0695 gr H₂O

C ₇ H ₆ O ₄	Ber. C 54,53	H 3,92 %
	Gef. „ 54,41	„ 4,02 %

Die 5-Methyläthersäure, daraus wie oben dargestellt, schmolz bei 143°.

0,2058 gr Subst. gaben 0,4304 gr CO₂ und 0,0864 gr H₂O

C ₈ H ₈ O ₄	Ber. C 57,12	H 4,79 %
	Gef. „ 57,04	„ 4,70 %

Ausser der Hydrochinoncarbonsäure fand sich in den dunklen wässrigen Auszügen des Rohprodukts noch eine höher oxydierte Säure, die auch aus Benzoëssäure, sowie aus Hydrochinoncarbonsäure durch Weiteroxydation entsteht, und die wir als Oxyhydrochinoncarbonsäure ansehen. Dagegen konnten weder Brenzcatechin noch Hydrochinon unter den Oxydationsprodukten der Salicylsäure aufgefunden werden.

b) *Oxydation von p-Oxybenzoëssäure*: Je 6,5 gr p-Oxybenzoëssäure (ca. 0,05 Mol) vom Smp. 210° wurden im oben beschriebenen Apparat bei ca. 60° mit 48 Amp.-Stunden behandelt, mit einer anodischen Stromdichte von 0,6 Amp./cm². Es machte sich bald ein starker Chinongeruch bemerkbar. Nach Abschluss des Versuchs wurde die unangegriffene p-Oxybenzoëssäure durch Filtration entfernt, der Elektrolyt mit Schwefeldioxyd reduziert, und dann mit Aether ausgezogen. Das braune Produkt im Gewicht von 4 gr, das mit Ferrichlorid intensive Blaufärbung zeigte, wurde mit neutralem Bleiacetat gefällt, und das erhaltene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die freie Säure und ihre Salze sind sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff, es sind darum alle Operationen rasch durchzuführen. Nach dem Eindampfen im Vakuum blieb eine gelbliche Krystallmasse, die, aus Wasser umkrystallisiert, weisse Nadeln vom Smp. 196° bildet, mit Ferrichlorid intensiv blaugrün wird, und in neutraler Lösung mit Ferrosulfat sich violett färbt. Alle Eigenschaften, auch die Unlöslichkeit in Benzol zeigen, dass es sich um Protocatechusäure handelt; sie krystallisiert nach *Hlasiwetz* und *Barth*¹⁾ mit einer Molekel Krystallwasser.

0,1863 gr Subst. gaben 0,3327 gr CO₂ und 0,0765 gr H₂O

C ₇ H ₆ O ₄ + 1 H ₂ O	Ber. C 48,83	H 4,68 %
	Gef. „ 48,71	„ 4,60 %

¹⁾ A. 130, 348 (1864).

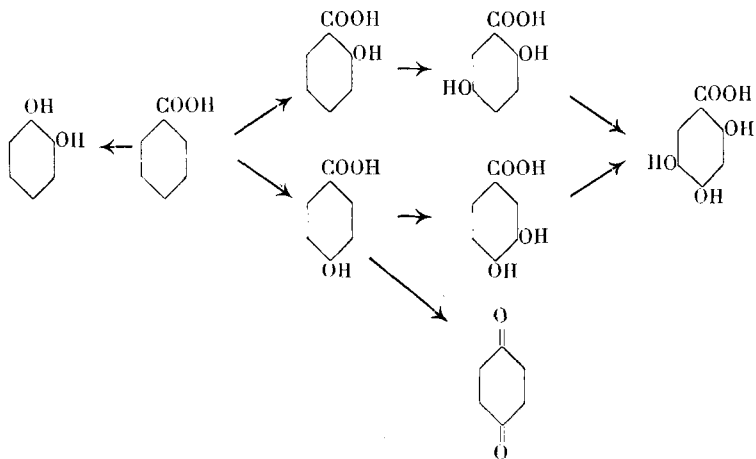
Beim Methylieren mit Methyljodid in alkalischer Lösung (statt der offenbar schlechten Methode von *Koelle*¹⁾) entstand die Dimethylätherprotocatechusäure oder Veratrumsäure, feine Nadelchen vom Smp. 179°, die sich mit Ferrichlorid nicht färben.

0,1876 gr Subst. gaben 0,4087 gr CO₂ und 0,0925 gr H₂O

C ₉ H ₁₀ O ₄	Ber. C 59,31	H 5,53 %
	Gef. „ 59,42	„ 5,52 %

Im Filtrat vom Bleisalzniederschlag (aus dem Rohprodukt der Oxydation von p-Oxybenzoessäure) fänden sich noch unangegriffene p-Oxybenzoessäure und Hydrochinon.

Auf Grund der Versuche mit Salicylsäure und p-Oxybenzoessäure lässt sich nun das obige Oxydationsschema vervollständigen; dabei ist aber noch die Genesis des Brenzcatechins zu erörtern. Da es nicht durch die Weiteroxydation der Salicylsäure erhalten wurde, so kann es nur aus Benzoessäure direkt entstanden sein, unter Verdrängung der Carboxylgruppe durch OH. Wir besitzen dafür eine Analogie in der Angabe von *H. D. Dakin*, dass Natriumperoxyd, Baryumperoxyd, Benzopersäure und *Caro*'sche Säure aus Salicylaldehyd Brenzcatechin geben²⁾.



¹⁾ A. 159, 241 (1871).

²⁾ Am. 42, 477 (1910).

Auch für die Weiteroxydation von Salicylsäure zu Hydrochinoncarbonsäure und von p-Oxybenzoësäure zu Protocatechusäure fehlt die chemische Parallele nicht, indem die *Chemische Fabrik Schering*¹⁾ diese Oxydation mit Kaliumpersulfat verwirklichte. Es tritt uns dabei wieder die grosse Ähnlichkeit des Verlaufs der elektrochemischen Oxydation mit der durch Hydroperoxyd und seinen Abkömmlingen bewirkten entgegen, auf die wir schon bei früherer Gelegenheit unter Anführen der bekanntesten Beispiele hinwiesen²⁾.

Das Schema der Oxydation der Benzoësäure ist aber noch in einer andern Richtung zu ergänzen; denn die bisher isolierten Hydroxylderivate sind ja nur Durchgangsstadien, die zum weitem Abbau führen. Es werden sich also, wie wir das im Falle des Phenols gezeigt haben³⁾, noch stärker hydroxylierte Stoffe anreihen, bis dass unter Sprengung des Benzolkerns die Aufspaltung zu Fettsäuren erfolgt.

Bei der Beschreibung der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte der Benzoësäure wurde eine Substanz erwähnt, die durch neutrales Bleiacetat fällbar ist und demnach zwei Hydroxylgruppen in o-Stellung enthält. Ihre Oxydierbarkeit und ihre blaue Farbreaktion mit Ferrichlorid brachten uns auf die Vermutung, es handle sich um Oxyhydrochinoncarbonsäure (Smp. 204°); doch gelang es uns nach mühsamen Reinigungsoperationen nicht, den Schmelzpunkt weiter als bis auf 185° hinaufzubringen.

Denselben Stoff erhielten wir durch elektrochemische Weiteroxydation von Hydrochinoncarbonsäure; nur durch energisches Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure gelang es, dem Stoff die grosse Oxydierbarkeit am Luftsauerstoff zu nehmen. Auch dieses Verhalten, obschon es nicht zu einem richtig schmelzenden reinen Produkt führte, spricht dafür, dass die Oxyhydrochinoncarbonsäure von *J. Thiele* und *K. Jaeger*⁴⁾ vorliegt. Ihre Formel⁵⁾ würde die Annahme zulassen, dass die Oxydationswege nach Überschreiten der Stufe der Dioxybenzolcarbonsäuren wieder in einen zusammenlaufen; wir haben dies im obigen Schema angedeutet.

1) DRP. 81297, 81298; Frdl. 4, 121, 127.

2) *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, B. 47, 2006 (1914).

3) *Fr. Fichter* und *F. Ackermann*, Helv. 2, 583 (1919).

4) B. 34, 2840 (1901).

5) *G. Bargellini* und *E. Martegiani*, G. 42, II, 351 (1912).

5. Die letzten Oxydationsprodukte aus Benzaldehyd und aus Toluol.

Das Oxydationsschema der Benzoësäure verlangt nun noch eine Vervollständigung gegen den Anfangspunkt: denn wir haben uns ja ursprünglich die Frage gestellt, wie sich Benzaldehyd bei der elektrochemischen Oxydation verhält. Wenn die Antwort lautet: er wird in Benzoësäure verwandelt, die aber unter denselben Bedingungen sofort weiter oxydiert und teilweise zerstört wird, so bedarf dieser Satz der Bestätigung durch den Nachweis der weiteren Abbauprodukte unter den Oxydationsprodukten des Benzaldehyds. Zu diesem Zweck eignet sich am besten die Hydrochinoncarbonsäure, da sie durch ihre Farbreaktion so leicht erkannt werden kann.

21,2 gr (= 0,2 Mol) frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 800 cm³ 0,2-n. H₂SO₄ in einem mit Stopfen und gasdichter Stopfbüchse versehenen grossen, vorher mit Kohlendioxyd gefüllten Pulverglase mit Platinanode, Tonzelle und Kupferkathode unter kräftigem Rühren elektrolysiert. Die Stromdichte an der Anode war 0,2 Amp./cm², die Strommenge 36 Amp.-Stunden. Nach Abtrennung der Benzaldehydschicht wurde die wässrige Lösung mit Aether gründlich extrahiert und das Produkt mit Benzol von Benzaldehyd und Benzoësäure befreit. Der unlösliche Anteil enthielt braune Stoffe, die aber durch Fällung mit neutralem Bleiacetat entfernt werden konnten. So wurde schliesslich eine kleine Quantität Hydrochinoncarbonsäure isoliert, deren Schmelzpunkt allerdings nur 192° erreichte, die aber die intensive Blaufärbung mit Ferrichlorid in voller Empfindlichkeit und Schönheit zeigte.

Auch vom Toluol ausgehend kann man die Hydrochinoncarbonsäure nachweisen.

92 gr Toluol wurden in 500 cm³ 0,5-n. H₂SO₄ durch einen rasch laufenden Rührer suspendiert, und bei einer anodischen Stromdichte von 0,6 Amp./cm² mit 48 Amp.-Stunden oxydiert.

Nach beendeter Elektrolyse wurde die Toluolschicht abgehoben; sie enthält nach *Fichter* und *Stocker*¹⁾ Toluchinon, Phenol und Benzaldehyd, und wurde nicht weiter berücksichtigt, da Hydrochinoncarbonsäure in Toluol unlöslich ist. Die schwefel-

¹⁾ B. 47, 2016 (1914).

saure Schicht wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Aether vom Hydrochinon befreit, dann wieder angesäuert und mit Äther extrahiert; die ganz kleine, so erhaltene Menge braungefärbter Säuren wurde, wie oben geschildert, auf Grund des Verhaltens gegen Bleiacetat getrennt, und lieferte so eine nur durch basisches Bleiacetat fällbare Säure, welche mit wenig Ferrichlorid die intensive Blaufärbung zeigt, mit konzentrierter Ferrichloridlösung gekocht Chinon lieferte, und sich somit als Hydrochinoncarbonsäure identifizieren liess.

Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dass man vom Benzaldehyd ausgehend nicht die volle Ausbeute an Benzoësäure, und vom Toluol ausgehend überhaupt keine Benzoësäure erhält, weil sie unter den Bedingungen des Versuchs ihrerseits zu Phenol- und Polyphenolcarbonsäuren weiter oxydiert wird.

6. Potentialmessungen.

Das Auffallendste an den Beobachtungen des letzten Abschnitts ist die Tatsache, dass Benzoësäure weiter oxydiert wird, selbst in Gegenwart überschüssigen Benzaldehyds, von dem man doch vermuten sollte, dass er das für die Hydroxylierung der Benzoësäure erforderliche Anodenpotential überhaupt nicht aufkommen lässt. Dies veranlasste uns zu vergleichenden Messungen über die Veränderung des Potentials einer in verdünnter Schwefelsäure arbeitenden Platinanode durch die Gegenwart der in Frage stehenden organischen Stoffe.

Die Potentiale wurden nach der Kompensationsmethode bestimmt; als Vergleichsspannung diente die elektromotorische Kraft eines Bleiakкумуляtors, die mit Hilfe eines Cadmium-normalelements fortlaufend kontrolliert wurde. Als Gefällsdraht benützten wir einen *Ostwald'schen* Dekadenrheostat, und als Messinstrument ein kleines Galvanometer von Gebr. *Ruhstrat* in Göttingen ($I^0 = 5 \times 10^{-6}$ Amp.). Der Elektrolysierapparat bestand aus einer platinirten Platinanode in einer Tonzelle mit 0,5 - n. H_2SO_4 , und einer Kupferblechkathode; zur Messung wurde eine Kette aus der Platinanode und aus einer mit ihr durch Heber verbundenen Normal-Kalomel-Elektrode gebildet. Die Stromdichte des Arbeitsstroms an der Anode betrug 0,001 Amp./cm², die Temperatur 15°.

Zum Versuch wurde nach Stromschluss die elektromotorische Kraft der Kette mit reiner Schwefelsäure bestimmt, bis nach ca. 45 Minuten Konstanz erreicht war. So fanden wir für die Kette $Pt/0,5 \text{ n. } H_2SO_4/n. KCl/Hg_2Cl_2/Hg$ (bei der Stromdichte 0,001 Amp./cm² am Platin) 1,4171 Volt. Dann kamen

0,01 Mol des zu prüfenden organischen Stoffs in den Anodenraum, der mit einem kräftigen Rührer versehen war. In Abständen von 5 zu 5 Minuten wurde nun wieder gemessen bis zur Erreichung der Konstanz. Die Tabelle III enthält die elektromotorische Kraft der Kette mit der arbeitenden Anode und in der zweiten Kolonne die Differenzen Δ gegenüber dem konstanten, durch Polarisation vorher erreichten Wert 1,4171 Volt.

Tabelle III.

Zeit Min.	Toluol		Benzylalkohol		Benzaldehyd		Benzoësäure	
	EMK	Δ	EMK	Δ	EMK	Δ	EMK	Δ
0	1,4071	- 0,0100	1,0890	- 0,3281	1,3772	- 0,0399	1,4171	0,0000
5	1,4313	+ 0,0142	1,1696	- 0,2475	1,3972	- 0,0199	1,4373	+ 0,0202
10	1,4333	+ 0,0162	1,2200	- 0,1971	1,4211	+ 0,0040	1,4473	+ 0,0302
15	1,4373	+ 0,0202	1,2503	- 0,1668	1,4670	+ 0,0499	1,4574	+ 0,0403
20	1,4494	+ 0,0323	1,2603	- 0,1568	1,8562	+ 0,4391	1,4574	+ 0,0403
25	1,4575	+ 0,0404	1,2704	- 0,1467	1,8762	+ 0,4591	1,4574	+ 0,0403
30	1,4665	+ 0,0494	1,2906	- 0,1265	1,8862	+ 0,4691	1,4574	
40	1,4776	+ 0,0605	1,3108	- 0,1063	1,9062	+ 0,4891	1,4574	
50	1,4857	+ 0,0686	1,3208	- 0,0963	1,9161	+ 0,4990		
60	1,4938	+ 0,0767	1,3712	- 0,0459	1,9321	+ 0,5150		
70	1,4978	+ 0,0807	1,5527	+ 0,1356	1,9421	+ 0,5250		
80	1,5079	+ 0,0908	1,6031	+ 0,1860	1,9452	+ 0,5281		
90	1,5180	+ 0,1008	1,6636	+ 0,2465	1,9452	+ 0,5281		
100	1,5180	+ 0,1008	1,6939	+ 0,2768	1,9520	+ 0,5349	1,4574	+ 0,0403

In dieser Reihe springt sofort das eigentümliche Verhalten des Benzaldehyds in die Augen; nachdem er frisch nach der Zugabe das Potential der sauerstoffbeladenen Platinanode etwas herabgesetzt hat, tritt mit der zehnten Minute eine Steigerung der anodischen Polarisation ein, die auch nach 100 Minuten noch nicht ihr Ende erreicht hat und die schliesslich mehr als 0,5 Volt über dem Polarisationswert in Schwefelsäure liegt. Diese auffallende Beeinflussung des Anodenpotentials wird am leichtesten verständlich, wenn wir annehmen, der Benzaldehyd gehe an der Anode in ein Peroxyd über.

Beim Benzylalkohol wiederholt sich dasselbe Bild, aber in stark vermindertem Masse. Man darf das Verhalten wohl der allmählich eintretenden Bildung von Benzaldehyd zuschreiben.

In noch stärker abgeschwächter Weise tritt uns die allmähliche Potentialsteigerung beim Toluol entgegen; vermutlich heben dort die neben Benzaldehyd entstehenden, im Kern hydroxylierten Körper den Einfluss des Aldehyds teilweise auf.

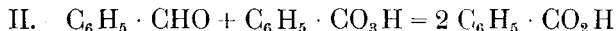
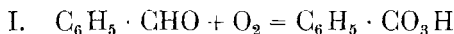
Der Vergleich der Werte für Toluol und Benzylalkohol ergibt, dass es unmöglich ist, die elektrochemische Oxydation auf der Stufe Benzylalkohol festzuhalten, der sich in weitem Bereich als der viel wirksamere Depolarisator erweist.

Die Benzoësäure endlich veranlasst nur eine ganz unwesentliche anodische Polarisierung, die sogar unter der mit Toluol erreichten liegt; das heisst, auch bei Gegenwart von überschüssigem Toluol kann Benzoësäure an einer Platinanode oxydiert werden, was in voller Übereinstimmung steht mit der oben beschriebenen direkten Bildung von Hydrochinoncarbonsäure aus Toluol.

6. Die Rolle der Peroxyde des Benzaldehyds.

Die Polarisationsmessungen mit Benzaldehyd bringen den Nachweis, dass aus dem Aldehyd wenigstens intermediär an einer Platinanode ein Peroxyd entsteht; sie zeigen damit, dass nicht nur bei der *Kolbe'schen* elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese, sondern auch bei der elektrochemischen Oxydation anderer organischer Stoffe Peroxyde eine wichtige Rolle spielen¹⁾.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, welches Peroxyd des Benzaldehyds hier entstehen kann, und was aus ihm im Verlauf der Reaktion wird. *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*²⁾ haben die Hypothese aufgestellt, dass sich bei der Oxydation von Benzaldehyd am Luftsauerstoff intermediär Benzopersäure $C_6H_5 \cdot CO_3H$ bildet, die nachträglich mit überschüssigem Benzaldehyd Benzoësäure gibt.



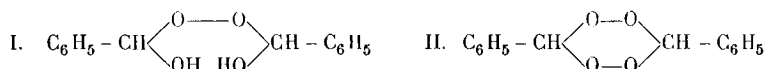
Es scheint uns, dass sich die leicht flüchtige Benzopersäure, auch wenn sie nur in Spuren vorhanden wäre, bei der Elektrolyse sollte nachweisen lassen: aber wir fanden weder direkt im

¹⁾ Vergl. auch *Erich Müller* und *F. Hochstetter*, Z. El. Ch. **20**, 367 (1914) und *Fr. Fichter* und *Ed. Krummacker*, Helv. **1**, 165 (1918).

²⁾ B. **33**, 1582 (1900).

Gasraum der Anodenzelle noch in einer vorgeschalteten Waschflasche eine Kaliumjodid-Stärkekleister bläuende Substanz. Unsere bisherigen Erfahrungen sprechen übrigens auch dafür, dass an der Anode nicht molekularer Sauerstoff, wie in der Luft, sondern atomarer Sauerstoff wirksam ist; molekularer Sauerstoff könnte beispielsweise nicht aromatische Kohlenwasserstoffe im Kern hydroxylieren.

Nun existieren noch zwei nicht flüchtige Peroxyde des Benzaldehyds, die beide aus dem Aldehyd mit Wasserstoffperoxyd dargestellt werden können: das von *J. U. Nef*¹⁾ beschriebene Diphenylformalhyperoxydhydrat = Dibenzalperoxydhydrat I, vom Smp. 62°, und das von *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*²⁾ beschriebene Dibenzaldiperoxyd II, vom Smp. 202°.



Wir haben beide Peroxyde dargestellt und darauf geprüft, ob sie imstande sind, ihren Sauerstoff an überschüssigen Benzaldehyd abzugeben: dies ist in der Tat der Fall.

a) 1 gr Dibenzalperoxydhydrat, 4 gr Benzaldehyd und 5 gr Wasser werden in ein vorher mit Kohlendioxyd gefülltes Rohr eingeschmolzen, im Schüttelofen 12 Stunden lang auf 95° erhitzt, und dann der Benzaldehyd nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat mit Wasserdampf in einer Kohlendioxydatmosphäre abdestilliert; der Rückstand gab beim Ansäuern 0,5 gr Benzoësäure. Neben der Säure waren noch gelb-braun gefärbte Stoffe vorhanden.

Ohne überschüssigen Benzaldehyd, nur mit Wasser auf 130 bis 140° erhitzt, gab das Dibenzalperoxydhydrat etwa zur Hälfte Benzaldehyd und braune Nebenprodukte, aber keine Benzoësäure.

b) 1 gr Dibenzaldiperoxyd, 4 gr Benzaldehyd und 5 gr Wasser, in genau derselben Weise 12 Stunden auf 130—140° erhitzt und aufgearbeitet, ergab 1 gr Benzoësäure.

Ohne überschüssigen Benzaldehyd, nur mit Wasser auf 120 bis 140° erhitzt, gibt Dibenzaldiperoxyd auch Benzoësäure, aber nur halb so viel als mit Benzaldehyd.

1) A. 298, 292 (1897).

2) B. 33, 2485 (1900).

Durch blinde Versuche haben wir uns überzeugt, dass unsere Vorsichtsmassregeln bei der Aufarbeitung genügten, um Täuschungen durch anderweitige Oxydation des Benzaldehyds auszuschliessen.

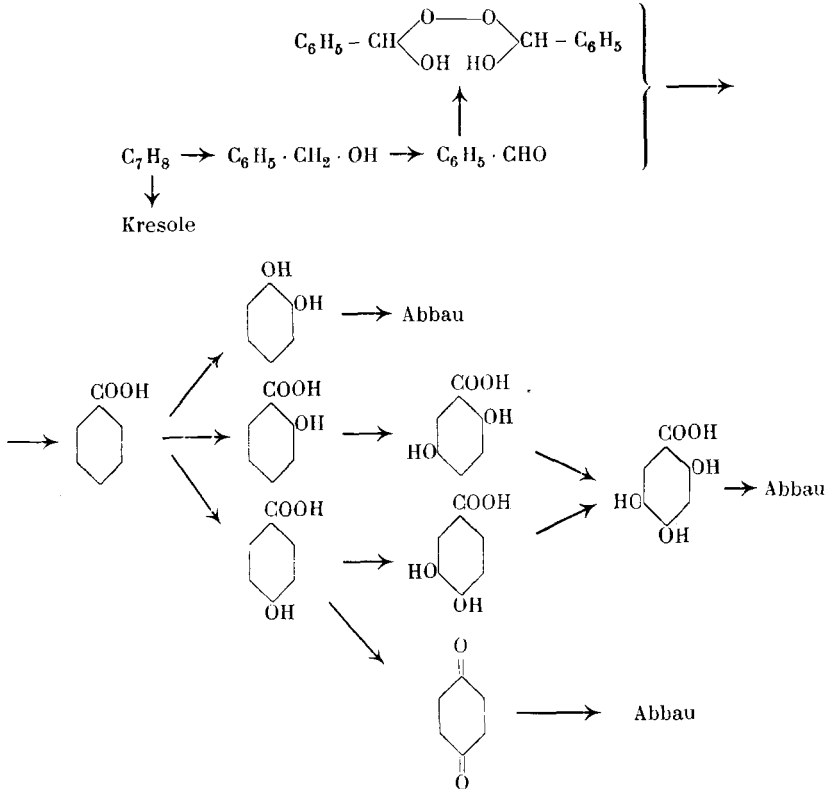
Auf Grund dieser Beobachtungen können wir uns also folgendes Bild vom Oxydationsverlauf mit Benzaldehyd machen. Der Aldehyd wird an der Platinanode zu einem Peroxyd oxydiert, das, solange überschüssiger Benzaldehyd vorhanden ist, mit diesem unter Bildung von Benzoësäure reagiert, begünstigt durch die in der unmittelbaren Umgebung der Anode herrschende höhere Temperatur¹⁾. Es ist also einstweilen nicht abzusehen, dass die Isolierung des fraglichen Peroxyds in Substanz bei der elektrochemischen Oxydation des Benzaldehyds gelingen wird. Aber seine intermediäre Bildung ist durch die starke anodische Polarisierung erwiesen, und diese Erscheinung erklärt ihrerseits, warum die Benzoësäure, die nach dem eben Gesagten doch entstehen muss, nicht quantitativ gefasst werden kann, sondern sofort weiter oxydiert wird. Denn die anodische Polarisierung, die bei Gegenwart von Benzaldehyd schon bei ganz geringer Stromdichte beobachtet wird, wirkt genau wie die hohe Stromdichte bei unseren direkt mit Benzoësäure angestellten Oxydationsversuchen; und so entstehen die Oxydations- und Abbauprodukte der Benzoësäure sogar bei Gegenwart von unverändertem überschüssigem Benzaldehyd, nicht trotz, sondern wegen der Oxydierbarkeit des Aldehyds. Oxydiert man Toluol, so ist die erwartete Benzoësäure aus diesen Gründen überhaupt nicht aufzufinden.

Nicht die Ohnmacht des an Platinanoden entwickelten Sauerstoffes, sondern gerade im Gegenteil seine über alle andern Oxydationsmittel hinausragende Reaktionsfähigkeit ist also der Grund für das scheinbare Anhalten der Oxydationswirkung auf der Aldehydstufe. In Wahrheit hält die Oxydation dort ganz und gar nicht an, sondern geht weit über die nächste Stufe Benzoësäure hinaus und unaufhaltsam bis zu Kohlendioxyd und Wasser weiter. Geht man vom Toluol aus, so ist der Benzaldehyd durch seine Unlöslichkeit in Wasser und seine Verdünnung mit Toluol geschützt

¹⁾ Fr. Fichter, H. Steiger und Th. Stanisch, Verh. Naturf. Ges. Basel, 28, II, 79 (1917); Fr. Fichter, Z. El. Ch., 24, 41 (1918).

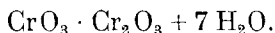
und kann darum bis zu einer gewissen Konzentration angesammelt werden. In welchem Sinne das von *F. M. Perkin* als Lösungsmittel angewandte Aceton günstig wirkt, bleibt noch zu prüfen.

Wir fassen zum Schluss die gesamte Oxydationsreihe vom Toluol an nochmals schematisch zusammen; unter der allerdings unbewiesenen Annahme, das fragliche Peroxyd sei das Dibenzalperoxydhydrat:



Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt,
September 1919.

Chromichromat.



von

Mil. Z. Jovitchitch.

(18. XI. 19.)

Durch Auflösen von reinem Chromioxyd in Salpetersäure¹⁾, Eindampfen der dunkelblauen, stark sauren Flüssigkeit auf einer Asbestplatte und schliesslich auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren, bis der Salpetersäuregeruch fast verschwunden ist, bekommt man nach dem Auflösen in Wasser eine dunkelgelbliche Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak ein hellbraunes Produkt ausfällt. Nach vollständigem Entfernen des Fällungsmittels durch Kochen, Auswaschen an der Pumpe und Trocknen bis zum konstanten Gewichte an der Luft, unter einer vor Luftkohlendioxyd schützenden Glocke, zeigt das tiefbraune, fast schwarze Produkt einen Chromoxydgehalt, der ziemlich gut auf die Formel eines Chromihydroxyds, $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, passt. Sie verlangt 58,61% Cr_2O_3 , gefunden wurde stets über 59 bis 60% und darüber. Über Schwefelsäure getrocknet verlor die Substanz 1 Mol. Wasser, und bei 103—105° blieb davon nur noch eine Molekel zurück.

Indessen entwickelte dieses vermeintliche Chromihydroxyd mit Salzsäure gekocht Chlor. Die Formel $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ist dem Molekulargewichte nach von der Formel eines sauerstoffreicheren Chromihydroxyds $\text{Cr}_2(\text{OH})_8 + \text{H}_2\text{O}$ nicht wesentlich verschieden. Die analytischen Daten stimmen somit auch für diese zweite Formel, welche der nur in Salzen bekannten Manganverbindung $\text{Mn}(\text{OH})_4$ entspricht. Ja, der stets zu hoch gefundene Wert für Chrom passte sogar noch besser auf diese Formel, welche 59,06% Cr verlangt.

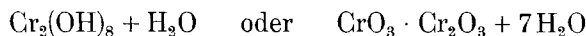
Eine Oxydation des Chromioxydes bei der Auflösung in konzentrierter Salpetersäure ist wohl begreiflich. Dafür sprechen die roten Dämpfe, welche auch mit ganz ausgekochter Salpetersäure sich deutlich bemerkbar machen, wenn das Reaktionsgefäss mit einem Uhrglas bedeckt ist. Übrigens haben schon *Vauquelin* und

¹⁾ M. Z. Jovitchitch, M. 30, 47 (1908); 33, 1 (1912).

Brandenbourg aus Chromihydroxyd und Salpetersäure eine Verbindung Cr_3O_6 erhalten¹⁾ und *Schiff* hat zur Oxydation Chlorkalk empfohlen.²⁾

Dass die hellbraune Färbung nicht etwa bloss durch nebenher entstandenes und in den Niederschlag mitgerissenes Chromsäureanhydrid veranlasst ist, davon überzeugte ich mich durch Zusatz von Ammoniak zu einer teilweise reduzierten Lösung von Dichromat, aus welcher allerdings eine hellbraune Fällung entstand, welche von dem beigemischtem Chromat, ebenso wie der obige Niederschlag, sehr schwierig durch Auswaschen zu befreien war. Darauf beschränkt sich aber die Übereinstimmung beider Fällungen, da der Chromoxydgehalt des zweiten, an der Luft getrockneten Produktes stets zwischen 54—55% schwankte, genau wie es die Formel $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ erfordert.

Es ist zweifellos, dass bei der Auflösung von Chromioxyd in Salpetersäure eine Oxydation stattfindet. Es fragt sich nur, welche von beiden möglichen Formeln



dem neuen Oxydationsprodukte zukommt. Trotz der bedeutenden Verschiedenheit der Molekulargewichte lassen sich die analytischen Resultate und die Reaktionen mit beiden Formeln in Einklang bringen, mit der ersten besser als mit der zweiten. Der Verlust von 6,8% Wasser aus der lufttrockenen Substanz beim Trocknen über Schwefelsäure, der einer Molekel Wasser entspricht; der weitere Verlust von 7,4% Wasser aus der letzteren Substanz beim Trocknen bei 105°, der wieder einer Molekel Wasser gleichkommt; und endlich der Verlust von 27% Wasser aus der lufttrockenen Substanz beim Erhitzen auf 205°, der dem Fortgang von 4 Molekeln Wasser entspricht — alle diese Beobachtungen lassen sich mit der ersten Formel besser in Einklang bringen. Beiden Formeln entspricht die Abspaltung von Sauerstoff bezw. Chlor beim Kochen mit Salzsäure: die erste Formel verlangt 6,17%, die zweite 6,33% Sauerstoff. Beiden Körpern ist eine grössere Stabilität von vorneherein abzusprechen. In Wirklichkeit wird durch langes Auswaschen mit Wasser der aktive Sauerstoff immer niedriger gefunden, ja sogar die stärkere Verdünnung der sauren Chromi-

¹⁾ *Maus*, Pogg. Ann. **9**, 127 (1827).

²⁾ A. **120**, 207 (1861).

oxydlösung mit Wasser, bevor noch die Fällung mit Ammoniak stattgefunden hat, scheint auf den Sauerstoffgehalt von Einfluss zu sein.

Der regelmässig zu hoch gefundene Chromoxydgehalt gegenüber der ersten Formel sowie auch die Möglichkeit der Darstellung eines wasserfreien Chromichromates und nicht eines Dioxydes CrO_2 aus der in Frage stehenden Verbindung haben mich veranlasst, für die neue hydratische Chromoxydverbindung die zweite Formel zu bevorzugen.

Ich gebe hier die Analysen des von verschiedenen Darstellungen stammenden Produktes. Der Sauerstoffgehalt wurde jodometrisch bestimmt.

I.

1) 0,284 gr lufttrockener Subst. verloren in 6 Tagen über H_2SO_4 0,0192 gr H_2O oder 6,77 %/o, anstatt 7,1 %/o H_2O , was dem Verluste von $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O entspricht. $(\text{Cr}_2(\text{OH})_8 + \text{H}_2\text{O}) - \text{H}_2\text{O} = 6,94$ %/o.

2) 0,2075 gr von derselben Partie, zuerst über H_2SO_4 bis zum konstanten Gewichte getrocknet, verloren bei 102° 0,0148 gr H_2O oder 7,15 %/o statt 7,65 %/o, was dem Verluste von wiederum $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O entspricht. $\text{Cr}_2(\text{OH})_8 - \text{H}_2\text{O} = 7,46$ %/o.

3) Die unter 1) weiter bei 105° getrocknete Subst. verlor noch 0,0195 gr oder 7,33 %/o (auf 0,284 - 0,0192) statt 7,6 %/o.

4) 0,3785 gr lufttrockener Subst. ergaben beim Glühen 0,227 gr Cr_2O_3 oder 59,98 %/o statt 60,48 %/o.

II.

1) 0,1066 gr bei 102° getrocknete Subst. bedurften 8,6 cm^3 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Reduktion des Jods, woraus sich 6,52 %/o statt 7,36 %/o O berechnet.

2) 0,2075 gr lufttrockener Subst. ergaben 0,1244 gr Cr_2O_3 oder 59,96 %/o, statt 60,48 %/o.

3) 0,0923 gr einer lange ausgewaschenen, bei 102° getrockneten Portion verbrauchten nur 5,9 cm^3 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, woraus sich 5,61 %/o O berechnet.

4) 0,1183 gr bei 100° getrockneter Subst. verbrauchten 9,7 cm^3 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, was 6,79 %/o, statt 7,36 %/o O entspricht.

5) 0,2115 gr lufttrockener Subst. ergaben 0,1260 gr Cr_2O_3 oder 60,28 %/o.

III.

1) 0,200 gr lufttrockener Subst. ergaben bei 200° während $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt 0,0545 gr H_2O oder 27,25 %/o, statt 28,39 für 6 Molekeln.

2) 0,200 gr lufttrockener Subst. einer anderen Portion, bei 203° etwa 1 Stunde lang getrocknet, ergaben 0,0594 gr H_2O oder 27,2 %/o. Daraus 0,1195 gr Cr_2O_3 oder 59,75 %/o bzw. auf die getrocknete Subst. (0,200 - 0,0544) bezogen 82,01 %/o Cr_2O_3 , statt 84,39 für $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Aus diesen Analysen ersieht man, dass die auf 200° erhitzte Substanz nicht volle 6 Mol. Wasser verloren hat; die Folge davon

ist der zu niedrig gefundene Chromioxydgehalt. Ebenso genügt das Trocknen bei 100° nicht vollständig zum Verjagen von 3 Mol. Wasser.

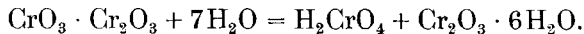
0,152 gr bis 100° getrockneter Subst. ergaben 0,1052 Cr₂O₃ oder 69,08%, statt 70,4% für die Formel CrO₃ · Cr₂O₃ + 4 H₂O.

Es ist bekannt, dass viele Chromhydrate nicht den richtigen Wassergehalt zeigen, wenn man sie nur bei 100° trocknet. Die dafür nötige Temperatur scheint zwischen 105—110° zu liegen.

Es ist nicht ohne Interesse, zu betonen, dass das bei 270° getrocknete Produkt sein Gewicht beim Stehen über Schwefelsäure wieder erhöht, um bei erneutem Trocknen bei 207° diesen Zuwachs wieder zu verlieren. Solche Produkte sind kohlschwarz, und mit kochendem Wasser behandelt färben sie dieses wie die Chromsäure. Nach Entfernung der färbenden Anteile (1,3 gr Substanz gaben an Wasser 0,0095 gr davon ab) enthält der Rest noch reichliche Mengen von Sauerstoff; es waren 9,3 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ zur Reduktion nötig, woraus sich gegen 5% Sauerstoff berechnet.

Es existiert eine Literaturangabe über ein hydratisches Chromichromat. *Schiff*¹⁾ bekam durch Erhitzen einer Mischung von Dichromat mit Oxalsäure und konzentrierter Salpetersäure bis zur Schmelztemperatur des gebildeten Kaliumnitrats eine poröse Masse; durch kaltes Wasser wird daraus eine Lösung erhalten, welche mit Ammoniak eine braune Fällung gibt, die wieder, mit viel Wasser behandelt, in Chromsäureanhydrid und Chromioxyd zerfällt, woraus *Schiff* den Schluss zog, dass das Produkt kein Superoxyd, sondern Chromichromat ist; aber welches? Die Literatur kennt verschiedene Chromichromate.

Ich habe auch beobachtet, dass, je länger das Auswaschen mit warmem Wasser geschieht, desto niedriger der Sauerstoffgehalt sich ergibt; das Waschwasser hört nicht auf, gelb gefärbt zu sein. Diese teilweise Zersetzung aber beeinflusst sehr wenig den Chromioxydgehalt, weil sich dabei das Hydrat Cr₂(OH)₆ + 3H₂O bildet.



In der Verarmung an Chromtrioxyd wird auch der Grund dafür liegen, dass aus den verschiedenen stark verdünnten Lösungen

1) A. 120, 207 (1861).

mit Ammoniak Niederschläge von verschiedenen Farbennuancen erhalten werden.

Die Umwandlung des Chromichromates in reinstes normales Chromihydroxyd.

Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dem in Wasser suspendierten Chromichromat erhält man eine gelbbraune Lösung, welche beim Kochen ihre Farbe nicht ändert. Erst durch Einengen oder durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure fängt die Farbe an, in Grün umzuschlagen, und beim Kochen, schneller durch Alkoholzusatz, findet die vollständige Reduktion statt. Man fügt zur hellgrünen Lösung Ammoniak hinzu und kocht solange, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Der hellblaue Niederschlag wurde an der Pumpe abfiltriert, mit warmem Wasser durchgewaschen und an der Luft, vor der Kohlendioxydeinwirkung geschützt, bis zum konstanten Gewichte getrocknet, und gelangte so zur Analyse.

0,291 gr verloren während 6 Tagen (in den ersten 24 Stunden fast das ganze Quantum) über H_2SO_4 getrocknet 0,037 gr oder 12,78 % H_2O , statt 12,9 für 4 Mol. der neuen Formel $\text{Cr}_4(\text{OH})_8\text{O}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$. (Siehe folgende Abhandlung).

Bei 105° während $1\frac{1}{4}$ Stunden getrocknet betrug der Verlust noch 0,0182 gr oder insgesamt 18,96 % statt 19,35 für 6 Mol. Wasser, berechnet auf ursprüngliche Subst. oder 7,19 %, statt 7,4 für 2 Mol. der über H_2SO_4 getrockneten Subst.

Durch Glühen bekam ich 0,158 gr Cr_2O_3 oder 54,5 % statt 54,84 %, bezw. 67,49 % statt 68 %.

Auf diese Weise wird die Darstellung von reinstem Chromihydroxyd erzielt, weil es aus alkalifreiem Chromioxyd durch Auflösung in reiner Salpetersäure gewonnen wird.

Darstellung des wasserfreien Chromichromates.



Aus hydratischem Chromichromat gelangt man durch Erwärmung auf 280° nicht zur entsprechenden wasserfreien Verbindung. Es wird dabei graugrün und grösstenteils in Chromioxyd verwandelt; bei 230° und oberhalb dieser Temperatur behält es seine tiefbraune Farbe, lässt aber die letzte Molekel Wasser nicht entweichen. Anders verhält sich die auf dem Wasserbade fast bis zum Verschwinden des Salpetersäuregeruches verdampfte Lö-

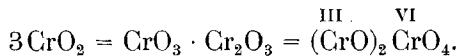
sung von Chromioxyd in Salpetersäure, welche aus Chrominitraten besteht. Über Calciumchlorid noch einige Zeit getrocknet, wurde die gelbbraune, feste Masse in ein flaches Porzellangefäß gebracht und auf dem Sandbade bis 290° erwärmt, anfangs bis 150° unter langsamer, später unter schneller Steigerung der Temperatur. Wenn keine Stickoxydentwicklung mehr sichtbar ist, wird die poröse, voluminöse, braune Masse zerkleinert und die Temperatur bis auf 250° erhöht. Dabei wird sie kohlschwarz und bei 290° erreicht sie fast konstantes Gewicht.

0,299 gr ergaben 0,2639 gr Cr_2O_3 oder 88,09 %. 0,398 gr einer anderen Portion ergaben 0,356 gr Cr_2O_3 oder 89,28 % statt 90,48 %.

Der etwas zu niedrig gefundene Chromioxydgehalt findet seine Erklärung in den auch bei dieser Temperatur noch immer fest anhaftenden Resten von Wasser und Salpetersäure, welche sich beim Glühen des Chromichromates in einem Röhrechen bemerkbar machen; dabei wird auch Sauerstoff frei, was man mit einem glimmenden Spahne deutlich erkennt.

Schon *Vauquelin*¹⁾ beobachtete, dass sein Chromichromat, erhalten durch Auflösen von Chromihydroxyd in Salpetersäure, mehrmaliges Verdampfen bis zur Trockene unter erneutem Salpetersäurezusatz und Glühen bis unterhalb Rotglut, stets salpetersäurehaltig war; ich glaube, dass mein Produkt mit dem seinigen identisch ist.

Analog dem Verhalten des Bleinitrats, erwartete ich die Bildung eines Superoxyds, CrO_2 , auf welches die gefundenen Chromioxydwerte ebenfalls stimmten, da



Das chemische Verhalten spricht aber zugunsten eines Salzes des Chromsäureanhydrides mit Chromioxyd. So wird die Substanz z. B. von Ammoniak, Alkalikarbonaten, Alkalien, ja selbst von kochendem Wasser (gegen kaltes ist es unveränderlich) in Chromat und Chromihydroxyd zersetzt. Dieser Chemismus kann ja auch mit der Superoxydformel schematisch veranschaulicht werden:



1) *Maus*, Pogg. Ann, 9, 127 (1827).

und *Manchot* und *Kraus*¹⁾, welche durch Erhitzen von Chromhydrat auf 330° im Sauerstoffstrome ein leichtes, schwarzes, hygroskopisches, gegen kaltes Wasser beständiges und von Salpetersäure in Chromsäureanhydrid überführbares Pulver erhalten, welche Eigenschaften auch mit denen meines Produktes übereinstimmen, ziehen wegen der schwarzen Farbe die Formel des Dioxyds vor und erklären die Spaltung in Chromat und Chromioxyd durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion.

Glion s/Montreux et Genève.

Zur Formel des Chromihydroxyds

von

Mil. Z. Jovitchitch.

(18. XI. 19.)

Es gibt kaum eine einfachere Verbindung, als Chromihydroxyd, und dennoch bestehen sehr zahlreiche und sich widersprechende Angaben über den Wassergehalt und die verschiedenen Modifikationen von hydratischem Chromioxyd.

Schon vor 70 Jahren fiel *Henri Löwel*²⁾ die verschiedene Farbe und Konsistenz der Chromihydroxyde auf. Selbst über das normale Hydrat besteht keine Einigkeit. Im allgemeinen betrachtet man den aus Chromisalzen durch Ammoniak in der Wärme ausgefällten hellblauen Niederschlag als normales Chromihydroxyd. Nach *Prud'homme*³⁾ ist das grüne, bis 100° getrocknete, zwei Mol. Wasser enthaltende, in welches alle anderen sich leicht überführen lassen, als normales Hydrat anzusehen. *Lefort*⁴⁾ dagegen betrachtet das grau-violett gefärbte, aus Chromisulfat und Ammoniak in der Kälte darstellbare Chromihydroxyd als das normale.

Aber auch für das hellblaue Hydrat stimmen die Angaben über den Wassergehalt nicht vollständig überein. Beim Trocknen über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte soll das Hydrat vier, resp. sieben Mol. Wasser enthalten⁵⁾, entsprechend $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$. So oft ich die

1) B. 39, 3512 (1906).

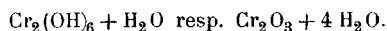
2) Journ. de Pharm. [3] 4, 321, 401 (1845); C. 1845, 560, 577.

3) Bull. soc. Mulhouse 59, 599 (1899).

4) Journ. de Pharm. [3] 18, 27 (1850); J. 1850, 310.

5) *Gmelin, Kraut, Friedheim*, III. I. 347 (1912).

Darstellung aus Chromsalzen mittelst Ammoniak in der Wärme mit nachherigem vollständigem Auswaschen vornahm, erhielt ich dasselbe Hydrat auch mit 4, resp. 7 Mol. Wasser, jedoch wurde es nicht über Schwefelsäure, sondern nur an der Luft, vor der Kohlendioxydeinwirkung geschützt, getrocknet. Über Schwefelsäure verlor es noch weitere zwei Mol., und schliesslich bei 103—105^o getrocknet, enthielt es nur noch ein Mol. Wasser; es entstand



Dass die Angaben über dieses reinste Chromhydroxyd nicht übereinstimmen, ist mir unerklärlich. Für eine grosse Zahl anderer Hydroxydfällungen, besonders derjenigen, die durch Alkalien oder selbst durch Ammoniak in der Kälte erhalten werden, ist die Abweichung verständlich. Denn die ersten sind immer alkalihaltig, und nach *Siewert* scheint ein Alkaligehalt von 1^o/_o den Wassergehalt um etwa 4^o/_o herabzudrücken¹⁾. Die mit Ammoniak gefällten Hydrate enthalten immer Ammoniak, manchmal auch Säurereste²⁾, welche auf Konto des Wassers gesetzt wurden. Dies gilt besonders für die hell- und blauvioletten Chromhydroxyde von *Löwel*, *Fremy*³⁾, *Lefort*, *Ordway*⁴⁾, was auch *Siewert* seiner Zeit konstatierte mit dem Unterschiede allerdings, dass er das Ammoniak und die Säurereste als Beimengungen und nicht als chemisch gebundene Bestandteile ansah. Alle diese unreinen Präparate sind somit aus der Reihe der Chromhydroxyde zu streichen.

Es bleibt immerhin noch eine gehörige Anzahl von blauen und grünen Hydraten, die sich nicht nur durch verschiedene Farbennüancen, sondern auch durch verschiedene Konsistenz und verschiedenen Wassergehalt unterscheiden. So beschreibt *Schaffner*⁵⁾ zwei verschiedene Modifikationen, je nachdem die Fällung in der Kälte oder in der Wärme durch Alkalien vorgenommen wurde. Ebenso erhielt auf dieselbe Weise *Lefort* zwei Hydrate mit verschiedenem Wassergehalte⁶⁾. Auch *Wyrouboff*⁷⁾ führt zwei verschiedene, aus anorganischen oder aus organischen Chromsalzen beidemal in der Wärme mit Ammoniak darstellbare, Chromhydroxyde an, von welchen das erste nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte 5 bzw. 8, das zweite 3 resp. 6 Mol. Wasser enthält. *Cross*⁸⁾ erhielt zwei bei 100^o getrocknete Hydroxyde $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$. *Schrötter*⁹⁾ bekam ein bei 100^o getrocknetes Chromhydroxyd mit 3, resp. 6 Mol. Wasser.

Lefort war der erste, der die Verschiedenheit unter den Chromhydroxyden dem Wassergehalte zuschreiben wollte. *Fremy*, fast zu gleicher Zeit wie *Löwel*, wollte diese Verschiedenheit auf ein besonderes, mit dem bekannten isomeres

1) Z. ges. Naturw. **18**, 244 und J. **1861**, 243.

2) M. **34**, 225 (1913).

3) A. Ch. [3] **23**, 388 (1847).

4) Am. J. Sci. [2] **26**, 202; J. **1858**, 113.

5) A. **51**, 169 (1844).

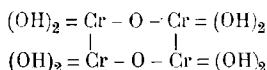
6) Journ. d. Pharm. [3] **18**, 27 (1850).

7) Bull. Soc. franç. minér. **24**, 86 (1901).

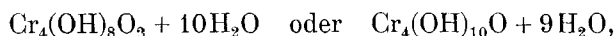
8) Soc. **35**, 797 (1879).

9) Pogg. **53**, 515 (1841).

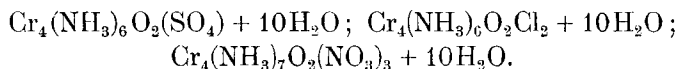
„Metachromoxyd“ zurückführen. *Recoura*¹⁾, der auf Grund seiner thermischen Untersuchungen vier Modifikationen von Chromihydraten annahm, suchte ihre Verschiedenheit durch verschiedene Formeln auszudrücken. Dem normalen graublauen Hydrat gibt er die bekannte Formel $\text{Cr}(\text{OH})_3$ resp. $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$, dem grünen, das den grünen Salzen zugrunde liegt, die Formel $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$, und die Umwandlungswärme von $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ in $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ fand er zu 0,2 Cal. *Wyrouboff* erklärte die Verschiedenheit der Salze durch den ihnen zugrunde liegenden verschiedenen Charakter der Hydroxylgruppen in den beiden Hydroxyden. Die normalen violetten Salze stammen demnach vom normalen $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ ab, die grünen dagegen von einem Hydroxyd $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_4$, in welchem zwei Hydroxyle im Gegensatz zu den vier übrigen saure Eigenschaften annehmen. *Colson*²⁾ hat wieder auf Grund von thermischen Untersuchungen für das dem grünen basischen Sulfat, $\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5$ zugrunde liegende Hydroxyd eine neue Konstitutionsformel aufgestellt, und zwar das Dimere derjenigen von *Recoura*, nämlich eine Kondensationsformel



Auf Grund meiner Untersuchungen über das normale hellblaue Hydrat lässt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit behaupten, dass es in Wirklichkeit eine andere Formel und nicht die bisher geltende besitzen muss, und zwar ebenfalls eine Kondensationsformel



deren Molekulargewicht gerade das doppelte von dem des bekannten Hydrates $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ ausmacht. Zu diesem Schluss bin ich durch zwei Reaktionen geführt worden. Erstens durch die Löslichkeit des Chromihydroxyds in Ammoniak, wobei je nach der Natur der angewandten Chromisalze Ammoniak und Säurereste enthaltende Hydrate, Chromi-Ammoniak-Chlorid, Nitrat und -Sulfat erhalten werden. Die analytischen Daten aller dieser Körper stimmen auf die Formel eines 10 Mol. Wasser enthaltenden kondensierten Hydrates, in welchem die Hydroxylgruppen durch Ammoniak und Säurereste substituiert worden sind.



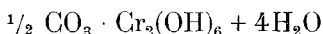
Die Beweggründe zur Annahme solcher Formeln sind in der Abhandlung „Über die vollständige Löslichkeit des Chromihydrates in Ammoniak“ erörtert worden³⁾.

¹⁾ C. R. **102**, 865 (1886); **120**, 1335 (1895).

²⁾ A. Ch. [8] **12**, 435, 457 (1907).

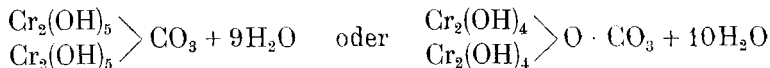
³⁾ M. **34**, 225 (1913).

Besser aber als diese Beweise spricht zugunsten der aufgestellten Formel eine zweite Reaktion, nämlich die Absorption des Luftkohlendioxyds seitens des Chromihydroxyds. Einfachere Reaktionen ohne tieferen Eingriff in den Bau der Molekel gibt es wohl kaum, als die ruhigen, bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Absorptionen. Im ersten Falle ist ein Auflösen, Kochen und Fällen notwendig; im zweiten aber wurde fertiges, an der Luft bis zum konstanten Gewichte getrocknetes, als normal geltendes, hellblaues Chromihydroxyd während einiger Tage dem Kohlendioxyd der Luft ausgesetzt, wobei es stets nur soviel Kohlendioxyd aus der Luft aufnahm, als dem Verhältnisse



entspricht¹⁾. Die Formel ist selbstverständlich zu verdoppeln.

Es scheint auf Grund dieses äusserst einfachen Experimentes fast zweifellos, dass dem normalen Chromihydroxyd eine der beiden oben angeführten Kondensationsformeln zukommt. Für das bei der Einwirkung des Kohlendioxyds entstehende Monocarbonat habe ich folgende Formeln



aufgestellt.

Mit anderen, besonders grünen Chromihydroxyden habe ich die Luftkohlendioxydabsorption nicht geprüft, weil sie, durch Alkalien gewonnen, stets alkalihaltig sind. Vielleicht lassen sich ihre Formeln aus den vorstehenden durch Aufnahme von Wasser ableiten. Jedenfalls ist die grosse Verschiedenheit in der Konsistenz und Farbe der Chromihydroxyde leichter durch verschiedene Konstitutionsformeln auszudrücken, als durch blosse Verschiedenheit im Wassergehalt einer für das normale Hydroxyd nicht mehr aufrecht zu erhaltenden Formel.

Glion s/Montreux et Genève.

¹⁾ C. R. 158, 872 (1914).

Stereoisomere Abkömmlinge des Aminomethylen- camphers.

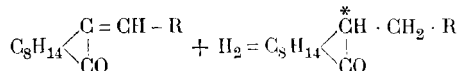
I. Abhandlung

von

Hans Rupe, Max Seiberth und Walter Kusmaul.

(19. XI. 19.)

Bei unseren Untersuchungen über die Reduktionsprodukte des Oxymethylenamphers¹⁾ und Methylenamphers²⁾ ist es uns bisher noch nie gelungen, die zweite Form zu finden, welche als Folge des Auftretens eines neuen asymmetrischen Kohlenstoff-Atomes (bei *) bei der Reduktion hätte entstehen sollen:



Bishop, Claisen und *Sinclair* dagegen beobachteten bei ihrer grossen Arbeit über Oxymethylenampher³⁾ zwei isomere Benzoesäureester dieses Körpers, dessen eine, die β -Form, unbeständig und niedrig schmelzend ist und sich leicht in die andere, die hoch schmelzende α -Form umlagern lässt, und die Autoren äusserten die Ansicht, es liege hier vermutlich Stereoisomerie vor, ohne sich allerdings darüber weiter auszusprechen.

Wir haben jetzt gefunden, dass Aminomethylenampher und die meisten seiner Derivate in zwei Formen auftreten können, in einer niedrig schmelzenden, gewöhnlich leichter löslichen, und in einer höher schmelzenden, meist schwerer löslichen Form. Wir bezeichnen, in Anlehnung an die oben genannten Forscher, die erstere als die β -, die letztere als die α -Verbindung. Mit einigen wenigen Ausnahmen lassen sie sich ineinander umlagern, von den zwölf bisher von uns dargestellten Abkömmlingen des Aminomethylenamphers liessen sich bloss fünf nur in einer Modifikation erhalten, also in der stabilen Form, bei den übrigen sieben Fällen waren entweder beide Formen ungefähr gleich stabil oder aber,

1) Helv. 1, 452 (1918).

2) Helv. 2, 221 (1919).

3) *Bishop, Claisen* und *Sinclair*. A. 281. 314 (1894).

wenn die eine labiler war als die andere, so war das fast immer die niedrig schmelzende β -Form. Am interessantesten dürfte wohl das Verhalten der beiden Derivate der Anthranilsäure¹⁾ sein, denn ganz geringe Temperaturunterschiede genügen, um die eine Form in die andere umzulagern. Diese Umlagerungen erfolgen zum Teil schon spontan (beim Aufbewahren) oder durch Belichtung, durch höher siedende Lösungsmittel usw.

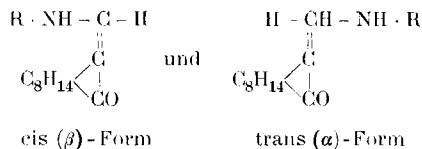
Umlagerungen der isomeren Derivate des Aminomethylen-camphers.

	hochschmelzende trans- α -Form	niedrigschmelzende cis- β -Form
$\begin{array}{l} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO} \end{array}$	stabiler	labil
	$\xleftarrow{\text{Licht, Erwärmen in Alkohol}}$ $\xrightarrow{\text{Destillation unter vermind. Druck}}$	
$\begin{array}{l} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CO} \end{array}$		
	$\xleftarrow{\text{Ultraviolettes Licht}}$ $\xrightarrow{\text{Kochen mit Pyridin}}$	
$\begin{array}{l} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{CO} \end{array}$		
	$\xleftarrow{\text{Sonnenlicht}}$ $\xrightarrow{\text{Erhitzen über den Smp.}}$	
$\begin{array}{l} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CO} \end{array}$	stabil	labil
	$\xleftarrow{\text{Kochen in Alkohol}}$	
$\begin{array}{l} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } ^1) \\ \\ \text{CO} \end{array}$	stabil	wahrscheinlich sehr labil
$\begin{array}{l} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \text{ } ^1) \\ \\ \text{CO} \end{array}$		
	$\xleftarrow{\text{Kochen in Toluol}}$ $\xrightarrow{\text{Kochen in Benzol}}$	
$\begin{array}{l} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } ^1) \\ \\ \text{CO} \end{array}$	stabiler	labiler
	$\xleftarrow{\text{HBr, H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_2, \text{J}_2, \text{Sonnenlicht}}$ $\xrightarrow{\text{Kochen in Eisessig}}$	
In nur einer Form: Derivat mit Harnstoff (?) ¹⁾ , Acetyl-p-phenylendiamin, Diaethylamin ¹⁾ , Atoxy ¹⁾ .		

Was nun die hier vorliegende Isomerie betrifft, so ist an geometrische Stereoisomerie zu denken (cis-trans-Isomerie); denn

¹⁾ Findet sich in der folgenden (zweiten) Abhandlung, Helv. 3, 71 (1920).

optische Isomerie ist ausgeschlossen, da kein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entstand. In Betracht kommen folgende Konfigurationen:



und es dürfte wohl kein Zweifel bestehen, dass eine derartige Isomerie vorliegt. Allerdings lässt sich ein vollkommener Beweis dafür zurzeit noch nicht erbringen, weil Konfigurationsbestimmungen noch nicht gelungen sind. Dort, wo wir solche auszuführen versuchten, führten die Methoden nicht zum Ziele.

Die optische Untersuchung dieser isomeren Aminomethylencampher-Derivate versprach besonders wertvolle Aufschlüsse zu geben, sind doch nur sehr wenige optisch aktive cis-trans-Isomere bekannt, nur einige optisch aktive Ester der Verbindungen der Fumar-Maleïnsäure-Reihe; Rotations-Dispersionen solcher Substanzen sind unseres Wissens überhaupt noch keine gemessen worden. Doch scheint uns gerade diese Aufgabe besonders wichtig zu sein, da hier die Möglichkeit vorliegt, die Feststellung der Konfiguration auf optischem Wege zu erreichen. Leider stand der praktischen Ausführung dieser Aufgabe die grosse Schwerlöslichkeit der Aminocampher-Derivate entgegen; es wäre vor allem notwendig gewesen, sie in ein- und demselben Lösungsmittel zu polarisieren, um dessen stets vorhandenen Einfluss auf das Drehungsvermögen auszuschalten. Deswegen gelang uns die Messung der Rotations-Dispersion nur für einige wenige Verbindungen. Messungen bei höherer Temperatur usw. waren wegen der leicht erfolgenden Umlagerung ausgeschlossen. Wir fügen noch die schon von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair* ausgeführte Bestimmung der optischen Drehung der beiden Formen des Benzoyloxymethylencamphers hinzu, welcher in seiner Konstitution dem Aminomethylencampher sehr nahe steht. (Gemessen wurde bloss die Drehung für $[\alpha]_{\text{D}}$).

Betrachtet man die wenigen, besonders von *Walden* ausgeführten Messungen optisch aktiver Ester ¹⁾, so zeigt sich sogleich eine stärkere Drehung der fumaroiden trans-Formen.

¹⁾ Z. ph. Ch. **15**, 642 (1894); **20**, 378, 573 (1896).

		$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$[M]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F^{20}}{[\alpha]_C^{20}}$	$\lambda\alpha$	λ_0^2	K O	K (M)	
1	β -Form $\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{14} \text{---} \text{CO} \end{array}$	191,37 ^o	257,32 ^o	323,41 ^o	477,19 ^o	461,5 ^o	2,48	574,2	0,10649	62,01	111,13	A
2	α -Form	236,57 ^o	313,76 ^o	388,23 ^o	553,99 ^o	562,3 ^o	2,34	593,5	0,09166	80,21	143,74	A
3 ¹⁾	β -Form $\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{14} \text{---} \text{CO} \end{array}$	145,75 ^o	197,17 ^o	247,24 ^o	367,66 ^o	558,5 ^o	2,51	570,2	0,10814	47,08	118,30	Py
4 ¹⁾	α -Form	149,23 ^o	198,52 ^o	244,72 ^o	348,53 ^o	562,3 ^o	2,32	593,7	0,09031	50,90	127,90	Py
5 ¹⁾	β -Form $\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{14} \text{---} \text{CO} \end{array}$	166,24 ^o	228,29 ^o	292,27 ^o	454,07 ^o	576,1 ^o	2,72	549,6	0,12403	50,97	144,41	Py
6 ¹⁾	α -Form	164,45 ^o	219,53 ^o	273,05 ^o	393,06 ^o	554,2 ^o	2,39	587,2	0,09676	54,95	155,68	Py
7 ²⁾	β -Form $\begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{14} \text{---} \text{CO} \end{array}$		160,59 ^o									
8 ²⁾	α -Form		139,70 ^o									

1) Die Zahlen nach Rupe und Akermann korrigiert.

2) Bishop, Claissen und Sinclair l. c.

cis - Form	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$	trans - Form	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$
Amylester der Maleinsäure . .	+4,35 ⁰	Amylester der Fumarsäure . .	+5,96 ⁰
„ „ Chlormaleinsäure	+4,60 ⁰	„ „ Chlorfumarsäure	+5,74 ⁰
„ „ Citraconsäure .	+4,14 ⁰	„ „ Mesaconsäure .	+5,93 ⁰

Von der Ansicht ausgehend, dass unsere höher schmelzenden, in manchen Fällen stabileren α -Formen trans-Formen sind, so sehen wir, dass nur eine α -Form, nämlich der in Alkohol gemessene α -Aminomethylenecampher beträchtlich stärker dreht als die β -Form. Für das Urethanderivat findet man nur für die C- und D-Linie eine stärkere Drehung der α -Form, während die β -Form für die Hg- und F-Linie schon stärker dreht, im Übrigen haben beide Formen so ziemlich die gleiche Drehung. Benzoylaminomethylenecampher und Benzoyloxymethylenecampher zeigen in der β -Form ein deutlich grösseres Drehungsvermögen als die α -Formen; sollte dies auf einen besonderen Einfluss der Benzoylgruppe zurückzuführen sein?

Man sieht, es ist noch nicht angängig, weitgehende Schlüsse aus diesen Messungen zu ziehen, das Beobachtungsmaterial ist dafür noch viel zu klein. Doch hoffen wir, dass uns die Fortführung der Arbeiten mit Campherderivaten erlauben wird, das bisher ganz vernachlässigte Gebiet der optisch aktiven, geometrischen Stereoisomeren erfolgreich zu bebauen.

Oxymethylenecampher.

Die Darstellung des Oxymethylencamphers konnte verbessert werden; die Bildung des Natriumcamphers geschah nicht mehr mit Natrium in ätherischer Lösung, sondern vermittelt Natriumamid in Benzol. Dabei entsteht kein Borneol, der grösste Teil des Camphers wird in die Natriumverbindung verwandelt, der Rest kann zurückgewonnen werden.

Die Apparatur besteht aus einem Rundkolben von 2 Liter Inhalt, der mit einem zweifach tubulierten Aufsatz versehen ist. In den vertikalen Tubus kommt ein schaufelförmiger Rührer, der alles Natriumamid aufzuwirbeln vermag und dessen Führung aus einem 30 cm langen Glasrohr besteht. Die Benzoldämpfe kondensieren sich in einer derartigen Führung genügend; zur vollständigen Sicherheit kann man über dem Stopfen, der den Tubus verschliesst,

einen kleinen *Liebig*'schen Kühler, wie er bei den Vakuumdestillationen verwendet wird, anbringen. Messinghülsen oder Quecksilberschlüsse sind zu vermeiden. Der schräge Tubus wird mit einem gut wirkenden Kugelkühler versehen und mit einem Natronkalkrohr abgeschlossen.

Zur Ausführung der Synthese bringt man 80 gr, unter 250 cm³ reinem Benzol äusserst fein pulverisiertes, frisch dargestelltes Natriumamid¹⁾ in den Kolben und gibt eine Lösung von 100 gr Campher in 250 cm³ Benzol hinzu, so dass die Gesamtmenge des Benzols 500 cm³ beträgt. Das Benzol muss vollständig rein und trocken sein.

Beim Zugiessen der Campherlösung tritt sofort Gelbfärbung auf, herührend von der Bildung von Natriumcampher. Der Kolbeninhalt erwärmt sich, das Benzol gerät ins Sieden und es entweichen Ströme von Ammoniak. Es ist vorteilhaft, gleich von Anfang an das Natriumamid durch langsames, nicht zu

¹⁾ Auf Grund längerer Erfahrungen geben wir hier eine Vorschrift zur Darstellung von Natriumamid in mittelgrossen Mengen, die sich gut bewährt hat.

Als Reaktionsgefäss benützt man am besten einen Kupfertiegel, dessen Deckel ein Zu- und Ableitungsrohr trägt. Das Zuleitungsrohr reicht bis fast auf den Boden des Tiegels. Ebenso ist eine Metallhülse in den Deckel eingelötet, zur Aufnahme eines Thermometers, um die Temperatur der Schmelze kontrollieren zu können. Der Tiegel steht in einem Luftbad.

Man bringt nun 100 gr blankes Natrium in den Tiegel, und nachdem alle Luft des Apparates durch Ammoniak ersetzt ist, erhitzt man auf 350°. Das Ammoniakgas entnimmt man am besten einer Bombe und leitet es durch eine Sicherheitsflasche, eine Waschflasche mit konz. Ammoniaklösung als Blasen-zähler und zwei Trockentürme, die mit Kaliumhydroxyd und Natronkalk gefüllt sind. Die Zufuhr wird so reguliert, dass gerade alles Ammoniak sich mit Natrium zu Amid umsetzt, dass man also gerade kein Ammoniak am Ableitungsrohrende riecht, dass also nur Wasserstoff entweicht.

Während des Prozesses achte man genau auf die Temperatur 350°, da die durch die Reaktion erzeugte Wärme leicht ein Steigen derselben verursachen, und dadurch das Natriumamid in das Ableitungsrohr sublimieren könnte und dieses verstopfen würde. In 8 Stunden hat sich sämtliches Natrium zu Natriumamid umgesetzt.

Man lässt nun bis 180° erkalten und giesst dann das Natriumamid, das über 155° eine grünliche Flüssigkeit bildet, in eine vollkommen trockene Reibschale aus, wo es zu einer weissen, spröden Masse von krystallinem Bruch erstarrt. Es wird rasch in Stücke zerschlagen und unter reinem Benzol aufbewahrt.

Die Ausbeute ist quantitativ; aus 100 gr Natrium erhält man 170 gr Natriumamid. In 2 Stunden setzen sich 20 gr Natrium um, in grössern Mengen verläuft die Umsetzung rascher. Wir haben beobachtet, dass, wenn sich einmal eine kleine Menge Natriumamid gebildet hat, die Reaktion viel schneller vor sich geht, was in direktem Widerspruch steht zu der Angabe *Rösslers*, dass sich die Umsetzung gegen Ende verlangsame. Es lässt sich dies damit erklären, dass durch das rasche Einleiten von Ammoniakgas Spuren von Wasser mitgerissen werden und Natriumhydroxyd bilden, die katalytisch wirken.

schnelles Rühren, da sonst die Reaktion zu heftig wird, in Bewegung zu halten. da es vorkommen kann, dass sich das Natriumamid mit gebildetem Natriumcampher zu einem festen Brocken zusammenbackt.

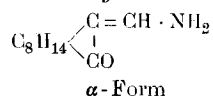
Wenn die Hauptreaktion vorbei ist, erhitzt man noch während 8 Stunden auf dem Wasserbad unter kräftigem Rühren mit der Turbine weiter. Es scheidet sich dann der Natriumcampher in grosser Menge als gelbrote, gelartige Masse ab. Bevor der Kolbeninhalt kalt geworden ist, wird die Natriumcampher-Benzollösung, die eine tiefrote Farbe annimmt und nach Ammoniak riecht, in eine trockene 3 Liter-Enghalsflasche vom Natriumamid sorgfältigst abgegossen, was leicht zu bewerkstelligen ist, da das Natriumamid als schweres, graues Pulver sich absetzt. Es wird nun noch viermal mit Benzol digeriert, zur vollständigen Entfernung des Camphernatriums. Das Umgiessen muss unbedingt vor dem Erkalten geschehen, da sich sonst Natriumcampher als sehr fest an den Kolbenwänden haftende, krystallinische Masse abscheidet, die sehr schwer mit Benzol in Lösung geht. Ebenso muss peinlichst vermieden werden, Natriumamid mit überzugiessen, da es den Amylester in der Kälte glatt verseift, und so die Ausbeute herabsetzt. Die Flasche mit der Natriumcampher-Benzollösung wird nun gut verschlossen über Nacht stehen gelassen.

Auf die Enghalsflasche setzt man dann einen gleichartigen Aufsatz, wie auf den Runkolben bei der vorausgegangenen Reaktion, nur, dass an Stelle des Kühlers ein Tropftrichter und ein Natronkalkrohr tritt. Unter guter Kühlung mit Eiswasser gibt man nun 110 cm³ Amylformiat in Portionen von ungefähr 10 cm³ innerhalb 2 Stunden unter kräftigem Rühren hinzu. Die Kühlung muss die bei der Reaktion auftretende Erwärmung verhindern, darf aber nicht so stark sein, dass das Benzol gefriert. Nachdem aller Ester zugegeben ist, wird noch eine Stunde lang nachgerührt und das Reaktionsgemisch während 12 Stunden stehen gelassen.

Der Flascheninhalt wird vollständig fest, und wird nun mit 700 cm³ Eiswasser durch Rühren in Lösung gebracht und, nachdem sich alles gelöst hat, im Scheidetrichter vom Amylalkohol-Benzolgemisch getrennt. Dieses wird noch zweimal mit je 300 cm³ Wasser durchgerührt.

Die weitere Verarbeitung ist dann wie früher schon angegeben¹⁾. Die Ausbeute an Oxymethylenampher, bei 50° im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, beträgt 70—75 gr, nach dem älteren Verfahren gelang es uns niemals, mehr als 40 gr zu erhalten.

Amidomethylencampher.



Da wir grössere Mengen dieses Körpers benötigten, so modifizierten wir die von seinen Entdeckern²⁾ gegebene Darstellungsvorschrift etwas:

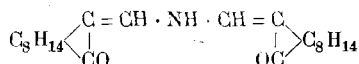
¹⁾ *Martin Iselin*, Diss. Basel 1916.

²⁾ *Bishop, Claisen und Sinclair*, A. **281**, 355 (1894).

In 100 cm³ konz. Ammoniaklösung wurde während einer halben Stunde unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung Ammoniakgas in raschem Strome eingeleitet. Das auf diese Weise gesättigte Ammoniakwasser giesst man in den Autoklaven¹⁾, der mit 20 gr pulverisiertem Oxymethylencampher beschiebt wurde. Hierauf bringt man ihn in ein Wasserbad und erhitzt während 2 Stunden zum Sieden. Nach dem vollständigen Erkalten hat sich der gebildete Amidomethylencampher in beinahe reiner Form, in grossen, schwach gelblich gefärbten Krystallen ausgeschieden, die nach dem vorsichtigen Oeffnen des Autoklaven abgesogen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet werden. Durch Auflösen in wenig Chloroform und Fällen mit Ligroin wird das Produkt in Form schneeweisser, glänzender Blättchen erhalten. Die Ausbeute ist theoretisch. Der Schmelzpunkt beträgt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 156^o 2).

Der Amidomethylencampher ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aethyl- und Methylalkohol, kaum löslich in siedendem Ligroin. Von kochendem Wasser wird er in mässiger Menge unter teilweiser Zersetzung gelöst. Zersetzung unter Ammoniakabspaltung kann man schon beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol bemerken; ebenso tritt beim blossen Pulverisieren Ammoniakgeruch auf. In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid eine dunkelbraungrüne Färbung hervor, welche infolge einer Rückspaltung des Amids durch die im Eisenchlorid enthaltene Salzsäure bald und beim Kochen sofort in die dunkelviolettrote des Oxymethylencamphers übergeht.

Schon die Entdecker des Aminomethylencamphers beobachteten den sich ungemein leicht vollziehenden Übergang dieser sehr schwachen Base (sie ist eigentlich als ein Säureamid zu betrachten!) in das Imid unter dem Einflusse von Säuren, wobei zuerst Oxymethylencampher und Ammoniak entstehen, ersterer bildet sodann mit noch nicht hydrolysiertem Amin das Imid:



Diese Neigung zur Hydrolyse ist auch der Grund, weshalb wir beim Behandeln des Amides mit Brom in Chloroformlösung oder mit Natriumnitrit bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure bloss das Imid erhielten.

¹⁾ Als Autoklaven benützten wir vorteilhaft eine Champagnerflasche, die mit dem bekannten Patent-Bügelverschluss, Porzellanstopfen-Kautschukdichtung, versehen war; Autoklaven mit Messing- oder Bronzeverschlüssen sind zu vermeiden.

²⁾ *Bishop, Claisen und Sinclair* geben ihn zu 164—165^o an.

Zur optischen Untersuchung musste die α -Form in Alkohol gelöst werden, da die Löslichkeit in Benzol zu gering ist; 1 Teil Amid löst sich erst in 110 Teilen kaltem Benzol¹⁾.

Die Polarisation ergab folgende Werte:

$$\alpha\text{-Amidomethylencampher in Alkohol:}$$

$$p = 9,98\% \quad d_{\frac{20}{4}} = 0,8176 \quad \text{Rohr} = 10 \text{ cm}$$

	G	D	Hg	F	
α 20°	15,58°	20,95°	26,33°	38,85°	$\frac{[\alpha] F}{[\alpha] G} = 2,48$
$[\alpha]$ 20°	191,37°	257,32°	323,41°	477,19°	$[M] D = 461,5°$

Durch Destillation unter vermindertem Drucke wird die α -Form in die β -Form umgelagert²⁾. Aus einem Anschützkolben (mit wurstförmiger Vorlage) destilliert das Amid ruhig und ohne Zersetzung unter 10,5 mm Hg bei 153—154°. Es erstarrt in der Vorlage zu einer rein weissen krystallinischen Masse, aus der lange Nadeln hervorstechen. Das Destillat schmilzt scharf bei 103—104°, also 52° tiefer als das Ausgangsmaterial. Schmelzpunkt und Siedepunkt verändern sich nicht mehr bei einer zweiten Destillation. Die Umlagerung verläuft quantitativ.

Die β -Form ist in Benzol beträchtlich leichter löslich als die α -Form: 1 Teil löst sich schon in 10 Teilen kaltem Benzol. Auch in Chloroform ist die β -Form leichter löslich. Mit Ferrichlorid gibt sie in alkoholischer Lösung gleich der α -Form zuerst die grüne Farbe, die bald in intensiv rotviolett umschlägt.

Analyse:

0,2957 gr Subst. gaben 21,7 cm³ N₂ (24°, 744 mm)

C₁₁H₁₇ON Ber. N 7,82%

Gef. „ 8,01%

1) *Bishop, Claisen* und *Sinclair* geben an, das Amid sei in Benzol leicht löslich; dies muss berichtigt werden in dem Sinne, dass die (altbekannte) α -Form in kaltem Benzol ziemlich schwer löslich ist.

2) *Claisen* gibt an, das Amid sei nicht destillierbar; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entweiche massenhaft Ammoniak; dies wurde von *Seiberth* bestätigt.

Zur optischen Untersuchung wurde ein zweimal destilliertes Präparat verwendet. Die Polarisation ergab folgende Werte:

β -Amidomethylencampher in Alkohol.

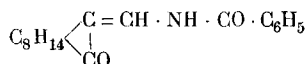
$p = 9,97\%$ $d_{\frac{20}{4}} = 0,8159$ Rohr = 10 cm

	C	D	E	F	
α 20°	19,31°	25,61°	31,69°	45,22°	$\frac{[\alpha] F}{[\alpha] C} = 2,34$
$[\alpha]$ 20°	236,57°	313,76°	388,23°	553,99°	$[M] D = 562,3^0$

Umlagerung.

Die β -Form ist sehr labil. In Substanz ist sie haltbar; ein Präparat, das acht Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt war, zeigte keine Schmelzpunkterhöhung. Teilweise Umlagerung erfolgt aber schon, wenn der Körper in Alkohol oder Benzol gelöst wird und das Lösungsmittel verdunstet, die ausgeschiedenen Krystalle schmelzen bei 135°. Rascher lagert sich die β -Form um durch Belichtung in Lösung: eine gesättigte Lösung in Benzol wurde während drei Stunden den Sonnenstrahlen ausgesetzt, es schieden sich dabei Prismen aus, die bei 154° schmolzen. Quantitativ entsteht die α -Form durch Kochen in Alkohol. Eine Probe der β -Form wurde drei Stunden am Rückflusskühler in Alkohol gekocht und dann vorsichtig mit Wasser versetzt; die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 156°.

Benzoylamidomethylencampher.



Bei der Behandlung von Amidomethylencampher mit Benzoylchlorid und Pyridin entstehen beide Formen nebeneinander, die α -Form wird allein erhalten, wenn man Oxymethylencampher mit Benzamid kondensiert.

30 gr (1 Mol) Amid wurden in vollständig reinem Pyridin in einem 200 cm³-Rundkolben in der Kälte gelöst und portionenweise mit 35 gr (1,5 Mol) frisch destilliertem Benzoylchlorid unter starkem Umschütteln versetzt. Durch Kühlen mit kaltem Wasser wurde die bei jeder Zugabe von Benzoylchlorid auftretende Erwärmung verhindert.

Nachdem alles Säurechlorid eingetragen war, wurde noch zwei Stunden im Ölbade auf 120° erwärmt. Dann wurde in Wasser gegossen; ein rotes Öl, das sich abschied, erstarrte sofort krystallinisch; das Produkt wurde dann noch mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen.

Das im Exsikkator getrocknete Rohprodukt wog 49 gr und enthielt beide Formen des Benzoylamidomethylencamphers. Zu ihrer Trennung wurde es in der Kälte auf der Schüttelmaschine mit Ligroin behandelt. Nach zwei- bis dreimaligem Ausziehen war die leichter lösliche β -Modifikation vollständig in Lösung gegangen. Der unlösliche Rückstand wurde abgesogen und mit Ligroin gewaschen.

Aus der eingeeengten Ligroinlösung wurden grosse, derbe, weingelbe Krystallplatten erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol weiss wurden. Ausbeute: 24 gr.

0,1997 gr Subst. gaben 0,5588 gr CO₂ und 0,1329 gr H₂O

0,2514 gr Subst. gaben 11,2 cm³ N₂ (20°, 742 mm)

C₁₈H₂₁O₂N Ber. C 76,29 H 7,47 N 4,94 %

Gef. „ 76,32 „ 7,44 „ 4,94 %

Der β -Benzoylamidomethylencampher schmilzt bei 112°. Er ist ein äusserst leicht löslicher Körper. In allen organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich; in Methylalkohol ist er etwas schwerer löslich als in Äthylalkohol. In Wasser ist er schwer löslich. Er zeichnet sich durch eine ganz enorme Krystallisationsfähigkeit aus.

α -Form.

Der bei der Trennung der beiden Modifikationen erhaltene, in Ligroin unlösliche, weisse Rückstand wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet feine, weisse Nadeln vom Smp. 208°. Ausbeute: 14 gr.

0,2010 gr Subst. gaben 0,5615 gr CO₂ und 0,1346 gr H₂O

0,2156 gr Subst. gaben 9,60 cm³ N₂ (19°, 742 mm)

C₁₈H₂₁O₂N Ber. C 76,29 H 7,47 N 4,94 %

Gef. „ 76,18 „ 7,49 „ 4,96 %

Molekulargewichts-Bestimmung. Ausgeführt im neuen Apparate von Beckmann¹⁾ nach der Siedepunktmethode.

0,1845 gr Subst., gelöst in 6,70 cm³ und in 8,35 cm³ Chloroform ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0,25° und 0,20°.

C₁₈H₂₁O₂N Mol.-Gew. Ber. 283 Gef. 286, 286.

¹⁾ Z. ph. Ch. 44, 164 (1903); 40, 144 (1902).

Der α -Benzoylamidomethylencampher ist in Alkohol schwer löslich, er wird aber hartnäckig in Lösung gehalten und krystallisiert nur aus ganz konzentrierten Lösungen aus. Eisessig, Chloroform und Pyridin lösen ihn schwer auf. In allen andern gebräuchlichen Lösungsmitteln (Äther, Ligroin, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbromid) ist er so gut wie unlöslich.

Darstellung mit Hilfe von Benzamid.

5 gr (1 Mol) Oxymethylencampher und 3,4 gr (1 Mol) Benzamid wurden in 15 gr Eisessig gelöst und während 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, wodurch sich ein weisses Öl ausschied, das nach einiger Zeit und nach dem Auswaschen des Eisessigs erstarrte. Nach dem Absaugen wurde das Rohprodukt im Exsikkator getrocknet. β -Verbindung war bei diesem Versuche nicht entstanden.

Der in Ligroin unlösliche Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und als α -Benzoylamidomethylencampher identifiziert.

Die Kondensation verlief quantitativ.

Polarisation:

β -Benzoyl-amidomethylen-campher in Pyridin.

$p = 5,26\%$ $d \frac{20}{4} = 0,9835$ Rohr = 10 cm

	C	D	Hg	F	
α 20°	8,61°	11,81°	15,14°	23,44°	$\frac{[\alpha] F}{[\alpha] C} = 2,72$
$[\alpha]$ 20°	166,44°	228,29°	292,67°	453,11°	

α -Benzoyl-amidomethylen-campher in Pyridin.

$p = 5,26\%$ $d \frac{20}{4} = 0,9838$ Rohr = 10 cm

	C	D	Hg	F	
α 20°	8,51°	11,36°	14,15°	20,34°	$\frac{[\alpha] F}{[\alpha] C} = 2,39$
$[\alpha]$ 20°	164,28°	219,29°	273,15°	393,06°	

Von den Krystallen der β -Verbindung konnte im mineralogischen Institute der Universität Basel eine krystallographische Untersuchung ausgeführt werden; wir verdanken sie auch hier bestens Herrn cand. geol. *Tschopp*.

Der β -Benzoylamidomethylencampher krystallisiert aus Ligroin monoklin prismatisch oder pinakoidal.

$$\begin{aligned} a : b : c \\ 0,96402 : 1 : 1,05011 \\ \beta = 110^{\circ}40' \end{aligned}$$

Die Krystalle vom prismatischen Habitus zeigen folgende Formen:

$$\begin{aligned} m &= \infty P = (110) \\ o &= +P = (\bar{1}11) \\ q &= P_{\infty} = (011) \\ c &= oP = (001) \\ a &= \infty P_{\infty} = (100) \end{aligned}$$

Neben diesem Habitus erscheinen nach ∞P_{∞} plattige Formen, pinakoidaler Habitus mit

$$r' = +P_{\infty} = (\bar{1}01)$$

neben der bereits genannten Kombination.

Die Winkelmessung ergab folgende Werte:

$$\begin{aligned} a : c &= (100) : (001) = 69^{\circ}20' * 1) & o : m &= (\bar{1}11) : (110) = 39^{\circ}23' \\ m : a &= (110) : (100) = 42^{\circ}3' * & r : m &= (\bar{1}01) : (110) = 62^{\circ}6' \\ q : c &= (011) : (001) = 44^{\circ}30' * & r' : c &= (\bar{1}01) : (001) = 52^{\circ}11' \\ q : m &= (011) : (110) = 49^{\circ}29' & q : a &= (011) : (100) = 75^{\circ}10' \\ m : c &= (110) : (001) = 74^{\circ}12' & r' : a &= (\bar{1}01) : (100) = 58^{\circ}15' \\ o : c &= (\bar{1}11) : (001) = 66^{\circ}20' & r' : o &= (\bar{1}01) : (\bar{1}11) = 39^{\circ}20' \\ o : a &= (\bar{1}11) : (100) = 61^{\circ}45' \end{aligned}$$

Als dritter Habitus wurden noch winzige, nach oP plattige, rhombenförmige Blättchen beobachtet. Die Spaltbarkeit ist nach a (100) vollkommen; nach m (110) ist sie deutlich wahrnehmbar. Die Zwillingsbildung tritt nach P'_{∞} auf, und bildet Durchkreuzungszwillinge. Die Krystalle sind optisch positiv; der optische Achsenwinkel ist gross.

b -Achse = stumpfe Bisektrix

Austritt der spitzen Bisektrix auf $(100)_{\infty P_{\infty}}$,

Austritt einer optischen Achse auf $(110)_{\infty P}$.

Umlagerung der β - in die α -Form.

Mit ultraviolettem Lichte: wir benützten dazu eine Quecksilber-Uviollampe aus Quarz mit 10 cm Elektrodenentfernung²⁾.

¹⁾ Die mit * versehenen Werte dienten zur Berechnung des Achsenverhältnisses.

²⁾ Diese Lampe wurde uns von der Chemischen Fabrik *J. R. Geigy A.-G.* in Basel freundlichst zur Verfügung gestellt; wir sprechen dieser Firma auch hier unseren besten Dank aus.

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass man 0,5 gr β -Form in Ligroin in einem ca. 0,5 cm weiten Quarzreagensrohr unter Erwärmen löste, und die konz. Lösung in 2 cm Distanz von der Lampe belichtete. Vermittelst eines an einem Ende erweiterten Glasrohrs wurde auf das Reagensglas ein Rückflusskühler aufgesetzt, da die Lösung beim Belichten ins Sieden gerät.

Die höher schmelzende, in Ligroin unlösliche Form fiel beim Bestrahlen sofort in feinen, weissen Krystallnadeln aus. Nach 5-stündigem Einwirken der ultravioletten Strahlen war die β -Form vollständig in α -Form umgelagert.

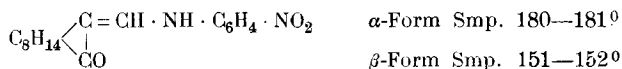
Dagegen blieben Versuche, durch Behandeln einer alkoholischen oder Ligroin-Lösung der β -Verbindung mit Salzsäure oder mit Chlorwasserstoffgas eine Umlagerung in die α -Form zu bewirken, erfolglos.

Umlagerung der α - in die β -Form.

Bei der Darstellung des Benzoylamidomethylencamphers aus Amidomethylencampher mit Benzoylchlorid zeigte es sich, dass das Mengenverhältnis der beiden stereoisomeren Formen von der Dauer des Erhitzens des Reaktionsgemisches abhängig ist, und zwar bildet sich bei längerem Kochen mehr die β -Form. Es gelingt auch, durch Kochen mit Pyridin die α -Form quantitativ in die β -Form anzulagern.

2 gr hochschmelzender α -Benzoylamidomethylencampher wurden in reinem Pyridin gelöst und in der Lösung während einer Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde das Pyridin abdestilliert und der trockene Rückstand mit kaltem Ligroin aufgenommen. Er ging vollständig in Lösung; nach dem Einengen krystallisierte die β -Form in ihren wohlausgebildeten, derben Krystallen aus.

Methylencampher-p-Nitranilid.



30 gr (frisch destillierter) Oxymethylencampher (1 Mol), gelöst in 30 cm³ Eisessig, werden vereinigt mit einer Lösung von 23,5 gr reinem p-Nitranilin in 200 cm³ Eisessig (letzteres durch leichtes Erwärmen gelöst). Am folgenden Tag wird in viel Wasser

gegossen, nach einigem Stehen die gelbe Masse abgesogen, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohmaterial entspricht der theoretischen Menge. Das Produkt ist sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Alkohol, Methylalkohol, weniger leicht in Benzol, ziemlich schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin.

Die Trennung der beiden Isomeren gelingt auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Benzol: die β -Form ist in kaltem Benzol bedeutend leichter löslich als die α -Form.

Das trockene Rohprodukt wird viermal mit je 100 cm³ Benzol einige Zeit durchgeschüttelt (am besten auf einer Schüttelmaschine) und vom Unlöslichen abgesogen; die Hauptmenge der β -Form wird so extrahiert. Aus der Lösung erhält man nach dem Einengen durch Abdestillieren des Lösungsmittels 25,4 gr β -Form vom Smp. 149—150°. Der Rückstand wird mit 750 cm³ Benzol am Rückflusskühler behandelt; er löst sich allmählich klar auf. Nach dem Erkalten werden 8,5 gr α -Form vom Smp. 177—178° abgesogen; aus dem Filtrat können durch Einengen auf ca. 130 cm³ weitere 1,2 gr vom Smp. 177° erhalten werden. Wird die Mutterlauge zur Trockne verdampft, so bleiben wieder 10,6 gr β -Form vom Smp. 149—150° zurück.

Total: β -Form 36,0 gr,
 α -Form 9,7 gr.

Aus Alkohol umkrystallisiert bildet die β -Form orangegefärbte Nadeln mit violettem Reflex, Smp. 151—152°.

0,2192 gr Subst. gaben 19,0 cm³ N₂ (17°, 727 mm)

C₁₇H₂₀O₃N Ber. N 9,33 %
 Gef. „ 9,57 %,0

Die α -Form wird, aus Benzol umkrystallisiert, in kanariengelben Blättchen erhalten. Smp. 180—181°.

0,2414 gr Subst. gaben 20,6 cm³ N₂ (16°, 734 mm)

C₁₇H₂₀O₃N Ber. N 9,33 %
 Gef. „ 9,54 %

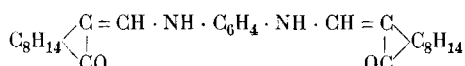
Umlagerungen.

Während die α -Form sich mit der Zeit von selbst in die β -Form umlagert (ein Präparat reiner α -Form Smp. 180—181° zeigte nach einem Jahr eine Schmelzpunktsdepression bis 167°), verläuft die Umlagerung der β -Form in die α -Form nur schwierig; offenbar ist die β -Form stabiler.

$\alpha \rightarrow \beta$: Eine Probe reiner α -Form wird in einem Reagensglas im Ölbad geschmolzen und während 1 Stunde auf 200° gehalten. Die erkaltete Masse wird in heissem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten die typischen Orange-Nädelchen mit violetterem Reflex auskrystallisieren; Smp. 151° . Die Umlagerung ist quantitativ.

$\beta \rightarrow \alpha$: Reine β -Form wird in Alkohol gelöst, während drei Stunden im Sonnenlicht am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten fällt ein Gemisch von α - und β -Form aus (Smp. 164 — 168°). Aus dem heissen Filtrat wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser (solange noch klar) α -Form gewonnen, Smp. 176 — 178° ; nach dem Digerieren mit kaltem Benzol zeigt der Rückstand den Schmelzpunkt der reinen α -Form: 180° .

Di(methylenecampher)-p-phenyldiamin.



p-Phenyldiamin vereinigt sich stets mit 2 Mol. Oxymethylenecampher; es nur mit einem Mol. Oxymethylenecampher zu kondensieren, gelang auf keine Weise. Die Kondensation kann ausgeführt werden durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten, auch schon durch Kochen in Alkohol am Rückflusskühler, am bequemsten aber durch Stehenlassen in Eisessig.

1 gr p-Phenyldiamin (im Vakuum destilliert)¹⁾ in 15 cm³ Eisessig wird zu 1,8 gr Oxymethylenecampher²⁾ in 5 cm³ Eisessig gegossen; schon beim Stehenlassen scheidet sich eine gelbliche Masse aus. Nach dem Eingiessen in Wasser, Absaugen, Waschen und Trocknen werden 1,9 gr Rohprodukt vom Smp. 263° erhalten (= 89% der Theorie, berechnet auf Oxymethylenecampher).

Der Körper ist mässig löslich in siedendem Eisessig, schwer und nur langsam in siedendem Alkohol (ungefähr in der fünfzehnfachen Menge), fast unlöslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

¹⁾ Die Destillation muss bei geringem Vakuum (ca. 60 mm) begonnen werden, da sonst die Masse heftig stösst und überspritzt.

²⁾ Es wurde nur 1 Mol. angewendet, um zu untersuchen, ob nur eine NH₂-Gruppe reagiere; selbstverständlich kann das Diamin besser ausgenützt werden durch Anwendung von 2 Mol. Oxymethylenecampher.

Aus Alkohol umkrystallisiert bildet er mikroskopisch feine, igelartig vereinigte Nadelchen von hellgelbgrüner Farbe. Smp. 276 bis 277°.

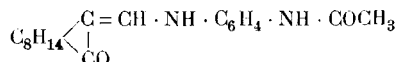
0,2379 gr Subst. gaben 13,8 cm³ N₂ (17°, 750 mm)

C₂₈H₃₆O₂N₂ Ber. N 6,46 %

Gef. „ 6,60 %

Von diesem Körper konnte eine zweite Form nicht aufgefunden werden.

Methylencampher(-N-acetyl)-p-phenylendiamin.



Von dieser Verbindung gelang es nur eine Form zu isolieren.

18 gr Oxymethylencampher in 20 cm³ Eisessig werden vereinigt mit 15 gr p-Aminoacetanilid in 60 cm³ Eisessig, dabei erwärmt sich die Lösung spontan ziemlich stark. Nach dem Stehen über Nacht wird in viel Wasser gegossen, die ausgeschiedene grünliche Masse abgesogen, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 31 gr (entsprechend der theoretischen). Zur Reinigung wird in 100 cm³ siedendem Alkohol gelöst und filtriert. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbgrüne, feine Blättchen aus vom Smp. 226 bis 227° (19,4 gr). Aus dem heissen Filtrat können durch Wasserzusatz (solange noch klar) weitere 6,8 gr gewonnen werden.

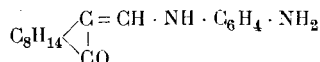
Die Verbindung ist relativ leicht löslich in Pyridin und heissem Alkohol, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Benzin.

0,1000 gr Subst. gaben 8,00 cm³ N₂ (20°, 745 mm)

C₁₉H₂₄O₂N₂ Ber. N 8,97 %

Gef. „ 8,93 %

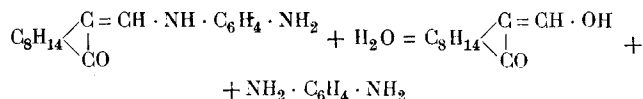
Methylencampher-p-phenylendiamin.



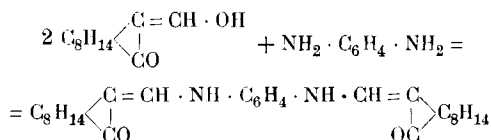
Bei dem Versuche, das Methylencampher-p-nitranilid sauer zu reduzieren, wurde die Verbindung gespalten.

Eisenfeilspäne wurden in einem Schälchen mit 50prozentiger Essigsäure auf dem Wasserbad erwärmt, worauf in kleinen Portionen der Nitrokörper eingetragen wurde; die intensiv gelbe Farbe

verschwand bald. Nach einiger Zeit wurde die Masse mit Wasser versetzt, das Reaktionsprodukt von den Eisenspänen abgeschwemmt, abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das hellgrüne Pulver schmolz bei 270°; aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert, zeigte es den Smp. 276°. Es hatte sich also wieder Di(methylen-campher)-p-phenylendiamin gebildet. Der Reaktionsverlauf kann erklärt werden, wenn man annimmt, dass in erster Phase das gesuchte Amin entsteht, welches in zweiter Phase hydrolytisch gespalten wird in Oxymethylenecampher und p-Phenylendiamin:



In dritter Phase endlich kondensierten sich wieder 2 Mol. Oxymethylenecampher mit 1 Mol. p-Phenylendiamin.



Dass sich tatsächlich p-Phenylendiamin gebildet hatte, ging daraus hervor, dass das essigsäure Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure stark eingengt und nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mit Ferrichloridlösung die intensive Farbe des *Laauth'schen* Violett's zeigte.

Auch die alkalische Reduktion lieferte keine brauchbaren Resultate.

Zuerst sollte die Reduktion mit Ammonsulfid versucht werden. Sie führte aber nicht zum Ziele, da die Nitrogruppe nicht angegriffen wurde; das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen. Besser wirkte Schwefelnatrium.

5 gr Nitrokörper, reine α -Form, wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst und am Rückflusskühler erhitzt. Jede Stunde wurden je 5 cm³ einer Lösung von Natriumsulfhydrat¹⁾ zugegeben, total 30 cm³. Nach 7 Stunden wurde in viel Wasser gegossen und das abgeschiedene Rohprodukt nach einigem Stehen abgesogen, alkali-

¹⁾ Dargestellt durch Sättigen einer Lösung von 50 gr krystallisiertem käuflichem Natriumsulfid (Na₂S + 9 aq.) in 140 cm³ H₂O mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung ist 50 % ig.

frei gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,1 gr. Zur Reinigung wurden 2,5 gr in 12 cm³ Alkohol heiss gelöst, von wenig unlöslichem Rückstand (S) abfiltriert und vorsichtig mit Wasser versetzt. Beim Erkalten schied sich zuerst ein braunes, amorphes Pulver aus, sobald die ersten Spuren von braunen Nadelchen sich ansetzten, wurde abgesogen. (Der Rückstand, ein wahrscheinlich schwefelhaltiger Körper, der um 250° erweicht, wurde nicht weiter untersucht.) Aus dem Filtrat scheiden sich goldfarbene Blättchen aus, Smp. 153°. Ausbeute: 1,3 gr = 48,4% der Theorie. Aus Benzol umkrystallisiert braune Nadeln, Smp. 153—154°.

Auf gleiche Weise wurde die reine β -Form des Nitrokörpers reduziert. 5 gr ergaben nach elfstündigem Kochen 3,5 gr Rohprodukt. Aus 2,9 gr wurden (nach Ausfallen des Nebenkörpers) 1,5 gr goldfarbene Blättchen erhalten, Smp. 152°. Ausbeute: 52,9% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmolzen die derben braunen Prismen bei 153—154°.

Aus beiden isomeren Nitrokörpern entstand also die gleiche Aminoverbindung.

0,2036 gr Subst. gaben 18,9 cm³ N₂ (17°, 742 mm)
 $C_{17}H_{22}ON_2$ Ber. N 10,37%
 Gef. „ 10,50%

Dass die Verbindung eine freie Aminogruppe enthält, geht daraus hervor, dass sie sich mit Oxymethylencampher kondensiert zum Di(methylencampher)-p-phenylendiamin vom Smp. 275°.

Die Ausbeuten waren jedoch schlecht und liessen sich nicht mehr erhöhen; besser gelangt man zu dem Körper durch die Verseifung des Acetylderivates.

Zuerst versuchten wir die Verseifung mittelst Säuren zu erreichen, jedoch ohne rechten Erfolg.

Glatt hingegen verläuft die Verseifung mit Alkali. Methylalkoholisches Kali (1 kg CH₃OH + 500 gr KOH) verseift zwar noch unvollkommen, besser wird, eine Lösung von 50 gr KOH in 250 cm³ Äthylalkohol verwendet.

10 gr Acetylderivat werden mit 50 cm³ äthylalkoholischem Kali (25 Vol.-%) 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann vorsichtig mit Wasser versetzt, solange die Lösung noch klar bleibt. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe, flache Nadeln aus;

sie werden abgesogen, alkalifrei gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 6,1 gr = 81,5% der Theorie. Aus dem heissen Filtrat kann durch Wasserzusatz eine zweite, weniger reine Krystallisation gewonnen werden.

Das Amin schmilzt bei 163°, es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und Pyridin, schwerer in warmem Äthyl- und Methylalkohol. Von heissem Benzol erfordert es 70, von kaltem 300 Teile zur Lösung, es ist fast unlöslich in Benzin und Äther.

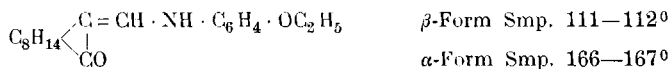
Zur Analyse wurden 5 gr in 10 cm³ siedendem Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt, es fielen 4,8 gr reines Amin aus.

0,2490 gr Subst. gaben 23,5 cm³ N₂ (19°, 733 mm)
 C₁₇H₂₂ON₂ Ber. N 10,37%
 Gef. „ 10,39%

Die freie Aminogruppe kann wieder mit Oxymethylencampher kondensiert werden. Eine Probe wird in Eisessig gelöst und mit einer Lösung der entsprechenden Menge Oxymethylencampher in Eisessig versetzt. Nach kurzem Stehen schon scheiden sich gelbgrüne Warzen aus. Am folgenden Tag wird in Wasser gegossen und das Reaktionsprodukt abgesogen; zur Entfernung von unverändertem Oxymethylencampher wird mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert, zeigt der Körper den Schmelzpunkt des Di(methylencampher)-p-phenyldiamins: 276°.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr schwer löslich. Es lässt sich nicht diazotieren. Versuche in dieser Richtung lieferten nur schwarze Schmierer.

Methylencampher-p-phenetidin.



30 gr (1 Mol.) frisch destillierter Oxymethylencampher werden in 60 cm³ Alkohol gelöst und mit 26 gr (1 Mol.) frisch destilliertem p-Phenetidin¹⁾ versetzt. Es entsteht sofort unter spontanem Erwärmen ein dicker Krystallbrei. Nach zwei Stunden werden noch

¹⁾ Sdp. unter 8 mm Hg 126—128°, frisch destilliert farblos, bräunt sich rasch am Licht.

etwa 20 cm³ Alkohol zugesetzt, die Masse wird zerdrückt und abgesogen, der Rückstand mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt: 47 gr = 94,3 % der Theorie.

Die Trennung der beiden Isomeren wird durchgeführt durch fraktionierte Krystallisation. 47 gr Rohprodukt werden in 500 cm³ heissem Benzol gelöst und filtriert. Beim Erkalten krystallisieren 8,7 gr aus vom Smp. 166°. Das Filtrat wird durch Abdestillieren des Benzols auf etwa 100 cm³ eingeeengt; es fällt eine Mischfraktion aus, 27 gr vom Smp. 112—142°. Sie wird mit 80 cm³ Benzin am Rückflusskühler digeriert und noch heiss filtriert, aus dem Filtrat scheiden sich beim Verdunsten derbe Tafeln und Prismen aus vom Smp. 111—112°; Ausbeute an β -Form 2,5 gr = 5 %. Bei einer späteren Synthese wurde die β -Form durch Schütteln des Rohproduktes mit kaltem Benzin (in welchem sie leichter löslich ist als die α -Form) extrahiert, doch war die Ausbeute nicht besser.

Die α -Form wird aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet feine, schwach grünlich gefärbte Blättchen vom Smp. 166—167°. Löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Pyridin, schwerer in warmem Benzol, sehr schwer in Benzin.

0,4097 gr Subst. gaben 17,3 cm³ N₂ (18°, 749 mm)

C₁₉H₂₅O₂N Ber. N 4,68 %

Gef. „ 4,78 %

Umlagerung.

Die β -Form ist sehr labil, schon beim Versuch, sie aus warmem Alkohol umzukrystallisieren, lagert sie sich quantitativ in die α -Form (Smp. 166—167°) um. Versuche, die α -Form in β -Form umzulagern, schlugen fehl.

Basel, Organische Abteilung der chemischen Anstalt.

Stereoisomere Abkömmlinge des Aminomethylen- camphers.

II. Abhandlung

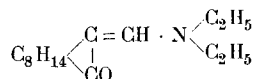
von

Hans Rupe, Max Seiberth und Walter Kussmaul.

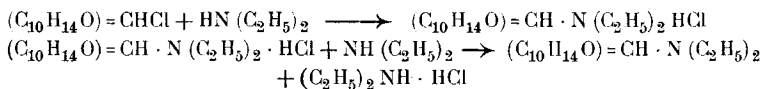
(19. XI. 19.)

Wir geben im Folgenden die Fortsetzung der Beschreibung von Derivaten des Aminomethylenamphers, in Anlehnung an die vorhergehende Abhandlung¹⁾, in welcher auch die bei der Durchführung dieser Untersuchung leitenden Gesichtspunkte auseinandergesetzt sind.

Methylenampher-diäthylamin.



Von dieser Verbindung wurde nur eine Form gefunden. Sie kann dargestellt werden durch Kondensation von Methylenampherchlorid mit 2 Mol. Diäthylamin.



Viel einfacher wird der Körper jedoch dargestellt durch Kondensation von Oxymethylenampher mit Diäthylamin.

1. Aus Methylenampherchlorid²⁾. 14 gr Chlorid (1 Mol.) werden in einer kleinen Druckflasche mit 14 gr reinem Diäthylamin³⁾ (2 $\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt. Nach einigen Minuten wird die zunächst klare Mischung trübe und unter spontaner Erwärmung fallen feine Nadelchen aus. Um die Umsetzung vollständig zu machen, wird die gut schliessende Flasche während 12 Stunden im siedenden

¹⁾ Helv. 3, 50 (1920).

²⁾ Dargestellt aus Oxymethylenampher und Thionylchlorid nach der Methode von Iselin, Diss. Basel 1916, S. 27.

³⁾ Wir verdanken dies Präparat der *Gesellschaft für Chemische Industrie* (Basel).

Wasserbad erhitzt; der Inhalt ist dann von einer derben Krystallmasse durchsetzt. Nach dem Erkalten wird etwas trockener Äther zugegeben, die Masse zerdrückt und abgesogen. Die zurückbleibenden Krystalle von Diäthylaminchlorhydrat werden noch zweimal mit trockenem Äther durchgeschüttelt und abgesogen. Die ätherischen Filtrate werden vereinigt, der Äther wird abdestilliert und der Rückstand, ein braunes Öl, im Vakuum destilliert. Bei 9 mm Hg gehen von 171,5—174° 16 gr über, = 98,3% der Theorie.

2. Aus Oxymethylenampher. 18 gr frisch destillierter und fein pulverisierter Oxymethylenampher werden in einer kleinen Druckflasche mit 15 gr Diäthylamin (doppelte Menge der berechneten) übergossen. Unter starker Wärmeentwicklung löst sich der Oxymethylenampher klar auf. Nach dreistündigem Erhitzen auf 100° lässt man erkalten und destilliert auf dem Wasserbad das überschüssige Diäthylamin ab (6,7 gr); dann gehen unter 10 mm Druck von 173—176° 22,5 gr eines schwach gelb gefärbten, viscosen Öles über (95,8% der Theorie).

Zur Analyse wurde nochmals destilliert und die Fraktion vom Sdp. (11 mm) 175—175,5° aufgefangen. Die reine, frisch destillierte Base bildet eine nur schwach gelb gefärbte, sirupöse Flüssigkeit; am Licht färbt sie sich bald braun. Im Eisschrank erstarrt das Öl zu derben, glasklaren Tafeln vom Smp. 20—22°. Es besitzt einen basischen, widerlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in niedrigsiedendem Petroläther; alle Versuche, den Körper aus Lösung zu krystallisieren, schlugen daher fehl. In verdünnter Salzsäure ist die Base zuerst klar löslich, die Lösung trübt sich aber bald. Die alkoholische Lösung gibt mit einem Tropfen Ferrichlorid zuerst eine rein gelbgrüne Färbung, die bald in blaugrün umschlägt. Bei längerem Stehen, rascher beim Kochen tritt die intensiv violette Farbe des Ferrisalzes des Oxymethylenamphers auf (infolge der hydrolytischen Wirkung der in der Eisenchloridlösung enthaltenen Salzsäure).

0,2338 gr Subst. gaben 13,1 cm³ N₂ (20°, 738 mm)

C₁₅H₂₅ON Ber. N 5,96%

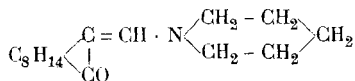
Gef. „ 6,19%

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das Chlorhydrat. Es kann dargestellt werden durch Einleiten von trockenem Salzsäure-

gas in eine Lösung der freien Base in absolutem Äther. Es scheidet sich (nicht sofort) eine derbe Krystallmasse aus; sie wird nach einigem Stehen abgesogen, mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd vom anhaftenden Chlorwasserstoff befreit. Sie schmeckt erst salzig, dann brennend. Wird das Chlorhydrat in reinem Wasser gelöst, so scheiden sich sofort Schmierer aus, die jedoch auf Säurezusatz wieder in Lösung gehen; lässt man nun stehen, so scheiden sich nach etwa einer halben Stunde abermals Schmierer aus, die jedoch auf weiteren Säurezusatz sich nicht mehr lösen, auch nicht beim Erwärmen. Rascher erfolgt die Zersetzung beim Kochen; dabei tritt der intensive Geruch des Oxymethylencamphers auf.

Eine Probe des Chlorhydrates wird in wenig mit einem Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Schmierer in Äther aufgenommen. Aus der wässrigen Lösung krystallisiert beim Verdampfen Diäthylaminchlorhydrat aus. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, auf Säurezusatz fällt der von der Lauge aufgenommene Oxymethylencampher aus. Smp. 80—81°.

Methylencampher-piperidin.



Diese Verbindung wird dargestellt durch Kondensation von Oxymethylencampher mit Piperidin.

18 gr (1 Mol.) frisch destillierter und fein gepulverter Oxymethylencampher werden in einem kleinen Druckfläschchen mit 9,5 gr (1 Mol. + 10% Überschuss) reinem Piperidin versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung geht der Oxymethylencampher klar in Lösung. Bevor noch alles gelöst ist, trübt sich die Masse unter Ausscheidung von Wassertröpfchen. Die Reaktion wird vollendet durch zwölfstündiges Erhitzen in einem Kochsalzbade. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt (zur Entfernung von Spuren Oxymethylencampher, obgleich das Reaktionsprodukt keine Eisenchloridreaktion mehr gab). Die Masse wird schmierig. Es wird abdekantiert und mit sehr verdünnter Essigsäure geschüttelt; die Schmierer werden in Äther aufgenommen.

Die Waschwasser werden ebenfalls ausgeäthert und alle ätherischen Extrakte vereinigt; sie werden zum Schluss noch mit Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und über Kaliumhydroxydstückchen getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt eine zähflüssige Masse zurück. Ausbeute an Rohprodukt: 24,2 gr = 97,8% der Theorie. Das Rohprodukt wird der Destillation unterworfen. Unter 11 mm Druck geht die Hauptmasse ohne Vorlauf von 203 bis 204° über; im Kolben bleibt eine geringe Menge braunes Harz.

Die freie Base ist ein schwach gelb gefärbtes, viscoses Öl, von intensivem Geruch, ähnlich Piperidin, jedoch nicht so durchdringend. Beim Stehen erstarrt es langsam zu einer strahligen, festen Masse, die bei 58° erweicht und bei 60° klar schmilzt. In alkoholischer Lösung bewirkt Ferrichlorid reine Grünfärbung, die beim Kochen in Violett umschlägt. Die Base ist unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln und in verdünnter Salzsäure.

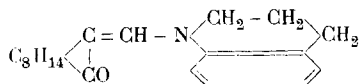
0,2474 gr Subst. gaben 13,0 cm³ N₂ (21°, 739 mm)

C₁₆H₂₅ON Ber. N 5,66 %

Gef. „ 5,82 %

Zur Darstellung des Chlorhydrates wird eine ätherische Lösung der freien Base mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt. Die durch die ersten Blasen bewirkte Trübung wird bald wieder gelöst, und erst wenn der Äther ziemlich mit Salzsäure gesättigt ist, krystallisieren feine Nadelchen aus. Nach einigem Stehen werden sie abgesogen, rasch mit wenig trockenem Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd getrocknet. Das Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch. In reinem Wasser löst es sich zuerst klar auf, trübt sich aber bald; die Trübung verschwindet wieder auf Säurezusatz, erscheint jedoch von Neuem beim Kochen, man erhält dann mit Ferrichlorid die violette Farbe des Oxymethylencamphers und das Öl geht durch erneute Zugabe von Säure nicht mehr in Lösung. Man beobachtet also wieder das ganz gleiche Verhalten wie beim Methylencampherdiäthylaminchlorhydrat; zuerst Dissoziation, dann Hydrolyse.

Methylencampher-tetrahydrochinolin.



Da uns kein reines Tetrahydrochinolin zur Verfügung stand, musste das aus Chinolin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure¹⁾ gewonnene Produkt gereinigt werden. Die Trennung von Chinolin durch Behandeln der ätherischen Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff (nach der älteren Vorschrift, wobei nur das Chlorhydrat des Tetrahydrochinolins ausfallen soll) lieferte keine zuverlässigen Resultate, weil auch Chinolin unter diesen Bedingungen ein festes salzsaures Salz gibt. Das Rohprodukt wurde deshalb acetyliert: Tetrahydrochinolin liefert ein Acetylderivat vom Sdp. 295° und kann durch Destillation vom Chinolin (Sdp. 238°) getrennt werden, da dieses keine Acetylverbindung gibt (als tertiäre Base). Wird das Acetylderivat verseift, so erhält man reines Tetrahydrochinolin.

100 gr rohes Tetrahydrochinolin (1 Mol.) werden in Portionen mit 100 gr Essigsäureanhydrid versetzt (1 Mol. + 25 % Ueberschuss). Die Masse wird heiss; sie wird noch eine Viertel Stunde unter Rückfluss gekocht; dann wird aus einem Claisen-Kolben im Vakuum rektifiziert. Unter 11 mm Druck geht bis 70° das überschüssige Anhydrid über. Von 70—177° folgt ein geringer Vorlauf, ca. 2 cm³ (Chinolin), bei 177—180° geht die Hauptmasse der Acetylverbindung, 113 gr, über.

Zur Verseifung werden 20 gr Acetylverbindung mit 20 cm³ konzentrierter Salzsäure und 5 cm³ Wasser versetzt und im Kolben mit eingeschlifftem Rückflusskühler während 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Eine Probe löst sich jetzt klar in Wasser. Nach dem Erkalten wird alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Tetrahydrochinolin ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Unter 11 mm Druck geht das Tetrahydrochinolin fast ohne Vorlauf bei 118—120° über. Ausbeute 13,5 gr.

14,8 gr fein pulverisierter Oxymethylencampher werden in einem Kölbchen mit 11 gr reinem Tetrahydrochinolin übergossen. Es tritt langsam Lösung ein unter Wärmeentwicklung; bald trübt sich die Masse und es scheiden sich Wassertröpfchen aus. Man erhitzt noch ungefähr fünf Stunden im siedenden Wasserbad. Die erkaltete, dickflüssige Masse wird mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, aufgenommen und verrieben; das Produkt wird fest und kann nach einigem Stehen abgegossen werden. Ausbeute an Rohprodukt: ca. 22 gr = 90 % der Theorie.

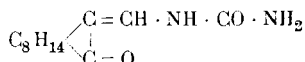
Zur Reinigung wird in heissem Alkohol gelöst, filtriert und vorsichtig mit Wasser versetzt, solange die Lösung noch klar bleibt. Beim Erkalten scheiden sich derbe, durchsichtige Prismen aus. Smp. 109°.

¹ B. 16. 728 (1883).

0,1128 gr Subst. gaben 5,20 cm³ N₂ (17°, 738 mm)

C₂₀H₂₅ON Ber. N 4,74 %
 Gef. „ 5,17 %

Methylencampher-harnstoff.



a) Kondensation durch Schmelzen.

6 gr (1 Mol.) Oxymethylencampher wurden mit 2 gr (1 Mol.) pulverisiertem Harnstoff innig in einer Reibschale gemengt und in einem weiten Reagensglas im Ölbad erhitzt. Bei 110—115° schäumte die bei 75° weich gewordene Reaktionsmasse auf unter Bildung von Wasserdampf. Die Schmelze wurde während einer Stunde auf 115° erhitzt, wobei sie langsam wieder fest wurde. Nach dem Erkalten wurde sie pulverisiert und dreimal mit Wasser auf dem Wasserbad ausgelaugt, zur Entfernung von etwaigem unverändertem Harnstoff. Das Ausbleiben der Eisenchloridprobe bewies, dass unveränderter Oxymethylencampher nicht mehr vorhanden war. Nach dem Trocknen im Exsikkator krystallisierte man das gelblichweisse Rohprodukt aus einer Mischung von Benzol und Alkohol (5 : 1) um. Der Körper krystallisiert in feinen, weissen Nadeln, die meist jedoch so klein sind, dass sie beim Absaugen zu einer schneeweissen Masse verfilzen. Smp. 197°. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,1913 gr Subst. gaben 21,5 cm³ N₂ (17,5°, 734 mm)

C₁₂H₁₈O₂N₂ Ber. N 12,60 %
 Gef. „ 12,53 %

In Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Aceton ist der Methylencampherharnstoff sehr leicht löslich; in Benzol, Chloroform und Äther sehr schwer, vollständig unlöslich ist er in Ligroin.

b) Kondensation vermitteltst Eisessig.

6 gr (1 Mol.) reiner Oxymethylencampher wurden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und 2 gr (1 Mol.) Harnstoff zugegeben. Nach 36 Stunden wurde die Lösung in Eiswasser gegossen, wobei sich ein dickes Öl abschied, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte und abgesogen werden konnte. Zur voll-

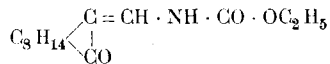
ständigen Entfernung des Eisessigs wurde das Rohprodukt gründlich mit Wasser gewaschen. Der Schmelzpunkt des getrockneten Produktes war 110°. Wir behandelten es mit Benzol, das mit einigen cm³ Alkohol versetzt war, unter Erwärmen auf dem Wasserbad, und filtrierten heiss vom Ungelösten ab.

Aus der Lösung krystallisierten filzige Nadeln vom Smp. 197° aus. Die Substanz erwies sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Löslichkeit identisch dem bei der Schmelze erhaltenen Körper. Die Ausbeute betrug 94%.

Die geringe Menge des ungelöst gebliebenen Rückstandes zeigte bis 280° kein eigentliches Schmelzen, sondern nur langsames Zersetzen unter Braunfärbung. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sank sein Smp. auf 197°.

Wir haben diesen zweiten Körper, dessen Menge zur Analyse nicht ausreichte, in dem wir aber die andere isomere Form des Harnstoffderivates vermuteten, später trotz vieler Bemühungen niemals wieder erhalten können.

Methylencampher-äthylurethane.



Erhitzt man Oxymethylencampher mit Äthylurethan, so erhält man bloss die ölige β -Form, kondensiert man in Eisessiglösung, so entstehen beide Isomeren.

3 gr Oxymethylencampher wurden mit 1,5 gr Äthylurethan im Einschlussrohr zwei Stunden lang auf 110° erwärmt, bei 70° schmolz das Gemenge zu einem schwach rosa gefärbten Öle. Der Rohrinhalt wurde darauf mit Äther aufgenommen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, dann wurde unter vermindertem Drucke destilliert. Unter 10 mm Druck ging fast die ganze Menge von 178—179° über. Alle diese Arbeiten müssen unter Abschluss des direkten Tageslichtes ausgeführt werden. Ausbeute: 92%.

Die β -Form bildet ein dickflüssiges, farb- und geruchloses, stark lichtbrechendes Öl. Mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt erstarrt es nicht. Beim Aufbewahren färbt es sich rasch gelb oder rötlich und lagert sich teilweise in seine stereoisomere Form um. Die rötliche Färbung ist durch Destillation nicht entfernbar, sondern man muss das Öl in Äther aufnehmen und einige Zeit mit

Tierkohle unter öfterm Durchschütteln stehen lassen. Nach dem Abfiltrieren der Tierkohle wird es beim Destillieren vollkommen farblos.

0,1775 gr Subst. gaben 0,4355 gr CO₂ und 0,1317 gr H₂O

0,1832 gr Subst. gaben 9,23 cm³ N₂ (20°, 733 mm)

C₁₄H₂₁O₃N Ber. C 66,87 H 8,42 N 5,57%

Gef. „ 66,91 „ 8,30 „ 5,53%

Polarisation in Pyridinlösung:

p = 5,26% d $\frac{20}{4}$ = 0,9835 Rohr = 10 cm

	C	D	Hg	F	
α 20°	7,55°	10,20°	12,81°	18,97°	$\frac{[\alpha] F}{[\alpha] C} = 2,51$
$[\alpha]$ 20°	145,93°	197,17°	247,62°	366,69°	

Führt man die Kondensation in Eisessig aus, so erhält man in der Kälte vorwiegend die α -Form, indessen sind die Ausbeuten auch nach wochenlangem Stehen unbefriedigend, da immer noch unveränderter Oxymethylencampher übrig bleibt. In der Wärme aber verläuft die Umsetzung quantitativ, allerdings entsteht dann etwas mehr β -Form.

10 gr Oxymethylencampher wurden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und mit 5 gr Urethan versetzt. Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt; nach dreistündigem Erhitzen konnte kein Oxymethylencampher mehr nachgewiesen werden.

Der Eisessig wurde verjagt, was durch Zugabe von Alkohol begünstigt wurde, das Reaktionsprodukt muss vollständig eisessigfrei sein, da sonst hernach die α -Form nicht glatt auskrystallisiert. Diese fällt beim Abkühlen mit Eis-Kochsalzmischung und Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab in fein krystalliner Form aus und kann von der öligen β -Form durch Absaugen über einem Konus vollständig getrennt werden.

Die Ausbeute war annähernd theoretisch:

α -Form 7,6 gr,

β -Form 6,0 gr.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die α -Form in farblosen, flächenreichen Krystallen vom Smp. 162°.

0,1652 gr Subst. gaben 0,4051 gr CO₂ und 0,1229 gr H₂O

0,2292 gr Subst. gaben 11,7 cm³ N₂ (21°, 733 mm)

C₁₄H₂₁O₃N Ber. C 66,87 H 8,24 N 5,57%

Gef. „ 66,88 „ 8,31 „ 5,56%

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Pyridin und Aceton, schwer oder unlöslich in Eisessig und Benzol, Äther und Ligroin.

Polarisation in Pyridinlösung:

$p = 5,26\%$ $d_{\frac{20}{4}} = 0,98352$ Rohr = 10 cm

	C	D	Hg	F	
$\alpha 20^\circ$	7,73°	10,27°	12,68°	17,98°	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2,32$
$[\alpha] 20^\circ$	149,42°	198,52°	245,11°	347,35°	

Umlagerung der β - in die α -Form.

1. Mit Halogenwasserstoff. Leitete man in die ölige β -Form unter Kühlung trockenes Bromwasserstoffgas, so erstarrte sie bald zu einem Krystallbrei. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesogen und mit Äther nachgewaschen, der Körper besass den Schmelzpunkt der reinen α -Form (162°), die Umlagerung verlief quantitativ. Langsamer, aber ebenfalls vollständig, vollzieht sich die Umlagerung mit Chlorwasserstoff.

Erst nach zweitägigem Stehen der gut verschlossenen, vor Tageslicht geschützten, salzsäurehaltigen Benzollösung hatte sich die β -Form vollständig in die α -Form umgelagert.

2. Mit Schwefelsäure. 2 gr β -Methylencampherurethan wurden mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und mit einem Glasstab gut verrührt. Dabei trat sofortige milchige Trübung durch Abscheiden von fester α -Form auf.

Nach fünftägigem Stehen im Dunkeln wurde die weisse, teigige Masse mit Äther versetzt und das unveränderte Öl in Lösung gebracht. Der unlösliche Rückstand, der sich als α -Form erwies, wog 0,9 gr. Die Umlagerung vollzog sich also zu ungefähr 50%.

3. Mit salpetriger Säure. Als in eine ätherische Lösung von 2 gr β -Urethan unter Eiskühlung Salpetrigsäuregas eingeleitet wurde, fiel nach kurzer Zeit α -Methylencampherurethan in Form feiner, weisser Krystalle aus. Man liess gut verschlossen und lichtgeschützt bis zum folgenden Tage stehen und sog dann die abgeschiedenen Krystalle ab. Die erhaltene Substanz war nach dem Waschen mit Äther reine β -Form. Ausbeute: ca. 80 %.

4. Mit Jod. 2 gr β -Methylencampherurethan wurden in Äther gelöst und mit ein paar Körnchen Jod versetzt. Die Lösung wurde eine halbe Stunde lang im Dunkeln unter Rückfluss gekocht und hernach während drei Tagen unter Lichtabschluss stehen gelassen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers und Anreiben des schmierigen Rückstands mit zwei Tropfen Benzol schieden sich feine Krystalle (α -Form) ab, die durch Lösen des unveränderten Öles in Äther sich vermehrten und als krystalliner Niederschlag ausfielen. Ausbeute: 90 %.

5. Belichtung. Durch Bestrahlen mit direktem Sonnenlicht lässt sich die Umlagerung der β -Form schön beobachten.

Man bringt 2 gr β -Methylencampherurethan in eine flache Krystallisierschale, sodass das Öl eine dünne Schicht bildet, und setzt es den Sonnenstrahlen aus. Nach halbstündiger Bestrahlung bildeten sich verschiedene Krystallzentren, die sich nach ein paar Stunden in dem Öl ausbreiteten. Nach dreitägigem Belichten war die β -Form sozusagen vollständig fest geworden und bildete eine weisse Krystallkruste. Von noch vorhandenem Öl wurde sie durch Waschen mit Äther befreit.

Die Umlagerung vollzog sich zu 90 %.

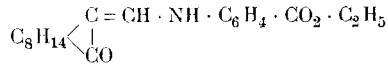
Der Versuch wurde im Monat Juli, bei vollständig klarem Wetter, ausgeführt.

Das ölige Methylencampherurethan lagert sich auch beim Aufbewahren im Dunkeln zum Teil in die feste Form um. Eine Probe wurde so während eines halben Jahres gut verschlossen aufbewahrt. Ungefähr der sechste Teil konnte als α -Form isoliert werden.

Umlagerung der α - in die β -Form.

3 gr der festen α -Form wurden im Dunkeln während vier Stunden in Eisessiglösung gekocht, dabei wurde eine fast vollständige Umlagerung in die ölige β -Form erreicht und 2,7 gr erhalten vom Sdp. 175° (9 mm).

*Methylencampher-p-aminobenzoësäureester (Methylencampher-
anaesthesin).*



Die Kondensation von Oxymethylencampher mit Anästhesin (p-Amidobenzoësäureäthylester) konnte nach dem Eisessig- und nach dem Schmelzverfahren durchgeführt werden, bei dem ersteren entstanden die α - und β -Form, bei dem letzteren nur die α -Form.

a) 10 gr (1 Mol.) Oxymethylencampher wurden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und mit 9,1 gr (1 Mol.) Anästhesin versetzt. Die Lösung erwärmte sich. Kurz nachdem sich alles Anästhesin gelöst hatte, was durch starkes Schütteln begünstigt wurde, fielen kleine, weisse Krystallnadeln aus, die sich zusehends vermehrten, sodass die ganze Lösung zuletzt zu einem Krystallbrei erstarrte.

Nach einstündigem Stehen wurde abgesogen, mit Alkohol gewaschen und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Auskrystallisieren schossen neben den kleinen, feinen Krystallnadelchen grosse, flächenreichere Krystalle strahlenförmig an, sodass sie leicht herausgelesen werden konnten. Ihr Schmelzpunkt betrug 105°, der der feinen Nadelchen 176°.

Das Gemisch der beiden Körper — man nimmt am besten das unumkrystallisierte Rohprodukt — behandelte man in der Kälte mit Ligroin, und zwar derart, dass man es in einer Enghalsflasche verschlossen, dreimal, während je einer Stunde, auf einer Schüttelmaschine mit dem Lösungsmittel auszog.

α -Form.

Der Rückstand wurde nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Er krystallisiert immer, auch beim langsamen Erkalten und auch aus ganz verdünnten Lösungen, in äusserst feinen Nadelchen, die asbestartig verfilzen. Im Moment des Auskrystallisierens treten die Krystalle zu kugeligen Büscheln zusammen, die den Eindruck von Mycelen machen. Der Smp. 176° blieb auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant.

0,1592 gr Subst. gaben 0,4280 gr CO₂ und 0,1098 gr H₂O

0,1701 gr Subst. gaben 6,4 cm³ N₂ (17°, 738 mm)

C ₂₀ H ₂₅ O ₃ N	Ber.	C 73,19	H 7,78	N 4,27%
	Gef.	» 73,32	» 7,71	» 4,24%

Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwieriger in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn.

β -Form.

Nach dem Konzentrieren der oben erhaltenen Ligroïnlösung krystallisierten aus ihr derbe Prismen, die durch fraktionierte Krystallisation von noch vorhandenem α -Methylencampheranästhesin gereinigt wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie den Smp. 105°.

0,1921 gr Subst. gaben 0,5155 gr CO₂ und 0,1336 gr H₂O

C₂₀H₂₅O₃N Ber. C 73,19 H 7,78%

Gef. „ 73,34 „ 7,70%

Diese β -Form ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, entgegen der α -Form, leicht löslich. Sie wurde aber leider in sehr geringer Ausbeute erhalten. Aus den angewendeten 10 gr Oxymethylencampher und 9,1 gr Anästhesin erhielt man

0,18 gr β -Form,

17 gr α -Form.

b) 10 gr (1 Mol.) Oxymethylencampher wurden mit 9,1 gr (1 Mol.) fein pulverisiertem Anästhesin innig gemengt. Beim Mischen der beiden Körper bei gewöhnlicher Temperatur fand schon eine Wasserabspaltung statt, indem das vorher staubtrockene Gemenge sich zusammenbackte und feuchte Brocken bildete. Es wurde nun in einem weiten Reagensrohr im Ölbad erhitzt. Bei 30° (Thermometer in der Schmelze) schmolz die Masse unter Abscheiden von Wassertropfen. Die Temperatur wurde nun noch bis 50° erhöht und solange erhitzt, bis die geschmolzene Masse vollständig fest wurde (10 Min.).

Mit Eisenchlorid konnte kein Oxymethylencampher mehr nachgewiesen werden. Das Rohprodukt wurde hierauf pulverisiert und mit Ligroïn in der Kälte unter kräftigem Schütteln behandelt, damit eventuell gebildetes β -Methylencampheranästhesin gelöst würde. Nach dem Abfiltrieren wurde das Ligroïn abdestilliert. Im Rückstand fand sich aber nicht der gesuchte Körper.

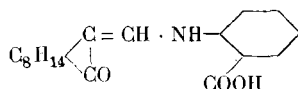
Der ligroïunlösliche Teil wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 176°. Der Körper erwies sich als α -Methylencampheranästhesin.

Die Ausbeute betrug 99%.

Umlagerungen. Die Mengen der leicht löslichen β -Form, die wir erhielten, waren so geringe, dass sie zu Umlagerungsversuchen nicht genügten.

Die α -Form erwies sich nach mehreren Umlagerungsversuchen als ein sehr stabiler Körper. Einzig bei 24-stündigem Kochen von 0,3 gr α -Form in ameisensaurer Lösung, im Sonnenlicht und unter Zugabe von etwas Jod als Katalysator, zeigten die nach dem Eindampfen erhaltenen weissen Krystalle eine Schmelzpunktsdepression bis 127°.

Methylencampher-anthranilsäuren.



10 gr (1 Mol.) vollständig reiner Oxymethylencampher wurden in 30 gr Eisessig gelöst und mit 7,6 gr (1 Mol.) Anthranilsäure versetzt. Die Lösung nahm eine tiefdunkelbraune Färbung an und erwärmte sich. Nach eintägigem Stehen hatten sich aus der sehr konz. Lösung Krystalle von verschiedenem Habitus ausgeschieden, Krystallnadeln und flächenreiche, brockige Krystalle. Nach dem Abgiessen der überstehenden Lösung und sorgfältigem Waschen der Krystalle mit Alkohol konnten sie, unter Zuhilfenahme einer Lupe, durch Auslesen getrennt werden.

Die nadelförmigen Krystalle schmelzen bei 112°, die Krystallbrocken bei 176°. Erhitzt man den Körper vom Smp. 112° kurze Zeit auf seine Schmelztemperatur, so wird er wieder fest und schmilzt nachher bei 176°, beim Schmelzpunkt des andern Kondensationsproduktes. Beim Umkrystallisieren des Körpers vom Smp. 176° aus Benzol sinkt sein Smp. auf 112°.

Da die beiden Körper sich äusserst leicht in Eisessig lösen, musste davon abgesehen werden, sie vollständig aus diesem Lösungsmittel auskrystallisieren zu lassen. Man goss daher die Lösung in Eiswasser, die Reaktionsprodukte schieden sich als braun gefärbte Schmiere ab, die längere Zeit zur Entfernung des Eisessigs mit Wasser gewaschen wurde. Eine Probe in Alkohol gelöst und mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, ergab keine Violett-färbung; die Kondensation war also quantitativ verlaufen.

Da die braune Schmiere nicht erstarren wollte, behandelte man sie mit verd. Sodalösung auf dem Wasserbad. Die Lösung wurde von wenigen ungelöst gebliebenen Unreinheiten abgesogen.

Beim Ansäuern der klaren, gelbbraunen Lösung mit verdünnter Salzsäure fiel ein hellbrauner, voluminöser Niederschlag aus, der abgesogen und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde.

Das Trocknen des Niederschlages, der das Wasser mit bedeutender Zähigkeit festhält, geschieht am besten auf folgende Weise:

Nach intensivem Auspressen des Produktes auf der Nutsche, bringt man es während 4—5 Stunden in eine gut wirkende Zentrifuge, die noch ein grosses Quantum Wasser ausschleudert. Die letzten Reste Feuchtigkeit werden in einem gut evakuierten Schwefelsäureexsikkator, den man in einen Dampftrockenkasten (40°) stellt, entfernt. Nach 3—4 Tagen ist die Substanz trocken.

Zur Trennung der im Rohprodukt enthaltenen beiden Körper, die auf Grund ihrer Löslichkeit nicht voneinander quantitativ getrennt werden können, da diese keine wesentlichen Unterschiede aufweist, musste ein indirekter Weg eingeschlagen werden.

Der im Gemisch enthaltene hochschmelzende Körper wurde durch Lösen in Benzol in den niederschmelzenden umgelagert, indem das Gemisch mit wenig Benzol in der Hitze auf dem Wasserbad während 1 Stunde behandelt wurde. Der hochschmelzende geht dadurch in Lösung und scheidet sich als umgelagerter, niederschmelzender Körper in der für diesen konzentrierten Lösung, als fein krystallinisches hellbraungrünes Pulver ab. Das Benzol nimmt dabei eine intensiv grüne Färbung an.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol war die niedrig schmelzende β -Form analysenrein.

0,1164 gr Subst. gaben 0,3074 gr CO₂ und 0,0729 gr H₂O

0,2380 gr Subst. gaben 10,2 cm³ N₂ (19°, 732 mm)

C ₁₈ H ₂₁ O ₃ N	Ber.	C 72,19	H 7,07	N 4,67	o/o
	Gef.	„ 72,03	„ 7,00	„ 4,71	o/o

Die β -Methylenampheranthranilsäure ist in Aether, Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzol, unlöslich ist sie in Ligroin.

Beim langsamen Auskrystallisieren aus Eisessig bildet sie bräunliche Nadeln. Smp. 112°. Das beste Krystallisationsmittel ist Benzol. Durch rasches Abkühlen ihrer heiss gesättigten Lösung kann man die β -Form beinahe weiss bekommen, sie färbt sich aber beim Absaugen sofort wieder bräunlich. Beim Umkrystallisieren bildet sie leicht grünliche Schmierer.

Die hochschmelzende α -Form konnte rein nur aus der β -Form durch Umlagerung gewonnen werden. Wird diese nämlich

in Toluollösung gekocht (10 gr Substanz während zwei Stunden), so geht sie vollständig in die hochschmelzende α -Form über. Beim Abkühlen scheidet sich diese in feinen Nadeln aus, um schliesslich zu einer gallertartigen Masse zu erstarren. Man saugt ab und wäscht mit Toluol. Smp. 176°.

0,1537 gr Subst. gaben 0,4070 gr CO₂ und 0,0982 gr H₂O

0,2044 gr Subst. gaben 8,4 cm³ N₂ (16°, 742 mm)

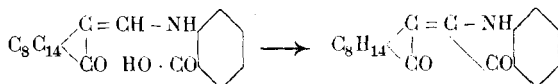
C₁₈H₂₁O₃N Ber. C 72,19 H 7,07 N 4,67 %
 Gef. „ 72,22 „ 7,14 „ 4,65 %

Die α -Methylencampheranthranilsäure ist in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Toluol löslich, in Aceton ist sie schwerer, in Benzol leichter löslich als die β -Form; in Ligroin ist sie ebenfalls unlöslich. Sie krystallisiert in derben, flächenreichen Krystallen und ist, wie die β -Form, immer hellbraun gefärbt.

Die Darstellung von Methylencampheranthranilsäure gelang auch durch Erhitzen von Oxymethylencampher mit Anthranilsäure. Bei 50° trat das Schmelzen ein. Die Umsetzung begann bei 85° und wurde bei 110°, wobei die Schmelze stark aufschäumte, vollständig.

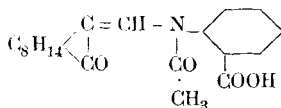
Wegen der hohen Temperatur bildete sich hier nur die höher schmelzende α -Methylencampheranthranilsäure.

Da man diese Körper als am Stickstoff acidylierte Anthranilsäuren betrachten kann, so sollte versucht werden, durch Wasserabspaltung zu einem Indolderivate bzw. einem indigoïden Körper zu gelangen.



Es war allerdings von vorneherein sehr unwahrscheinlich, dass diese Reaktion bei Abwesenheit einer CH₂-Gruppe gelingen würde, und so blieben denn auch Versuche mit Alkalischnmelzen unter den verschiedensten Bedingungen ohne Erfolg. Doch konnten mit Essigsäureanhydrid sowie mit Phosphoroxychlorid zwei neue Substanzen erhalten werden.

Methylencampher-N-acetyl-anthranilsäure.



5 gr β -Methylencampheranthranilsäure wurden in 8 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Die zuerst grüne Farbe der Lösung schlug nach einiger Zeit in gelb um.

Nach zweistündigem Kochen war die Reaktion beendet, beim Erkalten krystallisierte ein weisser Körper aus, der die Lösung vollständig erstarren liess. Man sog gut ab und wusch mit Alkohol nach. Der in der syrupartigen Mutterlauge befindliche Teil der Substanz wurde mit Wasser ausgefällt. Er schied sich als schöne, weisse, krystallinische Masse ab und wurde nach dem Absaugen mit der Hauptmenge vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper krystallisiert in weissen, glänzenden Nadeln, die zu einzelnen Büscheln vereinigt sind. Smp. 185°. Beim Schmelzen färbt er sich intensiv grün, nach einiger Zeit wird die Schmelze rotbraun.

0,1467 gr Subst. gaben 0,3786 gr CO₂ und 0,0900 gr H₂O

0,1951 gr Subst. gaben 7,4 cm³ N₂ (17°, 738 mm)

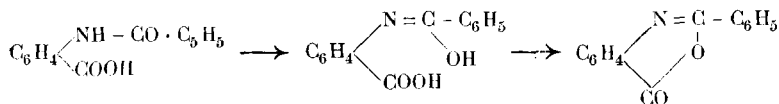
C₂₀H₂₃O₄N Ber. C 70,34 H 6,79 N 4,10%

Gef. „ 70,38 „ 6,86 „ 4,25%

Die Verbindung, leicht löslich in Soda und Bicarbonat, ist das N-Acetylderivat, denn durch kurzes Kochen mit alkoholischer Salzsäure wird sie leicht verseift. Beide Formen geben dasselbe Acetylderivat.

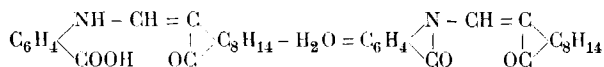
β -Laktam der Methylencampher-anthranilsäure.

Erhitzt man einen der beiden Anthranilsäure-Abkömmlinge mit Phosphoroxychlorid, so erfolgt eine Wasserabspaltung, doch führt sie nicht zu einem Indoxylderivate, sondern der neue Körper muss wegen der sehr leicht erfolgenden Wasser-Aufnahme ein inneres Anhydrid, also ein β -Laktam sein, da zur Bildung eines Laktones, wie es bei dem etwa zum Vergleiche heranzuziehenden Anhydride aus der Benzoylanthranilsäure vielfach befürwortet wird¹⁾,



¹⁾ Zusammenstellung der Literatur bei E. Bamberger, B. 42, 1647, 1649 (1909).

in unserem Falle nicht kommen kann. Es kommt für uns deshalb bloss die Formulierung:



in Betracht.

In einem mit Calciumchloridrohr verschlossenen Erlenmeyer-Kölbchen wurden 5 gr Methylencampheranthranilsäure mit 3 cm³ Phosphoroxychlorid übergossen. Es setzte sofort eine Reaktion ein, unter länger dauernder Selbsterwärmung, Salzsäureentwicklung und Farbumschlag der hellbraunen Substanz in gelb. Das Kölbchen wurde öfters geschüttelt und dann während einer halben Stunde stehen gelassen. In dieser Zeit hatte sich das Reaktionsprodukt als fester Krystallkuchen abgeschieden, der leicht abgesogen werden konnte. Lässt man längere Zeit stehen oder erwärmt man gar noch auf dem Wasserbad, so bilden sich ölige Schmierer.

Der Körper krystallisiert nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen aus Alkohol in weissen Krystallen, die sich an der Luft sofort schwach bräunen, sie schmelzen bei 165°. Meist verfärben sie sich schon in der Lösung, kurz nachdem sie auskrystallisiert sind. Beim Umkrystallisieren muss daher rasch gearbeitet werden, die heisse Lösung muss man sofort mit Eis kühlen und durch Reiben mit einem Glasstab kleine Krystalle erzeugen, die unverzüglich abgesogen und getrocknet werden müssen.

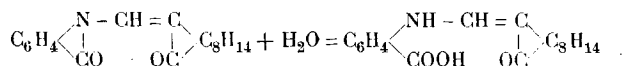
0,1833 gr Subst. gaben 0,5162 gr CO₂ und 0,1117 gr H₂O

0,1732 gr Subst. gaben 7,8 cm³ N₂ (18°, 740 mm)

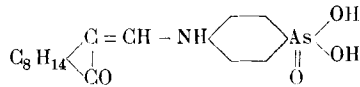
C₁₈H₁₉O₂N Ber. C 76,82 H 6,88 N 4,98%

Gef. „ 76,80 „ 6,82 „ 5,03%

Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln meist leicht löslich, ausgenommen in Ligroïn. Kocht man ihn mit Wasser, so geht er in Methylencampheranthranilsäure über, beim Schütteln mit kalter Sodalösung entsteht das Natriumsalz dieser Säure, und zwar gewöhnlich das Gemisch der beiden Formen:



Methylencampher-p-amino-phenylarsinsäure (Methylencampherarsanilsäure.)



Die zweifellos beste Methode zur Darstellung dieses Körpers beruht auf der Kondensation von Oxymethylencampher mit Atoxy¹⁾, d. h. mit dem Natriumsalz der p-Aminophenylarsinsäure ¹⁾.

Bei 80° (Thermometer in der Schmelze) begann die Reaktion, es stiegen Wasserdampfblasen in der Schmelze auf. Bei 110° heftige Reaktion unter Aufschäumen. Es wurde solange bei 110° erhitzt, bis die Schmelze wieder hart wurde. Hierauf wurde sie mit Wasser aufgenommen, wobei Erwärmung auftrat und die Methylencampherarsanilsäure als Natriumsalz in Lösung ging. Die Erwärmung rührt von der Lösungswärme des Natriumarseniats her, das sich bei der Reaktion abgespalten hat. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde noch viermal mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbad digeriert und hernach aus Alkohol umkrystallisiert.

Aus der wässerigen Lösung schied sich beim Erkalten das Mono-Natriumsalz als feines, weisses Krystallpulver ab, das so fein ist, dass die Lösung ein milchiges Aussehen erhält. Es wurde abgesogen und mit wenig Wasser gewaschen.

Es ist nicht ratsam, die Mutterlauge auf dem Wasserbade einzudampfen, da sich der Körper leicht in Oxymethylencampher und Arsanilsäure spaltet. Man fällt daher am besten mit verdünnter Salzsäure die freie Säure aus und verwandelt diese in das Natriumsalz, indem man sie in warme, konz. Sodalösung, mit der berechneten Menge chem. reiner Soda, einträgt. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei von Mono-Natriumsalz. Es wird abgesogen oder auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisiert in äusserst kleinen, drusigen Krystallen.

Die mit verdünnter Salzsäure ausgefällte Methylencampherarsanilsäure hat keinen deutlichen Schmelzpunkt; bei 220° zersetzt sie sich, um bei 250° undeutlich zu schmelzen. Sie krystallisiert aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln, die in Alkalien leicht löslich sind. Durch Kohlendioxyd wird sie aus den Lösungen ihrer Salze gefällt. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so tritt eine intensive Rotfärbung auf.

¹⁾ Ueber Verbesserungen in der Darstellung des Atoxyls vergl. die Diss. von *M. Seiberth* (Basel 1918), *W. Kussmaul* (Basel 1919) und *K. Munzinger* (unveröffentlicht).

In Methyl- und Äthylalkohol, in Eisessig und Pyridin ist sie leicht löslich, sehr schwer hingegen in Aceton. In Äther, Benzol, Chloroform und Ligroïn ist sie unlöslich. Aus der alkoholischen Lösung kann sie mit Äther gefällt werden. In Wasser ist sie sozusagen unlöslich.

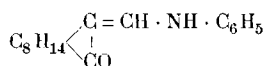
0,2024 gr Subst. gaben 6,95 cm³ N₂ (23°, 741 mm)

0,2018 gr Subst. gaben 0,0823 gr Mg₂As₂O₇

C₁₇H₂₂O₄NAs Ber. N 3,69 As 19,76 o/o

Gef. „ 3,74 „ 19,68 o/o

Der oben erwähnte, bei der Kondensation entstandene, in Wasser unlösliche Körper enthielt kein Arsen. Er wurde mit Ligroïn durchgeschüttelt, in Lösung ging eine kleine Menge einer weissen, glänzende Blättchen bildenden Substanz von Smp. 168 bis 170°, identisch mit dem von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair* beschriebenen Methylencampher-anilid:



Der Rückstand bildete nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Ligroïn gelbe, feine Krystallnadeln vom Smp. 188°, er enthielt keinen Stickstoff. Die Analyse stimmte auf eine Verbindung C₂₇H₄₂O₂, wegen der kleinen Substanzmenge musste auf weitere Untersuchungen verzichtet werden.

Basel, Organische Abteilung der Chemischen Anstalt.

Beitrag zur Theorie der Farblacke

von

C. Brenner.

(20. XI. 19.)

I. Einleitung.

Die Tatsache, dass aromatische o-Nitroso-oxy-verbindungen mit verschiedenen Metallen, besonders mit den Metallen der Eisen-Gruppe, tiefgefärbte Verbindungen zu bilden imstande sind, wurde schon seit längerer Zeit zur Herstellung von Farbstoffen benutzt, die unter dem Namen der Nitrosofarbstoffe zusammengefasst werden¹⁾. Sie haben aber nicht nur in der Farbstoffchemie etwelche Bedeutung erlangt, sondern sind vor allem auch in der analytischen Chemie zu erfolgreichen Metalltrennungen benutzt worden²⁾, wobei besonders das Kobalt dasjenige Metall darstellt, dessen Nitrosonaphtolverbindung am ausgedehntesten bei Trennungen und Fällungen erzeugt wird. Nun hatte ich mich längere Zeit mit Trennungen und Bestimmungen des Kobalts zu befassen, wobei besonders auch auf den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen dieses Metalles Wert gelegt wurde. Um dem Mangel an qualitativen und quantitativen colorimetrischen Methoden zur Bestimmung des Kobalts zu begegnen, wurde versucht, vom α -Nitroso- β -Naphtol ausgehend zu Derivaten zu gelangen, deren Kobaltverbindungen colorimetrischen Zwecken dienstbar gemacht werden könnten. Im Verlaufe dieser Untersuchungen stellte sich heraus, dass es möglich ist, das Kobalt (und auch eine grosse Anzahl anderer Metalle) nicht nur mit Hilfe ihrer Nitrosonaphtolderivate colorimetrisch zu bestimmen, sondern dass hiezu auch verschiedene Handelsazofarbstoffe benutzt werden können.

II. Nachweis und Bestimmung minimaler Mengen von Kobaltion und Kupferion.

Der Nachweis geringer Mengen von Kobaltion mit Hilfe von α -Nitroso- β -Naphtol gelang bis jetzt wohl am besten nach dem

¹⁾ Vergl. *Winther*, Org. Patente **2**, 12—20 (1908); Frdl. **1**, 335.

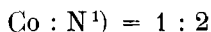
²⁾ *Ilinski* und *v. Knorre*, B. **18**, 699 (1885); ferner vergl. *H. Weber*, Fr. **36**, 699 (1897); *v. Knorre*, Z. ang. Ch. **17**, 677 (1904).

Verfahren *F. W. Atack*¹⁾. Einer colorimetrischen Bestimmung nach dieser Methode stehen jedoch zwei Tatsachen hinderlich im Wege: Einmal tritt nur allzuleicht Trübung oder Niederschlagsbildung durch die entstehende Kobaltverbindung ein, zweitens leidet eine genaue Schätzung der Kobaltfärbung unter einem Überschuss des zugesetzten gelb gefärbten Reagens, der kaum vermieden werden kann. Um den ersten Fehler zu beseitigen, ist es nötig, das entstehende Nitrosit, wie ich diese Verbindung kurz nennen möchte, in gelöster Form zu erhalten. Hierbei sind zwei Wege denkbar; entweder man erzeugt die Fällung resp. Färbung in einem Medium, in welchem das Nitrosit vollkommen löslich ist, oder aber man verwendet als Reagens ein Nitroso-naphtol, dessen Löslichkeit in Wasser durch Einführung von Sulfogruppen in den Naphtolkern erhöht wird. Bei der Beschreibung des ersten Weges ergab sich die überaus leichte Löslichkeit des Reagens wie auch des entstehenden Kobaltnitrosites in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mit denen die Verbindungen im Reagensglas ausgeschüttelt werden können. Diese Methode kann jedoch nur zum qualitativen Nachweis des Kobaltions benutzt werden, zu einer colorimetrischen Bestimmung ist sie nicht verwendbar. Dies wird sofort anders, wenn man an Stelle von Nitroso- β -Naphtol nitrosierte Naphtol-sulfosäuren verwendet, wie solche in der Farbstofftechnik, meist als Eisenverbindungen, zur Darstellung grüner Farbstoffe dienen. Die Kobaltverbindungen solcher Nitrosonaphtol-sulfosäuren sind in verdünntem Ammoniak leicht löslich, sodass die Färbung ohne Zuhilfenahme eines besonderen Lösungsmittels erzeugt werden kann. Von grossem Einfluss auf die Farbe des entstehenden Nitrosites sind hiebei die Anzahl und die Stellung der in den Nitrosonaphtolkern eingeführten Sulfosäure- und Oxygruppen. Die gelbstichigste Farbe lieferte nitrosierte 2-Naphtol-3,6-disulfosäure (R-Säure); das dunkelste Rot erhielt ich mit 1-Naphtol-5-sulfosäure (Cleve), mit deren Nitrosoverbindung man noch gut 0,003 mgr Kobalt in 1 cm³ nachweisen kann. Die tiefsten Färbungen jedoch lassen sich mit 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure) erhalten, deren Nitrosoprodukt in ammoniakalischer Lösung in 1 cm³ noch mit einem Millionstel gr Kobalt eine deutliche Blaufärbung ergibt.

¹⁾ C. 1915, II, 491.

Versuche zur colorimetrischen Bestimmung des Kobalts. Bei den Versuchen, mit Hilfe dieser Nitroso-chromotropsäure das Kobalt in ammoniakalischer Lösung colorimetrisch zu bestimmen, machte sich eine eigentümliche Veränderlichkeit der Färbung bemerkbar, die zu folgenden Versuchen Anlass gab:

Ich verdünnte das Reagens so, dass zu einem Atomgewichtsteil Kobaltion durch Abpipettieren verschiedene Molekulargewichtsteile Nitrosochromotropsäure hinzugefügt werden konnten. Wurde in ammoniakalischer Lösung gearbeitet, so war die Farbenintensität bei einem Verhältnis



maximal und bei einem Verhältnis 1 : 3 schon bedeutend überschritten. In soda-alkalischer Lösung war das Maximum der Färbung bei einem Verhältnis 1 : 6 schon etwas überschritten (eine später durchgeführte Titerstellung der Reagenslösung ergab, dass diese etwas zu konzentriert war). Aus diesen Tatsachen ergibt sich folgendes Bild über die Konstitution der entstehenden blauen Verbindungen:

Das Kobalt vermag mit der Nitroso-chromotropsäure hauptsächlich zwei Verbindungen zu bilden, je nachdem in ammoniakalischer Lösung oder in alkalischer Lösung gearbeitet wird.

In ammoniakalischer Lösung tritt anfänglich sofort Bildung einer dem Nickeldimethylglyoxim analogen Verbindung ein, indem ein Atom Kobalt zwei Molekeln Nitroso-chromotropsäure aufnimmt, wobei eine schön blaue, mit einem Stich ins rötliche gehende Färbung auftritt. Ein Überschuss des gelbbraun gefärbten Reagens bewirkt einen Umschlag der blauen Farbe in blauröt, rotbraun und braun.

Bei Gegenwart von Ammonsalzen, rascher bei Gegenwart von Alkalisalz, und fast momentan in schwach alkalischer Lösung bei Ausschluss von Ammoniak addiert das Kobaltion 6 Molekeln Nitroso-chromotropsäure, wobei demgemäss ein etwa dreimal intensiveres Blau erzeugt wird. Gegenüber der dimolekularen Verbindung ist die Nuance mehr gegen Violett.

Unter Verwertung dieser Tatsachen unternahm ich Versuche zur colorimetrischen Bestimmung des Kobalts, die jedoch ergaben, dass auf diese Weise eine genaue colorimetrische Bestim-

1) N = Nitroso-chromotropsäure.

mung unmöglich ist, da die Resultate immer 10—40 % zu hoch ausfielen¹⁾).

Über Mikrotitration.

Aus obigen Versuchen ergibt sich nun andererseits die Möglichkeit, das Kobaltion in kleinen Mengen zu titrieren; das Prinzip dieser Mikrotitration beruht darauf, dass die gelb gefärbte Nitroso-chromotropsäure in ammoniakalischer Lösung mit dem Kobaltion eine momentan auftretende intensive Blaufärbung ergibt, wobei auf jedes Atom Kobalt 2 Molekeln Nitroso-chromotropsäure treten. Sobald alles vorhandene Kobaltion in diese Verbindung übergeführt ist, bewirkt der nächste Tropfen Titrierflüssigkeit einen durch deren Gelbfärbung bedingten Farbumschlag von Blau gegen Rot.

Arbeitsweise. Zur Herstellung einer Stammlösung von Nitroso-chromotropsäure löste ich vom Natriumsalz der Chromotropsäure (Produkt *Kahlbaum*), entsprechend 0,001 Mol., 0,37 gr unter Zusatz von ca. 1 cm³ 2-n. Sodalösung, versetzte mit 0,5—0,6 cm³ 2-n. Natriumnitritlösung und gab verdünnte Essigsäure im Überschusse hinzu. Ganz langsam färbte sich die Lösung mehr und mehr braungelb. Nach ca. 24 Std. filtrierte ich die Lösung, und verdünnte mit Wasser zu 100 cm³, was einer 0,01-n. Nitroso-chromotropsäurelösung entspricht. Zur Herstellung einer Titrierflüssigkeit verdünnte ich obige Lösung so stark, dass 1 cm³ 0,01 mgr Kobalt anzeigen, d. h. ich pipettierte 6,8 cm³ ab, machte mit Soda schwach alkalisch, und verdünnte zu 200 cm³. Zur Titerstellung dieser Lösung verdünnte ich 1 cm³ einer 0,1-n. elektrolytisch gestellten Kobaltchloridlösung zu 200 cm³, entsprechend einem Gehalt von 0,0147 mgr Kobalt pro cm³. Von dieser verdünnten Lösung wurde je 1 cm³ in ein 1,5 cm weites Reagensglas pipettiert, und etwas Ammonsalz- oder Natriumacetatlösung hinzugegeben (gänzliche Abwesenheit jeglicher Ammon- oder Alkalisalze erwies sich als ungünstig). Dann wurden einige Tropfen konz. Ammoniak hinzugegeben, und mit reinstem Wasser auf ca. 5—10 cm³ verdünnt. Zu dieser Lösung wurde unter Schütteln die Reagenslösung aus einer Bürette zutropfen gelassen. Vor dem Endpunkt wurden nur noch Bruchteile eines Tropfens auf einmal zugegeben. Unmittelbar nach dem Farbumschlag

¹⁾ Genaueres hierüber siehe *C. Brenner*, Beiträge zur Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt. Diss., Zürich 1919.

von blau gegen rot wurde an der Bürette der Verbrauch abgelesen. Zu möglichst scharfem Erkennen des Endpunktes wurde eine auf gleiche Weise behandelte Lösung daneben gehalten, bei der jedoch der Endpunkt noch nicht ganz erreicht war. So können noch ganz geringe Nuanceänderungen mit hinreichender Schärfe erkannt werden. Diese Titration wurde mehrmals vorgenommen und aus den erhaltenen Mittelzahlen der Faktor der Lösung berechnet:

Angewandt mgr Co	Theoretischer Verbrauch cm ³ Lösung	Gemessen cm ³	Faktor
0,0147	1,47	1,24	1,185

Bestimmungen. Um einige Anhaltspunkte über die Genauigkeit dieser Methode zu gewinnen, wurde unter Einhaltung obiger Arbeitsweise der Gehalt einiger Lösungen bestimmt, die zum Teil von fremder Hand bereitet worden waren (Versuche 3—5). Die aus den Werten der Tabelle ersichtlichen Fehlergrenzen entsprechen der Erwartung. Ich glaube aber, dass bei Ausschaltung aller möglichen Fehlerquellen ein noch genaueres Arbeiten möglich ist¹⁾. Immerhin dürfte die Methode an Stelle der colorimetrischen gute Dienste leisten.

Versuche, die Titration des Kobaltions auch bei Gegenwart von Nickelion durchzuführen, ergaben keine befriedigenden Resultate. Da aber Nickelion bei gänzlicher Abwesenheit von Kobaltion mit der Nitroso-chromotropsäure eine rote Färbung ergibt, kann so auch das Nickel mikrotitrimetrisch bestimmt werden.

Versuch No.	Total der Lösung cm ³	Davon zur Titr. cm ³	Nitrosit cm ³	Angew. mgr Co	Gef. im Total der Lösung	Differenz	
						mgr Co	in ‰
1	100	1,5	1,12	0,87	0,88	+ 0,01	+ 1,2
2	100	1,0	1,15	1,45	1,36	- 0,09	- 6,2
3	100	1,0	1,18	1,32	1,40	+ 0,08	+ 6,1
4	1000	5,0	1,15	2,50	2,72	+ 0,22	+ 8,8
5	1000	1,0	1,23	14,7	14,6	- 0,10	- 0,7
6	1000	0,5	1,18	29,4	28,0	- 1,40	- 4,8

¹⁾ Versuche, zur scharfen Erkennung des Endpunktes die Veränderung des Absorptionsspektrums der Lösung zu benutzen, scheiterten an der starken Verdünnung und Farbschwäche derselben.

Die Mikrotitration des Kupfers.

Ähnlich wie α -Nitroso- β -naphtol und β -Nitroso- α -naphtol das Kupferion aus saurer Lösung zu fällen vermögen, so bildet auch die Nitroso-chromotropsäure mit dem Kupferion in ammoniakalischer Lösung ein inneres Komplexsalz, das stark rosa gefärbt ist. Deshalb kann auch das Kupfer auf dieser Grundlage titrimetrisch bestimmt werden. Hierbei stellte sich heraus, dass dieses Metall in ammoniakalischer Lösung ähnlich wie das Kobalt ein Dinitrosit bildet. Verwendet man die gleiche auf Kobaltion eingestellte Nitroso-chromotropsäurelösung, so berechnet sich der Faktor der Lösung in Bezug auf Kupfer aus dem Kobaltfaktor zu:

$$F_{\text{Cu}} = F_{\text{Co}} \frac{C_{\text{Co}}}{C_{\text{Cu}}} = 1,099$$

Zur Kontrolle dieses Faktors bestimmte ich ihn empirisch wie folgt: 0,0982 gr reines krystallisiertes Kupfersulfat löste ich zu 500 cm³ in destilliertem Wasser auf. 0,2 cm³ dieser Lösung mit einem Gehalt von 0,01 mgr Kupfer brauchten bei der Titration (gleiche Arbeitsweise wie beim Kobalt) bis zum Farbumschlag von rosa gegen braun 1,08 cm³ Titrierflüssigkeit. Der empirische Faktor der Lösung inbezug auf Kupfer berechnet sich demnach zu:

$$F_{\text{Cu}} = 0,927$$

Der Unterschied dieses Faktors gegenüber dem oben berechneten fällt auf. Er erklärt sich daraus, dass zum Erkennen des Endpunktes beim Kupfer eine grössere Menge Reagens nötig ist.

III. Über Metallkomplexverbindungen von Farbstoffen.

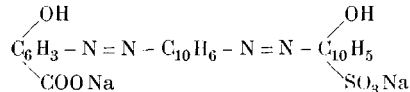
Da die gefärbten Metallverbindungen der Nitrosonaphtole und ihrer Derivate als innere Komplexsalze¹⁾ zu betrachten sind, vermutete ich, dass sich unter den Azofarbstoffen, die entweder auf Metallbeizen aufziehen, oder bei denen die Färbung einem Nachchromierungsprozess unterliegt, sich solche Farbstoffe finden dürften, die ähnliche Eigenschaften wie die Nitrosochromotropsäure aufweisen²⁾. Zufällig zeigte nun gerade einer der ersten

¹⁾ A. Werner, B. 41, 1062 (1908).

²⁾ Vergl. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 246 (1909). Ferner Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, 216 (1910).

Farbstoffe, den ich zu diesen Untersuchungen heranzog, die gewünschten Eigenschaften: Das Diamantschwarz F gibt mit wässerigen Alkalien eine tiefblaue Lösung; lässt man diese zu den ammoniakalischen Lösungen der verschiedensten Metalle (eventuell unter Anwendung von Tartrat, z. B. bei Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ etc.) zufließen, so tritt Bildung eines anders gefärbten Lackes ein, dessen Farbe bei den verschiedenen Metallen oft bedeutend variieren kann. Sobald alles Metallion an den Farbstoff gebunden ist, behält eine weitere Portion der Farbstofflösung ihre blaue Farbe bei, sodass ein Farbenumschlag gegen blau eintritt. Diese Eigenschaften zeigen fast alle Metalle, und dadurch ist die Grundlage gegeben, sie mikrotitrimetrisch zu bestimmen.

Die Mikrotitration des Kupfers mit Diamantschwarz. Wenn dem Farbstoff die Formel



Diamantschwarz F No. 275 der Farbstofftabellen von G. Schultz. V. Aufl. (1914).
Salicinschwarz D

zukommt, so hat er das Molekulargewicht 586. Unter der Voraussetzung ferner, dass ein Mol. dieses Farbstoffes mit einem Atom Kupfer ein inneres Komplexsalz zu bilden vermag, ergibt sich folgende

Arbeitsweise: Um eine Titrierflüssigkeit zu erhalten, von der 1 cm³ je 0,01 mgr Kupfer anzeigt, wurde 0,092 gr Diamantschwarz (theoretisch 0,09217 gr) unter Zusatz von ca. 1 cm³ 2-n. Sodalösung mit destilliertem Wasser zu einem Liter gelöst¹⁾. Um mit dieser Lösung möglichst genau arbeiten zu können, ist eine Titerstellung notwendig, die wie oben (bei der Mikrotitration des Kobalts) vorgenommen wurde. Da in ammoniakalischer Lösung das Kupfer mit einer blauen ammoniakalischen Lösung des Farbstoffes unter Bildung einer roten Komplexverbindung reagiert, so ist der Endpunkt der Titration erreicht, wenn beim Zutropfen

¹⁾ Da eine solche Lösung, wie sich herausstellte, nur knapp eine Woche haltbar ist, führten spätere Versuche dazu, den Farbstoff in ca. 30%igem Alkohol zu lösen und mit Essigsäure anzusäuern. Diese saure rote Lösung des Farbstoffes ist wochenlang haltbar; und mit gleichem Erfolge wie die blaue verwendbar.

der Salicinschwarzlösung ein Farbenumschlag von rot gegen blau eintritt. Die Titerstellung ergab einen Faktor der Lösung von $F = 1,000$.

Es bestätigt sich demnach die gemachte Annahme, dass je zwischen einem Atom Kupfer und einem Mol. Farbstoff die Bildung eines inneren Komplexsalzes eintritt.

Um die praktische Anwendbarkeit dieser Mikrotitration mittels Diamantschwarz zu prüfen, führte ich sowohl mit Diamantschwarz wie auch mit Nitroso-chromotropsäure eine Parallelbestimmung des Kupfers im destillierten Wasser durch¹⁾, die zu folgendem Ergebnis führte:

	dest. Wasser cm ³	Titrier- flüssigkeit cm ³	Faktor der Lösung	Gefunden mgr. Cu pro Liter
Diamantschwarz	10	0,55	1,000	0,55
Nitroso-chromotropsäure .	10	0,60	0,927	0,556

Farbreaktionen von Metallen mit Farbstoffen.

Dass das Diamantschwarz in ammoniakalischer Lösung mit vielen Metallionen andersgefärbte Komplexverbindungen zu bilden imstande ist, gab die Veranlassung, eine grössere Anzahl von Farbstoffen und Metallionen auf ihr gegenseitiges Verhalten zu untersuchen. Ich wählte hiezu 20 verschiedene Metalle, die ich in Form ihrer ammoniakalischen Lösungen zum Teil unter Zusatz von Tartrat in Anwendung brachte. Gleicherweise wurden auch die Farbstoffe in ammoniakalischer Lösung verwendet. Hiebei wurde ein Tropfen der ammoniakalischen Metallionlösung in ein Reagensglas gebracht, mit einigen cm³ reinem, aus Glas destilliertem Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen starken Ammoniaks versetzt, und der ammoniakalischen Farbstofflösung zugegeben. Zum Vergleich mit dem Farbstoff selber wurde in ein Reagensglas die gleiche Menge Wasser, Ammoniak und Farbstoff gegeben, jedoch ohne Zusatz an Metallsalz. Nach Erzeugung sämtlicher Färbungen wurden diese untereinander verglichen.

¹⁾ Es hatte sich nämlich bei diesen Titrationen herausgestellt, dass das in diesem Laboratorium in kupfernen Kondensapparaten erzeugte destillierte Wasser geringe Mengen Kupfer enthält.

No.	Farbstoff	Farbstofftabellen von <i>Schultz</i> (1914) No.	Anzahl	Reaktionsfähige Metalle Bezeichnung
1	Eriochromschwarz T	183	16	Cu Ag Be Mg Zn Cd Ca Sr Ba Sn Pb Cr U Fe Ni Co
2	Eriochromschwarz A	184	16	Cu Ag Mg Zn Cd Hg Ca Sr Ba Al Sn Pb Cr Fe Ni Co
3	Eriochromgrün	—	7	Cu Mg Ca Cd Fe Ni Co
4	Anthracenchromschwarz FF	185	12	Mg Zn Ca Sr Al As Sb Bi U Fe Ni Co
5	Cyberblau (<i>Georviesius</i> 71) (1907)	—	12	Be Mg Cd Ca Sr Pb Sb Bi Cr U Fe Ni
6	Cybergrün	—	11	Cu Be Mg Zn Cd Ca Sr Ba Fe Ni Co
7	Palatinchromschwarz F	288	9	Be Mg Hg Zn Ca Sr Ba Al Fe
8	Diamantschwarz F	275	11	Cu Be Mg Zn Cd Ca Sr U Fe Ni Co
9	Diamantgrün B	276	8	Ag Mg Ca Sn U Fe Ni Co
10	Palatinchromrot R	—	14	Be Mg Cd Hg Ca Sr Ba Sn As Sb Bi Fe Ni Co
11	Palatinchromrot 6 B	—	11	Cu Ag Be Mg Cd Ca Sn Cr U Fe Ni
12	Benzo-indigoblau	452	2	Mg Ca
13	p-Amidophenol-azo-2,3-Oxynaphtho- säure	—	4	Mg Hg Ca Fe
14	p-Amidophenol-azo-Chromotropsäure (1 Mol)	—	5	Be Mg Ca Ni Co
15	p-Amidophenol-azo-1-Naphthylamin-6- sulfosäure-azo-2,3-Oxynaphtho- säure	—	13	Cu Ag Be Mg Zn Cd Hg Ca Sr Ba Al Cr Co
16	p-Amidophenol-azo-1-Naphthylamin-6- sulfosäure-azo-Chromotropsäure (1 Mol)	—	5	Mg Ca Sr Ba Ni

Ordnet man diese Tabelle so, dass ersichtlich wird, mit welcher Anzahl von Farbstoffen jedes Metallion zu reagieren vermag, so erhält man folgende Tabelle:

Mit allen 16 Farbstoffen gaben Farbänderungen:	Mg	Ca			
" " 12	"	"	"	"	FeIII NiII
" " 10	"	"	"	"	Sr CoIII
" " 9	"	"	"	"	Be Cd
" " 7	"	"	"	"	Cu Ba
" " 6	"	"	"	"	Zn U
" " 5	"	"	"	"	Ag Hg Sn Cr
" " 4	"	"	"	"	Al
" " 3	"	"	"	"	Sb Bi Pb
" " 2	"	"	"	"	As

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die zur Bildung von Farbstoffkomplexverbindungen am reaktionsfähigsten Metallsalze in den Gruppen der Erdalkalien und der Eisenmetalle enthalten sind. Chrom aber, das ja färbereitechnisch die grösste Bedeutung als Lackbildner besitzt, gehört in dieser Zusammenstellung zu den Metallen, die nicht mehr weit entfernt sind von den am wenigsten reaktionsfähigen Metallen der Stickstoffgruppe. Dass trotzdem Chromverbindungen und nicht Calcium- oder Magnesiumverbindungen die grösste Bedeutung als Beizen in der Färberei erlangt haben, hängt wohl mit der Reaktionsweise des Fasermaterials zusammen¹⁾. Solange also diese nicht genau bekannt ist, dürfte vorläufig die vorliegende Versuchsweise, wobei unter Ausschluss des Fasermaterials nur Metallsalz und Farbstoff aufeinander einwirken, die meiste Aussicht auf Gewinnung exakter Tatsachen zur Theorie der Farbblacke bieten, dies besonders dann, wenn zur Untersuchung der Farbänderungen die spektrometrischen Methoden von *Hartley* und *Baly* zur Anwendung gelangen.

*Zusammenhang zwischen
Farbstoffkonstitution und Lackbildungsvermögen.*

Schon das ersterwähnte Diamantschwarz, dessen Fähigkeit zur Bildung von andersgefärbten Metallacken ich zur Mikrotitra-

¹⁾ Vergl. *O. Baudisch, Z. ang. Ch.* **30**, 135 (1917).

tion benutzt hatte, schien mir darauf hinzudeuten, dass dieser Farbstoff seine Fähigkeit zur Bildung von Metallacken der Orthostellung seiner Oxygruppe zur Azogruppe verdankt, welche Tatsache längst zur Synthese von chromierbaren Azofarbstoffen benutzt wird¹⁾. Ausgehend von dieser Anschauung suchte ich unter den mir zugänglichen Farbstoffen solche zu finden, die zur Bildung von andersgefärbten, in ammoniakalischer Lösung löslichen Metallkomplexverbindungen fähig sind. Die Resultate dieser Untersuchungen sind aus obigen Tabellen ersichtlich. Sämtliche Farbstoffe, soweit mir deren Konstitution bekannt ist, sind o- und p-Oxy-Azofarbstoffe. Entsprechend dieser Tatsache synthetisierte ich selber vier solcher Farbstoffe (Nr. 13—16 in der Tabelle) und, wie ersichtlich, schliessen sie sich in ihren Eigenschaften den andern an.

Vergleicht man nun die verschiedenen Unterschiede in den Färbungen zwischen Farbstoff und Metallack, so beobachtet man hierin oft bedeutende Nuancedifferenzen; daraus ergeben sich die günstigsten Verhältnisse für Mikrotitrationen, aus folgender Tabelle ersichtlich:

Farbnuancen.

No.	Farbstoff	stark sauer	schwach sauer	neutral	alkal.	Metallacke
1	Eriochromschwarz T	rot	blau	blau	violett	Cu Ag Mg Zn Ca Sr Cd: rot verschied. Abstufg.
2	Eriochromschwarz A	gelb	blau	blau	blauviol.	Cu Mg Zn Ca Fe Ni; rot
4	Anthracenschwarz	rot	rotviol.	rotviol.	blauviol.	Ca: rot
6	Cypergrün	rot	rotviol.	rotviol.	blauviol.	Cu Fe ^{II} : rot Sr Ba: rote Fällung Co: rotviolette Fällung
8	Diamantschwarz	rot	blau	blau	blau	Cu Mg Zn Ca Fe: rot
9	Diamantgrün	braunrot	braunrot	braunrot	gelbbr.	Mg: carmin
14		carmin	carmin	carmin	braun	Ca Mg: blaugrün
16		rot gelbl.	rot gelbl.	rot gelbl.	rot	Ni: hellgrau Mg Ca: violett

¹⁾ Vergl. *Bucherer*, Lehrbuch der Farbenchemie, 384 (1914); *O. Baudisch*, Zur Theorie der Farblacke, Z. ang. Ch. **30**, 133 (1917).

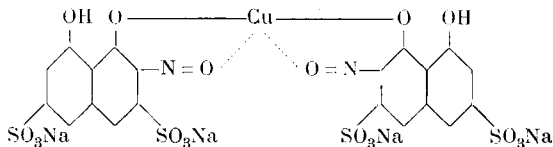
Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich die bis jetzt erreichte Möglichkeit zur mikrotitrimetrischen Bestimmung folgender Metalle:



Die auffälligsten Nuanceunterschiede zwischen Farbstoff und Metallack zeigt Farbstoff Nr. 14, p-Amidophenol-azo-Chromotropsäure, dessen ammoniakalische Lösung braungelb ist, und mit Magnesiumion und Calciumion eine tief blaugrüne Färbung ergibt. Bei Abwesenheit von Nickelion, das eine starke graue Färbung ergibt, ist dieser Farbstoff deshalb als typisches Reagens auf Magnesiumion und Calciumion in ammoniakalischer Lösung verwendbar.

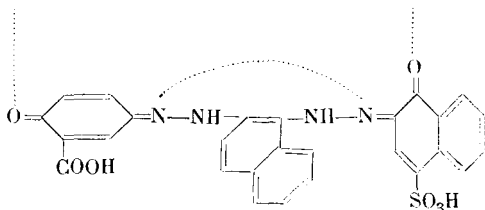
Zur Konstitution der Metallfarbstoffverbindungen.

Die meisten dieser Farbstoffe ergeben in saurer und alkalischer Lösung verschiedene Färbungen. Dies deutet darauf hin, dass auch die Konstitution in saurer Lösung eine andere ist als in alkalischer. Kommt nun in alkalischer (oder ammoniakalischer) Lösung ein Nicht-Alkalimetallion zum Farbstoff, so tritt die Bildung einer Komplexverbindung ein, unter abermaliger Änderung der Farbe, die besonders auch von der Eigenart des zugesetzten Metallions abhängig ist. Über die quantitativen Verhältnisse, die hiebei vorwalten, geben die obigen Versuche über die Reaktionen mit Diamantschwarz Aufschluss. Es hat sich dort gezeigt, dass 1 Mol. Diamantschwarz mit einem Atom Kupfer ein inneres Salz zu bilden vermag. Da nun das Kupfer mit der Nitroso-chromotropsäure folgende Verbindung bildet:

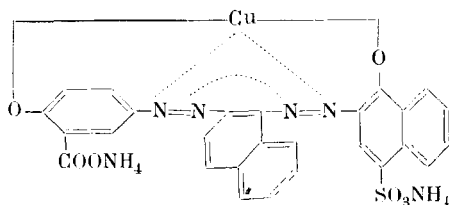


wobei 2 Haupt-, wie auch 2 Nebenvalenzen des Kupfers abge-sättigt werden, so müssen auch bei der Reaktion zwischen Kupferion und Diamantschwarz ähnliche Verhältnisse vorhanden sein, nur dass hiebei an Stelle von 2 Mol. Nitroso-chromotropsäure 1 Mol. Diamantschwarz tritt. Nimmt man nun an, dass in saurer

Lösung, wie dies *Schaposchnikow*¹⁾ beim Kongorot erwähnt, der Farbstoff chinoid konstituiert ist, so gelangt man zu folgenden Formelbildern:



Danach treten zwei starke freie Partialvalenzen an den beiden o- und p-ständigen Oxygruppen auf, während die andern Partialvalenzen der Azogruppen sich unter Bildung eines Sechsrings gegenseitig absättigen. Die starken endständigen Partialvalenzen bedingen in alkalischer Lösung eine Absättigung durch das Alkali, wobei der Farbstoff seine chinoiden Struktur mit der benzoïden vertauscht. Gleichzeitig tritt eine Absättigung der Partialvalenzen der Azogruppen mit den Nebervalenzen des Alkalimetalles ein. Sind aber Metallionen in der Lösung vorhanden, deren Nebervalenzen stärkere Absättigungskraft besitzen als die der Alkalimetalle, so tritt Bildung des eigentlichen Metall-lackes ein, wie dies folgende Formel zum Ausdrucke bringen soll:



IV. Schluss.

Soweit obige Strukturbilder aus den quantitativen Verhältnissen abgeleitet sind, in denen sich Farbstoff und Metall vereinigen, soweit dürften sie der Wirklichkeit entsprechen. Inwieweit aber in diesen Formelbildern eine richtige Interpretation

¹⁾ B. 52, 1014—15 (1919).

der Farbnuanceänderungen enthalten ist, darüber können erst genaue spektrometrische Untersuchungen der Farbstoffe, wie auch deren Metallkomplexverbindungen Aufschluss bringen. Zum Teil zu ähnlichen Ergebnissen wie oben ist auch *Baudisch* gelangt¹⁾, währenddem die conjugiert-chinoïden Formeln von *Hantzsch* von den obigen verschiedentlich abweichen²⁾. Es ist wohl möglich, dass jeder der aufgestellten, untereinander verschiedenen Strukturformeln eine Beobachtung zu Grunde liegt, die den wirklichen Verhältnissen entsprechend beurteilt und in richtiger Weise in das betreffende Formelbild hineingelegt wurde; nur ist bis heute, da vom Gesamtbild nur einzelne Teilbilder vorhanden sind, noch keine einheitliche Interpretation des strukturellen Aufbaues der Farbstoffe möglich. Das Wesentliche an vorliegenden Untersuchungen und Ausführungen kann darum nur das sein, einen neuen Weg gezeigt zu haben, wie man auf dem schwierigen Gebiet der Farbstoffe und Farblacke zu neuen bedeutungsvollen Tatsachen gelangen kann.

Zum Schlusse möchte ich nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. *W. D. Treadwell* für seine Ratschläge, wie auch für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium der
Eidgen. Technischen Hochschule.

¹⁾ Z. ang. Ch. **30**, 133 (1917).

²⁾ B. **52**, 509 (1919).

Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption II

par

F. Kehrmann et Maurice Sandoz.

(2. XII. 19.)

Les azines.

Dans une première communication¹⁾ nous avons fait remarquer qu'il eût été convenable de parler des dérivés de la phénazine avant de discuter la constitution des dérivés du phénazonium. Aujourd'hui, par le travail qu'on va lire, travail qui s'occupe principalement de la monaminophénazine, des diaminophénazines, des dianilinophénazines connues, nous venons combler partiellement cette lacune.

Examen des bases.

Nous avons primitivement décidé d'examiner les bases en solutions éthérées, mais il s'est trouvé que les mesures optiques étaient plus faciles à effectuer en solutions alcooliques. En effet, comparativement aux mesures faites dans l'éther, l'alcool déplace tous les spectres d'absorption du côté du rouge et comme il s'agissait ici de corps jaunâtres dont l'absorption maxima s'effectuait souvent aux limites du violet visible, les bandes caractéristiques devenaient plus nettes en subissant ce déplacement vers le rouge.

La solution alcoolique de la phénazine est presque incolore, par contre la solution de la monaminophénazine est orangée. On pouvait s'attendre à ce que les solutions des diaminophénazines soient plus rougeâtres que celle de la monaminophénazine; il n'en est rien: la diaminophénazine symétrique est d'un jaune peu intense et la diaminophénazine-2,3 est d'un jaune moins accentué encore.

Ces faits auraient tout lieu de nous étonner si l'un de nous n'avait récemment établi que si l'on introduit un groupe amino

¹⁾ Helv. 1, 275 (1918).

en para par rapport à l'azote dans une matière colorante appartenant à la classe des quinone-imines, ou en para par rapport au carbone dans une matière colorante se rattachant au triphénylméthane, la valeur absolue de l'action bathochrome ou hypsochrome provoquée par ce groupe se trouve être fonction de la basicité du complexe dans lequel il a pénétré.

Plus cette basicité est faible et plus l'action sera bathochrome. On est en droit d'admettre l'éventualité de cas dans lesquels cette même introduction produira au contraire des effets hypsochromes; par exemple, partout où l'on voudra ajouter de nouveaux groupes amino à une molécule déjà chargée de radicaux pareils, et rendue par là-même déjà relativement basique.

Dans le cas qui nous intéresse, l'introduction d'un premier groupe amino rend la molécule de la phénazine nettement basique. L'introduction d'un second groupe amino ne renforce pas sensiblement cette basicité. On peut le démontrer par la facilité avec laquelle les disels et polysels des diaminophénazines se laissent hydrolyser. Pour obtenir ces disels, il faut souvent faire usage d'acides forts, l'acide chlorhydrique concentré, par exemple.

Suivant la remarque que nous avons énoncée plus haut, non seulement l'introduction d'un second groupe amino ne produit pas un approfondissement de la couleur, mais il exerce même une légère action hypsochrome.

Notons en passant qu'il est difficile d'observer avec les solutions de l'orthodiaminophénazine des teintes franches de disels, trisels et tétrasels. Il semble que ce voisinage des deux groupes basiques favorise l'apparition d'états d'équilibre entre des mélanges de disels et trisels, de trisels et tétrasels.

Si nous observons les dérivés phénylés des aminophénazines, nous constatons que ces dérivés sont un peu plus rougeâtres que les dérivés non phénylés leur correspondant. Ce qui est plus frappant, c'est l'augmentation de leur intensité de couleur.

En effet, on peut observer spectroscopiquement des solutions $\frac{n}{24000}$ des dérivés phénylés, tandis que les corps non phénylés n'étaient intéressants que jusque aux dilutions $\frac{n}{12000}$ ou $\frac{n}{18000}$. Ici le déplacement vers le rouge est de nouveau à l'avantage du dérivé phénylé symétrique.

Pour terminer nous faisons remarquer que la substitution d'un phényle par un toluyle est sans grand effet; cependant les teintes des dérivés toluidinés sont plus franches que celles des dérivés aniliné comparables. Cette observation coïncide avec l'expérience empirique des fabricants de matières colorantes qui substituent fréquemment un groupe toluidino à un groupe anilino pour aviver l'éclat d'un de leurs produits.

Il suffira au lecteur de jeter un coup d'œil sur les planches Ia, Ib, pour observer que la série des courbes d'absorption des bases ne présente pas d'anomalies frappantes et que nous sommes par là-même bien fondés d'attribuer jusqu'à preuve du contraire la constitution orthoquinoidique de la phénazine à toutes ces bases.

Si nous n'insistons pas davantage sur ces notions de structure, c'est à la suite de la lecture des travaux et publications de *Weinberg*¹⁾. Cet auteur conçoit les atomes de carbone constamment agités de mouvements d'oscillation pendulaires dans les corps non saturés. Ainsi il n'attribue plus aux substances quinoidiques colorées une configuration immobile et admet au contraire que c'est à la suite de leurs vibrations atomiques que les matières colorantes sélectionnent des rayons lumineux de longueurs d'onde bien déterminées.

Ainsi nous ne devrions plus concevoir de corps strictement ortho- ou paraquinoidiques mais envisager ces états comme la manifestation de phases différentes d'un mouvement périodique.

Cependant nous n'avons actuellement aucune raison impérieuse d'abandonner un système de notation qui exprime clairement des propriétés et des possibilités que l'expérience a presque toujours confirmées.

Examen des sels.

Le premier fait qui frappe, c'est la ressemblance des nuances que l'on obtient en dissolvant dans l'acide sulfurique fumant préalablement refroidi, les monamino ou les diaminophénazines. Le lecteur pourra s'en rendre compte en examinant la table V. Le spectre de ces solutions orangé rouge ou brun rougeâtre est caractérisé par une franche absorption du violet et la présence de deux

¹⁾ *A. von Weinberg, Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen.*

petites bandes dans la région verte. Chacun reconnaîtra là le spectre d'absorption du disel de la phénazine.

Pour des raisons que l'on verra immédiatement, les sels qui nous occupent sont orthoquinoïdiques, les groupes „imino“, transformés en groupes „amino“ salifiés ont perdu presque tout pouvoir auxochrome et l'on retrouve ici le spectre du disel de la phénazine.

Puisque toutes ces solutions sont comparables entre elles, les constitutions des sels qui les colorent, doivent l'être également.

Nous avons vu que les monosels et disels de la phénazine sont forcément orthoquinoïdiques, nous en concluons que tous nos sels en solution dans l'acide sulfurique fumant sont orthoquinoïdiques et cela nous amènera à leur attribuer les formules de constitution qu'on peut lire à la planche V, formules 3, 4, 5.

Lorsque nous diluons progressivement notre acide fumant avec de l'acide sulfurique ordinaire, la solution rouge sang devient brusquement verte; ici la nuance diffère un peu suivant la substance considérée. Par exemple le disel de l'aminophénazine est franchement vert, le trisel de la ditoluidinophénazine est d'un bleu très verdâtre, le trisel de l'orthodiaminophénazine est vert olive. Ces petites divergences sont naturelles, puisqu'il ne s'agit plus ici de corps complètement salifiés.

D'ailleurs les auxochromes acidifiés ne perdent pas tout pouvoir actif, et cet effet résiduel sera différent suivant qu'il provient de groupes amino ou anilino.

Quant à la transformation brusque d'une nuance rougeâtre de faible intensité en un vert foncé, elle ne peut s'expliquer que par une transformation profonde de la constitution de la molécule de la matière colorée.

Nous émettons l'hypothèse¹⁾ de la transformation subite des sels orthoquinoïdiques en sels paraquinoïdiques.

En ce faisant nous expliquons d'un seul coup toutes les variations de nuances que l'on obtient en diluant davantage l'acide sulfurique. En effet en affaiblissant l'acide, on hydrolyse les polysels et remet en liberté un à un les groupes auxochromes (ici hypsochromes, rappelons-le) dont l'activité était paralysée par salification.

¹⁾ Nous publierons d'autres arguments appuyant notre hypothèse lors de l'étude des safranines.

Conformément à nos déductions nous voyons chez toutes les substances des transformations successives lors de la mise en liberté des groupes hypsochromes, transformations qui éclaircissent de façon continue les nuances des sels.

Ainsi la nuance verte du trisel de la diaminophénazine symétrique fait place à la nuance violette de son disel, puis à la teinte cerise de son monosel.

De même à la nuance verte du trisel de la dianilinophénazine symétrique, on voit succéder la teinte bleue de son disel et la couleur violette de son monosel.

Puisque toutes ces transformations successives s'effectuent de façon continue, sans qu'il apparaisse d'anomalies frappantes, nous donnerons également aux disels et monosels la constitution paraquinoïdique que nous avons attribuée aux trisels verts.

Recherches dans l'Ultra-Violet.

Pour des raisons d'ordre pratique, nous n'avons examiné dans l'ultra-violet que des spectres de bases et des spectres de monosels. En effet les acides sulfuriques concentrés ou fumants, nécessaires à la préparation des polysels, détruisent rapidement le lut qui unit dans notre spectrographe les parties de quartz aux parties de verre.

L'examen des bases nous montre la présence continuelle d'une bande d'absorption dans l'ultra-violet.

Cette bande se déplace progressivement vers le violet visible à mesure que la molécule du chromogène s'enrichit de groupes nouveaux.

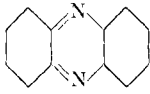
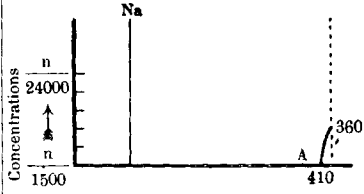
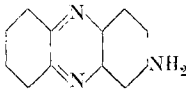
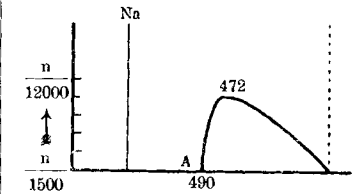
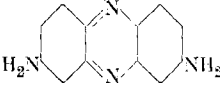
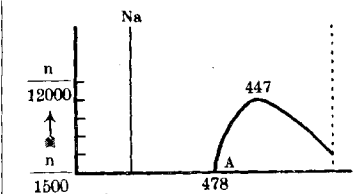
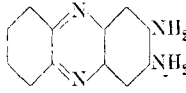
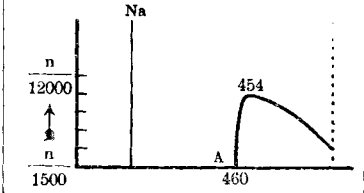
Ainsi, par exemple, cette bande est située à $\lambda = 250 \mu\mu$ pour la phénazine, à $\lambda = 265 \mu\mu$, pour les mono- et diaminophénazines, à $\lambda = 285$ pour les dianilinophénazines.

La position des groupes anilino qui exerce une forte influence sur les bandes situées dans le spectre visible, ne semble donc point jouer de rôle dans la position des bandes de la région ultra-violet.

L'examen des monosels est assez intéressant. En effet le monosel de la monaminophénazine nous donne, à l'analyse, deux bandes situées toutes deux dans l'ultra-violet. (Voir planche II, formule 1.)

Ia. A

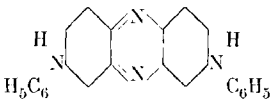
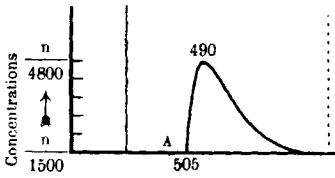
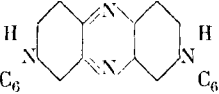
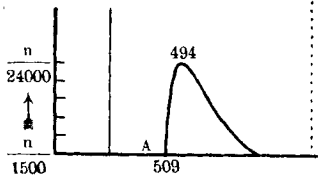
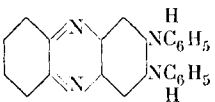
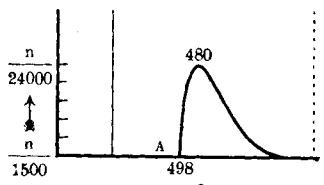
Bases orthoquinoidiques.

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	$\frac{n}{20000}$ Maxima	
			360	Presque incolore solution alcoolique
		472	265	Solution orange Fluorescence verte Solution alcoolique
		447	265	Jaune orangé (à cause de l'extinction du vert en A) Solution alcoolique
		454	265 285	Nuance franchement jaune Solution alcoolique

Pour le monosel de la diaminophénazine-1,2, l'une des bandes a déjà passé dans le spectre visible ($\lambda = 457$), l'autre n'a guère changé de place, de quelques unités seulement. (Voir planche II, formule 3.)

Le monosel de la diaminophénazine symétrique ne livre sur la plaque photographique qu'une seule bande dans l'ultra-violet, la seconde a complètement disparu. (Planche II, formule 2.)

Ib. Bases orthoquinoidiques (suite).

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
 <p>H_5C_6 C_6H_5</p>		490	285	Jaune intense Solution alcoolique
 <p>$H_3C \cdot H_4C_6$ $C_6H_4 \cdot CH_3$</p>		494	285	Orangé rose Solution alcoolique
 <p>H NC_6H_5 NC_6H_5 H</p>		480	285	Moins rougeâtre que le dérivé symétrique Solution alcoolique

Les monosels des dérivés anilines ne présentent également qu'une seule bande dans l'ultra-violet, bande située à $\lambda = 285 \mu\mu$ pour les trois dérivés examinés.

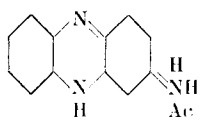
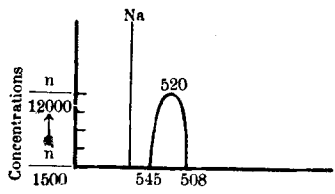
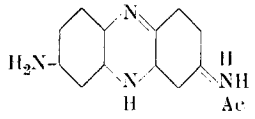
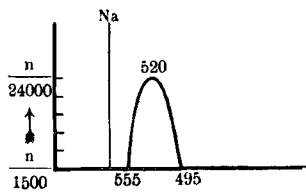
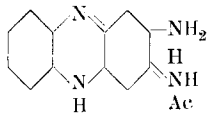
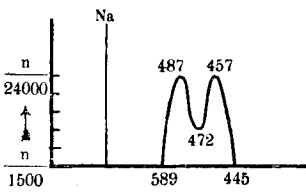
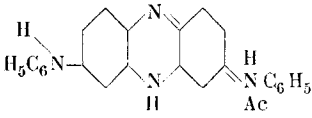
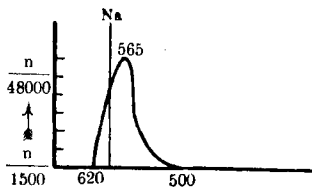
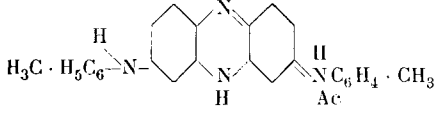
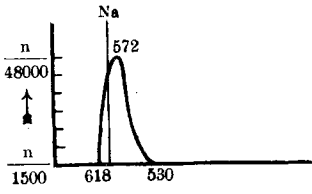
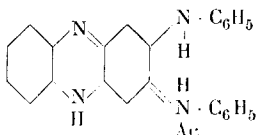
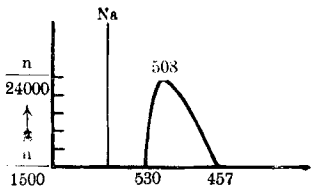
Là de nouveau la position des groupes auxochromes joue peu de rôle à l'égard de l'emplacement des spectres de la région ultra-violette.

Il nous semble donc que les substances isomères, à poids moléculaires égaux, possèdent dans l'ultra-violet des spectres d'absorption qui sont superposables.

M. Sandoz.

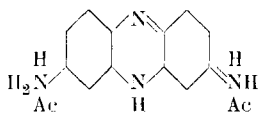
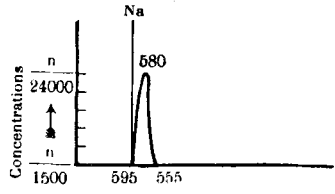
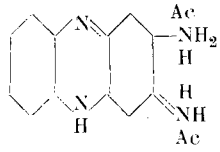
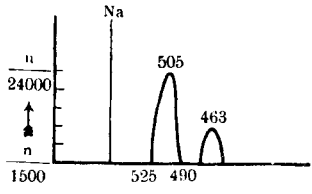
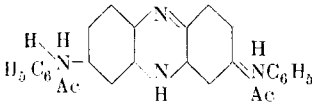
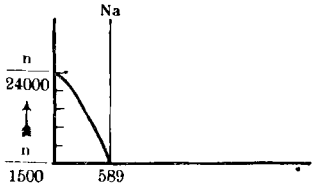
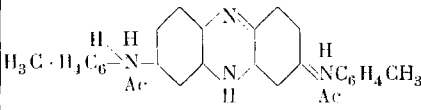
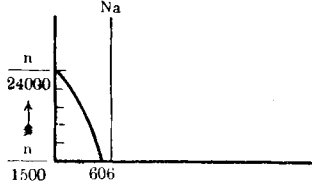
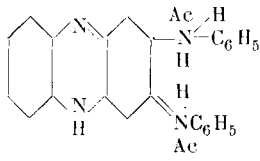
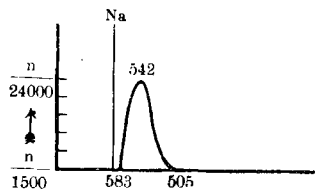
Lausanne, Ecole de chimie de l'Université.

II. Monosels paraquinoïdiques.

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	$\frac{n}{20000}$ Maxima	
		520	280 385	Nuance cerise Maximum indistinct Extinction progressive de tout le vert Solution alcoolique + une goutte HCl
		520	280	Nuance cerise en couche mince
		487 457	285	Nuance orange Solution alcoolique + une goutte HCl
		565	285	Violet profond Solution alcoolique + une goutte HCl
		572	285	Violet plus pur Solution alcoolique + une goutte HCl
		508	285	Nuance cerise Solution alcoolique + une goutte HCl

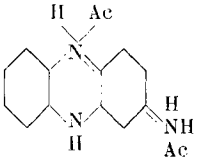
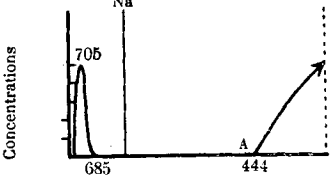
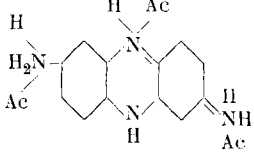
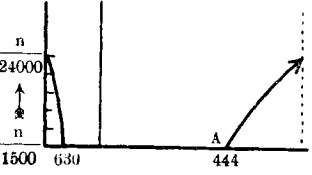
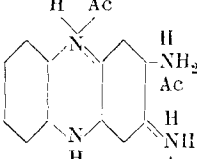
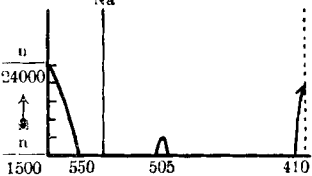
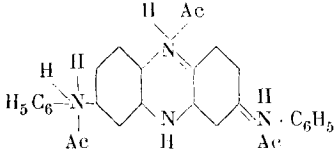

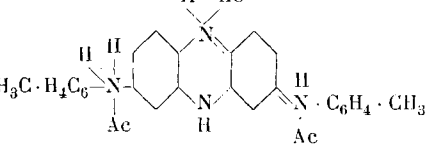
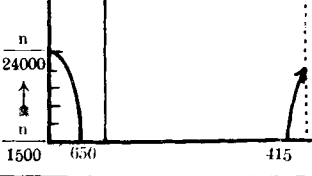
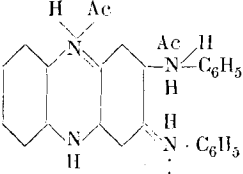
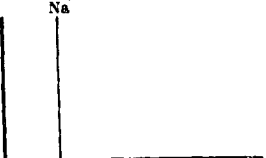
III.

Sels paraquinoïdiques.

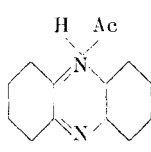
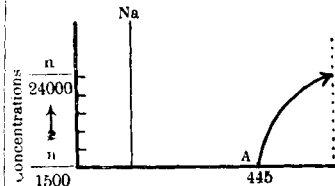
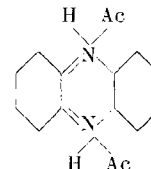
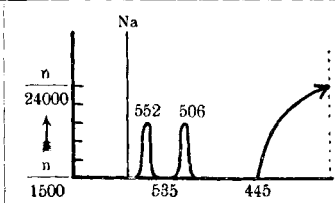
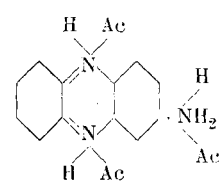
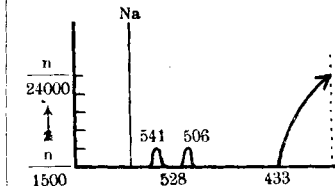
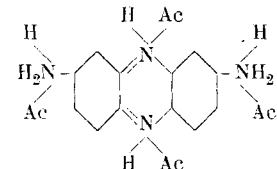
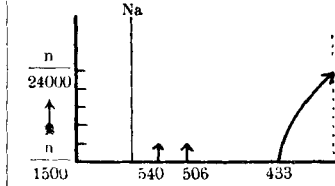
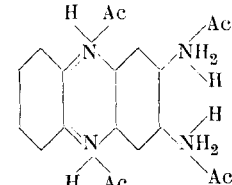
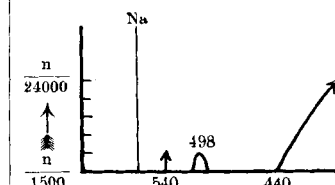
Formules de constitution	Spectre visible		Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	
		580	Violet permanganate
		505 463	Orange rougeâtre
		?	Bleu franc
		?	Bleu pur
		542	Violet pur

IV.

Sels paraquinoïdiques.

Formules de constitution	Spectre visible		Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	
		705	Vert assez franc Solution chlorhydrique
		?	Vert blenâtre Solution dans H ₂ SO ₄ conc.
		?	Vert olive Solution: 3/4 H ₂ SO ₄ conc. 1/4 H ₂ SO ₄ à 100 0/0 [505] La bande 505 appartient sans doute au disel
		?	Vert olive Solution H ₂ SO ₄ conc.
		?	Bleu très verdâtre H ₂ SO ₄ concentré
			La nuance verte correspondant aux sels ci-dessus ne peut s'obtenir ici.

V. Sels orthoquinoidiques.

Formules de constitution	Spectre visible		Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	
		385 260	Jaune franc Solution alcoolique Une goutte HCl
		552 506 395 265	Orange rouge Solution H ₂ SO ₄ conc.
		541 506	Brun rougeâtre terne Bandes accessoires floues Solution H ₂ SO ₄ conc.
		540 ? 506 ?	Brun-rougeâtre terne Bandes accessoires très floues Solution H ₂ SO ₄ fumant La nuance s'altère rapidement
		498 ? 598 ?	Brun terne Solution dans H ₂ SO ₄ fumant La nuance s'altère

Nuances comparables.

Les dérivés phénylés de l'amino et de la diamino-phénazine se sulfonant immédiatement au contact de H₂SO₄ fumant, n'ont pu figurer dans ce tableau.

Etude de quelques iminosulfures aromatiques complètement substitués

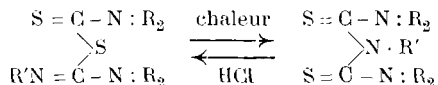
par

H. Rivier et Ch. Schneider.

(17. XII. 19.)

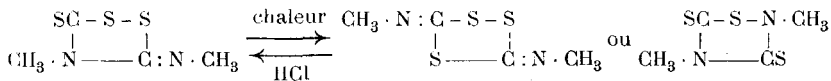
Nous appelons *iminosulfures* les combinaisons contenant le groupement C-S-C=N. A ces corps correspondent des isomères de forme C-N-C=S. Dans certains cas, ceux de l'une de ces formes peuvent se transposer dans ceux de l'autre. Voici ceux de ces cas de transposition que nous avons trouvés dans la littérature :

1. Les *dithiobiurets pentasubstitués*¹⁾ (*Billeter* et ses collaborateurs).



La transposition de la première forme dans la seconde se produit par la chaleur; celle de sens inverse s'effectue par l'action de l'acide chlorhydrique, mais seulement dans le cas où R' est un radical aromatique. Les corps de la première forme (pseudodithiobiurets) sont basiques; ceux de la seconde (dithiobiurets normaux) sont neutres.

2. Le *sulfure de méthylsénévol* (*Freund*²⁾).

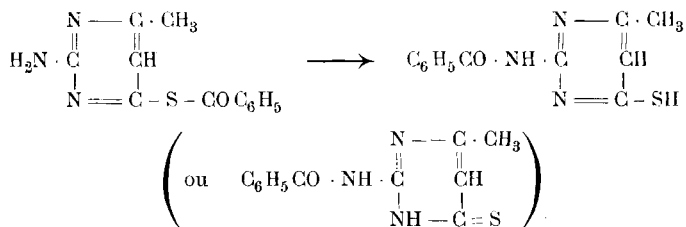


Le premier de ces corps est basique, le second neutre; pour ce dernier la seconde constitution, proposée par *Hantzsch*³⁾ est plus probable.

¹⁾ *Billeter*, B. **26**, 1681 (1893); *Rivier*, Bull. Soc. neuch. Sc. nat. **22**, 226 (1894); **32**, 60 (1904); *Billeter* et *Rivier*, B. **37**, 4317 (1904); *Maret*, Bull. Soc. neuch. Sc. nat. **29**, 72 (1901).

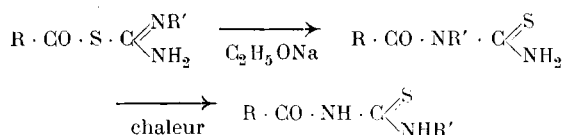
²⁾ A. **285**, 154 (1895). ³⁾ A. **331**, 280 (1904).

3. La *S*-benzoyl-4-méthyl-2-amino-6-thiopyrimidine (Gabriel et Colman¹⁾).



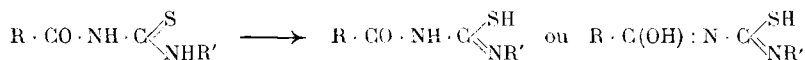
La première forme est incolore, la seconde jaune.

4. Les *acylthiurées* (Dixon²⁾).

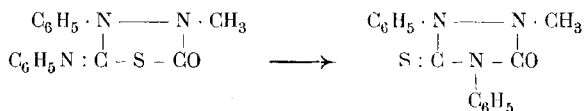


Dans certains cas la forme intermédiaire n'est pas isolable; dans d'autres la transposition ne se fait pas.

Hugershoff³⁾ interprète ces réactions comme suit:



5. Le *méthyl-phényl-thiobiazolone-anile*, qui se transpose par l'ammoniaque ou la potasse alcoolique en *méthyl-diphényl-thio-urazol* (Busch et Limpach⁴⁾).



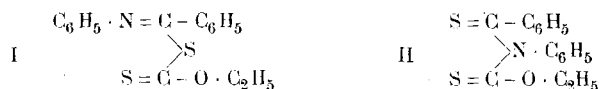
Outre ces cas de transposition dûment établis par l'existence d'isomères isolables, d'autres analogues ont été signalés dans lesquels une seule des formes est assez stable pour être isolée. La réalité de ces transpositions est donc discutable. Voici ces cas:

1) B. **32**, 2926 (1899). 2) Soc. **91**, 122, 912 (1907); **93**, 18 (1908).

3) B. **32**, 3649 (1899); **33**, 3029 (1900). Cette interprétation ne nous paraît pas plausible, car les trois formules ci-dessus représentent certainement un seul et même corps sous trois formes tautomériques. Voir à ce sujet: O. Billetter, Bull. Soc. neuch. Sc. nat. **28**, 263 (1900).

4) B. **44**, 564 (1911).

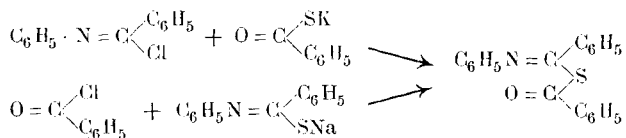
1. Par l'action d'iminochlorures aromatiques sur des xanthogénates alcalins, *Tschugaeff*¹⁾ obtint des corps appelés par lui *iminoxanthides*, de couleur rouge grenat. Conformément à son mode de formation, cet auteur attribuait au plus simple d'entre eux la formule I.



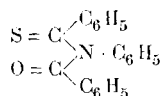
Wheeler et *Johnson*²⁾, et à leur suite *Jamieson*³⁾, admettent au contraire que la forme ci-dessus s'est transposée, et que cet iminoxanthide doit être formulé suivant II.

2 et 3. *Jamieson*⁴⁾ admet une transposition semblable dans deux classes de combinaisons préparées par lui, les *acylthioanilides* et les *thiodiacylanilides*, que nous appellerons plus simplement *sulfures d'anilides*.

En faisant agir l'iminochlorure de benzanilide sur le thiobenzoate de potassium, de même que le chlorure de benzoyle sur le sel de sodium de la thiobenzanilide, cet auteur a obtenu un corps rouge, le même dans les deux cas, la *benzoylthiobenzanilide*.



Comme on le voit, le fait que les produits obtenus sont identiques s'explique sans qu'on ait besoin d'admettre de transposition; *Jamieson* pense néanmoins que le produit de ces deux réactions n'a pas la constitution ci-dessus, mais doit être formulé:



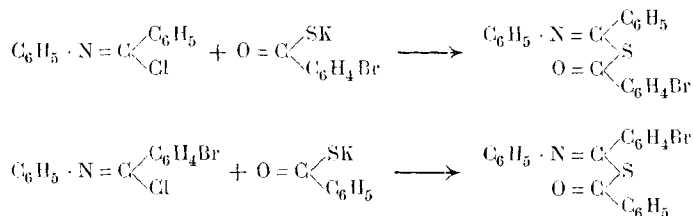
Par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur le p-bromothiobenzoate de potassium d'une part, puis par celle de l'iminochlorure de p-bromobenzanilide sur le thiobenzoate de potassium d'autre part, il a obtenu deux corps rouges différents.

¹⁾ B. **35**, 2470 (1902).

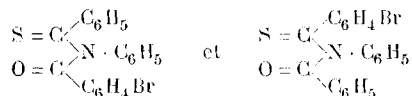
²⁾ Am. **30**, 24 (1903).

³⁾ Am. Soc. **26**, 177 (1904).

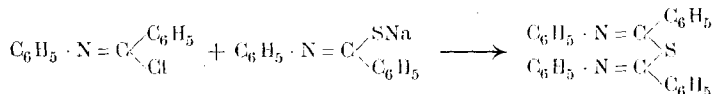
⁴⁾ Am. Soc. **26**, 177 (1904).



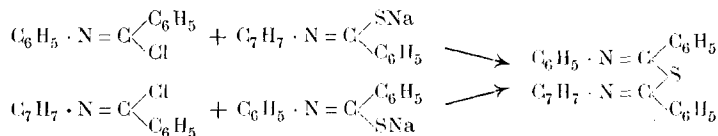
Les deux produits sont évidemment différents, même sans admettre de transposition. *Jamieson* pense toutefois que ces corps se transposent en



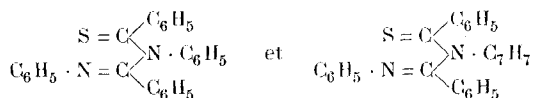
En faisant agir l'iminochlorure de benzanilide sur le sel de sodium de la thio-benzanilide, le même auteur a préparé le plus simple des sulfures d'anilides, le *sulfure de benzanilide*, de couleur jaune.



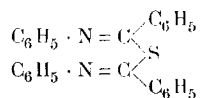
Puis, par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur le sel de sodium de la thio-benz-p-toluidide, comme par celle de l'iminochlorure de p-benz-toluidide sur le sel de sodium de la thio-benzanilide, il a obtenu un seul et même corps, également de couleur jaune.



Ici encore, *Jamieson* admet que les produits de ces réactions résultent d'une transposition des corps primitivement formés et doivent se formuler



La possibilité de ces transpositions ne peut être mise en doute. Mais comment les prouver? Les décompositions par la chaleur ou certains réactifs ne sont nullement probantes, car elles peuvent toujours être précédées de transpositions. Il existe cependant un critère qui nous paraît pouvoir résoudre la question, c'est celui de la couleur. On sait par de nombreux exemples que le chromophore $C = S$ est bien plus actif que $C - S - C$; déjà pour les dithiobiurets pentasubstitués, malgré l'influence hypsochrome des groupes NR_2 en liaison directe avec le chromophore $C = S^1$), nous avons toujours obtenu des corps plus intensément colorés dans la série normale, contenant deux groupes $C = S$, que dans la série pseudo, contenant un groupe $C = S$ et un groupe $C - S - C$. Dans la question si controversée de la constitution des thiamides incomplètement substituées, pour lesquelles on admet généralement aujourd'hui la tautométrie entre les formes thionique et thiolique, l'étude du spectre d'absorption a permis à *Hantzsch*²⁾ d'établir pour la thiobenzamide la formule thionique à l'exclusion de la formule thiolique. Or les corps préparés par *Jamieson* sont les uns jaunes, les autres rouges. Il nous paraît indiqué d'admettre dans les premiers la présence du groupe $C - S - C$, dans les seconds celle du groupe $C = S$. Cette hypothèse a été confirmée, comme on le verra plus loin, par nos propres recherches, puisque, dans un cas tout au moins, nous avons pu préparer deux isomères, l'un jaune et l'autre rouge, auxquels on est obligé d'appliquer les deux formules en question. *Nous nous croyons donc autorisés à admettre la transposition proposée par Jamieson dans le cas des acylthioanilides de couleur rouge, tandis que nous nous y refusons dans le cas des sulfures d'anilides jaunes, pour lesquels nous maintenons la constitution symétrique, par exemple*



Ne faudrait-il pas appliquer le même critère au cas du sulfure de benzamide décrit par *Matsui*³⁾? Ce corps, de couleur rouge, forme avec les solvants organiques des solutions également

¹⁾ *Staudinger et Kon*, A. **384**, 72 (1911).

²⁾ B. **46**, 3584 (1913).

³⁾ *Memoirs of the Kioto Univ.* **2**, 401 (1910); C. **1911**, 1, 982.

rouges; son chlorhydrate est rouge-orangé, ses sels alcalins jaunes. Au lieu de la constitution adoptée par l'auteur, soit $(C_6H_5 \cdot C=NH)_2S$, nous lui attribuerions plutôt la formule $C_6H_5 \cdot C(S) \cdot NH \cdot C(NH)C_6H_5$, tandis que celle du sel sodique serait $C_6H_5C(SNa) = N \cdot C(NH)C_6H_5$.

La question de la constitution des iminoxanthides de *Tschugaeff* se complique du fait que ces corps contiennent en tout cas un groupe $C=S$. S'ils en contenaient deux, il semble que leur couleur devrait être plus intense, violette ou bleue. Nous pencherions donc plutôt pour la formule adoptée par *Tschugaeff*, avec un seul atome de soufre en double liaison, sans vouloir cependant être ici par trop affirmatifs.

Ces considérations nous ont engagés à reprendre et à compléter l'étude des deux séries de corps préparés par *Jamieson*, c'est-à-dire des sulfures d'anilides complètement substitués et des acylthioanilides, dans l'espoir d'arriver à obtenir des isomères des deux constitutions et de constater des cas de transposition. Nous étions encouragés dans cette voie par l'observation, faite précédemment par l'un de nous, que les chlorures d'anilides agissent sur les thioanilides en donnant des solutions rouges de corps instables se transposant ensuite dans des corps jaunes.

Voici un résumé de nos résultats:

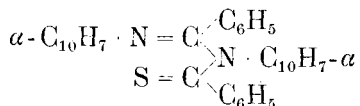
Nous avons obtenu deux catégories bien caractérisées de corps, des *jaunes* et des *rouges*. Nous admettons dans les premiers la présence du groupe $C-S-C$, dans les seconds celle de $C=S$. Dans un seul des cas étudiés nous avons pu préparer les deux isomères jaune et rouge et constater la transposition de l'un dans l'autre. Dans les autres cas une seule des formes est suffisamment stable pour être isolée. Nous avons préparé les corps suivants:

A. Corps jaunes.

1. Sulfure de benzanilide $(C_6H_5 \cdot N = C \cdot C_6H_5)_2S$.
2. Sulfure d' α -benznaphtalide $(\alpha-C_{10}H_7 \cdot N = C \cdot C_6H_5)_2S$
3. Sulfure de benzanilide et d' α -benznaphtalide
 $C_6H_5 \cdot N = C(C_6H_5) \cdot S \cdot C(C_6H_5) = N \cdot C_{10}H_7-\alpha$.
4. Sulfure de diméthyl-p-amino-benzanilide
 $[C_6H_5 \cdot N = C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2S$.

B. Corps rouges.

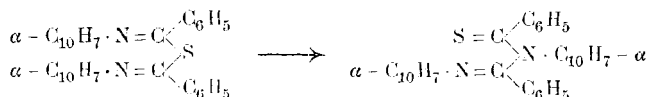
5. Thiobenzoyl-di- α -naphtyl-benzénylamidine



(par transposition de son isomère A 2)

6. Benzoyl-thiobenzanilide $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{S}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
 7. Benzoyl- α -thiobenznaphtalide
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha) \cdot \text{C}(\text{S}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
 8. Benzoyl- β -thiobenznaphtalide
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta) \cdot \text{C}(\text{S}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

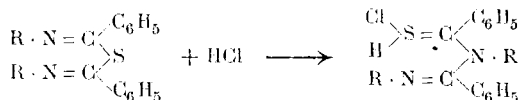
La transposition d'un corps jaune en un corps rouge stable a été constatée dans un seul cas: sous l'influence de la chaleur, le sulfure d' α -benznaphthalide jaune se transpose en thiobenzoyl-di- α -naphtyl-benzénylamidine.



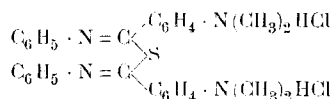
Cette transposition n'est pas réversible.

Ces corps sont tous décomposés par l'acide chlorhydrique en excès, sauf le sulfure de diméthyl-p-aminobenzanilide (n° 4). Mais en employant une quantité exactement mesurée d'acide chlorhydrique en solution dans l'éther, nous avons obtenu les résultats suivants:

Avec une mol. d'acide chlorhydrique, les corps 1, 2 et 3 ont formé des chlorhydrates *rouges* instables qui ne peuvent être recristallisés sans décomposition. Nous admettons qu'il y a transposition dans la forme thionique et que HCl se fixe sur l'atome de soufre.



Le corps 4 donne avec 2 mol. d'acide chlorhydrique un chlorhydrate *jaune* stable, à partir duquel les alcalis reprécipitent la base intacte. Ici HCl ne provoque ni transposition ni décomposition. On obtient le chlorhydrate



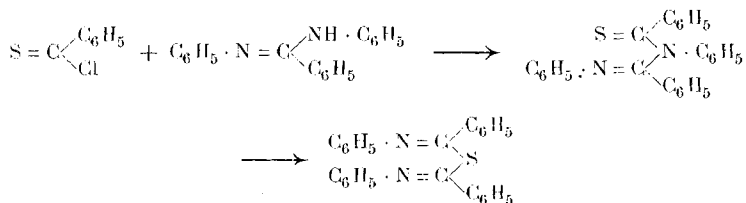
Quant aux corps rouges (5 à 8), une seule molécule d'acide chlorhydrique les décompose sans former de chlorhydrates.

Nous voyons donc que les sulfures d'anilides jaunes qui ne contiennent pas de groupe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ donnent avec une mol. HCl des chlorhydrates rouges instables, tandis que celui qui contient deux groupes $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ donne avec 2 mol. HCl un chlorhydrate jaune stable. Pour les premiers, il y a transposition causée par l'addition de HCl au soufre; pour le dernier, HCl s'additionne à $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et il n'y a ni transposition ni décomposition. Notons en passant que dans ce cas l'acide chlorhydrique se fixe sur l'azote et non sur le soufre.

La transposition causée par l'acide chlorhydrique consiste en ce qu'un radical fixé sur l'atome de soufre migre sur celui d'azote. Il en est de même de l'action du même réactif sur le sulfure de méthylsénévol, tandis qu'au contraire il transpose les dithiobiurets en sens inverse.

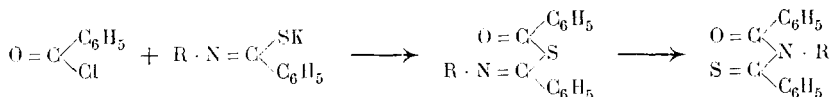
Remarquons enfin que dans le seul cas où nous ayons constaté une transposition par la chaleur, elle s'est produite dans le même sens que celle causée par l'acide chlorhydrique, tandis que pour le sulfure de méthylsénévol et pour les dithiobiurets, elle se fait en sens inverse.

Nous avons ensuite cherché à préparer l'isomère rouge du sulfure de benzanilide par l'action du chlorure de thiobenzoyle sur la benzényl-diphénylamidine. Mais nous avons obtenu le sulfure de benzanilide et non son isomère. Ce dernier est donc instable et se transpose immédiatement.

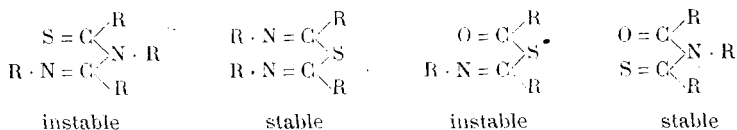


Enfin nous avons fait agir le chlorure de benzoyle sur les sels de potassium de la thiobenzanilide et des deux thiohénaphthalides. Ici nous avons obtenu des acylthioanilides rouges.

Les isomères jaunes qui auraient dû se former se sont donc aussi transposés immédiatement, mais en sens inverse que dans le cas précédent.



Peut-on trouver la cause du sens de ces transpositions? Nous constatons que, lorsqu'une seule forme est stable, c'est celle qui présente le maximum de symétrie moléculaire:



Mais il devrait raisonnablement s'en déduire que quand les deux formes sont susceptibles d'exister, la symétrique devrait être la plus stable et devrait se former en chauffant l'asymétrique. Or, dans le seul cas où nous avons pu obtenir les deux formes, c'est au contraire la forme symétrique qui s'est transposée par la chaleur dans la forme asymétrique.

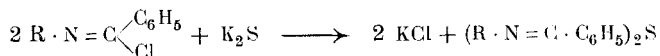
Ces transpositions montrent en tous cas qu'il est illusoire de vouloir baser sur leurs modes de formation la constitution des combinaisons de ce groupe.

Partie expérimentale.

Sulfures d'anilides.

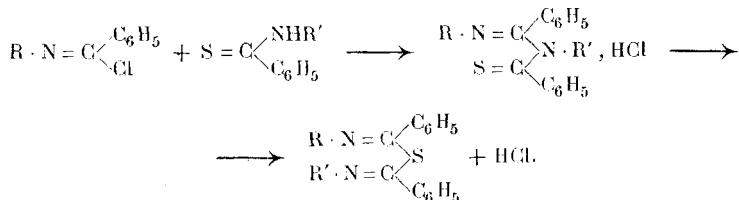
Pour la préparation des sulfures d'anilides nous avons étudié trois méthodes:

1. Action d'un iminochlorure sur le sulfure de potassium.



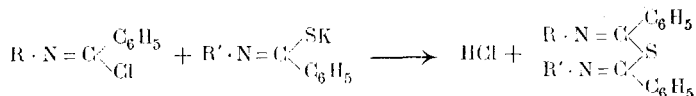
Verser peu à peu la solution éthérée de l'iminochlorure dans une solution alcoolique titrée de sulfure de potassium. Les rendements sont généralement peu satisfaisants; il se forme toujours, à côté du sulfure d'anilide, une forte proportion de thioanilide.

2. Action d'un iminochlorure sur une thioanilide.



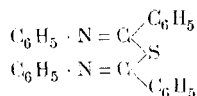
Cette action a été essayée soit sans dissolvant, soit en solution dans l'éther ou le chloroforme. La réaction est lente et les rendements mauvais. Il se forme dans ces conditions les chlorhydrates des sulfures d'anilides, corps de couleur rouge se dissociant peu à peu à la température ordinaire en sulfures d'anilides jaunes et en acide chlorhydrique.

3. Action d'un iminochlorure sur le sel de potassium d'une thioanilide.



Cette méthode est généralement celle qui donne les meilleurs résultats. Verser goutte à goutte, en remuant, une solution chloroformique de l'iminochlorure dans une solution alcoolique du sel de potassium de la thioanilide, préparée en dissolvant celle-ci dans la quantité théorique de potasse alcoolique titrée à 8—10 %. On chasse l'alcool et le chloroforme par évaporation dans le vide, on reprend le résidu par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium, et on purifie le sulfure d'anilide par cristallisation dans l'alcool, le benzène ou l'éther acétique.

Sulfure de benzanilide.



Ce corps a déjà été préparé par *Jamieson*¹⁾, ainsi que par *Raffo* et *Rossi*²⁾, qui l'ont obtenu par l'action de la pyridine sur

¹⁾ Am. Soc. **26**, 177 (1904).

²⁾ G. **45**, I, 28 (1915). Ces auteurs commettent une erreur en indiquant comme formule adoptée par *Jamieson* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ au lieu de $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(=\text{S}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, à moins qu'il ne s'agisse que d'une faute d'impression.

la thiobenzanilide avec départ d'hydrogène sulfuré. Nous avons essayé de le préparer par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur la thiobenzanilide en solution dans l'éther ou le chloroforme. On obtient le chlorhydrate rouge qui sera décrit plus bas, mais en très mauvais rendement. Nous en sommes donc revenus au mode indiqué par *Jamieson* (méthode n° 3) et avons fait agir l'iminochlorure de benzanilide sur le sel de potassium de la thiobenzanilide. Le sulfure de benzanilide est recristallisé dans le benzène. Prismes d'un jaune intense, peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans le benzène, et fondant à 211—212°¹⁾.

0,1959 gr. subst. ont donné 0,1120 gr. Ba.SO₄

0,2010 gr. subst. ont donné 0,1143 gr. Ba.SO₄

Calculé pour C₂₆H₂₀N₂S S 8,17%

Trouvé „ 7,85; 7,81%

0,4531 gr. subst. dans 16,563 gr. de benzène ont donné un abaissement Δ = 0,352°;

0,4862 gr. subst. dans 16,563 gr. de benzène ont donné un abaissement Δ = 0,381°.

Poids moléculaire: Calculé pour C₂₆H₂₀N₂S 392,3

Trouvé 389; 385

Le sulfure de benzanilide est soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec coloration jaune orangé et reprécipité par l'eau sans modification. En chauffant la solution sulfurique il y a décomposition: elle se décolore, puis charbonne.

Un courant d'acide chlorhydrique sec introduit dans une solution de ce corps dans l'éther absolu produit d'abord une coloration orange; en continuant à faire passer l'acide, il y a décomposition; en reprenant par la soude caustique on obtient un mélange de benzanilide et de thiobenzanilide. Mais en ajoutant au sulfure de benzanilide finement pulvérisé la quantité théorique (une molécule) d'une solution double normale d'acide chlorhydrique dans l'éther absolu, on obtient une solution rouge orangée qui laisse après évaporation dans le vide une masse amorphe rouge. La titration de ce corps montre que c'est le chlorhydrate du sulfure de benzanilide, comme l'indiquent les chiffres suivants:

A 0,4468 gr. subst. ont été ajoutés 2,45 cm³ n. KOH alcool.

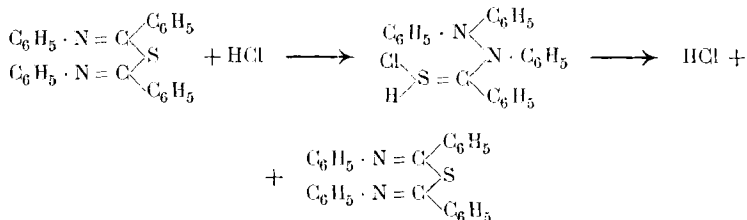
Titre KOH en excès. Employé 14,45 cm³ 0,1 - n. HCl

Calculé pour C₂₆H₂₀N₂S, HCl HCl 8,53%

Trouvé „ 8,20%

¹⁾ *Jamieson*, ainsi que *Raffo* et *Rossi*, indiquent 202—204°.

Vu sa couleur rouge, il est probable que ce chlorhydrate possède la constitution thionique. A l'air humide, il se décompose peu à peu en sulfure de benzanilide et acide chlorhydrique, ce qui nous oblige à admettre alors une transposition en sens inverse. Suivant cette hypothèse nous aurions alors :



α-Thiobenznaphtalide.



Ce corps, nécessaire à la préparation des sulfures d'anilides suivants, a été obtenu en faisant agir une partie de pentasulfure de phosphore sur deux d'*α*-benznaphthalide¹⁾ en solution dans le „solvent-naphta“ dans les mêmes conditions que la diméthyl-p-aminothiobenzanilide²⁾, et purifié par cristallisation dans l'alcool. Rendement: 50—55 % de la théorie. Cristaux jaunes fondant à 149—150°; il est soluble dans la soude caustique et reprécipité de cette solution par les acides.

Ce corps a déjà été préparé par *Jacobson*³⁾ par fusion d'un mélange de pentasulfure de phosphore et d'*α*-benznaphthalide. Il indique un rendement de 30 %.

0.2103 gr. subst. ont donné 0,1846 gr. BaSO₄

0.2054 gr. subst. ont donné 0,1826 gr. BaSO₄

Calculé pour C₁₇H₁₃NS S 12,18 %

Trouvé „ 12,08; 12,21 %

β-Thiobenznaphtalide.



Préparée dans les mêmes conditions que son isomère *α* à partir de la *β*-benznaphthalide. Paillettes jaunes fondant de 160 à

¹⁾ Préparée par l'action du chlorure de benzoyle à froid sur l'*α*-naphthylamine finement pulvérisée en présence d'une solution de carbonate de sodium.

²⁾ *Rivier et Schneider*, *Helv.* **2**, 719 (1919).

³⁾ *B.* **20**, 1897 (1887).

162°. Rendement 60—65%. Soluble aussi dans la soude caustique et reprecipitee par les acides.

0,1965 gr. subst. ont donné 0,5582 gr. CO₂ et 0,0853 gr. H₂O

0,2123 gr. subst. ont donné 0,6041 gr. CO₂ et 0,0971 gr. H₂O

0,2045 gr. subst. ont donné 0,1780 gr. BaSO₄

0,2137 gr. subst. ont donné 0,1892 gr. BaSO₄

Calculé pour C ₁₇ H ₁₃ NS	C 77,52	H 4,98	S 12,18%
Trouvé	„ 77,49; 77,63	„ 4,86; 5,12	„ 11,96; 12,16%

Sulfure d'α-benznaphtalide I et Thiobenzoyl-di-α-naphtylbenzénylamidine II.



a) *Sulfure d'α-benznaphtalide.*

Il se prépare par la même méthode que le sulfure de benzamide, soit par l'action de l'iminochlorure d'α-benznaphtalide ¹⁾ sur le sel de potassium de l'α-thiobenznaphtalide. Il faut avoir soin de bien refroidir pendant l'opération. Dès que l'adjonction du chlorure est terminée, ajouter un volume égal d'alcool. Au bout d'un instant il se précipite une poudre cristalline jaune. Le rendement est peu satisfaisant (15—20% de la théorie).

Ce corps est très peu soluble dans l'alcool. En opérant rapidement on peut le recrystalliser dans l'éther acétique sans modification. En chauffant quelque temps la solution ou en la concentrant, elle devient peu à peu rouge, et par refroidissement il se sépare alors des cristaux d'un rouge grenat.

Le corps jaune fond à 130—131° en donnant un liquide rouge qui ne se solidifie ni en laissant refroidir ni en chauffant.

0,1574 gr. subst. ont donné 0,4774 gr. CO₂ et 0,0695 gr. H₂O

0,1824 gr. subst. ont donné 9,56 cm³ N₂ (18,5° et 725,7 mm)

0,1509 gr. subst. ont donné 0,0713 gr. BaSO₄

Calculé pour C₃₄H₂₄N₂S C 82,89 H 4,91 N 5,69 S 6,51%

Trouvé „ 82,74 „ 4,94 „ 5,73 „ 6,49%

0,3546 gr. subst. dans 16,991 gr. de benzène ont donné un abaissement Δ = 0,215°.

¹⁾ *Just.*, B. 19, 984 (1886).

0,2447 gr. subst. dans 16,991 gr. de benzène ont donné un abaissement $\Delta = 0,150^\circ$.

Poids moléculaire: Calculé pour $C_{34}H_{24}N_2S$	492,4
Trouvé	485; 480.

b) *Thiobenzoyl-di- α -naphtyl-benzénylamidine.*

Ce corps, formé par transposition de son isomère ci-dessus, a été cristallisé dans l'éther acétique. Cristaux rouge grenat fondant à $156-157^\circ$.

0,1321 gr. subst. ont donné 0,4000 gr. CO_2 et 0,0608 gr. H_2O

0,2143 gr. subst. ont donné 11,18 $cm^3 N_2$ (21° et 725 mm)

0,1708 gr. subst. ont donné 0,0804 gr. $BaSO_4$

Calculé pour $C_{34}H_{24}N_2S$ C 82,89 H 4,91 N 5,69 S 6,51 %

Trouvé „ 82,61 „ 5,15 „ 5,63 „ 6,46 %

0,3268 gr. subst. dans 15,435 gr. de benzène ont donné un abaissement $\Delta = 0,218^\circ$.

0,3106 gr. subst. dans 15,435 gr. de benzène ont donné un abaissement $\Delta = 0,209^\circ$.

Poids moléculaire: Calculé pour $C_{34}H_{24}N_2S$	492,4
Trouvé	486; 481.

Les résultats d'analyse et ceux de la détermination du poids moléculaire par cryoscopie montrent que nous avons affaire à deux isomères. Nous avons exposé plus haut comment nous interprétons cette isomérisation.

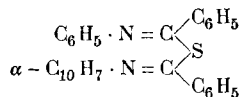
Nous avons étudié l'action sur ces deux corps des acides chlorhydrique et sulfurique.

La poudre du corps jaune, traitée par une molécule d'acide chlorhydrique en solution dans l'éther absolu, donne un chlorhydrate rouge qui se dissocie à l'air. Un excès d'acide chlorhydrique le décompose. L'acide sulfurique concentré dissout le corps jaune en donnant une solution rouge qui, avec l'eau, fournit un mélange de benznaphtalide et de thiobenznaphtalide.

Le corps rouge, traité par l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions, est décomposé; en ajoutant de l'eau ou de l'alcool on obtient un mélange de benznaphtalide et de thiobenznaphtalide. L'acide sulfurique concentré agit de même.

Enfin le corps rouge est décomposé, par ébullition prolongée de sa solution alcoolique, en benznaphtalide et en thiobenznaphtalide. Nous avons donc pu transposer le corps jaune en son isomère rouge, mais la transposition inverse ne se produit pas.

Sulfure de benzanilide et d' α -benznaphthalide.



Ce corps s'obtient soit par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur le sel de potassium de l' α -thiobenznaphtalide, soit par celle de l'iminochlorure d' α -benznaphthalide sur le sel de potassium de la thiobenzanilide. On obtient dans les deux cas le même produit. Cristaux jaunes fondant à 176—177°. Il ne se transpose pas par la chaleur.

0,1260 gr. subst. ont donné 0,3753 gr. CO₂ et 0,0558 gr. H₂O

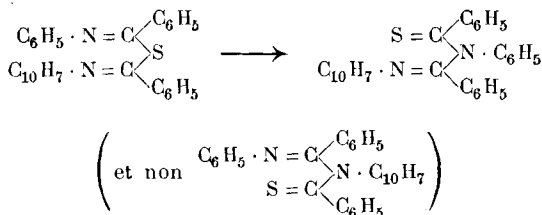
0,1543 gr. subst. ont donné 0,4609 gr. CO₂ et 0,0666 gr. H₂O

0,1957 gr. subst. ont donné 0,1061 gr. BaSO₄

0,1972 gr. subst. ont donné 0,1040 gr. BaSO₄

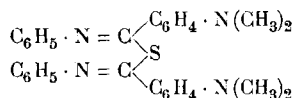
Calculé pour C ₃₀ H ₂₂ N ₂ S	C 81,40	H 5,01	S 7,25 0/0
Trouvé	, 81,26; 81,49	, 4,96; 4,83	, 7,45; 7,24 0/0

L'acide chlorhydrique en solution étherée donne avec ce sulfure un chlorhydrate rouge amorphe instable. Un excès d'acide chlorhydrique le décompose, et en reprenant le produit de décomposition par l'alcool on obtient de la thiobenzanilide et de l' α -benznaphthalide (et non de la benzanilide et de l' α -thiobenznaphtalide). Cela montre que, dans la transposition qui précède la décomposition, c'est le groupe C₆H₅N, et non le groupe C₁₀H₇N, qui change de place avec l'atome de soufre :



Des essais de préparation du sulfure de β -benznaphthalide et du sulfure de benzanilide et de β -benznaphthalide n'ont pas donné de résultat positif. Nous ne savons à quoi attribuer ce fait; peut-être faut-il y voir un empêchement stérique, ou une plus grande instabilité des produits de réaction.

Sulfure de diméthyl-p-amino-benzanilide.



La méthode qui a donné les meilleurs résultats pour la préparation de ce corps est l'action du sulfure de potassium sur le chlorhydrate de l'iminochlorure de diméthyl-p-amino-benzanilide¹⁾ (voir plus haut méthode n^o 1). Il se forme en même temps qu'un peu de diméthyl-p-amino-thiobenzanilide²⁾, qui est moins soluble dans le benzène, ce qui permet de les séparer. Prismes ou aiguilles jaunes fondant à 155—156°.

0,1864 gr. subst. ont donné 0,5135 gr. CO₂ et 0,1066 gr. H₂O

0,2013 gr. subst. ont donné 0,5557 gr. CO₂ et 0,1128 gr. H₂O

0,1582 gr. subst. ont donné 0,0758 gr. BaSO₄

0,1103 gr. subst. ont donné 0,0521 gr. BaSO₄

Calculé pour C ₃₀ H ₃₀ N ₄ S	C 75,27	H 6,32	S 6,69 %
Trouvé	„ 75,15; 75,31	„ 6,40; 6,27	„ 6,58; 6,49 %

Le même corps se forme par l'action de la potasse alcoolique (2,5-n.) sur la diméthyl-p-amino-thiobenzanilide, la potasse éliminant une molécule d'hydrogène sulfuré sur deux de thiobenzanilide.

L'acide chlorhydrique en solution étherée se combine au sulfure de diméthyl-p-amino-benzanilide pour donner un chlorhydrate jaune clair. Ce sel est cristallin et soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. L'eau pure produit une dissociation hydrolytique partielle. La titration montre qu'il contient deux molécules d'acide chlorhydrique.

A 0,5724 gr subst. ont été ajoutés 2,45 cm³ n. KOH alcool., puis de l'eau. Filtré et lavé. Le précipité est de l'iminosulfure intact. Le filtrat est titré par 0,1-n. HCl. Employé 6,00 cm³.

Calculé pour C ₃₀ H ₃₀ N ₄ S, 2HCl	HCl 13,23 %
Trouvé	„ 12,80 %

L'acide sulfurique concentré dissout le sulfure de diméthyl-p-amino-benzanilide en une solution jaune pâle. L'eau ne produit pas de précipité dans cette solution, mais bien les alcalis, qui précipitent le sulfure.

¹⁾ Rivier et Schneider, Helv. 2, 718 (1919).

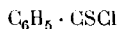
²⁾ Rivier et Schneider, Helv. 2, 719 (1919).

Un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique ne produit pas de décomposition. Cette différence avec les iminosulfures précédents, comme aussi la couleur des sels, nous font penser que ceux-ci ont la même constitution que la base libre, et que l'acide se fixe non sur le soufre, mais sur les deux groupes $N(CH_3)_2$.

Cet iminosulfure ne se transpose pas par la chaleur.

Action du chlorure de thiobenzoyle sur les amidines trisubstituées.

Chlorure de thiobenzoyle.



Nous avons cherché à préparer ce corps par l'action du chlorure de thionyle, du trichlorure et du pentachlorure de phosphore sur le thione-benzoate d'éthyle $C_6H_5 \cdot CS \cdot OC_2H_5$ ¹⁾, mais cela sans succès. Nous avons alors appliqué la méthode indiquée par *Staudinger* et *Sieglwart* ²⁾, soit l'action du chlorure de thionyle sur l'acide dithiobenzoïque. N'ayant pas à notre disposition un appareil permettant de distiller dans le vide absolu, nous avons travaillé avec un produit contenant encore un peu de chlorure de soufre S_2Cl_2 .

Amidines trisubstituées.

Les amidines qui nous étaient nécessaires ont été préparées par l'action des iminochlorures correspondants sur les amines.

Diphényl-benzénylamidine $C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5)NH \cdot C_6H_5$ ³⁾. Par l'action de l'aniline en excès, à froid et sans dissolvant, sur l'iminochlorure de benzanilide. La masse s'échauffe et tout devient liquide. Après refroidissement, broyer avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré, diluer avec de l'eau et filtrer. Traiter le

¹⁾ *Matsui*, Mem. Coll. Eng. Kyoto 1, 285 (1908). C. 1909, II, 423.

²⁾ *Sieglwart*, Thèse. Zürich 1917.

³⁾ *Gerhardt*, A. Ch. [3], 53, 302; A. 108, 219 (1858).

résidu solide par une solution de soude caustique et extraire la base par l'éther. Point de fusion 144°.

Di- α -naphthyl-benzénylamidine $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_{10}H_7-\alpha)NH \cdot C_{10}H_7-\alpha$.
Préparée par l'action de l' α -naphthylamine finement pulvérisée sur une solution chloroformique de l'iminochlorure d' α -benznaphthalide. Chauffer au bain-main, puis distiller le chloroforme. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique, puis on filtre et le chlorhydrate resté sur le filtre est décomposé par la soude et extrait par l'éther comme ci-dessus. L'amidine est purifiée par cristallisation dans l'alcool. Paillettes jaune pâle. Point de fusion 160—161°.

0,1980 gr. subst. ont donné 0,6303 gr. CO₂ et 0,0978 gr. H₂O

0,2021 gr. subst. ont donné 0,6454 gr. CO₂ et 0,0966 gr. H₂O

0,2034 gr. subst. ont donné 12,20 cm³ N₂ (19° et 722,8 mm)

Calculé pour C ₂₇ H ₂₀ N ₂	C 87,05	H 5,42	N 7,53 %
Trouvé	„ 87,04; 87,12	„ 5,53; 5,35	„ 7,49 %

Di- β -naphthyl-benzénylamidine $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_{10}H_7-\beta)NH \cdot C_{10}H_7-\beta$
Déjà préparée par *Maschke*¹⁾ par un procédé quelque peu différent, cette amidine se forme dans les mêmes conditions que la précédente à partir des isomères β correspondants. Cristaux incolores. Point de fusion 154—155°.

0,2185 gr. subst. ont donné 0,6951 gr. CO₂ et 0,1080 gr. H₂O

0,1854 gr. subst. ont donné 0,5903 gr. CO₂ et 0,0894 gr. H₂O

0,1963 gr. subst. ont donné 13,89 cm³ N₂ (21° et 722,9 mm)

Calculé pour C ₂₇ H ₂₀ N ₂	C 87,05	H 5,42	N 7,53 %
Trouvé	„ 86,80; 86,85	„ 5,53; 5,40	„ 7,61 %

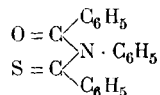
Nous avons fait agir le chlorure de thiobenzoyle sur les trois amidines ci-dessus, en solution dans le chloroforme et dans le tétrachlorure de carbone. Avec la diphenyl-benzénylamidine nous avons obtenu, aussi bien à froid qu'à chaud, le sulfure de benz-anilide jaune (C₆H₅·N:C·C₆H₅)₂S, décrit plus haut. La thio-benzoyl-diphényl-benzénylamidine, qui aurait dû se former, s'est donc transposée immédiatement dans son isomère symétrique.

L'action du chlorure de thiobenzoyle sur les deux dinaphthyl-benzénylamidines n'a pas donné de résultats positifs.

¹⁾ C. 1886, 824.

Acylthioanilides.

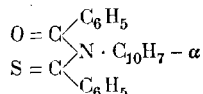
Benzoylthiobenzanilide



Ce corps a déjà décrit par *Jamieson* ¹⁾. Nous l'avons préparé en versant goutte à goutte une solution chloroformique de chlorure de benzyle dans une solution de thiobenzanilide dans la quantité théorique (une mol.) de potasse alcoolique 1,7-n. Après filtration du chlorure de potassium, la solution rouge est additionnée d'alcool. La benzoylthiobenzanilide se précipite et est purifiée par cristallisation dans l'éther acétique. Prismes rouges fondant à 108—109°, comme l'indique *Jamieson*.

0,2067 gr. subst.	ont donné	0,1479 gr. BaSO ₄
0,2113 gr. subst.	ont donné	0,1542 gr. BaSO ₄
Calculé pour C ₂₀ H ₁₅ ONS	S	10,10 %
Trouvé		„ 9,83; 10,02 %

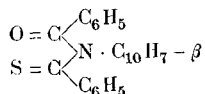
Benzoyl-α-thiobenznaphtalide



Préparée dans les mêmes conditions que la précédente par l'action du chlorure de benzyle sur le sel de potassium de l'α-thiobenznaphtalide. Cristaux rouges fondant à 145—146°.

0,2069 gr. subst.	ont donné	0,5943 gr. CO ₂	et	0,0852 gr. H ₂ O		
0,1986 gr. subst.	ont donné	0,5714 gr. CO ₂	et	0,0809 gr. H ₂ O		
0,2124 gr. subst.	ont donné	0,1337 gr. BaSO ₄				
0,2005 gr. subst.	ont donné	0,1292 gr. BaSO ₄				
Calculé pour C ₂₄ H ₁₇ ONS	C	78,44	H	4,66	S	8,73 %
Trouvé		„ 78,33; 78,49	„	4,61; 4,56	„	8,65; 8,87 %

Benzoyl-β-thiobenznaphtalide



Préparée comme la précédente par l'action du chlorure de benzyle sur le sel de potassium de la β-thiobenznaphtalide. Cristaux rouges fondant à 129—130°.

¹⁾ Am. Soc. **26**, 177 (1906).

0,2102 gr. subst. ont donné	0,6032 gr. CO ₂ et	0,0853 gr. H ₂ O	
0,1969 gr. subst. ont donné	0,5638 gr. CO ₂ et	0,0792 gr. H ₂ O	
0,1967 gr. subst. ont donné	0,1249 gr. BaSO ₄		
0,2134 gr. subst. ont donné	0,1321 gr. BaSO ₄		
Calculé pour C ₂₄ H ₁₇ ONS	C 78,44	H 4,66	S 8,73 %
Trouvé	„ 78,29; 78,14	„ 4,54; 4,66	„ 8,72; 8,50 %

Ces trois acylthioanilides sont décomposées par l'acide chlorhydrique en solution étherée, même en n'employant qu'une seule molécule d'acide. Il se forme du chlorure de benzoyle et la thioanilide correspondante. L'acide sulfurique concentré les dissout en les décomposant: en ajoutant de l'eau il se précipite la thioanilide correspondante. Elles sont également décomposées par la potasse alcoolique.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.

De l'action de l'ortho-aminothiophénol sur les orthoquinones.

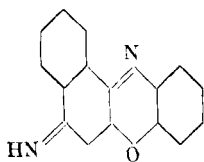
I. Naphto-phénothiazime-6

par

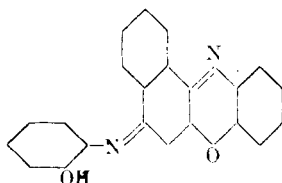
Knut Stahrffoss.

(20. XII. 19.)

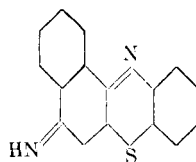
En étudiant l'action de l'o-aminophénol sur l'oxynaphtoquinonimide *Kehrmann* et *Markusfeld*¹⁾ ont obtenu en 1895 une substance bien cristallisée qu'ils crurent être d'abord la naphthophénoxazime de la formule I



I



II



III

De nouvelles recherches de *Kehrmann* et *Leemann*²⁾ prouvèrent que la substance obtenue dans ces conditions a la for-

¹⁾ B. 28, 355 (1895).

²⁾ B. 40, 2079 (1907).

mule II, mais que la naphto-phénoxazime peut cependant être obtenue en remplaçant dans la réaction ci-dessus l'ortho-amino-phénol par son chlorhydrate.

On pouvait dès lors prévoir l'existence d'un dérivé analogue sulfuré, répondant à la formule III, auquel reviendrait le nom de naphto-phénothiazime; on devait s'attendre à l'obtenir en remplaçant dans la synthèse de *Kehrmann* et *Leeman* l'o-aminophénol par l'o-aminothiophénol.

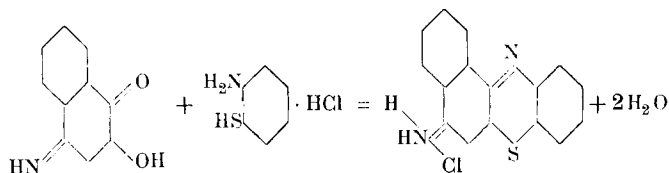
Sur le conseil de M. *Kehrmann*, j'ai entrepris l'étude de l'action de l'o-aminothiophénol sur les orthoquinones en général, en me proposant en première ligne la synthèse de la 6-naphto-phénothiazime.

J'ai tout d'abord essayé de la préparer en mettant en présence l'o-aminothiophénol et la 4-amino-1,2-naphtoquinone (oxynaphtoquinonimide), soit dans l'acide acétique glacial, soit dans l'acide acétique à 80 %, sans observer aucune réaction. En remplaçant l'aminothiophénol par son chlorhydrate et l'acide acétique par l'alcool comme dissolvant, les deux corps n'entrèrent pas davantage en réaction.

J'observai en revanche que le chlorhydrate et l'oxynaphtoquinonimide, délayés dans de l'acide acétique à 80 % et chauffés, réagissent très facilement. On obtient ainsi un liquide fortement coloré en rouge, fluorescent, rappelant par sa couleur une solution concentrée de permanganate de potassium.

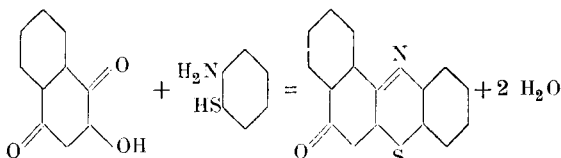
En ajoutant de l'eau à ce liquide jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on obtient, après filtration, une solution d'une matière colorante, qui se laisse facilement précipiter par addition d'acide chlorhydrique concentré ou de chlorure de sodium. Le chlorhydrate ainsi obtenu peut être purifié par dissolution dans l'eau et reprecipitation par du sel marin.

Les analyses de ce corps concordent avec la formule brute d'un chlorhydrate de l'imino-naphto-phénothiazine qui se serait formé d'après l'équation:



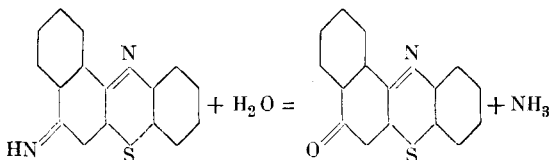
Cette constitution est du reste établie d'une façon certaine par les faits suivants :

Si on soumet le chlorhydrate en question à l'action de l'acide sulfurique, on obtient un corps, qui est identique à celui qui prend naissance dans l'action de l'o-aminothiophénol sur la 4-oxynaphtoquinone :



D'autre part la constitution de cette azthione est connue avec certitude, puisqu'elle a été obtenue aussi par oxydation de la thiophényl- α -naphtylamine par le chlorure ferrique ou par l'eau oxygénée.

La formation d'une naphto-phénazthione par l'action de l'acide sulfurique sur la nouvelle matière colorante ne peut être expliquée qu'en admettant pour celle-ci la formule d'une imino-naphto-phénothiazine. Cette formation résulterait alors d'une simple hydrolyse :



Cette synthèse paraît très facile ; mais la réaction elle-même est assez compliquée et son mécanisme paraît nettement différent de celui qui préside à la réaction correspondante de l'aminophénol.

En effet, l'imino-naphto-phénothiazine n'est pas le seul produit de l'action de l'o-aminothiophénol sur l'oxynaphtoquinonimide. Elle n'en est même pas le produit principal. Si une fois la réaction achevée, on ajoute de l'eau, on n'obtient pas seulement une solution de la matière colorante mais aussi un fort précipité rouge. Celui-ci paraît se comporter vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré comme un corps homogène. Il s'y dissout avec une coloration rouge brun. Par dilution avec un peu d'eau la couleur passe au vert olive, tandis qu'apparaît un précipité

vert. Si l'on dilue davantage, la couleur passe au rouge; à la fin, il se produit une hydrolyse avec dépôt d'un corps rouge et décoloration du liquide.

L'examen de ce précipité a pourtant montré qu'on est en présence d'au moins deux corps de constitutions très différentes. Je ne donnerai pas ici la description de ces nouvelles substances ni de leur séparation. Je me bornerai à les signaler comme corps accessoires dans la synthèse de l'imino-naphto-phénothiazine à partir de l'o-aminothiophénol. Ils feront l'objet d'une prochaine publication, leurs constitutions n'étant pas encore définitivement établies; ce sera aussi pour moi l'occasion de revenir sur le mécanisme de la réaction. Notons seulement dès maintenant que l'extrême facilité avec laquelle l'aminothiophénol est oxydé pourra probablement donner des indications précieuses pour expliquer la façon différente dont se comportent l'aminophénol et l'aminothiophénol dans ces réactions.

Chlorhydrate de l'imino-naphto-phénothiazine.

4,2 gr. de chlorhydrate d'o-aminothiophénol et 4,2 gr. de 4-amino-1,2-naphtoquinone (ce qui correspond à peu près à des quantités équimoléculaires) sont délayés dans une quantité d'acide acétique à 80% suffisante pour former un mélange épais; on chauffe à une douce ébullition pendant environ 20 minutes. La réaction terminée, le liquide, encore chaud, qui est fortement coloré en rouge et fluorescent, est dilué peu à peu avec un demi-litre d'eau bouillante. Il se forme un précipité considérable, que l'on essore et lave à l'eau chaude jusqu'à ce que celle-ci passe presque incolore. Au filtrat on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, ce qui produit un précipité cristallin brun du chlorhydrate de la matière colorante. Celui-ci est purifié par deux ou trois dissolutions et précipitations successives. Le rendement est variable, en moyenne de 1,5 gr. environ.

Le chlorhydrate ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre cristalline brun chocolat, stable à l'air et très facilement soluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte qui, par addition d'eau, passe au rouge.

0,1224 gr. subst. ont dégagé 10,3 cm³ N₂ à 13° et 716 mm.

Calculé pour C₁₆H₁₁N₂SCl N 9,39 0/0

Trouvé „ 9,52 0/0

Analyse du chloroplatinate :

0,1074 gr. subst. ont donné 0,0225 gr. de platine

Calculé pour (C₁₆H₁₁N₂SCl)₂PtCl₄ Pt. 20,87 0/0

Trouvé „ 21,00 0/0

La base libre, précipitée par l'ammoniaque des solutions aqueuses du chlorhydrate, est jaune et instable.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Sur quelques réactions de l'hydrure de calcium

par

S. Reich †¹⁾ et H. O. Serpek.

(28. XII. 19.)

L'action que l'hydrure de calcium exerce sur les métalloïdes et sur quelques-uns de leurs composés a été étudiée principalement par *Moissan*²⁾, par *Erdmann* et *van der Smissen*³⁾ et par *Mayer* et *Altmayer*⁴⁾. Mais les indications de ces auteurs sont contradictoires sur beaucoup de points. D'autre part, l'emploi de l'hydrure de calcium comme agent réducteur, notamment en chi-

¹⁾ Le Dr. *Sigismund Reich* a succombé, le 11 octobre dernier, à une grave maladie, dont il était atteint depuis quelques mois. Sa mort est une très grande perte pour le laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève, dont il était assistant depuis 1910, et où il était aussi aimé des étudiants qu'apprécié du directeur de ce laboratoire. *Reich* a laissé plusieurs travaux inédits, et en partie inachevés. On a pu, à l'aide de ses notes, en reconstituer quelques-uns, qui paraîtront dans le présent fascicule de ce journal et dans les suivants.

A. Pictet.

²⁾ C. R. **127**, 129 (1898); **136**, 1524 (1903). A. Ch. [7] **18**. 311 (1898); [8] **6**, 289 (1905).

³⁾ A. **361**, 32 (1908).

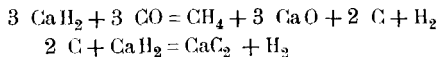
⁴⁾ B. **41**, 3074 (1908).

mie organique, méritait d'être soumis à un examen plus approfondi. Ces deux raisons nous ont fait procéder à quelques nouvelles expériences, dont nous donnons ici le résumé.

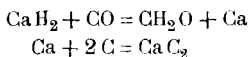
Action de l'hydrure de calcium sur l'oxyde de carbone.

Moissan dit que tous les hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux, chauffés en présence d'oxyde de carbone, se transforment partiellement en formiates; mais il ne cite pas d'expérience se rapportant spécialement à l'hydrure de calcium.

Mayer et *Altmayer* ont reconnu que l'oxyde de carbone est réduit par l'hydrure de calcium à une température supérieure à 400° (optimum 500—550°) et se convertit en *méthane*. Le résidu solide de l'opération est constitué par un mélange de carbure de calcium, de chaux vive, de charbon et d'un peu de carbonate de chaux, mais ne contient ni formiate, ni oxalate. Ils expriment les deux réactions principales par les équations suivantes:



En répétant cette dernière expérience, nous avons trouvé qu'à côté du méthane et de l'hydrogène, il se produit une notable quantité d'un troisième gaz, qui est l'*aldéhyde formique*. Aux deux réactions précédentes, il faut donc joindre encore les suivantes:



Nous avons opéré en faisant passer de l'oxyde de carbone, pendant deux heures, d'abord dans un flacon laveur à potasse, puis dans de l'acide sulfurique concentré, et enfin sur de l'hydrure de calcium, étalé en couche mince dans un tube de verre chauffé au rouge sombre. Les produits gazeux étaient reçus dans de l'eau, où ils se dissolvaient en partie.

La présence de l'aldéhyde formique dans cette solution a été reconnue, non seulement à son odeur, mais aussi par les réactions suivantes:

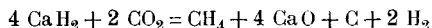
1. Réduction de la solution ammoniacale d'argent;
2. Décoloration du permanganate;
3. Coloration bleue avec la diméthylaniline et le peroxyde de plomb (réaction de Trillat);

4. Coloration bleue avec une solution alcoolique d'acide gallique;
5. Coloration rouge-violet avec une solution alcoolique de résorcine;
6. Formation d'hexaméthylène-tétramine par addition d'ammoniaque et évaporation.

Cette dernière réaction nous a permis un dosage de l'aldéhyde. A partir de 3 litres d'oxyde de carbone, nous avons obtenu 0,48 gr. d'hexaméthylène-tétramine, ce qui correspond à 0,62 gr. d'aldéhyde; d'où l'on calcule qu'un peu plus des 16 % de l'oxyde de carbone ont été convertis en aldéhyde formique.

*Action de l'hydrure de calcium sur l'anhydride carbonique
et sur les carbonates.*

Moissan veut avoir obtenu des formiates et des oxalates en chauffant dans une atmosphère d'anhydride carbonique les hydrures de tous les métaux alcalins et alcalino-terreux. Erdmann et van der Smissen n'ont pu confirmer cette observation en opérant avec l'hydrure de calcium à la température de 250°, tandis que Mayer et Altmayer disent avoir obtenu des traces des deux sels à 500—600°, la réaction principale ayant lieu selon l'équation:



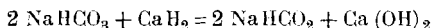
Nous n'avons pas répété l'expérience avec le gaz carbonique, mais nous avons trouvé que l'hydrure de calcium réagit très facilement avec le carbonate et le bicarbonate de soude, en les réduisant partiellement en *formiates*.

Nous avons chauffé légèrement, dans un tube de verre, un mélange intime d'hydrure et de bicarbonate. La réaction, une fois commencée, se poursuit d'elle-même. On reprend la masse refroidie par l'eau et on filtre. Il reste sur le filtre une grande quantité d'hydrate de calcium, tandis que la solution contient du formiate. Elle décolore, en effet, le permanganate, elle donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge, et avec le nitrate d'argent un précipité blanc, qui noircit à l'ébullition. Par distillation avec de l'acide sulfurique elle fournit un liquide acide, qui précipite en blanc par l'acétate de plomb, et qui, neutralisé par l'ammoniaque et évaporé à sec, laisse un résidu cristallin, fusible

à 114—116°. Le formiate d'ammoniaque présente le même point de fusion, ainsi que le mélange des deux sels.

7 gr. de bicarbonate nous ont donné 0,7 gr. de formiate d'ammoniaque, ce qui représente le 13,2% du rendement théorique.

La réduction du bicarbonate de soude en formiate pourrait être représentée comme suit :



mais il est possible que le bicarbonate se décompose d'abord en carbonate neutre, et anhydride carbonique et que l'un ou l'autre de ces deux produits réagisse ensuite avec l'hydrure de calcium. En effet, en chauffant le carbonate de soude anhydre avec de l'hydrure de calcium, nous avons obtenu aussi du formiate, en quantité sensiblement égale à celle qu'avait fournie le bicarbonate.

Action de l'hydrure de calcium sur l'azote.

Ici encore, les résultats obtenus par différents observateurs sont divergents. *Gautier*¹⁾ dit que l'hydrure de calcium réagit avec l'azote vers 700°. *Erdmann* et *van der Smissen* affirment n'avoir obtenu aucune trace d'ammoniaque entre 500 et 800°, ce qui est confirmé par *Haber* et *van Oordt*²⁾. En revanche, *Kaiser*³⁾ prétend que l'ammoniaque peut être préparée de cette manière.

Nous avons fait l'expérience avec de l'azote pur, préparé en chauffant une solution de nitrite de soude et de nitrate d'ammoniaque, et purifié par son passage dans une solution de bichromate, dans une solution de soude, et au contact d'une spirale de cuivre chauffée au rouge sombre. Nous avons conduit le gaz sur de l'hydrure de calcium chauffé à environ 500°, et nous l'avons reçu ensuite dans de l'eau. Au bout d'une heure, celle-ci avait pris une réaction alcaline et laissait, après évaporation avec de l'acide chlorhydrique, un résidu cristallin et sublimable qui, chauffé avec de la soude, dégagait du gaz ammoniac. Mais la quantité de ce sel était minime.

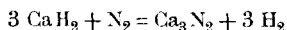
En revanche, le résidu solide de l'opération, traité par l'eau froide, dégage des quantités beaucoup plus fortes d'ammoniaque.

¹⁾ C. R. **134**, 1108 (1902).

²⁾ Z. an. Ch. **44**, 340 (1905).

³⁾ Brevet français 350966 (1905).

Il est donc probable que la réaction principale réside dans la formation d'azoture de calcium :



Action de l'hydrure de calcium sur l'acétone.

100 gr. d'acétone sont additionnés, par petites portions, de 40 gr. d'hydrure de calcium finement pulvérisé. Chaque addition provoque un vif dégagement d'hydrogène, et le liquide se réchauffe jusqu'à l'ébullition. On ajoute de l'éther, on filtre, et on soumet le liquide à la distillation fractionnée à la pression ordinaire. On sépare ainsi deux fractions principales, passant l'une à 128—130°, l'autre à 226—236°.

La première fraction (10 gr.) est formée d'oxyde de mésityle, que nous avons caractérisé par son odeur, son point d'ébullition et le point de fusion 95° de sa combinaison bisulfite.

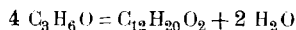
La seconde fraction (20 gr.) constitue un liquide épais, jaune, et d'odeur aromatique; il nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

0,1566 gr. subst.	ont donné	0,4245 gr. CO ₂	et	0,1396 gr. H ₂ O
0,1743 gr. subst.	ont donné	0,4703 gr. CO ₂	et	0,1559 gr. H ₂ O
Calculé pour (C ₆ H ₁₀ O) _n		C 73,40		H 10,27 %
Trouvé		„ 73,93; 73,60		„ 9,97; 10,01 %

Cryoscopie: 0,2701 gr. subst.; 17,149 gr. benzène; abaissement: 0,042

Poids moléculaire: Calculé pour (C ₆ H ₁₀ O) ₂	196
Trouvé	195

Le nouveau corps a donc la formule C₁₂H₂₀O₂ et s'est formé par condensation de 4 molécules d'acétone avec départ de 2 molécules d'eau :

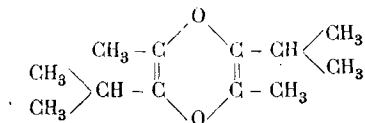


Quant à sa constitution, elle nous semble découler des observations suivantes :

1. Il ne se dissout pas dans une solution de bisulfite de soude;
2. Il ne se combine pas à la phénylhydrazine et à la semi-carbazide;
3. Il ne réagit ni avec les chlorures d'acétyle ou de benzoyle, ni avec l'anhydride acétique, ni avec le sodium;

4. Traité par une solution titrée de brome dans le sulfure de carbone il en décolore une quantité exactement égale à 4 atomes.

De ces essais on peut conclure à l'absence de groupes hydroxyles et cétoniques, à l'existence de deux doubles liaisons, et à la formule de constitution suivante :



L'acétophénone donne aussi, à 240°, avec l'hydrure de calcium, des produits de condensation. Nous ne les avons pas étudiés de plus près.

Action de l'hydrure de calcium sur la quinoléine et sur la pyridine.

Nous avons chauffé pendant trois heures à 220° 30 gr. de quinoléine avec 19 gr. d'hydrure de calcium. La masse a été ensuite coulée dans une solution étendue de soude et agitée avec de l'éther; celui-ci abandonne par évaporation une huile qui ne tarde pas à cristalliser. On sépare la partie solide au moyen du benzène froid, où elle est très peu soluble; par cristallisation dans le benzène bouillant, puis dans l'alcool, on obtient de superbes aiguilles, que leur point de fusion, situé à 190°, et leurs autres propriétés, permettent d'identifier au *ββ-biquinolyle*.

Avec la pyridine, chauffée en tube fermé à 160—165° avec l'hydrure de calcium, nous avons obtenu une petite quantité de cristaux fusibles à 54—56°. Ce point de fusion ne coïncide avec celui d'aucun des bipyridyles connus.

Dans ces deux réactions, il ne se forme aucun dérivé hydrogéné de la quinoléine ou de la pyridine.

Autres essais.

Nous avons traité quelques autres composés organiques, tels que l'éther acétique, le benzène, le nitrobenzène, l'antraquinone, par l'hydrure de calcium à différentes températures, mais sans pouvoir constater la moindre réaction.

L'hydrure de calcium ne semble donc agir comme réducteur qu'à très haute température. Son emploi pour l'hydrogénation des composés organiques ne pourra donc être que très restreint, d'autant plus que son action, lorsqu'elle a lieu, semble provoquer de préférence des condensations.

Mentionnons en terminant que l'hydrure de calcium, introduit dans une solution étherée de chlorure ferrique, y produit un précipité brun, en même temps qu'un vif dégagement d'hydrogène. Ce précipité, qui est soluble dans l'eau avec une réaction acide, contient du fer, du calcium, du chlore et de l'éther. Son analyse conduit à la formule $\text{Ca}_3\text{FeCl}_5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_3$

0,2603 gr. de subst. ont donné 0,0712 gr. Fe_2O_3
 0,5432 gr. de subst. ont donné 0,1585 gr. CaO
 0,6049 gr. de subst. ont donné 0,7837 gr. AgCl
 0,1111 gr. de subst. ont perdu par calcination 0,0592 gr.

Calculé pour $\text{Ca}_3\text{FeCl}_5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_3$	Ca 20,88	Fe 9,70	Cl 30,81	Ether 38,61
Trouvé	„ 20,85	„ 9,56	„ 32,05	„ 38,70

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université,
 décembre 1919.

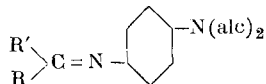
Sur l'aldéhyde 2-nitro-4-cyanobenzoïque et le 6,6'-dicyano-indigo

par

S. Reich † et E. Lenz.

(28. XII. 19.)

*Ehrlich et Sachs*¹⁾ ont trouvé que les composés contenant un groupe *méthylène* dont les atomes d'hydrogène sont rendus mobiles par le voisinage de radicaux électro-négatifs, se condensent avec les p-nitroso-dialcoylanilines en donnant des azométhines de la formule générale



que l'on peut transformer ensuite en cétones par hydrolyse.

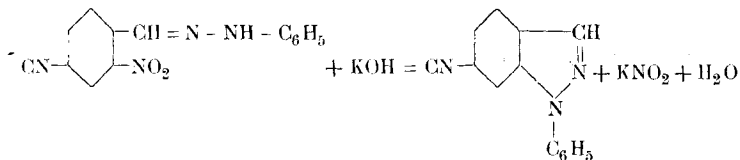
¹⁾ B. 32, 2341 (1899).

*Sachs et Kempf*¹⁾ ont appliqué plus tard cette même réaction, à des composés contenant un groupe *méthyle* dont les atomes d'hydrogène ont le même caractère de mobilité. Ils ont réussi ainsi à convertir le 2,4-dinitroluène et le trinitrotoluène dans les benzaldéhydes correspondantes.

Nous avons trouvé que le groupe CN, substitué à l'un des groupes NO₂ du 2,4-dinitrotoluène, favorise d'une manière semblable la condensation avec la p-nitroso-diméthylaniline, et nous avons pu préparer ainsi l'*aldéhyde 2-nitro-4-cyanobenzoiïque*, composé jusqu'ici inconnu. Cette aldéhyde nous a paru intéressante à divers titres, et nous l'avons étudiée particulièrement dans les trois directions suivantes:

1. La faculté de cyclisation de sa phénylhydrazone par l'action des alcalis;
2. son isomérisation sous l'influence de la lumière;
3. sa transformation en dicyano-indigo.

En ce qui concerne le premier point, l'un de nous²⁾ avait été amené à émettre l'hypothèse que l'une des conditions indispensables de la cyclisation des hydrazones des benzaldéhydes ortho-nitrées est d'ordre stéréochimique: c'est l'accumulation d'atomes autour du carbone aldéhydique. La manière dont se comporte la phénylhydrazone de la 2-nitro-4-cyanobenzaldéhyde semble fournir une nouvelle preuve en faveur de cette hypothèse: en effet, elle ne se cyclise pas pour donner un dérivé de l'isindazol; la réaction exprimée par l'équation suivante ne se produit pas, bien que le groupe CN, en tant que second groupe négatif, dût suffire à rendre mobile le groupe NO₂ situé en ortho.



Soumise à l'action de la lumière, la 2-nitro-4-cyanobenzaldéhyde subit l'isomérisation caractéristique des benzaldéhydes

¹⁾ B. 35. 1224 (1902).

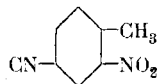
²⁾ B. 46, 2380 (1913); Helv. 2, 84 (1919).

orthonitrées, étudiée par *Ciamician* et *Silber*¹⁾, *Kempf*²⁾ et *Sachs* et *Sichel*³⁾. Elle se transforme très rapidement et presque intégralement en *acide 2-nitroso-4-cyanobenzoïque*. Il nous semble donc que la présence du groupe CN favorise sensiblement cette transposition d'atomes.

Enfin, par condensation avec l'acétone, notre aldéhyde se convertit aisément en *6,6'-dicyano-indigo*. On sait que c'est par une réaction semblable que *Baeyer* et *Drewsen* ont obtenu pour la première fois l'indigo synthétique en quantité un peu notable. Depuis que *Friedländer*⁴⁾ a pu identifier la pourpre des Anciens avec le *6,6'-dibromo-indigo*, l'attention a été attirée sur les changements de nuance, assez considérables, qui se produisent chez l'indigo lorsqu'on y introduit des groupes négatifs dans les positions 6 et 6', ainsi que cela résulte de l'étude du *6,6'-dichloro-indigo* par *Sachs* et *Sichel*⁵⁾, du *6,6'-diméthoxy-indigo* par *Bruckner*⁶⁾ et de l'*acide indigo-6,6'-disulfonique* par *Vorländer* et *Schubart*⁷⁾. Il nous a donc paru intéressant de préparer et d'étudier l'indigo contenant le groupe cyanogène dans les mêmes positions, d'autant plus que l'influence de ce groupe sur les propriétés tinctoriales a été peu étudiée jusqu'ici.

Partie expérimentale.

2-Nitro-4-tolunitrile.



Nous l'avons préparé en modifiant comme suit les indications de *Niementowski*⁸⁾ et de *Noyes*⁹⁾: 136 gr. de *2-nitro-4-toluidine* (préparée par réduction du *2,4-dinitrotoluène* au moyen du sulfure d'ammonium) sont dissous au bain-marie dans 220 cm³ d'*acide chlorhydrique* concentré et 660 cm³ d'eau. On provoque une cristallisation fine en refroidissant brusquement, puis l'on diazote avec 70,5 gr. de *nitrite de soude* et l'on verse la solution, par petites portions, dans une solution de *cyanure cuivreux*, chauffée

¹⁾ B. **34**, 2040 (1901); **36**, 4373 (1903).

²⁾ B. **35**, 2704 (1902). ⁵⁾ B. **37**, 1862 (1904).

⁴⁾ B. **42**, 765 (1909).

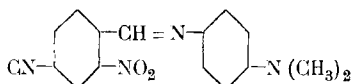
⁵⁾ B. **37**, 1862 (1904). ⁶⁾ B. **42**, 769 (1909).

⁷⁾ B. **34**, 1860 (1901).

⁸⁾ B. **21**, 1535 (1888). ⁹⁾ Am. **10**, 484 (1888).

au bain-marie. Le nitrile se sépare, sous la forme d'un précipité brun-chocolat. On continue à chauffer pendant dix minutes, on filtre et on traite le produit brut par le benzène bouillant. Après évaporation du benzène, le résidu est recristallisé dans l'eau bouillante. Aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 107°, solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène. Rendement 80 % de la théorie.

p-Diméthylaminophényl-2-nitro-4-cyano-phénylazométhine.



50 gr. de nitrotolunitrile et 46 gr. de *p*-nitrosodiméthylaniline sont dissous au bain-marie dans 300 cm³ d'alcool absolu. On ajoute 34 gr. de carbonate de soude anhydre finement pulvérisé, et on chauffe le mélange à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, en ayant soin de l'agiter souvent. Au bout de deux heures la coloration passe du vert foncé au brun rouge. Quatre heures plus tard, le produit de condensation commence à se déposer sur les parois du ballon. Après dix heures de chauffe on le sépare par filtration et on le lave à l'alcool absolu. Le liquide filtré contient encore des quantités considérables de nitrosodiméthylaniline non transformée. On lui ajoute 30 gr. de carbonate de soude et l'on continue à chauffer. On sépare encore deux fois, de la même manière, le produit de condensation qui s'est formé. Durée totale du chauffage: 20 heures. Rendement 25,2 gr.

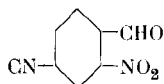
Après recristallisation dans l'alcool, l'azométhine forme des aiguilles presque noires, qui prennent un éclat métallique lorsqu'on les triture. La poudre fond à 182,5—183° en se décomposant. Elle est peu soluble dans la ligroïne et dans l'alcool froid, davantage dans l'alcool bouillant (solution rouge foncé), l'éther, le benzène et le nitrobenzène.

0,1036 gr. subst. ont donné 17,6 cm³ N₂ (10°, 722 mm)

Calculé pour C₁₆H₁₄N₄O₂ N 19,07 %

Trouvé „ 19,47 %

2-Nitro-4-cyano-benzaldéhyde.



On fait un mélange de 20 gr. d'azométhine, 80 cm³ d'acide chlorhydrique, 120 cm³ d'eau et 500 cm³ de benzène, et on agite le tout pendant quelques heures; puis on sépare la couche benzénique, qui a pris une couleur rouge orangé, on la neutralise par un peu de carbonate de soude, on la fait bouillir avec du noir animal, et on chasse le benzène par évaporation dans le vide. L'aldéhyde ne tarde pas à se déposer en masses cristallines jaunâtres, qui se colorent peu à peu en rouge à l'air. Rendement: 10 grammes.

Recristallisée dans la ligroïne, la 2-nitro-4-cyano-benzaldéhyde forme des aiguilles rouges, fusibles à 110°, un peu solubles dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude, la ligroïne bouillante et le chloroforme, et très solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone et l'éther.

0,1068 gr. subst. ont donné 0,2136 gr. CO₂ et 0,0227 gr. H₂O

0,0877 gr. subst. ont donné 12,9 cm³ N₂ (23°, 733 mm)

Calculé pour C₈H₄N₂O₃ C 54,53 H 2,29 N 15,92 %

Trouvé „ 54,54 „ 2,38 „ 16,14 %

La solution aqueuse de l'aldéhyde, qui est d'une couleur jaune paille, réduit la solution ammoniacale d'argent et colore en rouge vif une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

Oxime. Nous l'avons préparée en chauffant pendant une heure au bain-marie les quantités calculées d'aldéhyde, de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de soude, en solution alcoolique faible. Recristallisée dans l'alcool, elle forme des aiguilles rougeâtres, fusibles à 142—143°. Elle est très soluble dans l'alcool, l'acétone et l'éther, moins soluble dans le benzène et le chloroforme, encore moins dans la ligroïne, et insoluble dans l'eau.

0,1008 gr. subst. ont donné 19,6 cm³ N₂ (21°, 736 mm)

Calculé pour C₈H₅N₃O₃ N 22,00 %

Trouvé „ 21,87 %

Phénylhydrazone. L'aldéhyde, dissoute dans le benzène, est additionnée de phénylhydrazine en excès et d'une trace d'acide acétique. On laisse reposer pendant 24 heures; l'hydrazone se

dépose alors en cristaux rouge vif, que l'on purifie par recristallisation dans l'alcool. Elle fond à 202—203° en se décomposant; elle se dissout très facilement, en rouge foncé, dans l'alcool, l'éther et l'acétone, moins facilement dans le benzène, encore moins dans la ligroïne, et presque pas dans l'eau.

0,1291 gr. subst. ont donné 0,3002 gr. CO₂ et 0,0508 gr. H₂O

0,1969 gr. subst. ont donné 39,2 cm³ N₂ (17°, 724 mm)

Calculé pour C₁₄H₁₀N₄O₂ C 63,15 H 3,76 N 21,05%

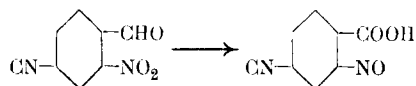
Trouvé „ 63,41 „ 4,40 „ 21,84%

Un essai de cyclisation de cette phénylhydrazone, avec départ du groupe NO₂ et formation d'un isindazol, a conduit à un résultat négatif. A une solution alcoolique de l'hydrazone (1 mol.) nous avons ajouté une solution aqueuse de potasse (1 mol.). La couleur rouge du mélange passe, il est vrai, au vert foncé, mais, même si on laisse reposer pendant 24 heures ou que l'on chauffe pendant un quart d'heure au bain-marie, la réaction attendue ne se produit pas: l'eau ou les acides reprécipitent l'hydrazone non transformée

Isomérisation de l'aldéhyde 2-nitro-4-cyanobenzoïque par la lumière.

0,4 gr. de l'aldéhyde, dissous dans 40 cm³ de benzène, ont été exposés à la lumière du soleil (juin) pendant 48 heures. Au bout d'une heure déjà, il se forme un précipité jaune. Celui-ci est séparé par filtration; il est soluble dans le carbonate de soude et reprécipité par les acides. Après recristallisation dans l'alcool étendu, il forme de petits cristaux jaunes, qui commencent à noircir vers 210° et fondent à 250° en se décomposant entièrement. Il se dissout en jaune orangé dans l'acide sulfurique concentré; si, à cette solution froide, on ajoute du phénol, il y a coloration vert foncé.

Ces réactions, ainsi que l'analyse, montrent que nous avons affaire à un *acide nitroso-cyanobenzoïque*, qui s'est formé comme suit :



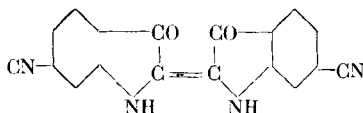
0,0894 gr. subst. ont donné 0,1787 gr. CO₂ et 0,0228 gr. H₂O

0,0587 gr. subst. ont donné 8,6 cm³ N₂ (23°, 734 mm)

Calculé pour C₈H₄N₂O₃ C 54,54 H 2,27 N 15,91 %

Trouvé „ 54,51 „ 2,85 „ 15,85 %

6, 6'-Dicyano-indigo.



5 gr. de nitro-cyano-benzaldéhyde sont dissous dans 50 cm³ d'acétone ; on ajoute 10 cm³ d'eau et, goutte à goutte, une solution de soude à 1%. Lorsque la solution a pris une couleur violet foncé, on la verse dans 1 litre d'eau et on ajoute encore de la soude à 1%. Le dicyano-indigo se dépose alors abondamment en flocons violets. On le lave soigneusement à l'eau chaude et à l'alcool bouillant. Rendement: 3 gr.

Le dicyano-indigo forme une poudre bleu violet à reflets métalliques. Sa teinte est beaucoup plus foncée que celle de l'indigo. Il est complètement insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, extrêmement peu soluble dans l'acétone, l'éther et le benzène bouillants, un peu soluble (mais bien moins que l'indigo ordinaire) en bleu verdâtre, dans le chloroforme chaud, ainsi que dans l'acide acétique glacial. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est d'un bleu foncé pur ; elle ne contient pas de dérivé sulfoné, car le dicyano-indigo en est reprécipité sans altération par addition d'eau. La solution dans l'aniline bouillante présente un dichroïsme très caractéristique : elle est d'un bleu vert foncé par transparence, et rouge violet par réflexion.

Le dicyano-indigo est légèrement soluble, en vert foncé, dans le nitrobenzène à froid, assez soluble, en vert bleu, à chaud ; assez soluble, en bleu vert foncé, dans la pyridine à froid ; soluble en rouge violet dans la paraffine liquide chaude ; presque insoluble à froid dans le xylène, un peu soluble, en bleu verdâtre, à chaud ; tout-à-fait insoluble dans l'essence de térébenthine.

Chauffé sur une lame de platine, il brûle sans fondre préalable-ment. Il ne se sublime pas à la pression ordinaire, mais se décompose en dégageant des vapeurs rouge violet foncé.

0,0999 gr. subst. ont donné 16,7 cm³ N₂ (21^o, 716 mm)

Calculé pour C₁₈H₈N₄O₂ N 17,94 %

Trouvé „ 17,80 %

Traité, en suspension dans l'eau, par l'hydrosulfite de soude, le dicyano-indigo fournit une cuve qui, en milieu acide, possède une couleur verte. Cette couleur passe au jaune orangé lorsqu'on neutralise exactement par un alcali, et au rouge sang foncé lorsqu'on en ajoute un excès (la cuve de l'indigo ordinaire a une couleur vert foncé dans les mêmes conditions).

C'est cette cuve alcaline qui se prête le mieux à la teinture (la cuve acide ne teint pas). Le coton et la laine y prennent une teinte rouge pourpre, qui à l'air se transforme en un beau bleu foncé vif, tirant légèrement sur le violet. La teinture résiste au lavage et à la lumière. L'oxydation à l'air est plus lente que celle de l'indigo.

En ajoutant à la cuve rouge une goutte d'eau oxygénée, ou en la diluant de beaucoup d'eau, on en reprécipite le dicyano-indigo.

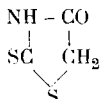
Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université,
décembre 1919.

Zur Kenntnis des Rhodanins

von
Ch. Gränacher.

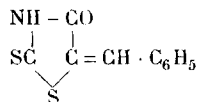
(31. XII. 19).

Das μ - β -Thioketothiazolidin



auch Rhodanin genannt, wurde zuerst von *Nencki*¹⁾ durch Einwirkung von Rhodanammonium auf Monochloressigsäure dargestellt; sodann haben *Liebermann* und *Lange*²⁾, *Miolati*³⁾, und *Andreasch*⁴⁾ die Konstitution dieser Verbindung aufgeklärt.

Das Rhodanin zeichnet sich dadurch aus, dass die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe ausserordentlich labil sind, was bereits *Nencki* und *Sieber*⁵⁾ zeigten, und es haben in der Folge besonders *Andreasch*⁶⁾ und seine Schüler, sowie *Bargellini*⁷⁾ eine grosse Anzahl von Kondensationsprodukten desselben und seiner N-substituierten Derivate mit aromatischen Aldehyden dargestellt. Diese Kondensationsprodukte, deren einfachstes das Benzalrhodanin



ist,

sind alle intensiv gelb bis orange-rot gefärbt, und besitzen Farbstoffcharakter, haben aber infolge ihrer relativ geringen Lichtechtheit als Farbstoffe keine Bedeutung erlangt.

Schon *Nencki*⁸⁾ beobachtete bei gelinder Oxydation des Rhodanins mit Eisenchlorid die Bildung eines roten Farbstoffes,

1) J. pr. [2] **16**, 4 (1877). 2) B. **12**, 1594 (1879). 3) A. **262**, 82 (1891).

4) M. **10**, 75 (1889). 5) B. **17**, 2278 (1884).

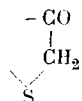
6) M. **23**, 958 (1902); **24**, 500 (1903); **25**, 159 (1904); **26**, 1191, 1209 (1905); **27**, 1213, 1233 (1906); **29**, 399 (1908); **30**, 701 (1909); **31**, 891, 785 (1910); **32**, 9 (1911); **33**, 941 (1912); **35**, 137 (1914); **37**, 635 (1916).

7) C. **1906** I, 1437.

8) J. pr. [2] **15**, 6 (1877).

den er Rhodaninrot nannte. Durch seine Lichtechtheit ausgezeichnet, wurde dieser damals als „Orseille-Ersatz“ dargestellt. Die Konstitution dieses Oxydationsproduktes des Rhodanins hat *Nencki* nicht näher untersucht, da er diesen Farbstoff nicht einheitlich erhalten konnte, indem sich bei der Oxydation nebenbei in kleinerer Menge zumindest noch zwei andere Farbstoffe bilden.

Ich beabsichtigte nun, die Konstitution dieser Rhodaninfarbstoffe aufzuklären, und vermutete, dass es sich hier um indigoïde Verbindungen handelte. Das Rhodanin enthält die Gruppierung



wie sie auch im Thioindoxyl vorhanden ist, und lässt sich ebenso leicht wie letzteres zu Thioindigorot, zu Rhodaninrot oxydieren.

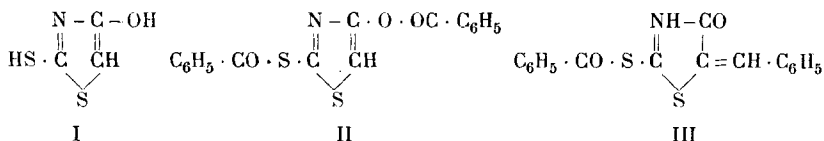
Die Reindarstellung des Rhodaninrotes bietet grosse Schwierigkeiten, indem es nicht krystallisiert erhalten werden kann. Ich habe versucht, durch oft wiederholtes Fällen und Umlösen den Farbstoff möglichst einheitlich herzustellen; die Analyse der so gereinigten Verbindung zeigte aber ein total anderes Atomverhältnis als erwartet wurde, was beweist, dass die Oxydation des Rhodanins mit Eisenchlorid komplizierterer Art ist.

Ich untersuchte daher zunächst das Rhodanin auf die Reaktionsfähigkeit seiner einzelnen Gruppen, wobei folgendes festgestellt wurde:

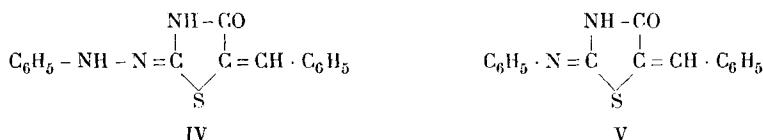
Der Imidwasserstoff des Rhodanins nimmt bei der Oxydation des letztern zu Rhodaninrot an der Reaktion keinen Anteil, indem auch N-substituierte Rhodanine, wie z. B. das N-Phenylrhodanin unter geeigneten Bedingungen leicht mit Ferrichlorid zu einem roten Farbstoff oxydiert werden können. Andererseits wird Benzalrhodanin durch Eisenchlorid nicht verändert, d. h. die freie Methylengruppe ist für die Farbstoffbildung unbedingt notwendig.

Das Rhodanin scheint mit dem μ -Mercapto- β -Oxythiazol I tautomer zu sein, indem es leicht gelingt, in alkalischer Lösung die farblose Dibenzoylverbindung II darzustellen.

Sind die Wasserstoffatome der Methylengruppe substituiert, wie im Benzalrhodanin, dann erhält man das gelb gefärbte



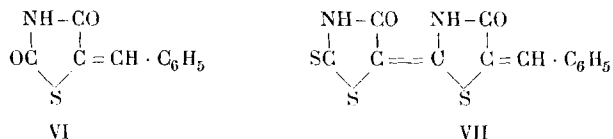
monobenzoylierte Produkt III. Recht interessant ist das Verhalten der Alkylidenrhodanine beim Behandeln mit Phenylhydrazin oder Anilin, indem der Schwefel der Thioketogruppe leicht austritt; man erhält dann die entsprechenden Phenylhydrazone oder Anilide, so aus dem Benzalrhodanin mit Phenylhydrazin das prächtig orange-rot gefärbte α -Benzalrhodanin- μ -Phenylhydrazon IV, mit Anilin das rosa gefärbte μ -Phenylimido- α -Benzalrhodanin V.



Diese, sowie insbesondere die entsprechenden p-Dimethylaminobenzalverbindungen zeichnen sich durch gutes Krystallisationsvermögen und lebhaftes Färbung aus.

Dass der Schwefel der Thioketogruppe unter Bildung von Schwefelwasserstoff austritt, konnte dadurch bewiesen werden, dass bei der Hydrolyse des μ -Phenylimido- α -Benzalrhodanins mit konz. Salzsäure sich Anilin abspaltet, und die Benzalsulfonsäure VI gebildet wird.

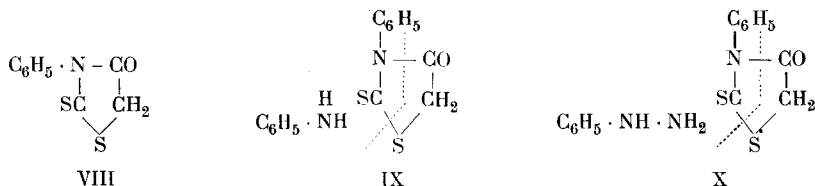
Die Abspaltung von Anilin aus diesen Aniliden geht verhältnismässig leicht vor sich, sodass diese letzteren verwendet werden können, um die Rhodaninmolekel mit Verbindungen, die eine reaktionsfähige Methylengruppe besitzen, zu kondensieren. So gelang es, das Benzalrhodaninanilid mit einer zweiten Molekel Rhodanin zu kondensieren, indem die Verbindung VII



α -Benzyliden- α' -Rhodanal- μ -rhodanin

erhalten wurde. Sie bildet braune Blättchen, die sich in wässrigen Alkalien mit schön orange-roter Farbe lösen, und Seide tief orange-gelb färben.

In einer ganz andern Richtung dagegen verläuft die Einwirkung von Anilin oder Phenylhydrazin beim N-Phenylrhodanin VIII, bei dem die CH₂-Gruppe frei ist. Der Schwefel der Thioketogruppe tritt in diesem Falle nicht in Reaktion, sondern es findet vielmehr eine vollständige Aufspaltung des Rhodaninringes statt, indem mit Anilin Diphenylsulfoharnstoff C₆H₅ · NH · CS · NH · C₆H₅, mit Phenylhydrazin Diphenylthiosemicarbazid C₆H₅ · NH · CS · NH · NH · C₆H₅ entsteht, nach folgenden Schemata IX und X



Diese Aufspaltung des Ringes verläuft ausserordentlich glatt, so dass die Reaktion zu einer bequemen Darstellungsweise von Thiosemicarbazid-derivaten führen dürfte.

Experimenteller Teil.

Rhodaninrot.

Das Rohprodukt wurde nach der Vorschrift von *Nencki*¹⁾ durch Oxydation einer siedend heissen wässrigen Lösung des Rhodanins mit Ferrichlorid dargestellt. Man erhält dabei ein Gemisch mehrerer Substanzen, als Hauptprodukt einen Farbstoff, der sich in Alkali mit fuchsinroter Farbe auflöst. Daneben entstehen eine in Alkali mit blauer Farbe lösliche Verbindung, und eine intensiv gelb gefärbte Substanz. Zur Prüfung des Rhodaninrots auf Reinheit wird am besten eine Spur des Farbstoffes in Alkali gelöst und auf Filtrierpapier getropft. Der reine Farbstoff zeigt dabei keinen gelben Ring.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mehrmals unter gelindem Erwärmen mit 5 bis 8% -igem Ammoniak ausgezogen; die gesamten Filtrate werden vereinigt, in der Kälte mit überschüssigem konz. Barytwasser versetzt, und einige Zeit stehen gelassen. Es fällt ein amorpher braunroter Niederschlag des Bariumsalzes des Farbstoffes aus; dieser wird abgesaugt, und mit

¹⁾ loc. cit.

wenig kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Masse wird nach dem Trocknen fein pulverisiert und zur Entfernung einer gelben, hartnäckig anhaftenden Verunreinigung nochmals am Rückflusskühler mit Alkohol ausgekocht. Nun wird das Bariumsalz in warmem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniaks gelöst, und der Farbstoff mittelst verdünnter Salzsäure gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung umgelöst, wobei die Verbindung beim Erkalten in dunkel-braunroten Flocken ausfällt.

Das so gereinigte Rhodaninrot bildet im trockenen Zustande ein dunkel-braunrotes amorphes Pulver, das beim Reiben intensiv grünen Metallglanz annimmt. Es löst sich in wässrigem Ammoniak mit rein fuchsinroter Farbe auf.

Die Analyse der bei 110^o—120^o getrockneten Substanz ergab:

4,780 mgr Subst. gaben 0,390 cm³ N₂ (19^o, 724 mm)

6,880 mgr Subst. gaben 0,563 cm³ N₂ (19^o, 724 mm)

24,910 mgr Subst gaben 23,10 mgr CO₂ und 3,21 mgr H₂O

13,840 mgr Subst. gaben 12,855 mgr CO₂ und 2,065 mgr H₂O

11,535 mgr Subst. gaben 10,800 mgr CO₂ und 1,270 mgr H₂O

32,740 mgr Subst. gaben 123,10 mgr BaSO₄

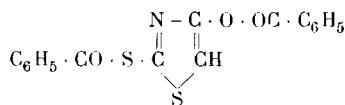
51,480 mgr Subst. gaben 194,50 mgr BaSO₄

Gef. C 25,30; 25,34; 25,53 % H 1,44; 1,67; 1,23 %

„ N 9,09; 9,11 % S 51,63; 51,90 %

Die aus den Analysen berechnete Formel ergibt sich zu C₁₃H₆O₅N₄S₁₀, wobei besonders der hohe Schwefelgehalt der Verbindung darauf hinweist, dass bei der Oxydation eine tief in die Rhodaninmolekel eingreifende Reaktion stattgefunden haben muss.

Dibenzoylrhodanin.



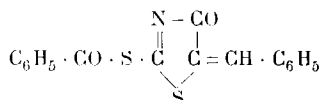
6,5 gr Rhodanin wurden in einer abgekühlten Lösung von 6,5 gr Natriumäthylat in 100 cm³ Alkohol aufgelöst, und unter guter Kühlung mit einer Eiskochsalzmischung 15 gr Benzoylchlorid zugegeben. Nach einigen Augenblicken erstarrt die ganze Masse durch das abgeschiedene benzoyleierte Produkt; dieses wird abgesaugt und gut von anhaftendem Benzoëster abgepresst. Zur Reinigung löst

man es in ziemlich viel siedendem Alkohol auf, wobei die Hauptmenge des Natriumchlorids ungelöst bleibt; man filtriert von diesem ab und setzt zum siedend heissen Filtrat Wasser zu bis die Abscheidung eben beginnt. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallmasse wird noch ein- bis zweimal aus Eisessig unter Zusatz von Wasser und etwas Tierkohle umkrystallisiert, und ist dann analysenrein.

Die Verbindung, die auch als benzoyliertes β -Oxy- μ -mercaptothiazol aufgefasst werden kann, ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und hochsiedendem Ligroin. Sie bildet schnee-weiße Nadeln, die bei 126° schmelzen.

12,700 mgr Subst. gaben	0,505 cm ³ N ₂ (18°, 734 mm)
10,225 mgr Subst. gaben	22,350 mgr CO ₂ und 3,070 mgr H ₂ O
17,710 mgr Subst. gaben	38,485 mgr CO ₂ und 5,370 mgr H ₂ O
C ₁₇ H ₁₁ O ₃ NS ₂	Ber. C 59,82 H 3,23 N 4,11 %
	Gef. „ 59,64; 59,28; „ 3,39; 3,36; „ 4,41 %

α -Benzal- μ -Benzoylmercapto-thiazolin.



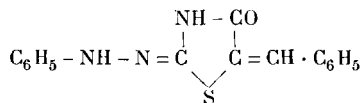
2,2 gr Benzalrhodanin, das nach Zipser¹⁾ durch Kondensation von Rhodanin mit Benzaldehyd dargestellt wird, wurden in 40 cm³ Alkohol aufgelöst, und die berechnete Menge Natriumhydroxyd (1 Mol.) in 8 cm³ Wasser gelöst zugegeben. Die klare, filtrierte Lösung wird unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt, und dann bei Zimmer-temperatur stehen gelassen. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des benzoylierten Produktes, so dass bald die ganze Lösung erstarrt. Man saugt den Krystallbrei ab, und krystallisiert aus der nötigen Menge siedendem Alkohol um.

Man erhält auf diese Weise tiefgelb gefärbte blättrige Krystalle von Smp. 151°-152°. Das benzoylierte Produkt ist tiefer gelb gefärbt als die ursprüngliche Benzylidenverbindung.

11,400 mgr Subst. gaben	0,461 cm ³ N ₂ (20°, 726 mm)
10,850 mgr Subst. gaben	0,435 cm ³ N ₂ (20°, 726 mm)
6,56 mgr Subst. gaben	15,03 mgr CO ₂ und 2,10 mgr H ₂ O
C ₁₇ H ₁₁ O ₂ NS ₂	Ber. C 62,77 H 3,38 N 4,31 %
	Gef. „ 62,49 „ 3,58 „ 4,50; 4,46 %

1) M. 24, 499 (1903).

α-Benzalrhodanin-μ-Phenylhydrazon.



1 gr Benzalrhodanin wurde in 30 cm³ Alkohol aufgelöst und mit einem Ueberschuss einer Lösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure (1 Vol. Phenylhydrazin, 1 Vol. 50%ige Essigsäure, 6-10 Vol. Wasser) kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es fand lebhaft Schwefelwasserstoffentwicklung statt, leicht erkennbar am Geruch, während sich die Lösung schwach orange färbte. Beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser fällt das orange-rot gefärbte Reaktionsprodukt in Flocken aus. Diese werden abgesaugt, mit Wasser und verd. Alkohol gewaschen und aus siedendem Xylol umkrystallisiert.

Dieses Phenylhydrazon bildet prächtig orange-rot gefärbte Blättchen, die bei 210° sintern und bei 219° vollständig geschmolzen sind. In Alkohol sind sie mit orange-gelber Farbe löslich, in Wasser unlöslich.

11,530 mgr Subst. gaben 1,445 cm³ N₂ (22°, 727 mm)

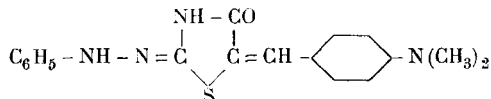
19,700 mgr Subst. gaben 47,240 mgr CO₂ und 7,885 mgr H₂O

23,05 mgr Subst. gaben 18,53 mgr BaSO₄

C₁₆H₁₃ON₃S Ber. C 65,08 H 4,41 N 14,24 S 10,85%

Gef. „ 65,42 „ 4,46 „ 13,87 „ 11,04%

α-p-Dimethylaminobenzal-rhodanin-μ-Phenylhydrazon.



Das als Ausgangsmaterial dienende p-Dimethylamino-benzalrhodanin wird nach der Vorschrift von *Andreasch* und *Zipser*¹⁾ durch Kondensation von Rhodanin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessiglösung gewonnen, und ist als dunkelrotbraunes krystallinisches Pulver beschrieben. Wie ich beobachtet habe, lässt sich die Verbindung sehr schön aus Pyridin umkrystallisieren, indem man die siedend heiss filtrierte Pyridinlösung tropfenweise

¹⁾ M. 26, 1191 (1905).

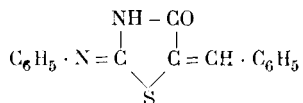
mit siedendem Wasser versetzt, bis eben eine Ausscheidung beginnt. Beim langsamen Erkalten krystallisiert dann das Dimethylamino-benzalrhodanin in prachtvollen langen, leuchtend roten Nadeln aus, die eine schwach stahlblaue Oberflächenfarbe besitzen. Sie beginnen bei 260° zu sintern und sind erst bei 282° vollständig geschmolzen.

Die Darstellung des Phenylhydrazons geschieht auf dieselbe Art wie sie oben für das Benzalrhodanin-phenylhydrazon beschrieben ist. Zum Umkrystallisieren der Verbindung eignet sich besonders gut Pyridin unter Zusatz von Wasser.

Das α - μ -Dimethylamino-benzalrhodanin- μ -Phenylhydrazon bildet leuchtend rote Blättchen, die bei 285° unter Gasentwicklung vollständig geschmolzen sind. In Wasser ist es vollständig unlöslich, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in siedendem Pyridin.

6,90 mgr Subst. gaben 1,025 cm³ N₂ (19°, 720 mm)
 18,565 mgr Subst. gaben 43,610 mgr CO₂ und 8,925 mgr H₂O
 C₁₈H₁₈ON₄S Ber. C 63,91 H 5,32 N 16,57 %
 Gef. „ 64,08 „ 5,38 „ 16,41 %

α -Benzalrhodanin- μ -Anilid.

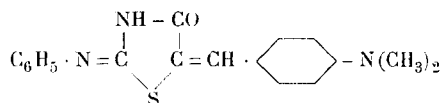


5 gr Benzalrhodanin wurden mit 20 gr reinem Anilin im Oelbad auf 160°—170° erhitzt, wobei bald eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung beginnt. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis bei dieser Temperatur keine Gasblasen von Schwefelwasserstoff mehr entweichen. Das Reaktionsprodukt wird nun ruhig erkalten gelassen, wobei das Anilid aus der Anilinlösung in Blättchen auskrystallisiert. Nach dem Erkalten wird scharf abgeseugt und die krystallinische Masse gut mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Produkt wird am besten aus reinem, heissem Anilin umkrystallisiert, wobei man es in prächtigen rosa gefärbten Blättchen erhält.

Dieses Anilid, das auch als ein Pseudothiohydantoinderivat aufgefasst werden kann, ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Anilin. Es beginnt bei 248° zu sintern und ist bei 252°—253° vollständig geschmolzen.

6,775 mgr Subst. gaben	0,615 cm ³ N ₂	(19 ^o , 723 mm)
21,130 mgr Subst. gaben	53,430 mgr CO ₂	und 8,780 mgr H ₂ O
44,05 mgr Subst. gaben	36,74 mgr BaSO ₄	
C ₁₆ H ₁₂ ON ₂ S	Ber. C 68,57	H 4,28 N 10,0 S 11,43 %
	Gef. „ 68,98	„ 4,65 „ 10,10 „ 11,48 %

α-p-Dimethylaminobenzal-rhodanin-μ-Anilid.



Die Darstellung dieser Verbindung geschieht nach derselben Methode wie sie oben beim Benzalrhodanin-anilid beschrieben worden ist. Zum Umkrystallisieren dieser Verbindung eignet sich besonders das Pyridin, in welchem sie in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, und beim Erkalten, besonders auf Zusatz von heissem Wasser, in schönen Blättchen auskrystallisiert.

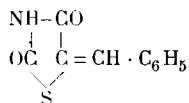
Das α-p-Dimethylaminobenzal-rhodanin-μ-Anilid bildet schöne intensiv dunkelgelb gefärbte Blättchen, die bei 308^o vollständig geschmolzen sind; in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich, ziemlich leicht löslich in heissem Pyridin.

7,35 mgr Subst. gaben	0,842 cm ³ N ₂	(16 ^o , 723 mm)
10,070 mgr Subst. gaben	24,750 mgr CO ₂	und 4,850 mgr H ₂ O
C ₁₈ H ₁₇ ON ₃ S	Ber. C 66,87	H 5,26 N 12,71 %
	Gef. „ 67,05	„ 5,39 „ 12,88 %

Hydrolyse des α-Benzalrhodanin-μ-Anilids zur Benzal-essigsäure.

Die Hydrolyse des Anilids konnte durch einfaches Suspendieren und längeres Kochen desselben mit konz. Salzsäure infolge seiner Unlöslichkeit nicht erreicht werden. Es wurde daher folgendermassen verfahren: Das Anilid wird in ziemlich viel siedendem Eisessig gelöst, und zu dieser Lösung nur soviel konz. Salzsäure zugefügt, dass eben keine Trübung entsteht. Dann wird unter fortwährendem Sieden HCl-Gas eingeleitet, und von Zeit zu Zeit auch wieder etwas konz. Salzsäure hinzugefügt. Nach einstündiger Reaktion wurde das Gemisch erkalten gelassen, und dann mit Wasser verdünnt, wobei ein hellgelber flockiger

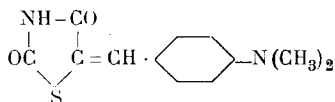
Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, und zweimal aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Es wurden fast weiss gefärbte dicke Blättchen vom Smp. 238°—240° erhalten, die sich als identisch erwiesen mit der bereits von *Andreasch* dargestellten Benzalsenfülessigsäure,



die durch direkte Kondensation von Senfülessigsäure und Benzaldehyd erhalten werden kann.

8,900 mgr Subst. gaben 0,550 cm³ N₂ (17°, 722 mm)
 12,800 mgr Subst. gaben 27,500 mgr CO₂ und 4,220 mgr H₂O
 C₁₀H₇O₂NS Ber. C 58,55 H 3,41 N 6,83 %
 Gef. „ 58,61 „ 3,68 „ 6,90 %

Auf dieselbe Weise lässt sich auch mit Leichtigkeit das α -p-Dimethylaminobenzal-rhodanin- μ -anilid zur p-Dimethylaminobenzalsenfülessigsäure

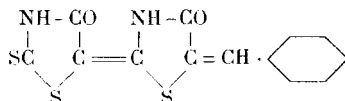


hydrolysieren. Schon während der Reaktion scheidet sich das farblose, schwerlösliche Hydrochlorid der Verbindung ab, das abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wird. Das Salz ist recht unbeständig, beim blossen Erwärmen mit Wasser wird es hydrolytisch gespalten, und man erhält die freie, schön orange gefärbte p-Dimethylaminobenzal-senfülessigsäure, die nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus Pyridin unter Zusatz von Wasser analysenrein ist.

Die p-Dimethylaminobenzal-senfülessigsäure bildet leuchtend orange gefärbte, lange, filzige Nadeln, die bei 296° schmelzen. Diese durch Hydrolyse erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit der durch direkte Kondensation von Senfülessigsäure und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessiglösung gewonnenen Verbindung.

6,37 mgr Subst. gaben 0,650 cm³ N₂ (17°, 723 mm)
 17,310 mgr Subst. gaben 36,860 mgr CO₂ und 6,775 mgr H₂O
 C₁₂H₁₂O₂N₂S Ber. C 58,07 H 4,83 N 11,30 %
 Gef. „ 58,09 „ 4,38 „ 11,42 %

Kondensation von α -Benzalrhodanin- μ -Anilid mit Rhodanin zum α -Benzyliden- α' -Rhodanal- μ -rhodanin.



Molekulare Mengen von Benzalrhodanin-anilid und Rhodanin wurden in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst, und 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes in Form brauner Blättchen. Nach beendigter Reaktion lässt man erkalten, wobei noch etwas des Produktes, verunreinigt mit einer hellgefärbten Substanz, auskrystallisiert. Zur Reinigung der Verbindung wird die Krystallmasse scharf abgesaugt, und mit verdünntem Ammoniak in der Wärme digeriert, wobei das Kondensationsprodukt mit tief orange-roter Farbe in Lösung geht, während die Verunreinigungen ungelöst bleiben. Die Lösung wird abfiltriert und mit Essigsäure angesäuert, wobei das Produkt als braunes Pulver ausfällt; dieses wird scharf abgesogen, mit Alkohol und Aether gewaschen, und aus viel siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert, aus dem es beim Erkalten in feinen braunen Blättchen herauskommt. Die Verbindung ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, schwer löslich in kaltem, ziemlich gut löslich in siedendem Nitrobenzol; in wässrigen Alkalien löst sie sich mit orange-roter Farbe auf. Die alkalischen Lösungen färben Seide orange-gelb.

11,17 mgr Subst. gaben	0,892 cm ³ N ₂ (15,5°, 715,5 mm)
5,74 mgr Subst. gaben	0,460 cm ³ N ₂ (13,5°, 719,5 mm)
17,340 mgr Subst. gaben	31,140 mgr CO ₂ und 3,860 mgr H ₂ O
41,660 mgr Subst. gaben	91,790 mgr BaSO ₄
C ₁₃ H ₈ O ₂ N ₂ S ₃	Ber. C 48,77 H 2,50 N 8,75 S 30,00 %
	Gef. „ 48,98 „ 2,49 „ 8,89; 9,04 „ 30,26 %

Einwirkung von Anilin auf N-Phenylrhodanin.

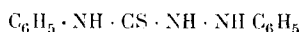
3 gr Phenylrhodanin wurden mit 20 gr Anilin während einer Stunde im Oelbad auf 160°—170° erhitzt. Das Rhodanin ging dabei in Lösung, und es fand fortwährend Schwefelwasserstoffentwicklung statt. Nach beendigter Reaktion bildete das Reaktionsgemisch eine braune harzige Masse, die nicht erstarrte; sie

wurde daher in abgekühlte verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sofort ein gelblicher flockiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, und mit Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren der Verbindung aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ergaben sich weisse Blättchen vom Smp. 151°—152°, die sich als Diphenylsulfoharnstoff erwiesen.

7,030 mgr Subst. gaben 0,770 cm³ N₂ (21°, 724 mm)
 12,100 mgr Subst. gaben 30,520 mgr CO₂ und 6,050 mgr H₂O
 Diphenylsulfoharnstoff C₁₃H₁₂N₂S Ber. C 68,42 H 5,26 N 12,28 %
 Gef. „ 68,81 „ 5,59 „ 12,11 %

Diphenylthiosemicarbazid.

(Phenylthiocarbaminsäure-phenylhydrazid)



Ebenso leicht wie durch Anilin wird der Rhodaninring im Phenylrhodanin auch durch Phenylhydrazin gespalten.

3 gr Phenylrhodanin wurden in der nötigen Menge siedenden Alkohols gelöst, und zur gelben Lösung wurde überschüssiges Phenylhydrazin, in verd. Essigsäure gelöst, zugefügt. Das klare Reaktionsgemisch wurde nun während ca. 1 Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei die anfänglich gelbe Lösung vollständig farblos wurde. Nach beendigter Reaktion krystallisierten aus der Lösung nach einigem Stehen in der Kälte lange farblose Nadeln aus, die abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Es waren schneeweisse, lange Nadeln vom Smp. 176°—177°, die in ihren Eigenschaften vollständig mit dem von *E. Fischer*¹⁾ aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin dargestellten und beschriebenen Diphenylthiosemicarbazid übereinstimmten.

8,485 mgr Subst. gaben 1,323 cm³ N₂ (20,5°, 724 mm)
 9,540 mgr Subst. gaben 22,550 mgr CO₂ und 4,680 mgr H₂O
 C₁₃H₁₃N₃S Ber. C 64,20 H 5,35 N 17,28 %
 Gef. „ 64,48 H 5,49 „ 17,27 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ A. 190, 122 (1879).

Das Verhalten von Cercarbid gegenüber Stickstoff

von

Fr. Fichter und Chr. Schölly.

(10. X. 1919.)

1. Einleitung.

Bei der Untersuchung des Berylliumnitrids hatten *Fr. Fichter* und *Emil Brunner*¹⁾ gefunden, dass das vom Methan abgeleitete Berylliumcarbid Be_2C bei 1250° mit Stickstoff glatt unter Bildung von Nitrid und Abscheidung von Kohle reagiert. Eine ähnliche Reaktion ist anzunehmen zwischen Aluminiumcarbid und Stickstoff²⁾, sodass der Schluss berechtigt erschien, in den „Methaniden“ werde der Kohlenstoff durch Stickstoff bei hoher Temperatur einfach verdrängt, ohne Bildung von Körpern, die gleichzeitig Kohlenstoff und Stickstoff enthalten.

Bekanntlich geben im Gegensatz dazu die „Acetylide“ von Lithium³⁾, Calcium, Strontium und Barium mit Stickstoff Kombinationsprodukte, Cyanide und Cyanamide. Es interessierte uns nun zu prüfen, ob eine derartige Reaktion auch den Acetytiden anderer Metallfamilien zukommt, und wir wählten als Vertreter das Cercarbid CeC_2 .

Wie im Allgemeinen die Carbide der Erdmetalle, so gibt auch das Cercarbid bei der Zersetzung mit Wasser nicht einen einheitlichen Kohlenwasserstoff, sondern ein Gemisch von solchen. Nach *H. Moissan*⁴⁾ soll neben Acetylen Aethylen und Methan entstehen; *Muthmann, Hofer* und *Weiss*⁵⁾ fanden Acetylen und Aethylen. *M. Berthelot*⁶⁾ erklärte die Reaktion in dem Sinne, dass eigentlich nur Acetylen entstehe, dass aber das gleichzeitig sich bildende Hydroxyd des zweiwertigen Cers als Reduktionsmittel das Acetylen

1) Z. an. Ch. **93**, 84 (1915).

2) Vergl. das Verfahren von *O. Serpek*, sowie *O. Ruff* und *E. Jellinek*, Z. an. Ch. **97**, 312 (1916).

3) *S. A. Tucker* und *H. R. Moody*, Am. Soc. **33**, 1478 (1911).

4) C. R. **122**, 357 (1896).

5) A. **320**, 263 (1901).

6) C. R. **132**, 284 (1901).

in gesättigtere Kohlenwasserstoffe verwandle. *A. Damiens*¹⁾ endlich, dessen Arbeiten das Problem in erschöpfender Weise behandelten, fand neben Acetylen Wasserstoff, Aethylen, Propylen, Aethan nebst kleiner Mengen seiner Homologen, und flüssige Kohlenwasserstoffe; den Rückstand bildet Cerohydroxyd. Er bewies, dass bei der Zersetzung mit Salzsäure und Ferrichlorid sozusagen reines Acetylen erhalten wird. Man darf demgemäss wohl das Cercarbid als ein richtiges Acetylid behandeln und es dem Calciumcarbid zur Seite stellen.

2. Darstellung von Cercarbid.

Wir verwandten für unsere Versuche ein Präparat von Cerdioxyd, das auf Grund der Methode von *O. N. Witt* und *W. Theel*²⁾ aus käuflichem Ceroxalat dargestellt und durch Umkrystallisieren des Ceriammoniumnitrats aus Salpetersäure gereinigt war.

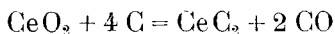
0,7783 gr Substanz verbrauchten nach der Destillation mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumjodid 45,57 statt der berechneten 45,17 cm³ 0,1 - n. Na₂S₂O₃.

Die *Moissan*'sche Schule bedient sich für die Gewinnung der Carbide des Lichtbogenofens. Das hat den Vorteil, dass man die Präparate im kompakten, aus dem Schmelzfluss erstarrten Zustand erhält, und dass sie dann weniger empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit sind. Gegen das Verfahren lassen sich aber folgende Einwände geltend machen: man kennt die Temperatur nicht, welche für die Darstellung erforderlich ist; man ist gezwungen, in ziemlich grossen Ansätzen zu arbeiten, um reines krystallisiertes Material zu erhalten; gerade für das Studium der Einwirkung von Gasen ist die kompakte Beschaffenheit ungünstig, ein nachträgliches Zerkleinern aber bei der zerstörenden Wirkung der Luftfeuchtigkeit untunlich. Im speziellen uns hier interessierenden Fall hat nun noch *A. Damiens* nachgewiesen, dass die Bildung des Carbids CeC₂ recht verwickelt ist, indem zuerst ein Carbid CeC₃ entsteht, das bei niedrigerer Temperatur in Graphit und CeC₂ zerfällt. So kann also auch im Lichtbogenofen kein graphitfreies Carbid erzeugt werden. Gelegentlich führt das unbeständige Carbid CeC₃ die Komplikation herbei, dass es, in geschmolzenem Cerooxyd gelöst, ein unangreifbares „Oxycarbid“ vortäuscht³⁾.

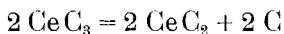
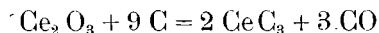
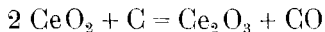
¹⁾ C. R. **157**, 214 (1913); A. Ch. [9] **10**, 137 (1918). ²⁾ B. **33**, 1315 (1900).

³⁾ *Sterba*, C. R. **134**, 1056 (1902); A. Ch. [8] **2**, 193 (1904).

Alle diese Überlegungen veranlassten uns dazu, die Darstellung des Cercarids in unserem elektrischen Vakuumofen¹⁾ unter Verwendung eines Kohlenrohrs durchzuführen. Dabei zeigte es sich, dass ein Gemisch von Cerdioxyd und Zuckerkohle, auch wenn es zu Pastillen gepresst war, infolge der starken Gasentwicklung beim Anheizen jedesmal zerstäubte. Wir brachten deshalb die Reagenzien in ein Röhrchen aus Graphit, das mit einem aufschraubbaren, fein durchlöcherten Deckel verschlossen war, und erhitzen dann im evakuierten Ofen während einer bestimmten Zeit auf die gewünschte Temperatur. Das Mengenverhältnis von Cerdioxyd und Kohle müsste nach der *Moissan'schen* Bildungsgleichung



auf 1 Mol CeO_2 4 Grammatome C betragen; nach den Gleichungen von *Damiens*



sind aber 5 Grammatome C auf 1 Mol CeO_2 erforderlich. Wir haben die besten Resultate mit einem geringen Überschuss von Kohle, mit einer Mischung von 6 Grammatomen C auf 1 Mol CeO_2 erhalten, die vorher in der Kugelmühle sorgfältig gepulvert und gemengt worden war.

Um nun die günstigste Temperatur herauszufinden, war es notwendig, den Gehalt der Produkte zu bestimmen, was auf dem Wege der Gasvolumetrie am einfachsten gelingt. Einige orientierende Versuche zeigten uns, dass das Gasvolumen etwas abhängig ist von der Menge des Wassers, mit der das Carbid zusammenkommt; je kleiner diese Menge, umso heftiger verläuft die Reaktion, oft unter Aufglühen.

Um gleichmässige Resultate zu erhalten, richteten wir den Apparat so ein, dass das Carbid in viel Wasser gelangt. Das gegen Luftfeuchtigkeit ungewöhnlich empfindliche, feinverteilte Carbid wurde aus dem Graphitbüchschchen direkt in absoluten Alkohol gebracht und darin durchgemischt; dann wurden geeignete Portionen dieser Paste in kleine, mit Kork verschliessbare Glasröhrchen eingefüllt. Ein solches kam ungewogen in das Gasentwicklungskölbchen einer *Hempel'schen* Gasbürette mit Temperatur- und Barometerkorrektion, und wurde

¹⁾ *Fr. Fichter* und *G. Oesterheld*, Verh. Naturf. Ges. Basel, **24**, 124 (1913); *G. Oesterheld*, Z. El. Ch. **21**, 54 (1915).

dort unter Wasser durch eine aus starkem Kupferdraht konstruierte Gabel zerdrückt, und die Gabel dann in die Ruhelage zurückgeführt; der Stiel der Gabel ging durch eine aus einer Metallhülse und Gummischlauch gebaute Stopfbüchse.

Nach beendeter Gasentwicklung (10 bis 20 Minuten) wurde der Inhalt des Zersetzungsfäschchens herausgespült, das Cerhydroxyd in verdünnter Salpetersäure gelöst, von Kohle und Glassplittern abfiltriert, und, nach dem Abdampfen des Säureüberschusses bei Gegenwart von Natriumacetat mit Oxalsäure gefällt. Aus dem durch Glühen erhaltenen Cerioxyd wurde die Menge des Cercarbids berechnet.

Das Gasvolumen erreichte nicht den von *Damiens* angegebenen Wert von 121,01 cm³ pro gr Carbid (dessen Menge aus dem erhaltenen Cerdioxyd berechnet wurde), sondern beträgt im günstigsten Fall bloss 85,8 cm³, weil eben auch unter den geschilderten Vorsichtsmassregeln ein Teil des feinpulvrigen Carbids bereits durch Feuchtigkeit zersetzt war; doch sind die Zahlen, weil stets gleich gearbeitet wurde, vergleichbar und lassen die Carbidausbeuten beurteilen. Ein Analysenbeispiel möge die Methode erläutern:

Entwickeltes Gasvolumen 41,2 cm³ (0°, 760 mm); gefunden 0,5065 gr CeO₂, entsprechend 0,4829 gr CeC₂; auf 1 gr CeC₂ kommt demnach 85,3 cm³ Gas.

Die Temperaturen sind mit dem *Wanner*-Pyrometer bestimmt, durch Anvisieren des ebenen Bodens der Graphitbüchse in der Richtung der Rohrachse; die (an den Zahlen bereits angebrachte) Korrektur für Absorption in den Glasfenstern und der Kühlwasserschicht beträgt 40°.

Einfluss der Temperatur auf die Carbidausbeute.

Erhitzungsdauer Minuten	Temperatur Grad	Gasvolum auf 1 gr CeC ₂ cm ³
10	1550°	76,1
15	1550°	76,9
20	1550°	77,9
10	1600°	83,8
15	1600°	85,3
20	1600°	83,5
25	1600°	84,0
60	1600°	82,4
10	1650°	75,1
15	1650°	80,8
20	1650°	75,5
10	1700°	63,8
15	1800°	63,8

Das Maximum der Carbid-Ausbeute wird demgemäss bei 1600° erzielt, wobei die Zeit nach Ablauf der ersten 10 Minuten nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Das bei dieser Temperatur erhaltene Cercarbid bildet schöne gelbbraune Kryställchen, die an der Luft rasch zu einem braungrünen Pulver zerfallen. Bei zirka 1800° schmilzt das Carbid, und man erhält erstarrte metallglänzende, durch den ausgeschiedenen Graphit grau gefärbte Tropfen.

In Übereinstimmung mit *Damiens* fanden wir, dass die Anwendung von verdünnter Salzsäure statt Wasser die Gesamtausbeute etwas vergrössert, und zwar mehr, wenn man von Anfang an Salzsäure anwendet, als wenn man nachträglich noch Säure zufließen lässt; doch ist die Differenz im Ganzen unbedeutend.

Unser Material enthielt, wenn man die *Damiens'sche* Gasausbeute zugrunde legt, etwa 70—71 % Carbid, bezogen auf den Cergehalt; der Rest ist unverbunden gebliebenes oder bereits durch die Luftfeuchtigkeit wieder entstandenes Cerooxyd Ce_2O_3 , und ausserdem ist überschüssige Kohle vorhanden. Um auch diese Bestandteile zu bestimmen, war es nötig, den Zersetzungsapparat so abzuändern, dass keine Glassplitter auftraten.

In den Stopfen des Gasentwicklungsfläschchens kam ein Messingröhrchen mit gasdicht eingepasstem Stempel, dessen untere Mündung in die Flasche ragte. Das mit Alkohol angeteigte Carbid wurde in diese Messingröhre gefüllt, mit einem Kork verschlossen, dann der Stopfen auf die Flasche gesetzt, und nach erzielter Temperaturlausgleich und nach Ablesung des Quecksilberstandes in der Burette, der Stempel heruntergedrückt und dadurch das Carbid in das Zersetzungswasser geschleudert. Der Stempel wurde dann wieder in seine Ruhelage zurückgeführt und die Gasmenge nach Stillstand der Entwicklung abgelesen. Nun war der Inhalt der Gasentwicklungsflasche zur Analyse bereit.

Eine Portion des Cercarbids wurde zur Bestimmung des entwickelten Gasvolumens, des Kohlenstoffs und des Cers verwandt; eine andere Portion desselben Carbids wurde in ein Porzellanschiffchen gefüllt, in einem verschlossenen Reagensglas gewogen und der Elementaranalyse unterworfen.

I. Entwickeltes Gasvolumen $37,0 \text{ cm}^3$ Gas; gefunden $0,0551 \text{ gr}$ unlöslicher C und $0,4808 \text{ gr}$ CeO_2 .

II. $0,2314 \text{ gr}$ Substanz gaben $0,1677 \text{ gr}$ CO_2 , entsprechend $0,0457 \text{ gr}$ C, und hinterliessen $0,2213 \text{ gr}$ CeO_2 entsprechend $0,1802 \text{ gr}$ Ce.

Nach I ist das Carbid bei Zugrundelegung der *Damiens'schen* Gasausbeute, und bezogen auf den Cergehalt, 66,7-prozentig; unter

Berücksichtigung des unverbundenen Kohlenstoffs berechnet sich seine Zusammensetzung zu

$$\begin{aligned} &59,54\% \text{ Ce C}_2 \\ &29,72\% \text{ Ce}_2\text{O}_3 \\ &10,73\% \text{ C} \end{aligned}$$

Diese Zahlen würden für die zur Elementaranalyse verwandten 0,2314 gr Substanz verlangen 0,0248 gr freien und 0,0201 gr gebundenen C, zusammen 0,0449 gr C (gefunden 0,0457), und aus dem Carbid 0,1176 gr, aus dem Oxyd 0,0587 gr Ce, zusammen 0,1763 gr Ce (gefunden 0,1802).

Da wir unser Material nicht durchschmolzen, so gelang es nicht, dasselbe vom Ballast der unverbundenen Ausgangsmaterialien zu trennen. Andererseits ist es so fein verteilt und so reaktionsfähig, dass es schon in der kurzen Zeitspanne des Herausnehmens aus der Graphitbüchse durch die Luftfeuchtigkeit angegriffen wurde, was den Mindergehalt an Carbid und die grosse Menge von Cerooxyd erklärt. Gerade diese Reaktionsfähigkeit bot uns aber die beste Gewähr für eine glatte Stickstoffaufnahme.

3. Einwirkung von Stickstoff auf Cercarbid.

*H. Moissan*¹⁾ hat festgestellt, dass Neodymcarbid und Praseodymcarbid bei 1200° mit Ammoniak reagieren, wobei Produkte entstehen, die mit Wasser Kohlenwasserstoffe und Ammoniak entwickeln. Eine vollständige Umsetzung ist offenbar nicht erzielt worden; ebensowenig wurde die Natur der Produkte genau geprüft.

Bei den Versuchen mit Stickstoff hatten wir einerseits mit der Empfindlichkeit des Carbids, und andererseits mit der fast noch grössern Empfindlichkeit des Nitrids gegen Luftfeuchtigkeit zu kämpfen. Wenn man das frisch aus dem Carbid dargestellte, nitridreiche Reaktionsprodukt aus dem Ofen zu entleeren versucht, so tritt oft Feuererscheinung ein, und stets wurde starker Geruch nach Acetylen und Ammoniak beobachtet. Nach verschiedenen Versuchen, das Carbid mit möglichst grosser Oberfläche dem Stickstoff darzubieten, mussten wir uns deshalb schliesslich wieder dazu bequemen, das Cercarbid in dem verschliessbaren, nur durch eine feine Bohrung mit der Kesselatmosphäre kommunizierenden Graphitröhrchen darzustellen, und in demselben Gefäss unmittelbar darauf den Stickstoff zur Reaktion zu bringen; das brachte frei-

¹⁾ C. R. 131, 595 (1900).

lich den Nachteil, dass die verwendete Substanzmenge recht klein wurde. Zur Carbidbildung (15 Minuten bei 1600°) wurde der Ofenkessel evakuiert, und bei der zweiten Reaktion mit Stickstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Das Graphitbüch'schen mit dem Produkt wurde nun noch vorsichtiger als bisher nur unter absolutem Alkohol geöffnet und das Material sofort analysiert. Da nachher das stickstoffhaltige Reaktionsprodukt mit Salzsäure zersetzt werden sollte, um Ammoniakverluste zu vermeiden, so nahmen wir zunächst einige Carbidanalysen mit verdünnter Salzsäure vor: *Damiens* fand unter diesen Umständen 124,6 cm³ pro gr CeC₂.

Entwickeltes Gasvolumen 23,5 cm³; gefunden 0,1888 gr CeO₂, entsprechend 0,1800 gr CeC₂.

Gasvolumen in cm³ pro gr CeC₂: 130,6.

Wir dürfen dieses Carbid, abgesehen vom beigemengten Kohlenstoff, als rein betrachten.

Aus den gleichen Ausgangsmaterialien und in derselben Art dargestelltes Carbid wurde nun, ohne es aus dem Ofen herauszunehmen, mit sauerstoffreiem Stickstoff 45 Minuten lang auf 1250° erhitzt, dann unter Alkohol gebracht, und zuerst die Kohlenwasserstoffentwicklung durchgeführt. Die saure Lösung wurde sodann von der Kohle abfiltriert und mit Natronlauge das Ammoniak ausgetrieben; der Rückstand im Kolben diente schliesslich zur Cerbestimmung.

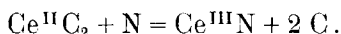
I. Entwickeltes Gasvolumen 3,5 cm³; abdestilliertes Ammoniak verbraucht 4,31 cm³ 0,1-n. HCl; 0,1064 gr CeO₂, entsprechend 0,0866 Gesamt-Ce.

II. Entwickeltes Gasvolumen 4,7 cm³; abdestilliertes Ammoniak verbraucht 7,93 cm³ 0,1-n. HCl; 0,2513 gr CeO₂, entsprechend 0,2046 gr Gesamt-Ce.

	I	II
CeC ₂	0,0281	0,0377
darin Ce	0,0240	0,0325
demnach Ce im Nitrid . .	0,0626	0,1721
N im Nitrid	0,0064	0,0111
Verhältnis N: Ce	0,97:1	0,65:1

Bei der Beurteilung dieser Analysen ist natürlich zu bedenken, dass ein Rückhalt an unverbundenem Cerooxyd im ur-

sprünglichen Carbid das Verhältnis N:Ce im Sinne einer Vermehrung des Cers ungünstig beeinflusst. Aber als Produkt der Reaktion zwischen Carbid und Stickstoff kommen doch, ausser dem Nitrid, hauptsächlich Verbindungen in Betracht, bei denen das Verhältnis von N:Ce über 1 steigt, wie das Cyanid $Ce(CN)_3$ oder das Cyanamid $CeCN_2$ resp. $Ce_2(CN_2)_3$. Aus den Analysen muss also der Schluss gezogen werden, dass sich nur das Nitrid bildet und keine der andern, gleichzeitig Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Verbindungen. Dieser Schluss wird durch die qualitative Untersuchung völlig bestätigt, welche keine der erwarteten Reaktionen der Cyanide oder Cyanamide ergab. Die Umsetzung zwischen Carbid und Stickstoff beruht also in einer Verdrängung des Kohlenstoffs, genau wie beim Berylliumcarbid, aber entsprechend der Gleichung



Dabei geht ein Valenzwechsel des Cers vor sich, der wohl das Zustandekommen der Reaktion erleichtert. Dass der Umsatz glatt und rasch verläuft, lässt sich aus dem Umstand folgern, dass sich die Reaktion im Innern des Graphitbüchchens in ziemlich kurzer Zeit vollzieht, obschon der Stickstoff nur durch die feine Bohrung im Deckel Zutritt hat.

Es geht übrigens auch aus den Versuchen von *F. W. Dafert* und *R. Miklauz*¹⁾ über die gegenseitige Umwandlung von Cerhydrid und Cernitrid hervor, dass das Nitrid sehr beständig ist und bei höherer Temperatur stets als einziges Produkt entsteht.

4. Einwirkung von Ammoniak auf Cercarbid.

Um die mit den analogen Carbiden von Neodym und Praseodym durchgeführten Versuche von *H. Moissan* nachzuprüfen, liessen wir unter genau denselben Bedingungen, wie sie im vorigen Abschnitt geschildert wurden, Ammoniak auf frisch dargestelltes fein verteiltes Cercarbid einwirken. Infolge der Spaltung des Ammoniaks in seine Elemente trat im Ofenkessel eine Drucksteigerung auf das Doppelte ein, und ausserdem veranlasste die glühende Kohlenröhre die Bildung von Blausäure. Das erhaltene Reaktionsprodukt gab bei der Analyse:

¹⁾ M. 33, 911 (1912).

Entwickeltes Gasvolumen 26,9 cm³; abdestilliertes Ammoniak verbrauchte 6,97 cm³ 0,1-n. HCl; 0,4045 gr CeO₂ entsprechend 0,3293 gr Gesamt-Ce.

CeC ₂	0,2160
darin Ce	0,1845
demnach Ce im Nitrid . . .	0,1448
N im Nitrid	0,0098
Verhältnis N : Ce	0,68 : 1

Demnach entsteht also auch bei dieser Reaktion Cernitrid, aber der Umsatz verläuft unvollkommener und langsamer als mit reinem Stickstoff, was sich durch die Verdünnung mit dem dreifachen Volumen Wasserstoff leicht erklärt. Der Mindergehalt wird sich auch bei diesen Versuchen durch eine Beimengung von Cer-oxyd zum Carbid erklären; dass das Carbid nicht gleichzeitig mit Wasserstoff reagiert hat unter Bildung von Cerhydrid, liess sich noch durch besondere Versuche erweisen.

5. Zusammenfassung.

Es ist durch vorstehende Untersuchung gezeigt worden, dass das Cercarbid, trotzdem es in seinem Typus dem Calciumcarbid entspricht, mit Stickstoff bei 1250⁰ keine Verbindungen liefert, die gleichzeitig Kohlenstoff und Stickstoff enthalten (Cyanide oder Cyanamide), sondern dass einfach der Kohlenstoff durch den Stickstoff unter Nitridbildung verdrängt wird. Die Fähigkeit zur Bildung von Cyaniden oder Cyanamiden aus Carbiden findet sich demgemäss nur in der Gruppe der Erdalkalimetalle und Alkalimetalle, und nicht in der Gruppe der Erden; sie ist nicht durch den Typus des Carbids, sondern durch die Natur des Metalls bedingt.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt,
August 1919.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1919.

Juin.

92. *Bamberger (Eug.)* Versuche zur Darstellung von β -Phenylhydroxylamin-O-methyläther. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — B. **52**, 1111.
93. *Bamberger (Eug.)* und *Laudau (Alexander)*. N-Phenyl-hydroxylamin und Dimethylsulfat. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — B. **52**, 1093.
94. *Chang (Nai Yen)*. Contribution à la connaissance des acides ortho- et para-nitro-alpha-bromocinnamiques. Thèse. Genève (Dr. Reich).
95. *Dätwiler (Otto)*. Zur Kenntnis der optisch-aktiven cis-Bromonitrodiaethylendiamin-Kobaltisalze. Dissert. Zürich (Prof. Werner).
96. *Jakob (Johann)*. Zur Theorie der magmatischen Mineralisatoren. Zürich. Mineral.-petrogr. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. an. Ch. **106**, 229.
97. *Kohlschütter (V.)* und *Walther (G.)*. Zur Kenntnis des Kalkmörtels. Ueber Auflösung und Kolloidisierung fester Stoffe. Bern, Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **25**, 159.
98. *Laar (J. J. van)*. Sur la détermination des poids moléculaires et atomiques en partant de la densité dans l'état gazeux normal et des constantes critiques. La Tour près Vevey. — J. Ch. phys. **17**, 266.
99. *Lang (Jules)*. Nickelsalze mit o-Phenanthrolin im Komplex. Dissert. Zürich (Prof. Werner).
100. *Moser (H.)*. Ueber Holzdestillation, Ammoniakgewinnung und Gaspreise kleinerer schweizerischer Gaswerke während des Krieges. Zürich. — J. für Gasbeleuchtung **62**, 104.
101. *Ott (E.)*. Zur Frage der gasanalytischen Verbrennung über Kupferoxyd. Zürich. — J. für Gasbeleuchtung **62**, 89.
102. *Posternak (S.)*. Sur deux sels cristallisés du principe phosphoorganique de réserve des plantes. Genève. — C. R. **168**, 1216.
103. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäure-Frage. Bern. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 267, 279, 295, 307, 324, 341.
104. *Schweizer (Karl)*. Die Glycerinbildung bei der alkoholischen Gärung. Winterthur. — Schw. Ch. Z. **1919**, 236.
105. *Verda (Antonio)* e *Fraschina (V.)*. Sul rapporto esistente tra l'alcalinità delle ceneri ed il tenore di alcuni elementi del vino. Lugano. Lab. cant. di chimica. — J. suisse de pharm. **57**, 176, 190, 217, 226, 257, 284, 297.

106. *Weinhagen (A. B.)*. Beiträge zur Muscarinfrage. Zur Kenntnis der Platindoppelsalze einiger Basen. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **105**, 249.
107. *Weiss (Pierre)*. Ferromagnétisme et équation caractéristique des fluides. Zürich. — Arch. Gen. (5) **1**, 169.
108. *Winterstein (E.)*. Ueber das Vicin. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **105**, 258.

Juillet.

109. *Briner (E.) et Naville (Ph.)*. Action de la dépression sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'arc électrique. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — J. Ch. phys. **17**, 329 et Helv. **2**, 348.
110. *Dietz (André Ed.)*. Etude sur les quinolyl-4-carbinols. Thèse Genève (Dr. Kaufmann).
111. *Duparc (Louis)*. Sur une nouvelle méthode d'analyse du minerai de la mine de platine et sur la composition chimique des platines natifs de l'Oural. Genève. Lab. de minéral. et de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **2**, 324.
112. *Einbeck (Hans)*. Ueber quantitative Versuche mit dem Succinicoxydon von Battelli und Stern. Genf. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **95**, 296.
113. *Fierz (Hans Eduard)*. Grundlegende Operationen der Farbenchemie. Zürich.
114. *Fischer (Albin)*. Ueber komplexe Kobaltisalze mit Pyridin und Diaminen in innerer Sphäre. Dissert. Zürich (Prof. Werner).
115. *Jermstad (Axel)*. Ueber die Prüfung des Cocainum hydrochloricum mit besonderer Anwendung auf die Schmelzpunktbestimmung. Basel. Anal. Lab. von F. Hoffmann-La Roche & Co. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 431.
116. *Kehrmann (F.)*, *Goldstein (Henri)* und *Tschudi (Peter)*. Ueber Nitro-Derivate des C-Diphenyldihydroacridins. Lausanne. Chem. Lab. der Univ., organ. Abt. — Helv. **2**, 315.
117. *Kehrmann (F.)*, *Goldstein (Henri)* und *Tschudi (Peter)*. Ueber Carbazin-Farbstoffe, eine neue Klasse von Chinonimid-Derivaten. Lausanne. Organ. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 379.
118. *Löffler (W.)* und *Spiro (K.)*. Ueber Wasserstoff- und Hydroxylionen-Gleichgewicht in Lösungen. Basel. Lab. der med. Univ.-Klinik. — Helv. **2**, 417.
119. *Misslin (Emil)* und *Bau (Adolf)*. Ueber Derivate des 1,3-Dinitrophenoxazins. Zürich. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 285.
120. *Neitzel (F.)*. Titration von p-Aminoazobenzol. Basel. — Ch. Z. **43**, 472.
121. *Posternak (S.)*. Sur la constitution du principe phospho-organique de réserve des plantes vertes. Genève. — C. R. **169**, 37.
122. *Posternak (S.)*. Sur la synthèse de l'éther hexaphosphorique de l'inosite et son identité avec le principe phospho-organique de réserve des plantes vertes. Genève. — C. R. **169**, 138.

123. *Rupe (H.)* und *Kloppenburg (C. A.)*. Ueber optisch aktive Ketone. Ketone des 1,2,2,3-Cyclopentans. Basel. Org. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **2**, 363.
124. *Ruzicka (L.)*. Ueber die Beziehungen zwischen den Jononen und Iron. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 352.
125. *Ruzicka (L.)* und *Fornasir (V.)*. Synthetische Versuche in der Chiminreihe. Synthese des β -Collidins. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 338.
126. *Schlöpfer (Paul)*. Ueber Karbidofengase. Zürich. Eidg. Prüfungsanst. für Brennstoffe. — Schw. Ch. Z. **1919**, 273.
127. *Stettbacher (Alfred)*. Sprengwirkung und chemische Konstitution bei hochbrisanten Nitrokörpern. Schwamendingen. — Zeitschr. Schiess- und Sprengstoffe **14**, 220.
128. *Tunmann (O.)*. Ueber die Alkaloide bei Verwundungen der Pflanzen. Bern. — Bio. Z. **95**, 164.
129. *Winterstein (E.)*. Ueber das in der Rinde von *Geoffroya surinamensis* enthaltene Surinamin. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Schweiz. Apotheker-Zeitung, **57**, 375, 391.

Août.

130. *Andriessens (H.)*. Ueber die technische Nutzbarmachung des Luftstickstoffes mit Hilfe des elektrischen Flammboogens. Zürich. — Z. El. Ch. **25**, 255.
131. *Arbenz (E.)*. Zur Methodik der Lecithinbestimmung in Lebensmitteln, mit besonderer Berücksichtigung von Früchten und Gemüsen. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **10**, 93.
132. *Beyer (Oskar)*. Methoden zur quantitativen Bestimmung von Benzoesäuresulfimid (Saccharin). Zürich. — Ch. Z. **43**, 537.
133. *Häussler (E. P.)*. Zum Nachweise von Obstwein im Wein. Basel. — Mitt. Lebensmittelunters. **10**, 104.
134. *Herzfeld (E.)* und *Klinger (R.)*. Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. Zur Frage der Jodbindung in der Schilddrüse. Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygiene-Inst. der Univ. — Bio. Z. **96**, 260.
135. *Läuger (Paul)*. Ueber optisch-aktive Derivate des 1,1,4,5,5-Pentamethylcyclopentan. Dissert. Basel (Prof. Rupe).
136. *Maggi (Harry)*. Zur Frage der Diastasemodelleigenschaften des Formaldehyds. Versuche über die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke. Bern. Lab. für physikal.-chem. Biol. der Univ. — Fermentforschung **2**, 304.
137. *Miescher (Karl)*. Nitronen und Nitrene. Dissert. Techn. Hochschule Zürich (Prof. Staudinger).
138. *Neitzel (F.)*. Quantitative Analyse der Sulfochloridä aromatischer Körper. Basel. — Ch. Z. **43**, 500.

139. *Posternak (S.)*. A propos du sel de soude saturé de l'inosite hexaphosphorique. Genève. — C. R. **169**, 337.
140. *Pritzker (J.)*. Zur Backpulverfrage. Basel. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 363, 380.
141. *Staelin (Markus)*. Die Rolle der Oxalsäure in der Pflanze. Enzymatischer Abbau des Oxalations. Basel. Bot. Inst. der Univ. — Bio. Z. **96**, 1.
142. *Vuilleumier (Ernest)*. Ueber Kathodenvorgänge bei der Metallabscheidung. Dissert. Bern (Prof. Kohlschütter).
143. *Wilbuschewitsch (Ida)*. Ueber Diacido-diaethyldiaminkobaltisalze. Dissert. Zürich (Prof. Werner).
144. *Winteler (F.)*. Die heutige industrielle Elektrochemie. Zürich.

A. P.

Zur Stereochemie des Platinatoms; über relativ asymmetrische Synthese bei anorganischen Komplexen

von

Alexander P. Smirnoff.

(15. XII. 1919.)

Die vorliegende, aus äusseren Gründen bis jetzt unveröffentlicht gebliebene Untersuchung ist zum grössten Teil im wissenschaftlichen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. A. *Werner* noch im Sommer 1917 ausgeführt worden; mit dem herzlichsten Gefühle tiefen Dankes für die Arbeitsmöglichkeit und die mir z. T. überlassenen kostbaren Materialien gedenke ich meines nun verschiedenen Meisters.

Die von *Werner* gefolgerte oktaëdrische Verteilung der sechs um das Zentralatom der koordinativ gesättigten Komplexe gelagerten Gruppen ist in neuerer Zeit auch für das vierwertige Platinatom bewiesen worden, indem es gelungen ist, die Reihe $[\text{Pt en}_3] \text{X}_4$ darzustellen und in optisch-aktive Komponenten zu zerlegen¹⁾.

Da dies schon früher für $\text{Co}^{\text{III}2)}$, $\text{Cr}^{\text{III}3)}$, $\text{Rh}^{\text{III}4)}$, $\text{Ir}^{\text{III}5)}$ und $\text{Fe}^{\text{II}6)}$ gezeigt worden war, zog *Werner* den Schluss, dass die räumliche Anordnung in Radikalen $[\text{M A}_6] \text{X}_n$ unabhängig von der Wertigkeit der Zentralatome ist⁷⁾.

Zur weiteren Bestätigung wurde nun die in dieser Arbeit beschriebene Reihe $[\text{Pt pn}_3] \text{X}_4$ (pn = Propylendiamin) in ähnlicher Weise wie die oben erwähnte Tri-äthylendiamin-platereihe hergestellt, doch scheiterte ihre Spaltung anfänglich an der zu grossen Löslichkeit der betr. Salze. Die hier mögliche, allerdings sehr selten angetroffene⁸⁾ geometrische Isomerie, bedingt durch cis-

¹⁾ A. *Werner*, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich, **62**, 553 (1917);
²⁾ derselbe, B. **44**, 1887 (1911); ³⁾ derselbe, B. **44**, 3132 (1911); ⁴⁾ derselbe, B. **45**, 1228 (1912). ⁵⁾ M. *Delépine*, C. R. **159**, 239 (1914). ⁶⁾ A. *Werner*, B. **45**, 433 (1912).

⁷⁾ A. *Werner*, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich, **62**, 554 (1917).

⁸⁾ H. *Ley* und H. *Winkler*, B. **42**, 3894 (1909); **45**, 372 (1912); **50**, 1136 (1917).

resp. trans-Stellung der Methylgruppen, wurde nicht beobachtet; sie blieb auch bei den in gleicher Weise dargestellten Reihen mit den beiden optisch-aktiven Propyldiaminformen im Komplex aus. Die Eigenschaften dieser drei Reihen sind jenen der Triäthyldiamin-platesalze recht ähnlich; die Löslichkeit ist bedeutend grösser, besonders bei den optisch-aktiven Formen. Das Drehungsvermögen der letzten erwies sich von der entgegengesetzten Richtung, als die der entsprechenden freien Diaminkomponenten; die Drehungen der sich entsprechenden Rechts- resp. Linkssalze sind gleich gross und auffallend hoch; an den $\frac{1}{2}$ prozentigen wässerigen Lösungen der beiden Chloride gemessen, ergaben sich folgende spezifische bzw. molekulare Drehungen:

Tabelle I.

	[Pt d-pn ₃] Cl ₄ · 1 aq			[Pt l-pn ₃] Cl ₄ · 1 aq		
	C	D	E	C	D	E
[α]	+ 146°	+ 180°	+ 248°	- 145,6°	- 178,6°	- 247°
[M]	+ 839°	+ 1035°	+ 1413°	- 844°	- 1013°	- 1419°

Diese gleichen, hohen Drehungen liessen die Vermutung aufkommen, dass sie nicht von den optisch-aktiven Propyldiaminkomponenten allein herrühren, sondern auch vom Komplex selbst, und dass folglich in der einen Reihe der Komplex in einer seiner Spiegelbildformen vorliegt (kurz, wie man sagt, „optisch-aktiv“ ist), in der anderen aber in der Antipodenform. In der Tat konnten keine Veränderungen der angegebenen Drehungen nach Durchführung von Spaltungsversuchen mit den beiden Reihen festgestellt werden. Da aber die beiden neuen optisch-aktiven Reihen sowohl wie die aktiven Komponenten der Reihe [Pten₃]X₄ im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorption und keine anomale Rotationsdispersionskurve zeigen, konnte leider auch auf optischem Wege kein Beweis für die vermutete Asymmetrie des Komplexes erbracht werden; der Umstand, dass die Drehungsrichtung der neuen Reihen gleich jener der Propyldiaminkomponenten ist, sprach eher gegen die obige Annahme, denn, wie *L. Tschugajeff* und *W. Sokoloff*¹⁾ gezeigt haben, ändert

¹⁾ *L. Tschugajeff* und *W. Sokoloff*, B. **40**, 3464 (1907); **42**, 57 (1909).

das optisch-aktive Propylendiamin in komplexer Bindung die Drehungsrichtung.

Man gelangt indessen zur Bestätigung der Komplexasymmetrie auf Grund des zahlenmässigen Vergleichs der Drehungsvermögen von bekannten Platinkomplexen mit den aktiven Propylendiaminformen. Einige solche Komplexe sind von *Tschugajeff* und *Sokoloff*¹⁾ beschrieben; im folgenden sind diese Verbindungen samt den Drehungswerten verzeichnet. (Durch pn wird im weiteren Text das Propylendiamin, durch tn das Trimethyldiamin bezeichnet.)

Tabelle II.

	Formel	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1)	Pt $\begin{matrix} \text{(NH}_3\text{)}_2 \\ \text{1-pn} \end{matrix}$ Cl ₂	+ 25,17°	+ 94,14°
2)	Pt $\begin{matrix} \text{en} \\ \text{1-pn} \end{matrix}$ Cl ₂	+ 24,07°	+ 96,28°
3)	Pt $\begin{matrix} \text{tn} \\ \text{1-pn} \end{matrix}$ Cl ₂	+ 23,60°	+ 97,70°
4)	Pt 1-pn ₂ Cl ₂	+ 46,37°	+ 192°
5)	Pt d-pn ₂ Cl ₂	- 46,45°	+ 192,2°

Aus den Werten für $[M]_D$ der Salze 1, 2 und 3, welche nicht wesentlich voneinander abweichen, berechnet sich der Mittelwert für $[M]_D$ eines an sich symmetrischen Platinkomplexes, mit einer optisch-aktiven Propylendiaminmolekel zu $\pm 96,04^\circ$; im besten Einklang damit stehen die Werte für $[M]_D$ der Salze 4 und 5, welche sich zu $\pm 192,08^\circ$ berechnen ($96,04 \times 2$), so dass der Wert $[M]_D$ für je eine optisch-aktive Propylendiaminmolekel in farblosen Platinkomplexen zu rund $\pm 96^\circ$ angenommen werden darf, wie dies bereits die genannten Forscher getan haben²⁾.

Infolgedessen würde der Wert $[M]_D$ für ein Salz vom Typus $[\text{Pt d-pn}_3] \text{X}_4$ bzw. $[\text{Pt l-pn}_3] \text{X}_4$, falls die Drehung ausschliesslich durch die aktiven Diaminkomponenten verursacht wäre, $\pm 96 \times 3 = \pm 288^\circ$ betragen; in Wirklichkeit ist aber der Mittelwert $[M]_D$ für diese beiden Reihen gleich $+1025$ bzw. -1027° , d. h. unge-

¹⁾ I. c.

²⁾ B. 40, 3464 (1907).

fähr $3\frac{1}{2}$ Mal grösser. Der Überschuss an Drehung muss hier durch die Asymmetrie des Komplexes selbst hervorgerufen sein. Da im vorliegenden Fall keine weiteren Isomeren aufgefunden worden sind, so ist man gezwungen anzunehmen, dass optisch-aktive Diaminmolekeln von bestimmter räumlicher Gestaltung nur je eine bestimmte räumliche Lagerung um das Platinatom einnehmen und so direkt nur eine bestimmte von den zwei möglichen spiegelbildisomeren Formen bilden. Man hat es demnach hier mit einem Fall reiner, d. h. in *einem* Sinne verlaufender asymmetrischer Synthese zu tun, wobei die Bezeichnung „relativ“ der Tatsache Rechnung tragen soll, dass die neuen asymmetrischen Komplexe unter dem Einfluss, oder besser: durch die Gestaltung von asymmetrischen Komponenten sich formen.

Diese Tatsache bildet ein Gegenstück zu der von *E. Fischer* entdeckten Bildung von nur einer der zwei möglichen Rhamnohexonsäuren aus Rhamnose durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und Verseifung¹⁾, und nur einer d-Mannoheptonsäure aus Mannose durch dieselben Reaktionen²⁾, bei welchen ein neues asymmetrisches C-Atom entsteht³⁾. In fast allen Fällen der von vielen Seiten studierten asymmetrischen Synthese des Kohlenstoffatoms wurden stets die beiden möglichen Formen beobachtet, wenn auch die Menge der einen stark hinter jener der anderen zurückbleiben konnte⁴⁾; die Fälle einer vollkommen asymmetrischen Orientierung sind bis jetzt äusserst selten angetroffen worden.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Beispiele der asymmetrischen Synthese beweisen, dass diese nicht auf das C-Atom mit seinem tetraëdrischen Schema beschränkt ist, sondern dass sie an Atomen von Schwermetallen mit ganz anderen Raumverhältnissen in weit ausgeprägterem Masse auftreten kann.

Wie schon bemerkt, konnte ein optischer Beweis für die asymmetrische Gestaltung der Komplexe in beiden Reihen nicht erbracht werden, weil diese farblos sind. Es lag indessen nahe, ähnliche farbige Komplexe mit optisch-aktiven Propyldiaminformen inbezug auf ihre Rotationsdispersionskurven zu unter-

1) *E. Fischer* und *J. Tafel*, B. **21**, 2174 (1888).

2) derselbe und *J. Hirschberger*, B. **22**, 371 (1889).

3) vgl. *A. Kaufmann* und *M. Huber*, B. **46**, 2919 (1913).

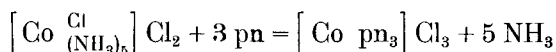
4) *W. Marckwald*, B. **37**, 349 (1904). *A. Mc. Kenzie*, Soc. **85**, 1253 (1904); **87**, 1373 (1905); **91**, 1215 (1907).

suchen, und diese möglichst mit den Kurven analoger optisch-aktiver Komplexe desselben Zentralatoms mit einem inaktiven Diamin zu vergleichen.

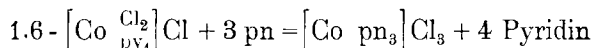
Zu diesem Zwecke wurden die beiden aktiven Formen der Reihe $[\text{Co en}_3] \text{X}_3$ einerseits, und die Reihen $[\text{Co d-pn}_3] \text{X}_3$ und $[\text{Co l-pn}_3] \text{X}_3$ andererseits untersucht.

Die aktiven Tri-äthylendiamin-kobaltisalze wurden nach *A. Werner* dargestellt¹⁾, und die beiden Reihen mit den aktiven Propylendiaminformen nach drei verschiedenen Methoden gewonnen, um event. auftretenden Isomeren zu begegnen. Diese Methoden waren:

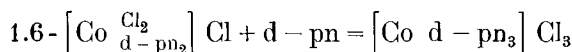
1. Einwirkung von wässrigen Lösungen der aktiven Basen auf Chloro-pentammin-kobaltisalze, in Anlehnung an die Vorschrift von *P. Pfeiffer* und *Th. Gassmann*²⁾ zur Darstellung der entsprechenden Reihe mit dem racem. Propylendiamin:



2. Behandlung des Praseosalzes 1.6 - $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{py}_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}^{3)}$ mit den gleichen aktiven Lösungen (py = Pyridin):



3. Behandlung der Praseosalze 1.6 - $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{d-pn}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}$ und 1.6 - $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{l-pn}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}^{4)}$ mit den wässrigen Lösungen des Propylendiamins von derselben Drehungsrichtung:



Es muss hervorgehoben werden, dass die Reihe $[\text{Co l-pn}_3] \text{X}_3$ zuerst von *L. Tschugajeff* und *W. Sokoloff* erhalten und beschrieben wurde⁵⁾. Bei allen drei Darstellungsweisen wurden immer die gleich und entgegengesetzt drehenden Reihen $[\text{Co d-pn}_3] \text{X}_3$ und $[\text{Co l-pn}_3] \text{X}_3$ erhalten; das Auftreten von cis-trans-Isomerie konnte nicht beobachtet werden⁶⁾.

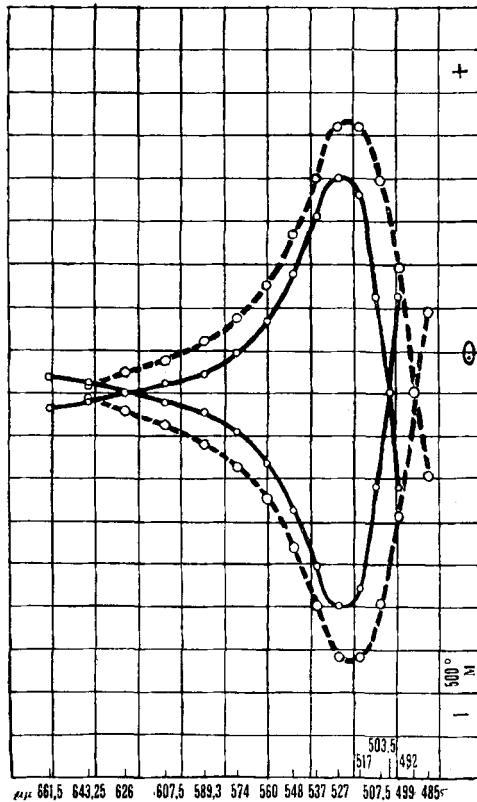
¹⁾ B. **45**, 121 (1912). ²⁾ A. **346**, 64 (1906). ³⁾ *A. Werner* und *R. Feenstra*, B. **39**; 1543 (1906). ⁴⁾ vgl. *H. E. Watts*, Diss. Zürich (1912), 65.

⁵⁾ B. **42**, 55 (1909).

⁶⁾ Inzwischen ist dieser Befund von Herren *Dr. J. Lifschitz* und *Dr. E. Rosenbohm* im hiesigen Laboratorium bestätigt worden (*Z. wissenschaft. Photographie*, **19**, 212, 1919).

Figur 1.

Rotationsdispersionskurven für molekulare Drehungen von:
 $D_D \cdot [\text{Co d-pn}_3] \text{Br}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $L_D \cdot [\text{Co l-pn}_3] \text{Br}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (ausgezogene Kurve) und
 d_D - bzw. l_D - $[\text{Co en}_3] \text{Br}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (gestrichelte Kurve).



Vergleicht man nun die beiden Kurvenpaare (s. Figur 1)¹⁾, so erkennt man gleich, dass sie einer und derselben Ordnung und überhaupt sehr ähnlich sind; sie weisen Maxima im Gebiete $\mu\mu$ 527—517, und nahe beieinander liegende Umkehrpunkte bei $\mu\mu$ 503,5 bzw. 492 auf. Da aber die aktiven Propylendiamin-

¹⁾ vgl. *J. Lifschitz und E. Rosenbohm*, l. c. 209; *F. M. Jaeger*, C. 1917 II, 789.

molekeln, als Komponenten eines Komplexes „maskiert“, immer entgegengesetzte Drehungsrichtung zeigen¹⁾, so drehen die Lösungen der Salze $[\text{Co d-pn}_3]\text{Br}_3$ und $[\text{Co l-pn}_3]\text{Br}_3$ für das rote Licht ($\mu\mu$ 661,5—643), wo die Rotation des Komplexes selbst noch kaum festzustellen ist (vgl. die Kurven d- bzw. l- $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3$), nach der vom Diamin angegebenen Richtung, also rechts für $[\text{Co l-pn}_3]\text{Br}_3$, links für $[\text{Co d-pn}_3]\text{Br}_3$. Mit dem Anwachsen der eigentlichen Komplexrotation, deren Richtung gegebenenfalls entgegengesetzt ist, wird ein Nullpunkt bei $\mu\mu$ 626 erreicht, worauf das typische Bild des Hauptteiles der Luteosalzkurve zum Vorschein kommt; die jeweiligen Drehungswerte setzen sich ungefähr aus denen der Komplexdrehung, vermindert um jene der entgegengesetzten Diamindrehung, zusammen, sodass ein weniger hohes Maximum erreicht wird, als bei den aktiven Tri-äthylen-diamin-kobaltbromiden. Nach Überschreitung des Maximums fällt die Kurve infolge der erwähnten Verminderung noch steiler ab, als bei den Vergleichsreihen, so dass der Umkehrpunkt (d. i. der Nullpunkt) auch früher erreicht wird, und zwar bei $\mu\mu$ 503,5 (statt bei $\mu\mu$ 492).

Aus den in den Kurven wiedergegebenen polarimetrischen Befunden geht hervor, dass man es bei der Bildung der Komplexe $[\text{Co d-pn}_3]\text{X}_3$ und $[\text{Co l-pn}_3]\text{X}_3$ ebenfalls mit einer asymmetrischen Synthese zu tun hat, wie dies für die entsprechenden Platinreihen rechnerisch höchst wahrscheinlich gemacht wurde. Man muss indessen inbezug auf die letzteren annehmen, dass ihre Komplexrotation mit der Drehung der aktiven Diaminkomponenten gleichgerichtet ist. In der Tat, setzt man — der Einfachheit halber — die dem Komplex allein zukommenden Werte $[\text{M}]_D$ der neuen und der früher beschriebenen Reihen d- bzw. l- $[\text{Pt en}_3]\text{X}_4$ gleich, und den Drehungsbetrag für 3 d-pn bzw. 3 l-pn nach *Tschugajeff* zu $96 \times 3 = 288$, so berechnen sich für $[\text{M}]_D$ der neuen Reihen Werte, welche immer noch niedriger sind, als die gefundenen, wie folgt:

$[\text{M}]_D$ für d- $[\text{Pt en}_3]\text{Cl}_4 \cdot 3 \text{ aq}$ ist $+ 491 \cdot 29^0$ ²⁾; die *Tschugajeff*-sche Zahl für 3 l-pn im Komplex ist $+ 288^0$; daraus berechnet sich $[\text{M}]_D$ für $[\text{Pt l-pn}_3]\text{Cl}_4 \cdot 1 \text{ aq}$ zu $+ 779 \cdot 29^0$; in Wirklichkeit be-

¹⁾ *L. Tschugajeff und W. Sokoloff*, l. c.; *J. Lifschitz und E. Rosenbohm*, l. c.

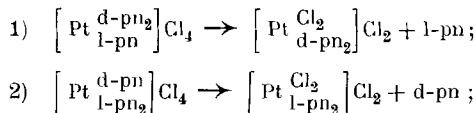
²⁾ *A. Werner*, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich, **62**, 563 (1917).

trägt die Drehung aber + 1011°. Man könnte in dieser Verstärkung der Drehung eine spezielle Wirkung der Methylgruppen im Komplex erblicken.

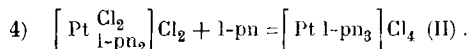
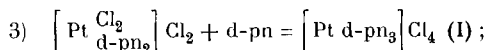
Aus dem Mitgeteilten folgt nun, dass die räumliche Lagerung der Molekeln um das Zentralatom eines Komplexes durch ihre eigene räumliche Gestalt gegeben ist, und — bei asymmetrischen Komplexen — unter Umständen die Bildung ausschliesslich einer Raumform bedingen kann¹⁾. Wie weit dieser Zusammenhang geht, zeigte nun des weiteren das Verhalten der zuerst dargestellten Platereihe mit racem. Propylendiamin. Als nämlich eine wässrige Lösung des d-Tartrates derselben mit dem d-Tartrat der Reihe $[\text{Pt d-pn}_3]\text{X}_4$ geimpft wurde, krystallisierte nach und nach ein aktives Tartrat aus, welches dieselbe aktive Reihe lieferte, der das Impfsalz angehörte. Dieses auf den ersten Blick überraschende Resultat ist jedoch, wenn man die Art der möglichen Verteilung von Propylendiaminmolekeln bei der Bildung des Komplexes aus $\text{H}_2[\text{Pt Cl}_6]$ und dem racemischen Diamin ins Auge fasst, durchaus verständlich. Denkt man sich, dass zuerst ein (d + l)-Molekelpaar in innere Bindung mit dem Platinatom tritt, so entsteht das Salz $[\text{Cl}_2 \text{ Pt } \begin{smallmatrix} \text{d-pn} \\ \text{l-pn} \end{smallmatrix}] \text{Cl}_2$; tritt nun in den Komplex eine dritte Diaminmolekel ein, so kann dieselbe entweder der d- oder aber der l-Form angehören; demnach müssen sich gleich viel Molekeln der Verbindung $[\text{Pt } \begin{smallmatrix} \text{d-pn} \\ \text{l-pn} \\ \text{d-pn} \end{smallmatrix}] \text{Cl}_4$ sowohl als der Verbindung $[\text{Pt } \begin{smallmatrix} \text{d-pn} \\ \text{l-pn} \\ \text{l-pn} \end{smallmatrix}] \text{Cl}_4$ bilden.

Im ersten Komplex überwiegt die Raumform d, im zweiten die Raumform l, welche ihrerseits die Komplexgestalt bestimmen, wie dies schon erörtert wurde.

Man kann sich nun ferner vorstellen, dass das Gesamtgebilde weitaus am stabilsten ist, wenn alle drei Diaminmolekeln räumlich gleich gestaltet sind; infolgedessen wird die nicht passende dritte Molekel herausgestossen, um sofort durch die Antipodenform ersetzt zu werden, was sich in ungezwungener Weise durch folgende Übergänge plausibel machen lässt:



¹⁾ Vgl. *H. Ley* und *K. Ficken*, *B.* **50**, 1124 (1917), Fussnote 2.

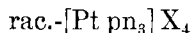


Die resultierende Reihe ist nun das wahre Racemat aus I und II, welche ihrerseits mit den direkt aus dem aktiven Material dargestellten Reihen identisch sind.

Die Identität der Spaltungsreihen mit den synthetischen aktiven wurde nicht nur durch Analysen und polarimetrischen Vergleich ihrer Salze festgestellt, sondern auch durch die Messung des Drehungsvermögens des, aus einer abgewogenen und hernach geeignet zerstörten Menge von rechtsdrehendem Chlorid herstammenden aktiven Propylendiamins bewiesen (s. exper. Teil); der erhaltene Wert stimmt mit dem für die l-Propylendiaminmenge im $[\text{Pt l-pn}_3] \text{Cl}_4 \cdot 1 \text{ aq}$ berechneten sehr gut überein.

Experimenteller Teil.

Darstellung der racemischen Reihe :



Die aus 12 gr Platin in üblicher Weise gewonnene Menge von $\text{H}_2[\text{Pt Cl}_6]$ wurde in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 24 gr rac.-Propylendiamin-monohydrat (*Kahlbaum*) in kleinen Portionen versetzt. Der gebildete, anfangs gelbe Niederschlag $\text{rac.} - \text{pn} \cdot \text{H}_2[\text{Pt Cl}_6]$, begann bald, von sich aus heller zu werden; nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde er einheitlich grauweiss, die Lösung gelbbraun. Der nach dem Abkühlen abgesaugte, mit Alkohol und Äther gewaschene Niederschlag wog in lufttrockenem Zustande 27 gr. Aus dem Filtrat wurden durch Zusatz von 2 Raumteilen Äther noch weitere 2,3 gr gewonnen.

Das so erhaltene Rohchlorid, $\text{rac.} - [\text{Pt pn}_3] \text{Cl}_4$, ist äusserst leicht löslich in Wasser, jedoch nicht hygroskopisch, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. Die wässrige Lösung wird nur durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure, durch Alkalibromide und -jodide und durch Natrium-d-camphernitronat gefällt. Das auf letzterem Weg erhaltene Salz ist harzig und kann weder aus Wasser, in welchem es unlöslich ist, noch aus Alkohol und Aceton umkristallisiert werden.

Salze der racemischen Reihe.

Chlorid: rac. $[\text{Pt pn}_3]\text{Cl}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$.

2,5 gr Rohchlorid wurden in 5 cm³ Wasser gelöst, filtriert und vorsichtig mit 30 cm³ absolutem Alkohol versetzt, wobei das reine rac. Chlorid auskrystallisierte. Es wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet (der gleichen Behandlung wurden alle weiter unten beschriebenen Salze unterworfen). Das reine rac. Chlorid stellt ein weisses Krystallmehl dar und gleicht im übrigen völlig dem Rohsalz.

0,0910 gr Subst. gaben 0,0308 gr Pt
 0,2092 gr Subst. gaben 0,0086 gr H₂O (105°)
 0,2016 gr Subst. gaben 0,2001 gr AgCl
 0,1466 gr Subst. gaben 19,8 cm³ N₂ (22°, 720 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Pt} + 1 \text{H}_2\text{O}$ Ber. Pt 33,80 Cl 24,66 N 14,62 H₂O 4,62 %
 Gef. „ 33,63 „ 24,54 „ 14,80 „ 4,11 %

Bromid: rac. $[\text{Pt pn}_3]\text{Br}_4$.

Die filtrierte Lösung von 2 gr Rohchlorid in 5 cm³ Wasser wurde mit Natriumbromid versetzt, bis kein Niederschlag mehr gebildet wurde; dieser wurde abgesaugt und, wie beim rac. Chlorid angegeben, umkrystallisiert. Das reine rac. Bromid bildet ein gelblich weisses Krystallpulver und ist sehr leicht löslich in Wasser.

0,0744 gr Subst. gaben 0,0196 gr Pt

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_4\text{Pt}$ Ber. Pt 26,46 %
 Gef. „ 26,34 %

Jodid: rac. $[\text{Pt pn}_3]\text{J}_4$.

3 gr Rohchlorid wurden in 3 cm³ Wasser gelöst, mit festem Ammonjodid übersättigt und sofort filtriert. Aus dem gelben Filtrat schied sich nach und nach das reine, schöne, orange gelbe Jodid aus. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; seine verdünnten Lösungen sind farblos, erst bei hoher Konzentration erscheint die gelbe Farbe. Beim Aufbewahren zersetzt sich das Salz nach einiger Zeit auch im Dunkeln unter Schwarzfärbung.

0,1185 gr Subst. gaben 0,0248 gr Pt

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{J}_4\text{Pt}$ Ber. Pt 21,08 %
 Gef. „ 20,93 %

Sulfat: rac. $[\text{Pt pn}_3](\text{SO}_4)_2$.

Die Lösung von 3 gr Rohchlorid in 10 cm³ Wasser wurde mit 6 gr Silbersulfat versetzt und 2 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte, von den Silbersalzen abgesaugte Lösung wurde auf ca. 4 cm³ eingengt, filtriert und mit 30 cm³ absol. Alkohol versetzt, worauf das weisse Sulfat auskrystallisierte. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser.

0,1108 gr Subst. gaben 0,0354 gr Pt

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}_2\text{Pt}$ Ber. Pt 32,02 %

Gef. „ 31,95 %

Nitrat: rac. $[\text{Pt pn}_3](\text{NO}_3)_4$.

2,5 gr Rohchlorid wurde in 10 cm³ Wasser gelöst, mit einer konzentrierten Lösung von 2,2 gr Silbernitrat versetzt und eine Viertelstunde lang im Wasserbade erwärmt. Die vom Silberchlorid abgesaugte Lösung wurde mit 30 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Das reine rac. Nitrat krystallisierte dabei als weisses Krystallmehl aus; es ist äusserst leicht löslich in Wasser.

0,1136 gr Subst. gaben 0,0326 gr Pt

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Pt}$ Ber. Pt 28,57 %

Gef. „ 28,70 %

*Darstellung der linksdrehenden Reihe*¹⁾:

$\text{L}-[\text{Pt d-pn}_3]\text{X}_4$.

Die aus 6 gr Platin gewonnene Menge von $\text{H}_2[\text{Pt Cl}_6]$ wurde in 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst, unter Eiskühlung mit 14 gr 70 prozentiger wässriger d-Propylendiaminlösung in kleinen Portionen versetzt, und hierauf so lange im Wasserbade erwärmt, bis der anfangs gelbe Niederschlag grauweiss geworden war; dabei löste sich ein beträchtlicher Teil auf. Die abgekühlte Masse wurde nun sehr vorsichtig mit 200 cm³ Äther unter Reiben mit dem Glasstab versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag wurde wie oben beschrieben behandelt; er wog lufttrocken 12 gr. Dieses Rohchlorid L ist noch viel löslicher als das rac. Chlorid; die wässrige Lösung kann nur durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure bezw. Alkalibromide und Alkaliiodide gefällt werden.

¹⁾ Nach der wahren Drehungsrichtung als L-Reihe bezeichnet.

Im Gegensatz zu der racemischen Reihe lässt sich hier ein kristallisiertes d-weinsaures Salz gewinnen (s. dasselbe).

Polarisation des Rohchlorides L:

0,25 gr Subst. in 10 cm³ H₂O (= 1/2 prozentige Lösung); L = 10 cm;

$$\alpha_D = -0,860; [\alpha]_D = -172^0.$$

Salze der L-Reihe.

Chlorid: L-[Pt d-pn₃]Cl₄ + 1 H₂O.

3 gr Rohchlorid L wurden in 3 cm³ Wasser gelöst, und die filtrierte Lösung vorsichtig in eine Mischung von 20 cm³ absolutem Alkohol und 10 cm³ Äther gegossen, wobei das reine L-Chlorid als weisses Krystallpulver ausfiel. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser, jedoch nicht hygroskopisch.

0,0982 gr Subst. gaben 0,0330 gr Pt

C₉H₃₀N₆Cl₄Pt + 1 H₂O. Ber. Pt 33,91 %

Gef. „ 33,61 %

Polarisation: 0,05 gr Subst. in 10 cm H₂O (= 1/2 prozentige Lösung); L = 10 cm¹).

$$\alpha_C = -0,728; [\alpha]_C = -145,6^0; [M]_C = -844^0$$

$$\alpha_D = -0,890; [\alpha]_D = -178,6^0; [M]_D = -1013^0$$

$$\alpha_E = -1,235; [\alpha]_E = -247^0; [M]_E = -1419^0$$

Bromid: L-[Pt d-pn₃]Br₄.

3 gr Rohchlorid L wurden in 3 cm³ Wasser gelöst, filtriert und mit so viel Bromwasserstoffsäure vom Sp. Gew. 1,49 versetzt, bis nichts mehr ausfiel. Nach Zusatz von 20 cm³ Alkohol wurde das L-Bromid abgesaugt. Es stellt ein schwach crèmefarbenes Krystallpulver dar, welches sich spielend leicht in Wasser auflöst.

0,1220 gr Subst. gaben 0,0322 gr Pt

C₉H₃₀N₆Br₄Pt Ber. Pt 26,46 %

Gef. „ 26,39 %

Polarisation: $\alpha_C = -0,564; [\alpha]_C = -112,8^0; [M]_C = -833^0$

$$\alpha_D = -0,695; [\alpha]_D = -139^0; [M]_D = -1024^0$$

$$\alpha_E = -0,963; [\alpha]_E = -192,6^0; [M]_E = -1422^0$$

¹) Diese Bedingungen sind für die Polarisation aller übrigen Salze dieser Reihe beibehalten worden.

Jodid: L-[Pt d-pn₃]J₄.

Dieses wurde durch die gleiche Behandlung, wie sie beim rac. Jodid beschrieben wurde, aus 3 gr Rohchlorid L, gelöst in 3 cm³ Wasser, bereitet. Es gleicht im Aussehen und Verhalten völlig dem rac. Jodid, ist aber bedeutend leichter löslich.

0,1206 gr Subst. gaben 0,0252 gr Pt

C₉H₃₀N₆J₄Pt Ber. Pt 21,08 0/0

Gef. „ 20,90 0/0

Polarisation: $\alpha_C = -0,46$; $[\alpha]_C = -92^\circ$; $[M]_C = -851^\circ$

$\alpha_D = -0,57$; $[\alpha]_D = -114^\circ$; $[M]_D = -1054^\circ$

$\alpha_E = -0,775$; $[\alpha]_E = -155^\circ$; $[M]_E = -1433^\circ$

d-Tartrat: L-[Pt d-pn₃] (d-C₄H₄O₆)₂ + 1 H₂O.

2,875 gr Rohchlorid L, gelöst in 10 cm³ Wasser, wurden mit 3,4 gr Silber-d-tartrat auf dem Wasserbade bei 60° umgesetzt. Die nach dem Erkalten vom Silberchlorid abgesaugte Lösung wurde auf ca. 3 cm³ eingeengt und in 30 cm³ absolutem Alkohol gegossen. Das dabei ausgeschiedene d-Tartrat der L-Reihe stellt ein weisses Krystallpulver dar und ist sehr leicht löslich in Wasser.

0,1214 gr Subst. gaben 0,0323 gr Pt

C₁₇H₃₃O₁₂N₆Pt + 1 H₂O Ber. Pt 26,68 0/0

Gef. „ 26,61 0/0

Das entsprechende, auf dieselbe Weise dargestellte l-weinsaure Salz der L-Reihe zerfließt sofort an der Luft.

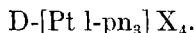
Eine kleine Probe des d-Tartrates wurde mit einigen Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben, mit wenig absolutem Alkohol digeriert, und das gebildete Bromid abgesaugt und polarimetrisch untersucht:

0,05 gr Subst. in 10 cm³ Wasser = 1/2 prozentige Lösung; L = 10 cm.

$\alpha_D = -0,70$; $[\alpha]_D = -140^\circ$.

Daraus folgt die völlige Identität dieses Salzes mit dem ursprünglichen L-Bromid.

Darstellung der rechtsdrehenden Reihe (bezeichnet mit „D“).



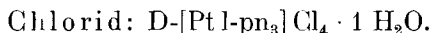
6 gr Platin wurden in der hierfür üblichen Weise auf Platinchlorwasserstoffsäure verarbeitet und diese ganz genau so, wie es für L-Reihe beschrieben wurde, mit einer 70 prozentigen wässerigen Lösung von l-Propylendiamin behandelt. Es wurden schliesslich 11,5 gr des Chlorids der gesuchten Reihe gewonnen, welches in allen Eigenschaften bis auf das optische Verhalten dem L-Chlorid glich.

Polarisation: 0,05 gr Subst. in 10 cm³ Wasser = 1/2 prozentige Lösung; L = 10 cm.

$$\alpha_D = +0,900; [\alpha]_D = +180^\circ.$$

Salze der D-Reihe.

Diese wurden in genau der gleichen Weise aus dem Rohchlorid „D“ dargestellt, wie die entsprechenden L-Salze aus dem Rohchlorid „L“. Ausser dem Drehungsvermögen, welches hier entgegengesetzt war, besaßen die D-Salze dieselben Eigenschaften wie ihre L-Antipoden. Deshalb werden hier nur die Analysen- und Polarisationsdaten angeführt.



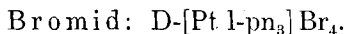
0,1008 gr Subst. gaben 0,0340 gr Pt
C ₉ H ₃₀ N ₆ Cl ₄ Pt + 1 H ₂ O Ber. Pt 33,91 %
Gef. „ 33,73 %

Polarisation: 0,05 gr Subst. in 10 cm³ Wasser = 1/2 prozentige Lösung; L = 10 cm¹).

$$\alpha_C = +0,73; [\alpha]_C = +146^\circ; [M]_C = +839^\circ$$

$$\alpha_D = +0,90; [\alpha]_D = +180^\circ; [M]_D = +1035^\circ$$

$$\alpha_E = +1,24; [\alpha]_E = +248^\circ; [M]_E = +1413^\circ$$



0,1124 gr Subst. gaben 0,0296 gr Pt
C ₉ H ₃₀ N ₆ Br ₄ Pt Ber. Pt. 26,46 %
Gef. „ 26,33 %

¹) Diese Bedingungen sind für die Polarisationen aller übrigen Salze dieser Reihe innegehalten worden.

Polarisation: $\alpha_C = +0,57$; $[\alpha]_C = +114^0$; $[M]_C = +840^0$
 $\alpha_D = +0,70$; $[\alpha]_D = +140^0$; $[M]_D = +1031^0$
 $\alpha_E = +0,97$; $[\alpha]_E = +194^0$; $[M]_E = +1429^0$

Jodid: D-[Pt l-pn₃]J₄.

0,1183 gr Subst. gaben 0,0249 gr Pt
 $C_9H_{30}N_6J_4Pt$ Ber. Pt 21,08 0/0
 Gef. „ 21,05 0/0

Polarisation: $\alpha_C = +0,45$; $[\alpha]_C = +90^0$; $[M]_C = +832^0$
 $\alpha_D = +0,56$; $[\alpha]_D = +112^0$; $[M]_D = +1036^0$
 $\alpha_E = +0,77$; $[\alpha]_E = +154^0$; $[M]_E = +1424^0$

l-Tartrat: D-[Pt l-pn₃](l-C₄H₄O₆)₂ + 1 H₂O.

Dieses wurde aus 1,5 gr Rohchlorid D und 1,8 gr Silber-tartrat in der gleichen Weise dargestellt, wie dies beim d-Tartrat der L-Reihe beschrieben wurde.

0,1012 gr Subst. gaben 0,0269 gr Pt
 $C_{17}H_{33}O_{12}N_6Pt + 1 H_2O$ Ber. Pt 26,68 0/0
 Gef. „ 26,58 0/0

Das aus einer kleinen Probe dieses Salzes dargestellte Bromid erwies sich identisch mit dem unveränderten reinen D-Bromid:

Polarisation: 0,05 gr Subst. in 10 cm³ Wasser (= 1/2-prozentige Lösung),
 L = 10 cm.

$\alpha_D = +0,70$; $[\alpha]_D = +140^0$

*Spaltung der racemischen Reihe in die optisch-aktiven
 Komponenten.*

Nach einem Vorversuch wurde wie folgt verfahren: 17,25 gr rac. Rohchlorid, gelöst in 30 cm³ Wasser, wurden im Wasserbade mit 20,4 gr Silber-d-tartrat umgesetzt. Die nach einer halben Stunde abgekühlte und vom Silberchlorid abfiltrierte Lösung wurde auf ca. 10 cm³ eingengt und mit 0,2 gr d-Tartrat der L-Reihe geimpft. Über Nacht krystallisierten 7 gr Tartrat in Form eines weissen Krystallpulvers aus. Die daraus bereiteten Präparate von Chlorid und von Bromid erwiesen sich als identisch mit den entsprechenden reinen Salzen der L-Reihe (s. folg. Abschnitt). Aus der auf ca. 5 cm³ eingengten Mutterlauge wurde keine Salzabscheidung mehr erhalten. Daher wurde die auf 12 cm³

verdünnte Flüssigkeit mit Kaliumchlorid im Überschuss versetzt, wodurch die Weinsäure als Kaliumsalz gefällt wurde. Zu der davon abgesaugten Lösung wurden 2 Vol. Alkohol zugegeben und vom abgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Beim vorsichtigen Eingiessen dieses Filtrates in eine Mischung von 50 cm³ absolutem Alkohol und ebensoviel Äther schied sich das fein krystallinische D-Chlorid aus; es war jedoch noch nicht rein:

Die Polarisation seiner 1/2-prozentigen Lösung ergab bei L=10 cm

$$\alpha_D = +0,80 ; [\alpha]_D = +160^\circ$$

Dieses Chlorid (6,7 gr) wurde nun in 15 cm³ Wasser gelöst und im Wasserbade mit 7,2 gr Silber-l-Tartrat umgesetzt. Die nach einer halben Stunde abgekühlte und filtrierte Lösung wurde auf die Hälfte eingeeengt. Über Nacht krystallisierte eine grosse Menge des l-Tartrats der D-Reihe aus; eine weitere Menge wurde nach dem Einengen der Mutterlauge auf ca. 5 cm³ gewonnen, zusammen 5,7 gr. Eine Probe davon wurde ins Bromid verwandelt, welches sich nun als völlig identisch mit dem reinen D-Bromid erwies (s. folg. Abschnitt).

Salze der Spaltungsreihen.

Von diesen wurden jeweils das Chlorid und das Bromid dargestellt. Zu diesem Zweck wurden 2 gr d- resp. l-Tartrat der L- resp. D-Reihe mit der zur klaren Auflösung nötigen Menge konz. Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure verrieben, worauf diese Lösungen mit je 30 cm³ einer Mischung von gleichen Raumteilen absolutem Alkohol und Äther vorsichtig versetzt wurden. Die dabei krystallinisch abgeschiedenen Salze sind identisch mit den entsprechenden Salzen der synthetischen D- resp. L-Reihe.

D-Chlorid: D-[Pt l-pn₃] Cl₄ + 1 H₂O.

0,1092 gr Subst. gaben 0,0369 gr Pt

C₉H₃₀N₆Cl₄Pt + 1 H₂O Ber. Pt 33,91 %

Gef. „ 33,79 %

D-Bromid: D-[Pt l-pn₃] Br₄.

0,1203 gr Subst. gaben 0,0317 gr Pt

C₉H₃₀N₆Br₄Pt Ber. Pt 26,46 %

Gef. „ 26,35 %

L-Chlorid: $L\text{-[Pt d-pn}_3\text{] Cl}_4 + 1 \text{ H}_2\text{O}$.

0,1204 gr Subst. gaben 0,0407 gr Pt
 $\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Pt} + 1 \text{ H}_2\text{O}$ Ber. Pt 33,91 0/0
 Gef. „ 33,80 0/0

L-Bromid: $L\text{-[Pt d-pn}_3\text{] Br}_4$.

0,1186 gr Subst. gaben 0,0313 gr Pt
 $\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_4\text{Pt}$ Ber. Pt 26,46 0/0
 Gef. „ 26,39 0/0

Polarisationen ($1/2$ prozentige Lösungen, $L = 10 \text{ cm}$):

D-Chlorid: $\alpha_{\text{C}} = +0,727$; $[\alpha]_{\text{C}} = +145,4^{\circ}$; $[\text{M}] = +836^{\circ}$
 $\alpha_{\text{D}} = +0,888$; $[\alpha]_{\text{D}} = +177,6^{\circ}$; $[\text{M}] = +1011^{\circ}$
 $\alpha_{\text{E}} = +1,230$; $[\alpha]_{\text{E}} = +246^{\circ}$; $[\text{M}] = +1414^{\circ}$

D-Bromid: $\alpha_{\text{C}} = +0,562$; $[\alpha]_{\text{C}} = +112,4^{\circ}$; $[\text{M}]_{\text{C}} = +828^{\circ}$
 $\alpha_{\text{D}} = +0,687$; $[\alpha]_{\text{D}} = +137,4^{\circ}$; $[\text{M}]_{\text{D}} = +1012^{\circ}$
 $\alpha_{\text{E}} = +0,965$; $[\alpha]_{\text{E}} = +193^{\circ}$; $[\text{M}]_{\text{E}} = +1422^{\circ}$

L-Chlorid: $\alpha_{\text{C}} = -0,726$; $[\alpha]_{\text{C}} = -145,2^{\circ}$; $[\text{M}]_{\text{C}} = -835^{\circ}$
 $\alpha_{\text{D}} = -0,887$; $[\alpha]_{\text{D}} = -177,4^{\circ}$; $[\text{M}]_{\text{D}} = -1009^{\circ}$
 $\alpha_{\text{E}} = -1,220$; $[\alpha]_{\text{E}} = -244^{\circ}$; $[\text{M}]_{\text{E}} = -1403^{\circ}$

L-Bromid: $\alpha_{\text{C}} = -0,560$; $[\alpha]_{\text{C}} = -112^{\circ}$; $[\text{M}]_{\text{C}} = -825^{\circ}$
 $\alpha_{\text{D}} = -0,687$; $[\alpha]_{\text{D}} = -137,4^{\circ}$; $[\text{M}]_{\text{D}} = -1012^{\circ}$
 $\alpha_{\text{E}} = -0,963$; $[\alpha]_{\text{E}} = -192,6^{\circ}$; $[\text{M}]_{\text{E}} = -1420^{\circ}$

l-Propylendiamin aus dem D-Spaltungs-chlorid.

1 gr D-Spaltungs-chlorid wurde mit 20 cm^3 30prozentiger Kalilauge und 5 cm^3 40prozentiger Formaldehydlösung so lange im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis der Platinmohr sich gut abgesetzt hat. Die Lösung wurde vom Niederschlag quantitativ abfiltriert und der letztere bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat und das Waschwasser wurden vereinigt und auf genau 50 cm^3 aufgefüllt.

Die Polarisation dieser Flüssigkeit bei $L = 10 \text{ cm}^3$ ergab:

$$\alpha_{\text{D}} = -20,78^{\circ}$$

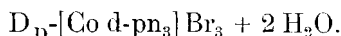
Da die in 1 gr Ausgangssalz enthaltene Menge Propylendiamin 0,3887 gr beträgt, so berechnet sich die spezifische Drehung zu

$$[\alpha]_D = \left(\frac{-20,78 \times 50}{0,3887 \times 100} \right) \cdot 100 = -26,71^\circ$$

Für das reine l-Propylendiamin fanden *Tschugajeff* und *Sokoloff* $[\alpha]_D = -28^\circ$

Darstellung der Tri-d- und Tri-l-propylendiamin-kobaltbromide.

Wie im theoretischen Teil ausgeführt, wurden diese aus drei verschiedenen Verbindungen dargestellt, und zwar durch Erhitzen im Wasserbade mit berechneten Mengen von 10prozentigen Lösungen der jeweils gewünschten Propylendiaminform. Sobald die Lösung orangegelb geworden ist, wurden die gebildeten Luteosalze durch Zusatz von Natriumbromid als Bromide gefällt, und diese aus heissem, bromwasserstoffhaltigem Wasser umkristallisiert; sie stellen schöne, orangefarbene, dünne Prismen dar und sind leicht löslich in Wasser. Für eine bestimmte Diaminform erwiesen sich die aus allen drei Materialien gewonnenen Bromide identisch. Die Reihe mit d-Propylendiamin dreht im Hauptteil der Rotationskurve (s. Figur 1) nach rechts, die Reihe mit l-Propylendiamin zeigt entgegengesetzte Drehung. Dieser Tatsache entsprechend wird die erste Reihe als D_D , die zweite als L_D bezeichnet.



0,3780 gr Subst. gaben	0,0245 gr H_2O (105°)		
0,1138 gr Subst. gaben	0,0316 gr CoSO_4		
0,1044 gr Subst. gaben	0,1077 gr AgBr		
$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_3\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Co 10,59	Br 44,05	H_2O 6,46 %
	Gef. „ 10,56	„ 43,90	„ 6,48 %



0,1235 gr Subst. gaben	0,0342 gr CoSO_4		
0,1220 gr Subst. gaben	16,8 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (20°, 729 mm)		
$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_3\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Co 10,59	N 15,09 %	
	Gef. „ 10,54	„ 15,39 %	

Polarisationen: je 0,02 gr Substanz in 20 cm^3 Wasser = 1/10-prozentige Lösung; L = 20 cm für das Gebiet $\mu\mu$ 661,5–557, und = 10 cm für dasjenige $\mu\mu$ 557–499. Dieselben Bedingungen wurden bei den Polarisationen der Vergleichssalze $d_D - [\text{Co en}_3] \text{Br}_3 \cdot 2 \text{aq}$ und $l_D - [\text{Co en}_3] \text{Br}_3 \cdot 2 \text{aq}$ angewandt.

Tabelle III.

$D_D - [Co(d-pn)_3] Br_3 \cdot 2 aq.$ (Mol.-Gew. = 543) $L_D - [Co(l-pn)_3] Br_3 \cdot 2 aq$						
$\mu\mu$	α	$[\alpha]$	$[M]$	α	$[\alpha]$	$[M]$
661,5	-0,063	- 31,5	- 175,5	+ 0,062	+ 31	+ 172,7 C
643,5	-0,043	- 21,5	- 119,7	+ 0,044	+ 22	+ 122,5
626	∓ 0	∓ 0	∓ 0	± 0	± 0	\pm
607,5	+0,040	+ 20	+ 111,4	-0,040	- 20	- 111,4
589,3	+0,080	+ 40	+ 222,8	-0,080	- 40	- 222,8 D
574	+0,165	+ 82,5	+ 459	-0,164	- 82	- 456,8
560	+0,300	+ 150	+ 835,6	-0,296	- 148	- 824,4
547,5	+0,495	+ 247,5	+ 1378,7	-0,492	- 246	- 1370,3
537	+0,737	+ 368,5	+ 2052,7	-0,732	- 366	- 2038,8
527	+0,900	+ 450	+ 2507,7	-0,890	- 445	- 2478,8 E
516,5	+0,415 ¹⁾	+ 415	+ 2311,8	-0,412	- 412	- 2295
507,5	+0,200	+ 200	+ 1114	-0,200	- 200	- 1114
503,5	± 0	± 0	± 0	∓ 0	∓ 0	∓ 0
499	-0,200	- 200	- 1114	+ 0,200	+ 200	+ 1114

Tabelle IV.

$d_D - [Co en_3] Br_3 \cdot 2 aq.$ (Mol.-Gew. = 515) $l_D - [Co en_3] Br_3 \cdot 2 aq$						
$\mu\mu$	α	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	α	$[M]$
661,5	0?	—	—	0?	—	— C
643,5	+0,032	+ 16	+ 82,4	-0,032	- 16	- 82,4
626	+0,090	+ 45	+ 231,7	-0,088	- 44	- 226,6
607,5	+0,146	+ 73	+ 373,9	-0,145	- 72,5	- 374,2
589,3	+0,234	+ 117	+ 602,6	-0,234	- 117	- 602,6 D
574	+0,337	+ 168,5	+ 867,8	-0,333	- 167,5	- 862,6
560	+0,488	+ 244	+ 1256,6	-0,484	- 242	- 1250
547,5	+0,715	+ 357,5	+ 1841,2	-0,710	- 355	- 1830
537	+0,971	+ 485,5	+ 2500,3	-0,970	- 485	- 2497,7
527	+1,204	+ 602	+ 3100,4	-1,202	- 601	- 3095 E
516,5	+0,602 ¹⁾	+ 602	+ 3100,4	-0,600	- 600	- 3090
507,5	+0,481	+ 481	+ 2477,2	-0,481	- 481	- 2477,2
499	+0,282	+ 282	+ 1452,3	-0,284	- 284	- 1452
492	± 0	± 0	± 0	∓ 0	∓ 0	∓ 0
485	-0,182	- 182	- 937,3	+0,180	+ 180	+ 927

¹⁾ L=10 cm: vgl. oben.

Alfred Werner †.

(15. I. 20).

Am 15. November 1919 ist, umgeben von seiner Familie, Prof. *Alfred Werner* von langem, schwerem Leiden durch den Tod erlöst worden. Kaum sind 25 Jahre vergangen, seitdem sein Geist leuchtend zum ersten Mal am Firmament naturwissenschaftlicher Forschung aufstrahlte; heute schon weilt Werner nicht mehr unter uns. Geblieben ist uns aber der Eindruck seines schöpferischen Genius, geblieben sind uns die Früchte seines scharfen Verstandes und seiner rastlosen Arbeit, geblieben ist uns das Bild seines treuen, offenen Charakters.

Alfred Werner ist am 12. Dezember 1866 in Mülhausen (Elsass) geboren. Seine Eltern lebten in bescheidenen Verhältnissen. Sein Vater war Fabrikinspektor und betrieb mit seiner Mutter *Jeanne* (geborene *Teché*) gleichzeitig noch ein kleines Bauerngewerbe. Vater und Mutter Werner waren nicht mehr jung, als Alfred zur Welt kam; dieser hatte mehrere Geschwister, die aber alle bis auf einen Bruder, sehr früh starben. Die grosse Begabung Alfred Werners fiel in- und ausserhalb der Schule bald auf, und frühzeitig entwickelte sich bei ihm eine grosse Vorliebe für Chemie. In der Scheune des väterlichen Bauerngutes richtete er sich notdürftig ein chemisches Laboratorium ein; in dieser primitiven Arbeitsstätte machte er seine ersten Experimentierversuche. Da aber das Taschengeld knapp war, hat Alfred häufig anderen Leuten kleine Dienste getan, Holz gespalten u. s. w., um einige Centimes zu verdienen, aus denen er sich dann Chemie-Bücher, Flaschen und Chemikalien erstand. Mit 18 Jahren pilgerte er mit der ersten, selbstverfassten chemischen Arbeit zu Prof. *Noelting*, um ihn um ein Urteil über das Manuskript zu ersuchen. Gleichzeitig richtete er an ihn die Frage, wie lange es ungefähr gehe, bis man Professor werde! Durch *Noeltings* Antwort: die überreichte chemische Arbeit sei zwar ganz nett, es brauche da aber noch ziemlich viel, und mit dem Professor-Werden sei es halt so eine Sache, — liess sich Alfred Werner in seiner Begeisterung für Chemie nicht irre machen. Als er ein Jahr später als Einjährig-Freiwilliger nach Karlsruhe übersiedeln musste, benutzte er die



A. Horner
J. D.

Gelegenheit, um an der Technischen Hochschule mit dem Chemie-Studium zu beginnen. Mit Vergnügen erzählte er in späteren Jahren, dass er in dieser Karlsruher Militärzeit oft vor dem Palais Schildwache stand, in dem die Prinzessin *Victoria*, jetzt Königin von Schweden, wohnte, der er dann im Jahre 1913, anlässlich der Verleihung des Nobelpreises, in Stockholm seine Aufwartung zu machen hatte.

1886 siedelte Alfred Werner von Karlsruhe nach Zürich über und setzte hier seine Studien am eidgenössischen Polytechnikum fort. Hier wirkten als Vertreter der Chemie damals eine Reihe hervorragender Lehrer: *Lunge*, *Hantzsch*, *Treadwell*, welche die chemische Abteilung zu hohem Ansehen gebracht hatten und bei denen auch Werner eine ausgezeichnete Schule genoss. Ueber diese Studienjahre ist wenig überliefert; dass Alfred Werner schon damals eine gesellige Natur war, geht daraus hervor, dass er der Studentenverbindung „Stella“ beitrug, die sich hauptsächlich aus Studierenden romanischer Zunge rekrutierte; hier konnte er wohl auch nähere Beziehungen zu seinen Landsleuten, den Elsässern, unterhalten. 1889 bestand er das Diplomexamen als technischer Chemiker und wurde hierauf Assistent bei Prof. *Lunge*. Gleichzeitig arbeitete er unter der Anleitung von *Hantzsch* an der Dissertationsschrift „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen“, die in ihrer Bedeutung weit über den gewöhnlichen Rahmen einer Dissertation hinausreicht und die scharfe Beobachtungsgabe und das selbständige Denken des jungen Gelehrten gegenüber Ueberliefertem enthüllte. Nach der Promotion ging Werner für ein Semester ins Collège de France nach Paris, um sich unter *Berthelot's* Leitung weiterzubilden.

Wieder nach Zürich zurückgekehrt, habilitierte er sich 1892 am Polytechnikum mit der Schrift: „Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz“. Hier finden wir bereits, wenn auch z. T. noch skizzenhaft und ohne die späteren scharfen Umrisse und Konturen, manchen Gedanken, manche Theorie aufgestellt, die wir heute zum köstlichsten Gut Werner'schen Schaffens zählen. Die ein Jahr später erschienene Arbeit: „Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen“, zeigt uns Werner bereits auf einer solchen Höhe chemischen Denkens und Gestaltens, dass seine Fachgenossen Mühe hatten, seinen bahnbrechenden Ideen zu

folgen. Losgelöst von allen überlieferten Anschauungen ging er hier daran, die experimentellen Resultate anorganischer Forschung nach neuen Gesichtspunkten zu erklären.

Diese ausgezeichneten Arbeiten veranlassten den Zürcher Regierungsrat, als Nachfolger für den 1893 vom Lehrstuhl für Chemie an der Universität zurücktretenden *Victor Merz* in erster Linie Alfred Werner in Aussicht zu nehmen. Erst 27jährig wurde er zum Extraordinarius an der Universität gewählt und zwei Jahre später zum Ordinarius befördert. Die Wahl vollzog sich allerdings nicht ohne Aufregungen. Wie das meist so geht, wurde auch Werner ein anderer Kandidat gegenübergestellt und das Wahlgeschäft nahm solche Formen an, dass es Werner vorzog, in den Zermatter Bergen den Ausgang der Wahl abzuwarten. Seine Freude war gross, als diese dann auf ihn fiel. Damit erschloss sich ihm eine grosse und dankbare Lebensaufgabe. Die ersten Jahre seiner Tätigkeit als Hochschullehrer waren allerdings nicht leicht. Schon der Umstand, dass zwischen ihm, den Assistenten und Studierenden nur ein geringfügiger Altersunterschied bestand, erforderte von seiner Seite viel Takt. Dazu kam, dass Werner, wie dies nicht anders sein konnte, noch wenig Laboratoriumserfahrung zu Gebote stand. Er richtete daher in der Erkenntnis, dass nicht nur er Anregungen zu geben hatte, sondern auch selbst noch solcher bedurfte, Diskussionsabende ein, wo er sich mit anderen Dozenten und Schülern über chemische Fragen aussprechen konnte.

Diese ersten Universitätsjahre lassen uns aber noch in anderer Beziehung einen Blick in sein Geistesleben tun. Wenn wir seine Arbeiten aus jener Zeit durchblättern, so finden wir organische und anorganische in buntem Wechsel neben- und durcheinander. Es macht uns den Eindruck, als ob Alfred Werner damals mit sich selber noch nicht ganz einig war, ob er sich die eine oder andere Richtung als Lebensaufgabe wählen sollte. Und dem war wirklich so. Er schwankte. Es war jene Zeit, in der die organische Chemie in einer einzigartigen, stürmischen Entwicklung begriffen war und durch ihre glänzenden Erfolge die anderen Zweige unserer Wissenschaft in den Schatten drängte. Auch Werner war durch ihren Glanz geblendet. Ihn zog es zwar innerlich mehr zur anorganischen Forschung, die aber damals kaum solche Erfolge versprach und bei weitem nicht so

allgemein interessierte wie die organische Richtung. Mit seinem damaligen Kollegen Priv. Doz. Dr. *Aug. Bischler* hat er sich öfter über diesen Zweifel unterhalten und es darf als glückliches Geschick gebucht werden, dass Dr. *Bischler* diese Zweifel zu zerstreuen suchte und ihm zu dem riet, zu dem es ihn innerlich trieb, zur anorganischen Forschung. So konzentrierte sich Werner mehr und mehr auf sein eigentliches Lebenswerk, die theoretische und experimentelle Bearbeitung anorganischer Verbindungen höherer Ordnung. Bis gegen das Jahr 1900 hin finden wir unter seinen Arbeiten noch viele organischen Inhalts, dann brechen sie plötzlich ab. Von da an widmet er seine ganze Arbeitskraft der konsequenten Verfolgung und Ausbauung der Koordinations-theorie.

In's Jahr 1895 fällt Werners Verheiratung mit *Emma Giesker* von Zürich. Aus der glücklichen Ehe entsprossen ein Sohn (Alfred) und eine Tochter (Charlotte), an denen der Vater mit grosser Liebe hing. Gleichzeitig mit seiner Verheiratung liess sich Werner ins Schweizer Bürgerrecht aufnehmen. Seit seiner ersten Berührung mit schweizerischen Verhältnissen im Jahre 1886 hatte er sich in diesen wohlgefühlt. Der Besuch der schweizerischen Hochschule dürfte seine Zuneigung zu unserm Vaterland sehr gefördert haben. Er hat sich in der Folgezeit in Zürich vollkommen eingelebt und hier eine wirkliche, zweite Heimat gefunden. Mit Politik hatte er sich in der Oeffentlichkeit nicht beschäftigt, aber er nahm regen Anteil an allem, was das öffentliche Leben berührte und er brachte besonders auch allen Schulfragen reges Interesse entgegen. Als Prüfungsexperte der Zürcher Gymnasien hatte er hierzu willkommene Gelegenheit.

Als Alfred Werner das Extraordinariat für Chemie an der Universität antrat, war der chemische Unterricht der Universität im alten Chemiegebäude an der Rämistrasse untergebracht. Dieses Gebäude, das bis zum Jahre 1887 als Chemie-Institut des Polytechnikums gedient hatte, war auch für die damaligen Verhältnisse äusserst primitiv und unzulänglich. Neben der Chemie waren in ihm noch die Chemie der Kantonsschule, der Kantonschemiker, die Hygiene und Pharmakologie untergebracht. Die steigende Schüler- und Praktikantenzahl wurde von den zur Verfügung stehenden Räumlichkeiten kaum gefasst. So war Prof.

Werner gezwungen, unter sehr ungünstigen äussern Umständen seine wissenschaftlichen Arbeiten auszuführen. Nur die analytische Abteilung war in Räumen untergebracht, die man heute noch vielleicht mit dem Namen Laboratorium belegen würde, die präparativen Arbeiten und die Doktoranden waren auf roh ausgebaute ehemalige Keller und Holzbehälter verwiesen, in denen auch um die Mittagsstunde künstliche Beleuchtung notwendig war. Titrations waren daher hier nicht auszuführen. Der kalte, zementierte Kellerboden, die schlechte Heizung und die Unmöglichkeit einer richtigen Ventilation machten diese Räume im hohen Grade ungesund. Sie verdienten den Namen Katakomben, den die Studierenden ihnen beigelegt hatten, mit vollem Recht. Der Name Professor Werner führte trotzdem immer grössere Scharen von Schülern dem Institute zu. Der Hörsaal, für ca. 130 Mann berechnet, musste schliesslich fast das Doppelte aufnehmen. In den Fensternischen, in den Zwischengängen, rings um den Experimentiertisch herum standen, sassen und drängten sich die Studierenden. Es waren Zustände, die gebieterisch eine Aenderung heischten und Werner hat seinen ganzen Einfluss dafür eingesetzt. Im Jahre 1905 wurde sein sehnlichster Wunsch erfüllt: der Kanton Zürich beschloss den Neubau eines chemischen Universitätsinstitutes, das dann im Sommer 1909 bezogen werden konnte. Hier fand Werner nun eine Arbeitsstätte, die, modern eingerichtet, ihm die Möglichkeit bot, seine grossangelegten Untersuchungen unter günstigen äusseren Umständen auszubauen. Hier fühlte er sich heimisch und glücklich.

Alfred Werner war ein vorbildlicher Lehrer. Die Klarheit und die Logik seines Denkens machten seine Vorlesungen zu genussreichen Stunden. Meisterhaft verstand er es, das Wesentliche eines Thema's herauszuschälen. Besonderen Wert legte er auf die praktische Ausbildung der Studierenden. Unter der grossen Zahl der Schüler suchte er sich die besten als Doktoranden aus und von diesen wurden die begabtesten schliesslich seine Assistenten. Bis zu 25 Doktoranden arbeiteten gleichzeitig unter seiner persönlichen Leitung und es gehört zu seinen erstaunlichsten Leistungen, dass er ohne besondere Mühe alle diese Arbeiten gleichzeitig übersehen und lenken konnte.

In Werner war in allen Beziehungen ein Drang zum Ausserordentlichen. Seine Arbeitskraft kannte fast keine Grenzen. Die

überreiche Fülle seiner Publikationen (es sind 169, darunter zwei besondere ca. 200-seitige „Annalen“-Hefte), die Flut der unter seiner Leitung entstandenen Dissertationen (200) legen dafür ebenso beredt Zeugnis ab, wie sein Lehrbuch „Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie“, in dem ein überreiches Tatsachenmaterial aufgeführt ist, dessen Zusammenstellung die Arbeit vieler Jahre bedeutet. Am Morgen um 8 Uhr war Werner immer als einer der ersten im Institut und am Abend hat er es oft als Letzter verlassen. Trotz alledem fand er immer noch Zeit zu fröhlicher Geselligkeit. Werner war eine heitere Natur, die in Freundeskreis Erholung suchte von der angestregten Arbeit. Fast jeden Abend traf er sich im „Pfauen“ oder im „Seehof“ mit seinen Freunden; ein Jass musste oft die Stunden kürzen. Auch das Schachspiel, das er leidenschaftlich liebte, brachte ihm manche Zerstreuung. Dass ihm, dem rastlosen Arbeiter und Forscher, durch solche Stunden geselliger Freude auch manche Stunde notwendiger Ruhe entzogen wurde, können wir heute nur herzlich beklagen. Aber noch niemals durften wir an einen ausserordentlichen Mann, an einen schöpferischen Geist den für Alltagsmenschen bestimmten Masstab anlegen.

Es war Werner eine besondere Freude, wenn er einen Abend im Kreise seiner Schüler verbringen konnte. Alljährlich vor Weihnachten arrangierten diese einen Weihnachtskommers und luden ihren verehrten Lehrer dazu ein. Allen, welche diese Abende einmal mitmachten, werden sie unvergesslich bleiben. Jugendlicher Humor lachte einem aus allen Gesichtern entgegen und Werner fühlte sich unter allen immer als einer der jüngsten. Männer, die der Universität schon lange entwachsen waren, fanden sich an diesem Abend immer wieder zusammen, zur grossen Freude Prof. Werner's, der auf diese Weise mit seinen ehemaligen Schülern noch lange Jahre hinaus in Kontakt blieb.

Die heitere, fröhliche Natur Werners kann ich vielleicht am besten kennzeichnen, indem ich einen „Vertrag“ reproduziere, den Werner am 23. Juli 1912 nachts 12⁴⁰ zusammen mit *Richard Willstätter* unterzeichnet hat. *Willstätter* war nach Berlin berufen und feierte in Werners Hause den Abschied von Zürich. Der Wein hob wie recht und billig die Stimmung und nach Mitternacht wurden Zukunftspläne gemacht und das Horoskop gestellt. *Willstätter* prophezeite Werner, er werde innert 10 Jahren in den

Vereinigten Staaten von Nordamerika eine Vortragstournée veranstalten, was Werner des entschiedensten bestritt. Das führte zur Wette, über die ein unterschriftlich beglaubigtes Protokoll folgendes berichtet:

Protokoll:

Die Endunterzeichneten beschliessen beim n^x Glase Wein folgende gewinnbringende Wette:

1. Der Dekan Herr Werner hält binnen 10 Jahren gerechnet vom 23. Juli 12⁴⁰ ante meridiem in minimo 10 Vorlesungsstunden in den U. S. A. und teilt dies dem Kontrahenten per Ansichtskarte mit und überreicht demselben baldmöglichst ein verachtetes Baumstück aus dem Yellowstone Park U. S. A. zur Benützung als Briefbeschwerer, oder andererseits:
2. Er tut es nicht, dann besucht ihn der Gegenkontrahent binnen 6 Monaten (d. i. bis zum 23. Januar 1923) in lebendem Zustand mit einer schönen Bronze in seiner rechten Hand.

Zürich, den 23. Juli morgens 12⁴⁵ (1912).

Die Kontrahenten:

A. Werner.

R. Willstätter.

Die Zeugin des Rechtshandels: *Emma Werner.*

Unter seinen engeren Fakultätskollegen waren es besonders die leider auch schon verstorbenen Professoren *Arnold Lang* und *Alfred Kleiner*, mit denen Werner in früheren Jahren eng befreundet gewesen war und mit denen er sich jahrelang mehrmals wöchentlich beim Billardtische traf. Als *Lang* als erster durch den Tod abberufen wurde, hat Werner sich noch mit *Kleiner* allein zum Billardtische eingefunden, bis ihm auch dieser Freund genommen wurde. Der allzu frühe Tod dieser beiden vortrefflichen Männer ist ihm sehr nahe gegangen und hat in seinem Leben eine grosse Lücke hinterlassen. In späteren Jahren fand Werner auch an Prof. *Hans Schinz* einen trefflichen Freund. *Lang* — der eine Berufung als Nachfolger *Haeckel's* nach Jena ausgeschlagen hatte — und Werner, der Berufungen nach Wien und Würzburg ablehnte, haben sich unter sich öfter durch die Anrede „Hofrat“ und „Geheimrat“ geneckt. Für derlei Titel hatten die eingefleischten Demokraten immer ein Lächeln bereit.

Die letzten Jahre seines Lebens sind Werner zu einer harten Prüfung und grossen Qual geworden. Auf dem Höhepunkt seines Lebens, kurz nachdem ihm die Mitwelt als Ausdruck für seine wissenschaftlichen Leistungen den Nobelpreis verliehen hatte, erkrankte er (1915) an einem langsam fortschreitenden, schweren Leiden (Arteriosclerose). Die Aerzte, welche die Schwere der Krankheit erkannten, drangen auf Aufgabe der Arbeit. Es war für Werner ein schwerer Entschluss, seine Lehr- und Forschertätigkeit, die seinem Leben Inhalt und Zweck gewesen, aufzugeben. Zweimal versuchte er noch, seinen Urlaub unterbrechend, die Tätigkeit im Institut wieder aufzunehmen. Aber die fortschreitende Krankheit war stärker als seine grosse Willenskraft. Nach langem, schweren Kampfe, der ihm qualvolles, seelisches Leid brachte, musste er sich schliesslich ergeben. Wir beklagen heute dieses tragische Geschick, das uns, viel zu früh, eines der grössten Vertreter unserer Wissenschaft beraubt hat. Nicht als ein Mann, der sich ganz ausgegeben, seine wissenschaftliche Mission restlos erfüllt hat, ist Werner von uns gegangen. Vom Gipfel seines Ruhmes ist er von uns geschieden. Bis in die letzte Zeit seiner Tätigkeit war er mit neuen Problemen beschäftigt und von seinem Genius hätten wir zweifellos noch viele neue Schöpfungen erhoffen können. Trotzdem ist sein Lebenswerk nicht unvollendet. Es steht als wunderbar abgerundetes Ganzes vor unseren Augen. Was der junge Forscher mit prophetischem Blick vorausgeschaut hat: die Koordinationstheorie, die hat er, bis in die letzten Konsequenzen verfolgt, uns als fertiges Ganzes hinterlassen. Mögen auch in Zukunft von anderer Hand noch diese oder jene Ausschmückungen daran angebracht werden: die Grundfesten des Gebäudes sind da, sie sind Alfred Werner's Werk.

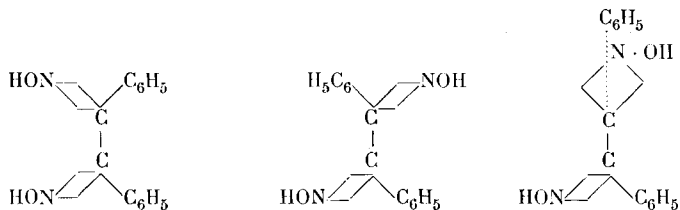
Die Mitwelt hat Werner die Anerkennung für seine ungewöhnlichen Leistungen nicht versagt. Mehrere ehrenvolle Berufungen wurden ihm zu teil: 1899 eine solche an die Universität Wien, 1902 eine an die Universität Basel, 1905 an die Eidgenössische Technische Hochschule, 1910 eine Berufung nach Würzburg — er hat sie alle, besonders aus Anhänglichkeit an Zürich, ausgeschlagen. Die Universität Genf, die Eidgenössische Technische Hochschule verliehen ihm den Ehrendoktor. Eine grosse Zahl inländischer und ausländischer gelehrter Gesellschaften

wählten ihn zum Ehrenmitglied bzw. korrespondierenden Mitglied; es sind dies die Königliche Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen; die Physikalisch-medizinische Societät von Erlangen; die Société de physique et d'histoire naturelle de Genève; die Société impériale des amis d'histoire naturelle, d'anthropologie et d'ethnographie Moskau; der Physikalische Verein Frankfurt a. M.; die deutsche Bunsengesellschaft; die Société vaudoise des sciences naturelles Lausanne; die Chemical Society London; die Academy of Natural Science of Philadelphia; die American Chemical Society Washington. — Die Schweizerische Chemische Gesellschaft stiftete einen Werner-Fonds und gab eine Werner-Plakette heraus. Die Société chimique de France verlieh Werner die *Leblanc-Médaille*; es folgte die Ernennung zum Officier de l'instruction publique en France. Im Jahre 1913 wurde ihm der Nobelpreis für Chemie zu teil. Alle diese Ehrungen hatten keinen Einfluss auf den offenen, bescheidenen Charakter Werner's, sie waren nur Anregungen für weitere emsige Forschung.

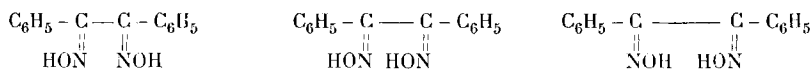
Bei der Besprechung der Werner'schen Arbeiten empfiehlt es sich, die organischen gesondert von den anorganischen durchzugehen. Und da Werner mit einem organischen Thema seine wissenschaftliche Laufbahn begann und seine organischen Arbeiten alle in die ersten Jahre seiner Forschertätigkeit fallen, so sei mit ihrer Würdigung begonnen.

In der unter Leitung seines verehrten Lehrers *Hantzsch* ausgeführten Dissertationsschrift beschäftigt sich Werner mit der Isomerie der Oxime. Es waren im Laufe der Zeit eine grössere Zahl isomerer Oxime aufgefunden worden, deren theoretische Deutung aber grosse Schwierigkeiten bereitete. *Victor Meyer* und *K. Auwers*, die sich mit dieser Erklärung befasst hatten, suchten das Auftreten von 3 isomeren Benzildioximen dadurch zu erklären, dass sie, im Gegensatz zu der bekannten *van't Hoff'schen* Hypothese der freien Rotation einfach gebundener Kohlenstoffatome, die Annahme machten, dass u. U. die freie Rotation aufgehoben sei. Unter dieser Voraussetzung, d. h. unter der Annahme, dass im Benzil die beiden zentralen Kohlenstoffatome keine freie

Drehbarkeit besitzen, wurde es ihnen möglich, die drei isomeren Benzildioxime folgendermassen zu deuten:



Diese gezwungene Formulierung ersetzte Werner durch eine viel glaubwürdigere Hypothese. Nach ihm können die drei Valenzen des Stickstoffs unter Umständen aus der Ebene heraustreten und in den Ecken eines Tetraeders zur Wirkung kommen, in dessen vierter Ecke der Stickstoff selber steht. Unter dieser Voraussetzung wurde es ihm möglich, die Stereoisomerie der Oxime nicht auf eine Raumisomerie in Bezug auf den Kohlenstoff, sondern in Bezug auf den Stickstoff zu deuten, eine Auffassung, die durch alle weiteren Untersuchungen eine glänzende Bestätigung erfuhr. Die drei isomeren Oxime des Benzils waren nach der neuen Anschauung folgendermassen aufzufassen:



Zur Stereochemie des Kohlenstoffs trat damit diejenige des Stickstoffs. Es liessen sich gleich eine grosse Zahl anderer isomerer Stickstoffverbindungen voraussehen, in deren Molekeln die Gruppierung $\begin{matrix} \text{A} \\ \text{B} \end{matrix} > \text{C} = \text{NX}$ vorkommt. Noch in der gleichen Arbeit gelang es Werner, das auf diese Weise vorausgesehene Isomere des Benzöinoxims aufzufinden. Später stellte er zwei isomere Stickstoffbenzyläther des Furfuraldioxims her, die er als geometrische Isomere in folgender Weise deutete:

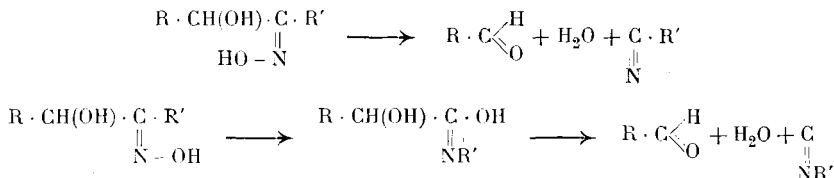


Der Konfigurationsaufklärung der isomeren α - und β -Benzöinoxime, α - und β -Furoinoxime und Benzofuroinoxime ist eine weitere Arbeit gewidmet. Mit Hilfe der *Beckmann'schen* Umlagerung wies Werner nach, dass bei den hochschmelzenden Formen das Hydroxyl

der Oximgruppe der Alkoholgruppe benachbart, bei den nieder schmelzenden Formen dagegen räumlich entfernt liegt:



Die α -Formen liefern bei der Umlagerung Nitrile, die β -Formen Carbylamine:

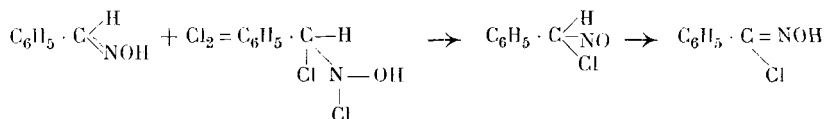


Die Alkyläther und andere Derivate der Benzhydroxamsäure, die schon seit längerer Zeit in isomeren Formen aufgefunden und von *Lossen* als physikalische Isomere angesprochen worden waren, erkannte *Werner* als geometrische Stickstoffisomere. Sie erhielten von ihm die Bezeichnung *syn-* und *anti-Alkylbenzhydroximsäuren*:



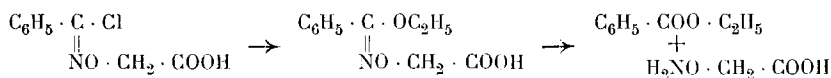
Auch hier gelang die Konfigurationsbestimmung mit Hilfe der *Beckmann'schen* Umlagerung, die *Werner* durch die Beobachtung, dass Benzolsulfonsäurechlorid in Pyridin ein ausgezeichnetes Umlagerungsmittel ist, sehr wesentlich bereicherte und erweiterte. Untersuchungen über stereoisomere Benzildioxime und Oxime anderer α -Diketone führten zur Auffindung der sog. „*Beckmann'schen* Umlagerung zweiter Art“.

In den sehr reaktionsfähigen Hydroximsäurechloriden wurde eine neue interessante Klasse organischer Stickstoffverbindungen aufgefunden. Sie bilden sich bei der Einwirkung von Chlor auf Aldoxime:



Bei der Leichtigkeit, mit der sie ihr Chloratom gegen andere Atomgruppen austauschen, sind sie für Synthesen wertvolle Ausgangsmaterialien.

Die Arbeiten über stereoisomere Oxime erwiesen sich noch in anderer Beziehung als fruchtbar. Ausgehend von der Benzenylchloroximessigsäure hat Werner die Aethylbenzhydroximsäure und hieraus durch Spaltung mit Salzsäure den ersten Repräsentanten der Hydroxylaminfettsäuren, die Hydroxylaminessigsäure gewonnen:

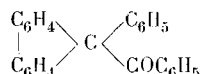


Durch analoge Darstellung der α -Hydroxylaminpropionsäure, Hydroxylaminbuttersäure und Hydroxylaminisobuttersäure wurde die neue Körperklasse weiter ausgebaut. Auch das interessante Aethylendihydroxylamin $\text{H}_2\text{NO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ONH}_2$ verdankt seine Auffindung einer analogen Spaltungsreaktion.

Die Werner'schen Untersuchungen über die Körperklassen mit Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen haben nach dem soeben Ausgeführten somit zu wichtigen theoretischen Schlussfolgerungen und zu einer grossen Bereicherung des experimentellen Materials geführt. Sie konnten so grosse Erfolge nur dank der Unvoreingenommenheit ergeben, mit der Werner an diesen Stoff herantrat; so wurde es ihm leicht, alte, unrichtige Anschauungen zu entkräften und das grosse experimentelle Material einheitlich und richtig zu deuten. Wir müssen diese Arbeiten als seine bedeutendsten auf organischem Gebiete ansprechen.

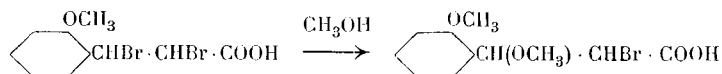
Eine gross angelegte Untersuchung der Werner'schen Schule befasst sich mit dem Studium der Phenanthrenderivate, die lange Zeit ein wenig beachtetes Feld waren, denen aber wegen ihres Zusammenhanges mit Naturprodukten ein berechtigtes Interesse zukommt. Um auf diesem Gebiete erfolgreich weiterbauen zu können, wurden zunächst die z. T. recht ungenauen älteren Literaturangaben nachgearbeitet und dann eine grosse Zahl neuer Phenanthrenabkömmlinge hergestellt. Drei isomere Phenanthrensulfonsäuren wurden genauer studiert und ihre Alkalischnmelze, die zu isomeren 2-, 3- und 10-Phenanthrolen führte, untersucht.

Die Behandlung dieser Oxykörper mit Ammoniak im Autoklaven gab Phenanthrylamine, die Destillation der Sulfonsäuren mit Kaliumcyanid Nitrile, und deren Verseifung Carbonsäuren. Nitro-, Amino-, Bromphenanthrene und Oxyphenanthrencarbonsäuren vermehrten die Ausbeute an neuen Körpern. Derivate des Phenanthrenchinons wurden gründlich studiert. Als 9,10-Diphenylphenanthren wurde ein Kohlenwasserstoff erkannt, der von *Klinger* und *Lonnes* zum ersten Mal aus Benzoylphenylfluoren



erhalten worden war und der das Produkt sehr interessanter intramolekularer Umlagerung darstellt.

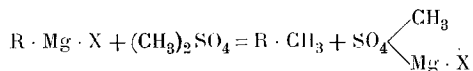
Durch Zufall wurde Werner darauf aufmerksam, dass ortho- und paraständige Alkoxygruppen α -ständiges Halogen, das in der Seitenkette des Benzolkerns steht, so aktivieren können, dass sich das Halogen schon durch Behandeln mit Alkoholen oder Wasser austauschen lässt. So gibt die *o*-Methoxydibromzimmtsäure mit Methylalkohol sehr glatt ein in der Seitenkette substituiertes Derivat:



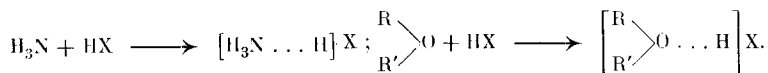
Aus dem Jahre 1899 stammt eine Arbeit, die sich mit Ringschlüssen unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen beschäftigt, eine solche über Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzols, und endlich die für die Theorie wichtige Feststellung, dass nur die *trans*-Form der Hexahydrophthalsäure in optisch aktive Formen gespalten werden kann, während dies bei der *cis*-Form nicht gelingt. Damit war auch der Nachweis erbracht, dass im Hexamethylenring die Kohlenstoffatome alle in einer Ebene liegen müssen, weil anderenfalls auch die *Cis*-Form Stereoisomere voraussehen lassen würde.

Die nähere Beschäftigung Werners mit Dimethylsulfat ergab zwei interessante Feststellungen: die Alkalisalze von Carbonsäuren lassen sich durch Einwirkung dieses Reagens sehr leicht in die Methylester verwandeln, und *Grignard*'sche Verbindungen setzen

sich mit ihm unter Bildung von Kohlenwasserstoffen um, wodurch eine neue Kohlenwasserstoffsynthese verwirklicht war:

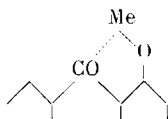


Für die Konstitutionsauffassung vieler Farbstoffklassen sind von grundlegender Bedeutung die von Werner entwickelten Anschauungen über die Oxoniumsalze. In konsequenter Erweiterung seiner Ammoniumtheorie lehnte er auch für die Oxoniumsalze eine Valenzerhöhung des Oxoniumsauerstoffs bei der Bildung des Oxoniumsalzes ab. Aehnlich wie Ammoniak beim Uebergang in ein Ammoniumsalz durch Nebenvalenz eine Säuremolekel bindet, so verläuft nach Werner auch bei der Entstehung des Oxoniumsalzes der Salzbildungsprozess:



Diese Theorie, die sich in der Folgezeit als ausserordentlich brauchbar erwies und infolge ihres allgemeinen Anwendungsbereiches bald ihren Siegesmarsch antrat, gestattet uns heute, grosse Farbstoffklassen unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen. Werner selbst hat zu ihrer Stütze durch Entdeckung der Xanthonium- und Pyroniumsalze schönes experimentelles Material beigebracht.

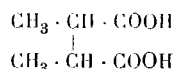
Die Farbstoffchemie verdankt Werner schliesslich auch noch die richtige Interpretation der Farblacke. Diese wurden von ihm als innere Metallkomplexsalze aufgefasst, in denen das Metall also gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenz gekettet ist. Als Beizenfarbstoff werden daher prinzipiell alle jene Verbindungen wirken können, bei denen eine salzbildende und eine Nebenvalenzen betätigende Gruppe sich in solcher Stellung befinden, dass ein inneres Komplexsalz entstehen kann. Bei den als vorzügliche Beizenfarbstoffe bekannten o-Oxyanthrachinonen würde die Formulierung des Lackes nach Werner etwa folgendermassen sich gestalten:



Durch die Nebenvalenzbildung des Metalls findet die Tiefe der Farbe des Lackes eine befriedigende Erklärung und durch den doppelt gebundenen Zustand des Metalls wird die Beständigkeit, die ein Charakteristikum der Metallacke darstellt, verständlich. Die Werner'sche Theorie der Beize lässt aber des weitern voraussehen, dass auch zahlreiche farblose Verbindungen, hinter denen man bisher keine Beizenfarbstoffe vermutete, solche sein könnten. Das Experiment gab die Bestätigung. Auf *Scheurer-Beizen* gaben viele 1,3-Diketone Färbungen. Es müssen dabei innere Komplexsalze sich bilden, wie sie Werner zum ersten Mal bei den Acetylacetonverbindungen des Platins (1901) mit Sicherheit nachgewiesen hat.

Für die Additionsverbindungen zahlreicher Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen und Aminen, die durch intensive Farben ausgezeichnet sind, hat Werner den Charakter der Molekülverbindungen bewiesen. Die Absättigung einer Nebenvalenz an der Nitrogruppe ist ein Moment, das das Auftreten der Farbe hervorruft.

Eine der letzten Arbeiten Werner's (1912) berichtet uns über die geglückte Spaltung der racemischen Dimethylbernsteinsäure

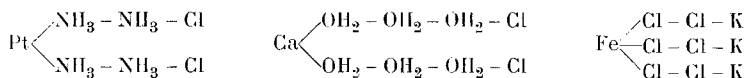


die ihm mit Hilfe der optisch aktiven Tri-äthylendiaminkobaltibase gelang. Diese Mitteilung ist nicht nur insofern von grösstem Interesse, als sie unsere recht mangelhaften Kenntnisse über die aktiven Kohlenstoffverbindungen mit zwei gleichen Kohlenstoffatomen erweitert (frühere Versuche zur Spaltung der Dialkylbernsteinsäuren waren fehlgeschlagen), sie zeigt uns auch eine sehr schöne, praktische Anwendungsmöglichkeit der optisch aktiven Kobaltbasen. Wir müssen auch hier der glücklichen Hand Werners, die überall souverän das Experiment beherrschte, unsere grösste Bewunderung zollen.

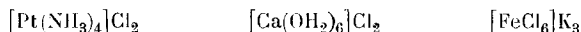
Die anorganischen Arbeiten Werner's sind so zahlreich und verschiedenartig, dass es nicht möglich ist, sie im Rahmen dieses

Aufsatzes nur einigermaßen erschöpfend zu behandeln. Deutlich können wir, wenn wir ihre Reihe durchgehen, zwei Gipfelpunkte erkennen: der eine fällt ins Jahr 1893, wo Werner mit der Abhandlung „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen“, die Grundlage schafft für die neue Konstitutionsauffassung und die Klassifizierung anorganischer Körper, der zweite Höhepunkt liegt in der (1911) durchgeführten Spaltung der Kobaltiake in ihre optisch aktive Formen, die als ein letzter und glänzendster Beweis für die Richtigkeit der Koordinationstheorie Werners Lebenswerk eine gewisse natürliche Vollendung gibt. Aber auch zwischen diesen beiden Kulminationspunkten liegen Jahre, die uns überaus wichtige Arbeiten und Funde gebracht haben.

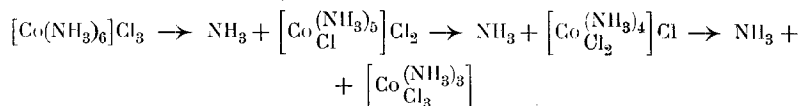
Im Jahre 1891 erschien aus Werner's Feder der Aufsatz „Theorie der Affinität und Valenz“. Die anorganische Chemie war seit der Formulierung der starren Valenzlehre durch *Kekulé* im Laufe der Zeit allmählich in dieser Fessel erstarrt. Es waren ihr durch die starre Valenzlehre Ketten umgelegt worden, welche sie ihrer Weiterentwicklung beraubten, die es ihr unmöglich machten, das immer grösser werdende experimentelle Material zu sichten und nach einheitlichen Gesichtspunkten aufzufassen. Da war es der junge Werner, der diese Ketten zerschlug. In jenem oben erwähnten Aufsatz stellte er der *Kekulé*'schen Theorie die Auffassung entgegen, die Valenz sei nicht eine gerichtete Einzelkraft, sondern eine Energiegrösse, welche an der Oberfläche der kugelig gedachten Atome wirkend, in verschiedenster Weise aufteilbar sei, so dass sie sich in stärkere und schwächere, in zahlreiche oder weniger zahlreiche Valenzeinheiten zerlegen kann. Diese neue Anschauung finden wir zunächst auf die Affinitätsverhältnisse beim Kohlenstoff angewandt. Eine neue Erklärung der Benzolformel, des unterschiedlichen Verhaltens der ortho-, meta- und para-Stellungen, eine neue Interpretation organischer Konfigurationsformeln und eine Erklärung stereochemischer Umlagerungen waren die ersten Früchte dieser Arbeit. Aber schon zwei Jahre später zeigt uns Werner im „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen“, was seine neue Theorie der variablen Valenz bei anorganischen Körpern zu leisten vermag. Man hatte bisher für die bekannten Metallammoniake, Metallsalzhydrate und Metalldoppelsalze unter dem Zwang der starren Valenzlehre sog. Kettenformeln aufgestellt:



gegen welche die allergrössten Bedenken aufkommen mussten, da sie für die tatsächlichen Eigenschaften solcher Körper keine Erklärung geben konnten. Werner lehnte sie auf Grund sorgfältiger eigener Experimentaluntersuchungen und im Sinn seiner nicht-starren Valenzlehre ab und gab uns dafür die „Koordinationsformeln“. Die Koordinationstheorie sagt aus, dass in anorganischen Molekeln die verschiedenartigsten Atome und Atomgruppen sich um ein als Zentrum wirkendes Atom (meist Metallatom) räumlich anordnen. Die Zahl der Atomgruppen, die im Maximum um das Zentralatom Platz finden, ist die Koordinationszahl. Die koordinativ gebundenen Atomgruppen haben keinen Ionencharakter, sie sind fest mit dem Koordinationszentrum verkettet. Ausserhalb dieses als „innere oder erste Sphäre“ bezeichneten Komplexes stehen die ionogenen Reste. Durch diese ebenso einfachen als einleuchtenden Vorstellungen wurde es nun auf einmal möglich, alle jene gezwungenen Kettenformeln der Metallammoniak- und Doppelsalze, Metallsalzhhydrate etc. durch ungezwungene Bilder zu ersetzen:



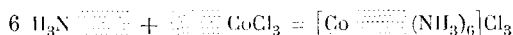
Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu beweisen, hat Werner, z. T. in Gemeinschaft mit Schülern, zahlreiche Experimentaluntersuchungen angestellt. Er wies mit *Miolati* durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Metallammoniak nach, dass bei Austritt einer Ammoniakmolekel immer ein Säurerest seinen Ionencharakter verliert, was nur verständlich wird, wenn er aus der zweiten Sphäre in die innere übertritt. Die ausgetretene Ammoniakmolekel musste also tatsächlich vorher mit dem Zentralatom nicht-ionogen verbunden gewesen sein. Ihr Austritt liess sich durch folgende Bilder veranschaulichen:



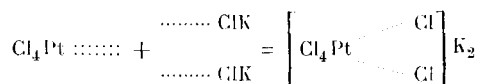
Der letzte Komplex, das Trichlorotriamminkobalt, leitet den elektrischen Strom in wässriger Lösung überhaupt nicht mehr,

eine Bestätigung der Auffassung, dass in ihm alle Gruppen in direkter Bindung mit dem Kobalt stehen.

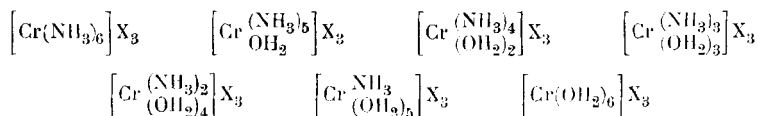
Wie aber kam die Vereinigung von Ammoniak mit Kobaltchlorid, wie diejenige von Kaliumchlorid mit Platinchlorid zu solchen Koordinationsverbindungen zustande, wo man doch alle diese Molekeln im chemischen Sinn als gesättigt angesehen hatte? Werner entwickelt uns auch hier eine neue Vorstellung. Die Molekeln, welche durch gegenseitige Affinitätsabsättigung von Atomen entstanden sind, können wir als Gebilde auffassen, die zwar nicht mehr genügend freie Affinität haben, um noch ein weiteres Atom zu binden, bei denen diese Affinität aber noch ausreicht, um andere, auch schwach ungesättigte Molekeln abzusättigen. So gehen vom Kobaltatom des Kobaltchlorids noch „Nebervalenzen“, „Restaffinitäten“ aus, welche die Ammoniakmolekeln einfangen und in die innere Sphäre ziehen: es bilden sich die Einlagerungsverbindungen:



Das Platinchlorid entwickelt am Platin noch Nebervalenz, und lagert damit 2 Mol. Kaliumchlorid an: es entsteht eine Anlagerungsverbindung:

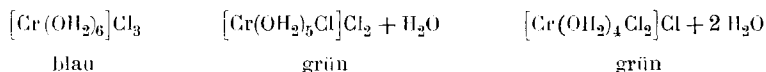


Zwei grosse Körperklassen sehen wir damit entstehen: die anorganischen Einlagerungs- und Anlagerungsverbindungen, deren experimentellem Studium Werner viele Jahre seiner Forschertätigkeit gewidmet hat. Viel chemisches Neuland wurde hierbei erschlossen. Die meisten Metallsalzhhydrate wurden als Einlagerungsverbindungen erkannt, in denen die Wassermolekeln die gleiche Rolle spielen wie die Ammoniakmolekeln in den Metallammoniak. Das erhellt daraus, dass sich die Ammoniakreste in gewissen Metalliaken sukzessive durch H₂O-Molekeln ersetzen lassen. Dabei gewinnt man sehr interessante Übergangsreihen, von denen als Beispiel die folgende angeführt sei:



Werner selbst hat aus dieser Reihe die Triaquotriammin- und Tetraquodiamminsalze entdeckt.

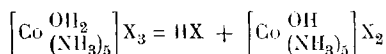
Dass die Metallsalzhhydrate den Metallammoniaken entsprechen, geht ferner aus dem Umstand hervor, dass in ihnen bei Austritt jeder Wassermolekel ein Säurerest die Ionenfunktion einbüsst, wie dies bei Ammoniakaustritt aus Metallammoniaken der Fall ist. Wohl das hübscheste Beispiel, das Werner hierfür beibringen konnte, sind die drei isomeren Hexaquo-chromchloride, die 3, 2, und 1 ionisiertes Chlor enthalten und daher folgendermassen zu formulieren sind:



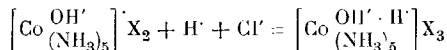
Für die Alaune, Vitriole gab die neue Konstitutionsauffassung der Metallsalzhhydrate ungezwungene Formeln:



Werner fand, dass manche Aquometallammoniake die Fähigkeit haben, sauer zu reagieren und unter Verlust von Säure in sog. Hydroxometallammoniake übergehen, ein Vorgang, der sich uns folgendermassen darstellt:

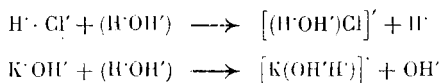


Diese Hydroxoverbindungen sind sehr interessante Körper, denen Werner ein eingehendes Studium angedeihen liess. Sie sind, je nach der Natur des Zentralatoms und der damit verbundenen Gruppen neutral oder mehr oder weniger starke Basen, die sich mit Säuren unter Salzbildung vereinigen. Diese Salzbildung kommt dadurch zustande, dass die basische OH'-Gruppe die Wasserstoffionen addiert:



Diese experimentell bewiesene Tatsache erlaubte es Werner, eine neue Erklärung des Basen- und Säure-Begriffs und eine neue Erklärung der hydrolytischen Dissoziation zu geben: eine Base ist allgemein (wie das Hydroxometallammoniak) eine Ver-

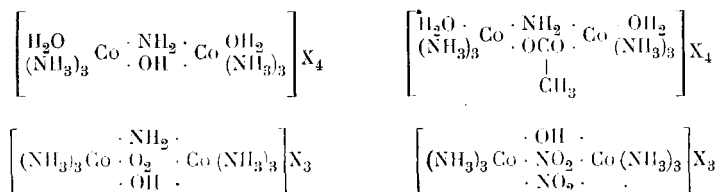
bindung, welche aus dem Wasser die Wasserstoffionen aufnimmt und damit die Hydroxylionenkonzentration erhöht. Eine Säure wird umgekehrt in Wasser die OH'-Ionen kettten und damit die Wasserstoffionenkonzentration heraufsetzen. Gegenüber der alten Auffassung der Säuren und Basen bietet die Werner'sche somit das Neue, dass die überschüssigen Wasserstoffionen der wässerigen Säure, bezw. die überschüssigen OH'-Ionen des wässerigen Alkalis, nicht durch „Dissoziation“ dieser Körper entstehen, sondern aus dem Wasser stammen, durch dessen Zerfall sie sich bildeten:

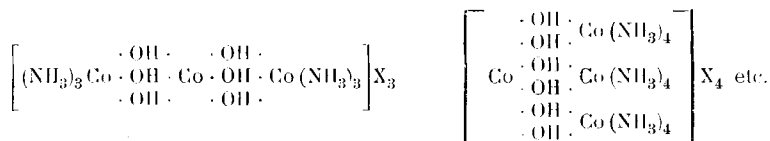


Die Bearbeitung der Hydroxometallammoniake führte Werner zur Auffindung von komplizierten Verbindungen, in denen eine bis sechs Hydroxylgruppen zwei und mehr Metallatome verbinden. Diese „Ol-Salze“ mit Hydroxylbrücken dürfen wir als Grundglieder der mehrkernigen Metalliake ansehen. Als Beispiele seien angeführt:

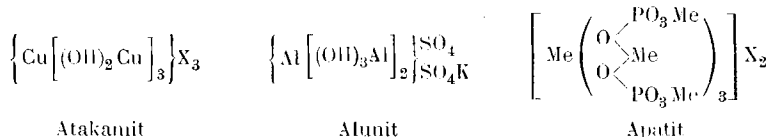


Die mehrkernigen Kobaltiake sind heute bereits ein wohl durchforschtes Gebiet äusserst kompliziert zusammengesetzter anorganischer Verbindungen. Wir staunen, wie schnell es Werner gelungen ist, auch da ein überreiches Tatsachenmaterial zu schaffen und mit klarem Blick zu ordnen. Nicht nur Ol-Brücken, auch Amino-, Imino-, Superoxyd-, Formiato-, Acetato-Brücken und andere konnten in kunstvollem Experiment zwischen den Metallkernen gebaut werden. An den zweiten Kern schloss sich ein dritter und ein vierter an. Um einen Begriff von der Mannigfaltigkeit solcher komplizierter Molekeln zu gewinnen, seien folgende Fälle hervorgehoben:

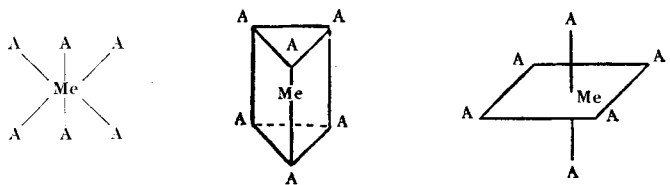




Eine grosse Zahl von Mineralien sind den mehrkernigen Metallsalzen zuzuzählen; der Atakamit, der Alunit, die Apatite gehören hierher:



Bei der Durchsicht der bekannten anorganischen Molekülverbindungen fiel es Werner sehr bald auf, dass die Koordinationszahl nicht alle beliebigen Zahlen annehmen kann, sondern dass sie bei der grossen Mehrzahl der Zentralatome 6, bei einigen wenigen 4 (Kohlenstoff, Bor, zweiwertiges Platin), sehr selten auch 8 (Wolfram und Molybdän) sein kann. Da nun diese Gruppen räumlich um das Koordinationszentrum gruppiert sind, so war es die logische Weiterentwicklung der Koordinationslehre, dass sich Werner gleich auch eine Vorstellung von der räumlichen Lage der in erster Sphäre gebundenen Gruppen schuf. Bei den am häufigsten beobachteten Komplexen mit der Koordinationszahl 6 waren drei Möglichkeiten zu diskutieren: die plane, die prismatische oder die oktaëdrische Atomgruppierung:

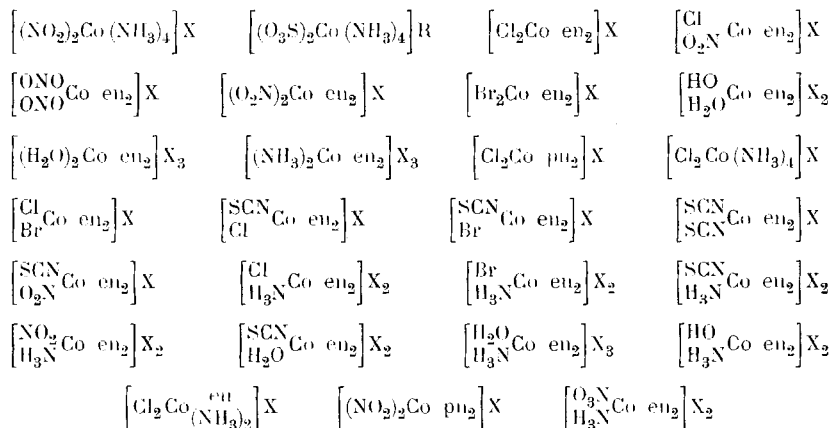


Zwischen diesen Formeln mussten die Natur und die Zahl der auftretenden Isomeren eine Entscheidung ermöglichen. Bei Komplexen $\left[\text{Me} \begin{array}{c} A_2 \\ B_4 \end{array} \right]$ liessen die plane und die Prismen-Formel je 3 Isomere, die Oktaëderformel dagegen nur zwei Isomere erwarten. Werner hat mit einer grossen Zahl von Schülern solche Isomerieen untersucht. Hunderte von Verbindungen wurden dargestellt.

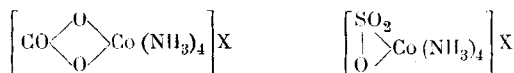
Dabei konnten, wenn der Komplex der vorstehenden Formel entsprach, immer zwei, aber nur zwei Isomere erhalten werden, weshalb der Oktaëderformel der höchste Grad von Wahrscheinlichkeit zugebilligt werden musste. Die beiden Isomeren sind als cis- und trans-Formen anzusprechen:



Es sind allein beim Kobalt heute nicht weniger als 27 solcher geometrisch-isomeren Reihen bekannt, nämlich



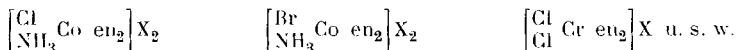
Die isomeren Reihen unterscheiden sich oft schon äusserlich durch ihre Farben und die Krystallgestalt. Sie zeigen aber auch bei chemischen Umsetzungen, wie dies bei geometrischen Isomeren zu erwarten ist, häufig ein unterschiedliches Verhalten. Die Konfigurationsbestimmung ist in den meisten Fällen geglückt. Werner ging dabei von den Carbonato- oder Sulfito-Tetramminkobaltsalzen aus:



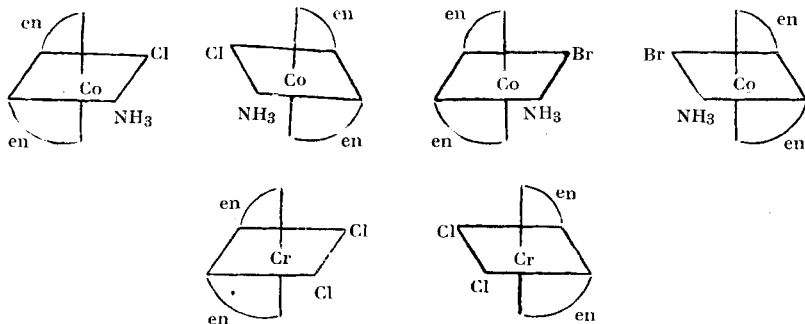
in denen der Carbonato- bzw. Sulfitorest unzweifelhaft zwei cis-Stellungen besetzt, weil, ähnlich wie in der organischen Chemie,

nur die cis-Stellung aus sterischen Ursachen zur Ringbildung befähigt erscheint. Durch Ersatz der Carbonato- und Sulfitogruppen müssen daher cis-Formen resultieren. Werner erhielt dabei immer die sog. Violeoreihen, für die somit die cis-Konfiguration nachgewiesen war. Die isomeren Praseoreihen mussten dann die trans-Formen sein. Wenn auch durch solche Untersuchungen die oktaëdrische Verteilung der Atomgruppen um das Zentralatom bei koordinativ 6-wertigen Elementen einen solchen Grad von Wahrscheinlichkeit erreicht hatte, dass niemand mehr an dieser Auffassung zweifeln konnte, so fehlte doch letzten Endes immer noch der ganz strenge Beweis. Aber auch dieser ist Werner schliesslich in einer Vollkommenheit gelungen, die uns diese Gabe Werner'schen Geistes zu einer der allerschönsten gestaltet.

Schon seit Jahren hatte sich Werner gesagt, dass unter Zugrundelegung des Oktaëderschema's die cis-Formen gewisser Metalllake in Spiegelbildisomeren auftreten müssen. Für Verbindungen der Formeln:



lassen sich leicht solche Spiegelbilder konstruieren, die nicht deckbar sind, und die daher optisch aktiv sein müssen:



Sehr lange Zeit hat sich Werner um die Spaltung solcher racemischer Molekel bemüht und ist nach den ersten negativen Versuchen immer wieder darauf zurückgekommen, bis ihm 1911 endlich die erste Spaltung bei den 1,2-Chloro-ammin-diäthylen-diaminkobaltisalzen glückte. Diese Entdeckung, die an den

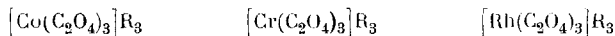
innersten Grundfesten der Chemie rüttelte, war in verschiedener Hinsicht eine Grosstat. Mit ihr war die Oktaëderformel der Metallake mit koordinativ sechswertigen Zentren endgültig bewiesen, denn nur sie konnte die optische Isomerie erklären. Die cis-Konfiguration der spaltbaren Violeosalze war sichergestellt, die Praseosalze, deren Zerlegung in optisch aktive Isomere in Übereinstimmung mit der Theorie niemals glückte, mussten die Transformen sein. Darüber hinaus kam der Werner'schen Entdeckung aber weiter das Verdienst zu, gezeigt zu haben, dass die optische Aktivität kein Vorrecht der organischen Materie ist, sondern dass sie bei allen beliebigen Molekeln auftreten kann, für die man Bild und Spiegelbild zu konstruieren imstande ist. Ein sog. asymmetrisches Zentralatom ist hierfür nicht notwendig, die Asymmetrie der Gesamtmolekel genügt. Das wies Werner durch die Spaltung der Tri-Aethylendiamin-Kobalt-, Chrom-, Rhodium- und Platin-Salze nach:



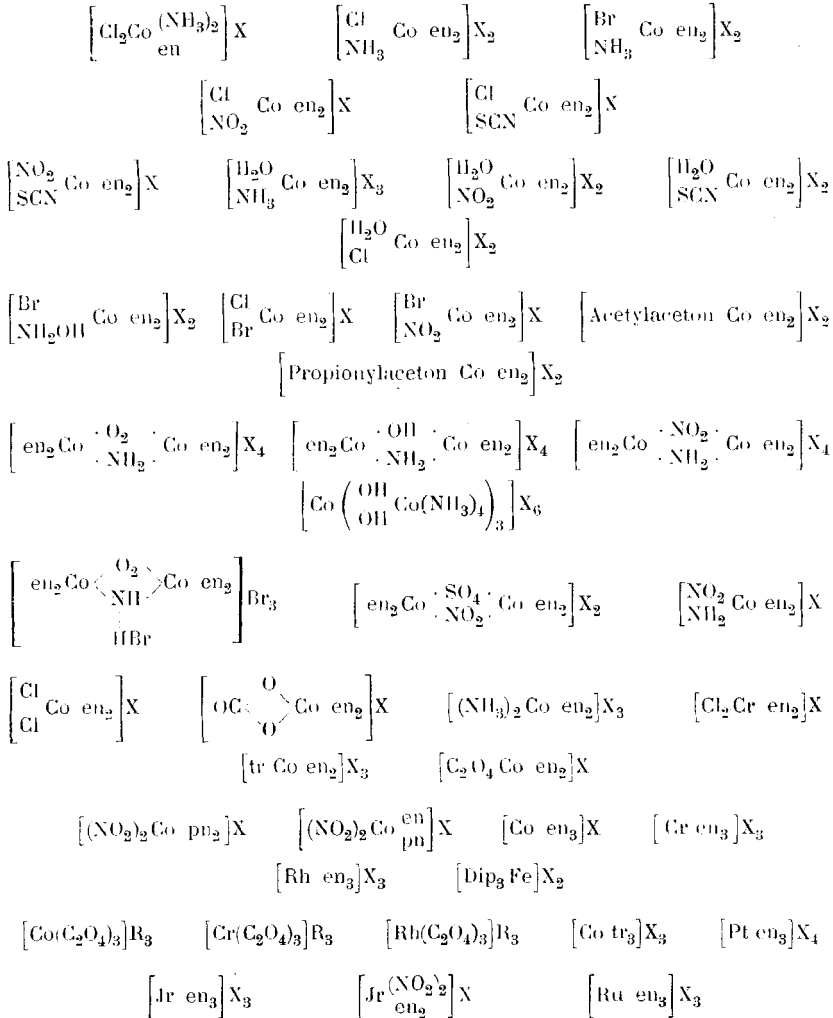
für welche folgende Spiegelbilder konstruierbar sind:



Wie aus diesen Raumformeln hervorgeht, hängt die optische Aktivität hier weder von der Natur des Zentralatoms noch von derjenigen der Brücken ab. Es genügt, dass ein beliebiges Zentralatom in der oben schematisierten Weise von drei beliebigen Brücken umgeben sei, damit Spiegelbilder und damit optische Isomere möglich sind. Losgelöst vom chemischen Stoff tritt uns da die Antipodenisomerie als eine Eigenschaft entgegen, die einzig und allein von der räumlichen Konstellation der Atomgruppe abhängt, die nicht mehr von der Schwere des Stoffes behaftet ist. Die Tri-Oxalatometallverbindungen, von denen Werner verschiedene spalten konnte, sind ein weiteres Beispiel hierfür:



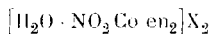
Immer, wenn Werner ein neues Gebiet erschloss, baute er es in unglaublich kurzer Zeit aus. So geschah es auch mit den optisch aktiven anorganischen Verbindungen. Es sind heute, 8 Jahre nach der Spaltung der Chloro-ammino-diäthylendiamin-kobaltisalze bereits über 40 Verbindungsreihen in aktive Formen zerlegt. Sie seien im Folgenden zusammengestellt:



Manche dieser Reihen zeigen ausserordentlich interessante Isomerieverhältnisse. So konnten beispielsweise die Tetraäthylen-

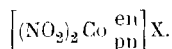
diamin- μ -amino-nitro-dikobaltisalze ausser in der racemischen und den beiden aktiven Formen auch noch in einer nicht spaltbaren Mesoform gewonnen werden, die der Mesoweinsäure entspricht und somit durch intramolekulare Kompensation inaktiv ist.

Andere Reihen, wie die optisch aktiven Chloronitrodiäthylendiaminkobaltisalze verändern in wässriger Lösung schnell ihr Drehungsvermögen; der Endwert ist schliesslich doppelt so gross wie der Anfangswert. Diese Salze zeigen somit ähnlich wie der Traubenzucker Mutarotation. Diese beruht darauf, dass die Chloronitrodi-äthylendiaminsalze in Nitroaquaosalze



übergehen.

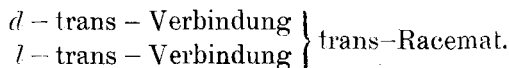
Wie mannigfaltig die Isomerieerscheinungen bei Kobaltiaken sein können, hat uns Werner in einer schönen Untersuchung über die Dinitro-äthylendiamin-propylendiaminkobaltisalze gezeigt



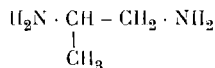
Diese sind in cis- und trans-Form bekannt:



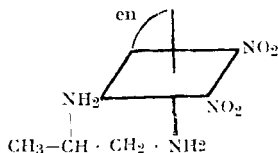
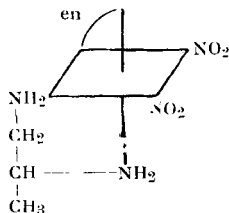
Die trans-Reihe existiert, da das Propylendiamin inaktiv oder rechts- bzw. links-drehend eingeführt werden kann, in drei Isomeren:



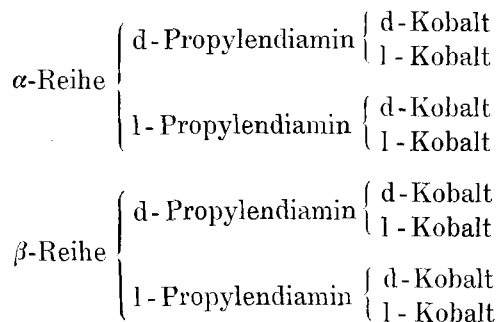
Die cis-Form muss, je nach der Stellung der Methylgruppe des Propylendiamins



im komplexen Radikal aus 2 Reihen bestehen, die Werner als α und β -Flavoreihen unterscheidet.

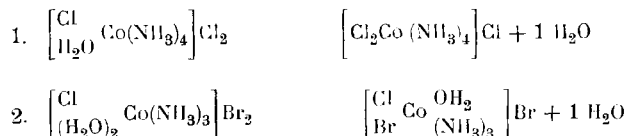


In beiden Reihen kann sowohl das *d*- als auch das *l*-Propylendiamin am Aufbau teilnehmen. Jede Flavoreihe kann aber auch in Bezug auf das zentrale Kobaltatom in Bild und Spiegelbild auftreten, so dass folgende Isomere theoretisch vorausgesagt werden können:

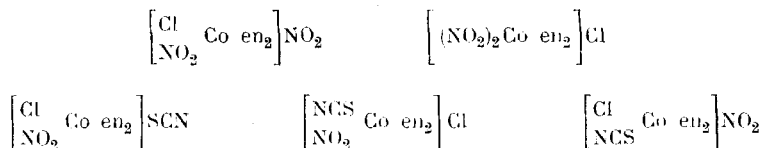


Das Experiment hat die theoretische Voraussetzung bestätigt: im Werner'schen Laboratorium sind alle 8 optisch isomeren Flavoreihen, dazu die beiden möglichen Racemate hergestellt worden.

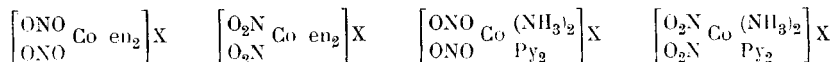
So sehen wir, wie Werner die anorganischen Isomererscheinungen, die früher gegenüber den organischen ganz zurücktraten, bis in die feinsten Details ausbaut und klarlegt. Eine grosse Zahl ganz neuartiger Isomerieen wird aufgefunden und gedeutet. Die Hydratisomerie, die bei den oben erwähnten Chromichloridhexahydraten uns so schön entgegentritt, finden wir auch bei vielen anderen anorganischen Salzen wieder.



Die eigentümliche Ionisationsmetamerie beruht darauf, dass Verbindungen von gleicher Zusammensetzung in wässriger Lösung in verschiedene Ionen zerfallen. Beispiele dieser Art wären:

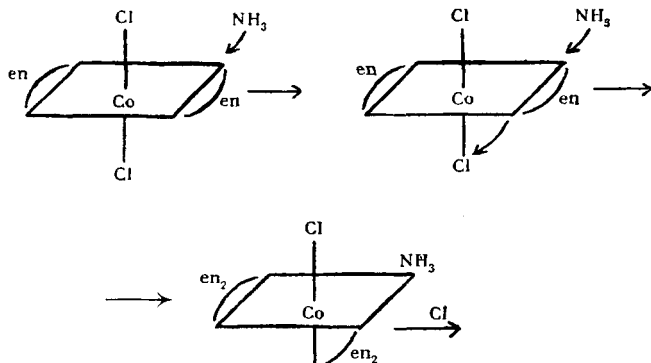


Die Salzisomerie kommt namentlich bei Derivaten der salpetrigen Säure und der Rhodanwasserstoffsäure vor, welche bekanntlich auch strukturverschiedene organische Abkömmlinge geben. In anorganischen Molekeln hat Werner solche Isomerieerscheinungen untersucht. Salzisomer sind u. a. folgende Nitrito- und Nitro-Kobaltiake



Über anorganische Strukturisomerie, koordinative Stellungsisomerie, Polymerie etc. liegen ebenfalls wichtige Untersuchungen vor. Sie sind übersichtlich zusammengestellt in Werner's Handbuch „Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie“.

Die Beschäftigung mit den Substitutionsvorgängen in optisch-aktiven Kobaltiaken veranlasste Werner zu einer neuen Deutung der *Walden'schen Umkehrung*: Der Eintritt eines Substituenten in eine Molekel erfolgt infolge der anziehenden Wirkung des Zentralatoms und findet in der Richtung statt, in welcher diese anziehende Kraft wirkt. Der Austritt der Atomgruppe, welche substituiert werden soll, kann aber nach einer ganz anderen Richtung erfolgen. Daher kann es vorkommen, dass das neu eingetretene Atom manchmal räumlich eine andere Stellung einnimmt als das ausgetretene, was zu einer *Walden'schen Umkehrung* führen muss. Ein Bild erläutert uns den Vorgang.



Bei organischen Molekeln, wo die *Walden'sche Umkehrung* zuerst beobachtet worden ist, wird sich der Substitutionsvorgang analog vollziehen.

So sehen wir, wie den verschiedenartigsten Gebieten unserer Wissenschaft durch die Arbeiten Alfred Werners Anregung und Bereicherung zu Teil wurde. Eine grosse Zahl wichtiger praktischer und theoretischer Arbeiten konnte im Rahmen dieses Aufsatzes kaum gestreift werden. Noch wurde z. B. seine bekannte Ammoniumtheorie, welche das Zustandekommen der Ammonsalze durch Absättigung einer Nebenvalenz am Amin erklärt, gar nicht erwähnt. Wo seine Hand eingriff, da war es in schöpferischem, aber auch in ordnendem und klärendem Sinne.

Nicht nur Stereochemie und anorganische Chemie zehren heute an seinen Ideen, diese haben auch auf die organische Richtung, die Elektrochemie und Mineralogie befruchtend gewirkt. Und seit einigen Jahren bilden sie in der Physik den Grundstock für die modernen Untersuchungen über die Krystalle. Die Tetraëder-, Oktaëder- und Würfelmodelle, die Werner für die Einlagerungs- und Anlagerungs-Verbindungen konstruierte, sie treten uns, ins riesenhafte vergrössert, in den Krystallen wieder entgegen, wo Atomkomplexe und Molekeln zu unendlich viel grösseren Einlagerungs- und Anlagerungsgebilden vereinigt sind.

Wir stehen bewundernd vor dem Lebenswerk des Meisters, der uns in der kurzen Zeit seines Lebens überreich mit Gaben seines grossen Geistes beschenkt hat. Wir sind stolz, dass er unser war; unser tiefer, unauslöschlicher Dank wird ihm bleiben.

P. Karrer.

Zürich, 12. Januar 1920.

Publikationen:

- 1890 1. Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen. (In Gemeinschaft mit *Hantzsch.*) B. **23**, 11.
 2. Bemerkungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen. (In Gemeinschaft mit *Hantzsch.*) B. **23**, 1243.
 3. Ueber ein zweites Benzoinoxim. B. **23**, 2333.
 4. Ueber zwei stereochemisch isomere Derivate des Furfuraldoxims. B. **23**, 2336.
 5. Bemerkungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen. (In Gemeinschaft mit *Hantzsch.*) B. **23**, 2764.
 6. Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen. Dissertation Zürich 1890.
- 1891 7. Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz. Vierteljahrsschrift der Zürch. Naturf. Ges. **36**, 1.
- 1892 8. Sur un nitrate basique de calcium. A. Ch. [6] **27**, 570.
 9. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure. B. **25**, 27.
- 1893 10. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure. B. **26**, 1562.
 11. Ueber Hydroxylamin-essigsäure und Derivate derselben. B. **26**, 1567.
 12. Entgegnung. (In Gemeinschaft mit *Hantzsch.*) B. **26**, 2069.
 13. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbinden. Z. an. Ch. **3**, 267.
 14. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (In Gemeinschaft mit *Miolati.*) Z. ph. Ch. **12**, 35. G. **24** (II) 1.
- 1894 15. Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (II. Abhandlung.) (In Gemeinschaft mit *Miolati.*) Z. ph. Chem. **14**, 506. G. **24** (II) 1.
 16. Ueber Benzhydroximsäurechlorid. (In Gemeinschaft mit *H. Buss.*) B. **27**, 2193.
 17. Ueber Hydroximsäurechloride und ihre Umwandlungsprodukte. B. **27**, 2846.
 18. Ueber Hydroxylamin-essigsäure und α -Hydroxylamin-propionsäure. B. **27**, 3350.
- 1895 19. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen (II. Mittlg.) Z. an. Ch. **8**, 153.
 20. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (III. Mittlg.) Z. an. Ch. **8**, 189.
 21. Beobachtungen über Benzyläther von Oximen. (In Gemeinschaft mit *H. Buss.*) B. **28**, 1278.
 22. Beobachtungen über Nitrolsäuren. (In Gemeinschaft mit *H. Buss.*) B. **28**, 1280.
 23. Ueber Hydroxylamin-isobuttersäure. (In Gemeinschaft mit *F. Bial.*) B. **28**, 1374.
 24. Ueber sogenannte amidochromsaure Salze. (In Gemeinschaft mit *A. Klein.*) Z. an. Ch. **9**, 291.
 25. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (IV. Mittlg. 1. Theorie der Oxysalze.) Z. an. Ch. **9**, 382.

- 1896 26. Ueber eine eigentümliche Klasse von Platinverbindungen und die sogenannten isomeren Platosoxalsäuren. *Z. an. Ch.* **12**, 46.
27. Ueber Chlorosalze. *Vierteljahrsschr. d. Zürich. Naturf. Ges.* **41**, 254.
28. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure. (III. Mittlg.) *B.* **29**, 1146.
29. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure. (In Gemeinschaft mit *J. Subak*.) *B.* **29**, 1153.
30. Ueber Aethylen-dihydroxylamin. (In Gemeinschaft mit *A. Gemeseus*.) *B.* **29**, 1161.
31. Ueber α -Hydroxylamin-buttersäure. (In Gemeinschaft mit *R. Falck*.) *B.* **29**, 2654.
32. Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (In Gemeinschaft mit *Miolati*.) *Z. ph. Ch.* **21**, 226.
- 1897 33. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (V. Mittlg.) Die Kobaltammoniakverbindungen und ihre Nomenklatur. *Z. an. Ch.* **14**, 21.
34. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (VI. Mittlg.) Ueber 1,6-Dichlorotetramminkobaltisalze (Chloropräsesalze). *Z. an. Ch.* **14**, 28.
35. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (VII. Mittlg.) Ueber die Molekulargrösse anorganischer Salze. *Z. an. Ch.* **15**, 1.
36. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (VIII. Mittlg.) Ueber die *Anderson*'sche Reaktion. *Z. an. Ch.* **15**, 123.
37. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (IX. Mittlg.) Ueber Triamin- und Diamminkobaltisalze. *Z. an. Ch.* **15**, 123.
38. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (X. Mittlg.) Ueber ammoniakalische Chromsulfocyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben. *Z. an. Ch.* **15**, 243.
- 1898 39. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XI. Mittlg.) Ueber komplexe Kobaltammoniakverbindungen. *Z. an. Ch.* **16**, 109.
40. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XII. Mittlg.) Ueber Oxykobaltiake und Anhydrooxykobaltiake. *Z. an. Ch.* **16**, 245.
41. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XIII. Mittlg.) Ueber Sulfit-kobaltaminverbindungen. *Z. an. Ch.* **16**, 398.
42. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XIV. Mittlg.) Ueber Molekülverbindungen der Zinntetrahalogenide und der Zinnalkyle. *Z. an. Ch.* **17**, 82.
- 1899 43. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XV. Mittlg.) Ueber Chlorosalze. *Z. an. Ch.* **19**, 158.
44. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XVI. Mittlg.) Ueber komplexe Kobaltammoniakverbindungen. *Z. an. Ch.* **21**, 96.
45. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XVII. Mittlg.) Ueber Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze $\left(\text{Co} \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ \text{en}_2 \end{matrix}\right)_x$. *Z. an. Ch.* **21**, 145.
46. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XVIII. Mittlg.) Ueber Aethylendiamin- und Propylendiaminverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle. *Z. an. Ch.* **21**, 201.

47. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XIX. Mittlg.) Ueber Platinoxalatverbindungen. *Z. an. Ch.* **21**, 377.
48. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. (XX. Mittlg.) Ueber Rhodanatokobaltiake und strukturisomere Salze. *Z. an. Ch.* **22**, 91.
49. Ueber Umlagerungen in der Benzhydroximsäuregruppe. (In Gemeinschaft mit *W. Skiba*) *B.* **32**, 1975.
50. Ueber o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid und Umwandlungsprodukte desselben. (In Gemeinschaft mit *Ch. Bloch*.) *B.* **32**, 1985.
51. Ueber Ringschlüsse unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen. (In Gemeinschaft mit *Th. Herberger*.) *B.* **32**, 2686.
52. Ueber die optisch aktiven trans-Hexahydrophthalsäuren. (In Gemeinschaft mit *H. E. Conrad*) *B.* **32**, 3046.
53. Ueber Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazo-Benzols. (In Gemeinschaft mit *E. Stiasny*.) *B.* **32**, 3256.
- 1901 54. Ueber die Hydrate des Chromchlorids. (In Gemeinschaft mit *A. Gubser*.) *B.* **34**, 1579.
55. Ueber stereoisomere Kobaltverbindungen. *B.* **34**, 1705.
56. Ueber stereoisomere Dinitrodiäthylendiamin-Kobaltsalze $\left(\text{Co} \begin{matrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{matrix}\right)\text{X}$. (In Gemeinschaft mit *E. Humphrey*.) *B.* **34**, 1720.
57. Ueber 1,6-Chloronitritodiäthylendiamin-Kobaltsalze $\left[\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Co NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{matrix}\right]\text{X}$: *B.* **34**, 1733.
58. Ueber 1,2-Chloronitritodiäthylendiamin-Kobaltverbindungen. *B.* **34**, 1739.
59. Ueber Phenanthrylamine. (In Gemeinschaft mit *J. Kunz*.) *B.* **34**, 2524.
60. Ueber Acetylacetonverbindungen des Platins. *B.* **34**, 2584.
61. Ueber nitrilpentachlor-osmiumsaure Salze und die Konstitution der Osmiansäure. (In Gemeinschaft mit *K. Dinklage*.) *B.* **34**, 2698.
62. Ueber Carboxonium- und Carbothionium-Salze. *B.* **34**, 3300.
63. Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. IV. Abhandlung. (In Gemeinschaft mit *Ch. Herty*.) *Z. ph. Ch.* **38**, 331.
64. Ueber Tetraquodiammin- und Diacidodiaquodiamminchromsalze. (In Gemeinschaft mit *J. Klien*.) *B.* **35**, 277.
- 1902 65. Ueber Oxyphenanthrencarbonsäure. (In Gemeinschaft mit *J. Kunz*.) *B.* **35**, 4419.
66. Beitrag zur Chemie des Phenanthrens. *A.* **321**, 248.
67. Ueber Haupt- und Nebervalenzen und die Konstitution der Ammoniumverbindungen. *A.* **322**, 261.
68. Ueber die Konstitution der Oxoniumsalze. *A.* **322**, 296.
- 1903 69. Die Ammoniumsalze als einfachste Metallammoniake. *B.* **36**, 147.
70. Ueber Carbonatopentamminkobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *N. Goslings*.) *B.* **36**, 2378.
71. Ueber eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen. (In Gemeinschaft mit *F. Zilkens*.) *B.* **36**, 2116.
72. Eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen mittelst magnesiumorganischer Verbindungen. *B.* **36**, 3618.

73. Metallpyridinsalze. *Roscoe-Schorlemmer*, organische Chemie.
- 1904 74. 9,10-Diphenyl-phenanthren, ein Produkt intramolekularer Umlagerungen. (In Gemeinschaft mit *A. Groc.*) B. **37**, 2887.
75. Untersuchungen in der Phenanthrenreihe. B. **37**, 3083.
76. Zur Kenntnis des sogenannten β -Dibromphenanthrens. (In Gemeinschaft mit *A. Egger.*) B. **37**, 3026.
77. Zur Kenntnis einer neuen Esterifizierungsmethode für organische Säuren. (In Gemeinschaft mit *W. Seybold.*) B. **37**, 3658.
78. *Beckmann'sche* Umlagerung durch Benzolsulfonsäurechlorid bei Gegenwart von Alkali oder Pyridin. (In Gemeinschaft mit *A. Piquet*) B. **37**, 4295.
79. Ueber Triamminkobaltsalze und einen neuen Fall von Hydratisomerie. (In Gemeinschaft mit *A. Grün.*) B. **37**, 4700.
- 1905 80. Die *Beckmann'sche* Umlagerung bei Oximen benzoïnartig konstituierter Ketonalkohole. (In Gemeinschaft mit *Th. Detscheff*) B. **38**, 69.
81. Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems. B. **38**, 914.
82. Ueber Dibromo-tetrammin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *A. Wolberg.*) B. **38**, 922.
83. Ueber eine Grenzreihe der Dikobaltiake. (In Gemeinschaft mit *R. Feenstra.*) B. **38**, 923.
84. Zur Kenntnis der Hexahydroxylamin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *E. Bert*) B. **38**, 2009.
85. Zur periodischen Anordnung der Elemente. B. **38**, 2022.
86. Zur Kenntnis der Bromo-aquo-tetrammin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *A. Wolberg.*) B. **38**, 2009.
87. Ueber gemischte, Aethylendiamin und Ammoniak enthaltende Triamin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *A. Grün.*) B. **38**, 4033.
- 1906 88. Ueber den Einfluss von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α -ständiger Bromatome in aromatischen Verbindungen. B. **39**, 27.
89. Ueber die Kondensation von Phenylhydrazin mit p-Chlor-m-nitrobenzoësäureester. (In Gemeinschaft mit *W. Peters*) B. **39**, 185.
90. Ueber Nitrilo-bromo-osmonate. (In Gemeinschaft mit *K. Dinklage.*) B. **38**, 499.
91. Untersuchungen über Chromsalze. (In Gemeinschaft mit *R. Huber.*) B. **39**, 329.
92. Ueber Dichlorotetrapyridinkobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *R. Feenstra.*) B. **39**, 1538.
93. Ueber den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen. B. **39**, 1278.
94. Ueber die Hydrate des Chromchlorids. (In Gemeinschaft mit *A. Gubser.*) B. **39**, 1823.
95. Ueber Triammichromsalze, ein Beitrag zur Chemie der Hydrate. B. **39**, 2656.
96. Ueber Rhodanatochromammoniakalsalze. (In Gemeinschaft mit *J. v. Halban.*) B. **39**, 2668.
97. Ueber Trichloro-triammin-Kobalt und seine Hydrate. B. **39**, 2673.
98. Ueber raumisomere Hexamminsalze. Festschr. *A. Lieben.* 1906.

- 1907 99. Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurations-Fragen. B. **40**, 15.
100. Ueber stereoisomere Diaquo-diäthylendiamin-Kobaltisalze. $[(H_2O)_2Co en_2]X_3$. B. **40**, 262.
101. Zur Theorie der Hydrolyse und über stereoisomere Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-Kobaltsalze. B. **40**, 274.
102. Ueber Hydroxo-aquo-dipyridin-diammin-Kobaltsalze. (Beitrag II zur Theorie der Hydrolyse.) B. **40**, 468.
103. Ueber strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und der salpetrigen Säure. B. **40**, 765.
104. Ueber Di-isorhodanato-dipropylendiamin- und Dipropylendiamin-diammin-Kobaltisalze. (In Gemeinschaft mit *K. Dawe*.) B. **40**, 789.
105. Ueber mehrkernige Metallammoniate. B. **40**, 2103.
106. Ueber stereoisomere Dichloro-dipropylendiamin-Kobaltsalze. (In Gemeinschaft mit *A. Fröhlich*.) B. **40**, 2225.
107. Zur Kenntnis der Rutheniumammoniak-Verbindungen. (Beitrag III zur Theorie der Hydrolyse.) B. **40**, 2614.
108. Ueber eine Reihe von komplexen Acetatochromverbindungen. (In Gemeinschaft mit *J. Jovanovits*.) Schweiz. wiss. Nachrichten **1**, 1.
109. Ueber Dihydroxy-diaquo-diammin-Chromsalze $\left[\begin{array}{c} HO \\ HO \end{array} Cr \begin{array}{c} (OH_2)_2 \\ (NH_3)_2 \end{array} \right] X$. (In Gemeinschaft mit *J. Dubskey*.) B. **40**, 4085.
110. Ueber Dihydroxo-tetrammin-Platin-Verbindungen. B. **40**, 4093.
111. Ueber Hydroxo-pentammin-Kobaltsalze. B. **40**, 4098.
112. Ueber Hydroxo-aquo-tetrammin-Kobaltisalze. B. **40**, 4113.
113. Ueber Hydroxo-nitro-tetrammin-Kobaltisalze. B. **40**, 4117.
114. Ueber anorinale anorganische Oxoniumsalze, eine neue Klasse basischer Salze. B. **40**, 4122.
115. Ueber Chloro-nitro-tetrammin-Kobaltisalze. B. **40**, 4128.
116. Zur Theorie der Basen. B. **40**, 4133.
117. Ueber mehrkernige Metallammoniate. B. **40**, 4426.
118. Ueber mehrkernige Metallammoniate. B. **40**, 4434.
119. Zur Konstitution basischer Salze und analog konstituierter Komplexsalze. B. **40**, 4441.
120. Ueber mehrkernige Metallammoniate. B. **40**, 4605.
121. Ueber mehrkernige Metallammoniate. B. **40**, 4834.
122. Ueber 1,2-Dichloro-tetrammin-Kobaltsalze (Ammoniak-violeosalze.) B. **40**, 4817.
- 1908 123. Zur Theorie der Beizenfarbstoffe. B. **41**, 1062.
124. Zur Theorie der Beizenfarbstoffe (II). B. **41**, 2383.
125. Ueber Jodopentammin-Kobaltisalze. $\left[Co \begin{array}{c} J \\ (NH_3)_5 \end{array} \right] X_{-2}$ B. **41**, 3007.
126. Zur Kenntnis der organischen Metallsalze. (I. Mittlg.) Ueber Ameisensäure und essigsäure Salze des Chroms. B. **41**, 3447.
127. Ueber mehrkernige Metallammoniate. (8. Mittlg.) Ueber die Umwandlung von Hexammin-triof-dikobaltisalzen in Octammin-diof-dikobaltisalze. B. **41**, 3879.

128. Ueber mehrkernige Metallammoniate. (9. Mittg.) Ueber Dekammin- μ -amino-dikobaltisalze. B. **41**, 3912.
129. Ueber die Hydrate des Chromfluorids und einen Fall von Koordinationspolymerie bei Hydraten. (In Gemeinschaft mit *N. Costachescu*.) B. **41**, 4242.
- 1909 130. Ueber komplexe Jridiumverbindungen. (In Gemeinschaft mit *O. de Vries*.) A. **364**, 77.
131. Zur Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution. B. **42**, 4324.
132. Les bases théoriques des formules de structure des composés inorganiques. Arch. Gen. [4] **28**, 317.
133. Relations constitutionnelles et transformations des cobaltiaques à plusieurs noyaux. Arch. Gen. [4] **28**.
- 1910 134. Ueber mehrkernige Metallammoniate. A. **375**, 1.
135. Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms. VIII. B. **43**, 2286.
- 1911 136. Ueber den räumlichen Stellungswechsel bei Umsetzungen von raumisomeren Verbindungen. B. **44**, 873.
137. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms I. B. **44**, 1887.
138. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms II. B. **44**, 2445.
139. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms III. B. **44**, 3272.
140. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms IV. B. **44**, 3279.
141. Ueber Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen I. B. **44**, 3132.
142. Ueber die raumisomeren Kobaltverbindungen. A. **386**, 1.
- 1912 143. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms V. B. **45**, 121.
144. Ueber Spiegelbildisomerie bei Eisenverbindungen. B. **45**, 433.
145. Les composés optiquement actifs du cobalt et du chrome. Arch. Gen. [4] **32**.
146. Ueber neue spiegelbildisomere Metallverbindungen. Ch. Z. **44**, 401.
147. Ueber Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen II. B. **45**, 865.
148. Ueber Spiegelbildisomerie bei Rhodiumverbindungen. B. **45**, 1228.
149. Ueber Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen III. B. **45**, 3061.
150. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms VI. (In Gemeinschaft mit *Mc. Cutcheon*.) B. **45**, 3281.
151. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms VII. (In Gemeinschaft mit *Yuji Shibata*.) B. **45**, 3287.
152. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms VIII. (In Gemeinschaft mit *G. Tschernoff*.) B. **45**, 3249.
- 1913 153. Ueber die optisch aktiven Dimethylbernsteinsäuren. (In Gemeinschaft mit *M. Basyrin*.) B. **46**, 3229.
154. Valenzlehre. (Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Jena, Verlag *G. Fischer*.)
155. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms IX. B. **46**, 3674.
- 1914 156. *S. M. Jörgensen* †. Ch. Z. **38**, 557.
157. Ueber Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure. I. (Mitarbeiter: *E. Bindschedler*, *E. Blatter*, *Ch. Sackow*, *H. Schwarz*, *H. Surber*.) A. **405**, 212.

158. Ueber die asymmetrisch gebauten chemischen Moleküle. Festschr. der Dozenten der Universität, Zürich, 1914.
159. Ueber Spiegelbildisomerie bei Rhodiumverbindungen II. B. **47**, 1954.
160. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms X. B. **47**, 1961.
161. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms XI. B. **47**, 2171.
162. Ueber Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure. II. Mitarbeiter: *W. J. Bowis, A. Hoblik, H. Schwarz, H. Surber.* A. **406**, 261.
163. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms XII. B. **47**, 3087.
164. Sur l'activité optique de composés chimiques sans carbone. C. R. **159**, 426 (séance du 17 aout 1914.)
- 1916 165. Ueber Trirhodanato-aquo-diammin-chrom. B. **49**, 1539.
- 1917 166. Ueber Spiegelbildisomerie bei Platinverbindungen I. Vierteljahrsschr. d. Zürich. Naturf. Ges. **62**, 553.
167. Ueber eine neue Isomerieart bei Kobaltverbindungen und Verbindungen mit asymmetrischem Kobalt und Kohlenstoff. Helv. **1**, 5.
168. Zur Konstitution der inneren Metallkomplexsalze. (In Gemeinschaft mit *S. Matissen.*) Helv. **1**, 78.
169. Ueber Nitroso-pentamminkobaltisalze. (In Gemeinschaft mit *P. Karrer.*) Helv. **1**, 54.

Literarische Werke.

- Lehrbuch der Stereochemie. Jena 1904.
- Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. (I. Aufl. Braunschweig 1905, II. Aufl. 1909, III. Aufl. 1913).

Referate und Vorträge.

- 1901 1. Die theoretischen Bestrebungen auf organischem Gebiete. Chem. Ztsch. **1**.
- 1902 2. Die neueren Forschungen auf organischem Gebiete. Chem. Ztsch. **2**.
3. Anorganische Chemie. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer.*) *Rich. Meyers Jahrb. d. Chemie* 1902.
4. Die neueren Forschungen auf organischem Gebiete bis Ende Februar 1902. Chem. Ztsch. **2**.
5. Unsere Kenntnisse über Konstitution und Synthese der Alkaloide bis Juni 1902. Chem. Ztsch. **2**.
- 1903 6. Ueber die Fortschritte in der strukturellen Formulierung organischer Verbindungen. Chem. Ztsch. **2**.
7. Anorganische Chemie. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer.*) *Rich. Meyers Jahrb. d. Chemie* 1903.
8. Organische Chemie, Fortschritte in der Chemie der Zucker. Chem. Ztsch. **2**, 493.
9. Fortschritte in der Chemie der metallorganischen Verbindungen der Magnesiumgruppe. Chem. Ztsch. **3**, 4.

- 1904 10. Konstitution und Synthese natürlicher Farbstoffe. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer*.) Chem. Ztsch. **3**, 323.
11. Radium und radioaktive Stoffe. Vierteljahrsschr. d. Zürich. Naturf. Ges. **49**, 115.
12. Radium und radioaktive Stoffe. Schweiz. Lehrerzeitung, 1904.
13. Professor Dr. *V. Merz* †. Verh. d. Schweiz. Naturf. Ges. Winterthur 1904.
14. Anorganische Chemie. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer*.) *Rich. Meyers* Jahrb. d. Chemie 1904.
15. Organische Chemie; Fortschritte in der Chemie der Terpene bis Ende Mai 1904. (In Gemeinschaft mit *P. Pfeiffer*.) Chem. Ztsch. **3**, 585
- 1906 16. Ueber die Chemie der Pseudophenole und ihrer Derivate. Chem. Ztsch. **5**. 1.
17. Zur Valenzfrage. Vortrag, Nürnberg. Z. ang. Ch. **19**, 1345.
18. Ueber neue Fälle von Raumisomerie bei anorganischen Verbindungen. Ch. Ztg. **30**, 908.
19. Les phénomènes d'isomérisation en chimie inorganique. Vortrag Paris 1906. (Rev. gén. des sciences No 12.)
20. Ueber Triaminchromsalze.
- 1907 21. Untersuchungen über anorganische Konstitutions- und Konfigurationsfragen. B. **40**, 15.
22. Ueber die wissenschaftliche Tätigkeit von Prof. Dr. *Victor Merz* in Zürich. (*Diergart*, Beitrag aus der Geschichte der Chemie.)
23. La stéréochimie de l'azote. Conférences de chimie faites au laboratoire de *M. Friedel*, Paris. *Georges Carré* 1896.
24. Valency (englischer Vortrag). Ch. N. **96**, 128. (Nr. 2494.)
- 1911 25. Theorie der Valenz. (Kiel) Z. El., Ch. **17**, 601.
26. Ueber spiegelbildisomere Metallverbindungen. (Karlsruhe) Ch. Z. **35**, 1095.
- 1912 27. Sur les composés métalliques à dissymétrie moléculaire. (Soc. chim. de France, Paris.) Bl. **11**, No 14.
- 1913 28. Ueber die Konstitution und Konfiguration von Verbindungen höherer Ordnung. (Stockholm, Nobelvortrag.)
- 1914 29. Neue Ergebnisse der Spaltungsversuche mit anorganischen Verbindungen. (Neuenburg, Schweiz. Chem. Ges.)
-

The Walden Inversion, a reply to a paper by Prof. P. Karrer and W. Kaase

by

G. W. Clough.

(19. I. 20.)

More than six years ago I commenced an investigation with the view of ascertaining whether a study of the influence of solvent, concentration and temperature on the optical rotatory powers of certain similarly constituted compounds possessing the same relative configurations would reveal regularities which could be subsequently utilised for the determination of configurative relations in doubtful cases¹⁾. A comparison of the optical rotatory powers of the configuratively similar hydroxy-acids usually denoted l-lactic acid, l-glyceric acid, d-malic acid, d-tartaric acid and of derivatives from them led me to assume that the optical rotatory powers of similarly constituted compounds possessing the same relative configurations are, in general, influenced similarly by the same changes in the external conditions and also by the introduction of the same substituent into a given radical attached to the asymmetric carbon atom. The application of this rule made it possible to draw the following conclusions:

1. d- α -Oxybutyric acid, d- α -oxyglutaric acid etc. possess the same configurations as l-lactic acid, d-tartaric acid etc.
2. The naturally occurring α -amino-acids are all configuratively similar to one another.
3. The dextrorotatory α -halogen acids which have been isolated are configuratively similar to one another.
4. The naturally occurring α -amino-acids are related configuratively to the dextrorotatory α -halogen acids.

I also suggested that the α -hydroxy-acids configuratively related to d-tartaric acid are *enantiomorphously* related to the natural α -amino-acids and therefore also to the dextrorotatory α -halogen acids.

Quite recently P. Karrer and W. Kaase²⁾ have published the results of an examination of the optical rotatory dispersions of some derivatives of succinic acid and glutaric acid. These investigators have made certain deductions concerning the configurative relations of the compounds in question and have criticised the views which they believe I have expressed. Karrer and Kaase attribute to me the opinion that "die natürlichen Aminosäuren, die oben erwähnten Oxysäuren und die rechtsdrehenden α -Halogensäuren sind konfigurativ alle gleich"³⁾ and further state that the configurative relations they have deduced from a study of the rotatory dispersion curves of d- α -oxyglutaric acid, d-glu-

¹⁾ Soc. **105**, 49 (1914); **107**, 96, 1509 (1915); **113**, 527 (1918).

²⁾ Helv. **2**, 436 (1919). ³⁾ p. 440.

tanic acid and l-chloroglutaric acid are in agreement with this view. The suggestion I actually made was that the dextrorotatory halogen acids possess configurations *opposite* to those of the α -hydroxy-acids l-lactic acid, d-tartaric acid etc. The conclusions of *Karrer* and *Kaase* in connexion with the optically active derivatives of glutaric acid are therefore not in conformity with those which I have drawn.

The same investigators make the statements: "*Clough* ist der Ansicht, dass Phosphorpentachlorid und Thionylchlorid aus aliphatischen α -Oxysäuren ohne Konfigurationsänderung die entsprechenden α -Chlorcarbonsäuren erzeuge. Dagegen soll bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf α -Aminosäuren und bei der Einwirkung von Silberoxyd auf α -Chlorcarbonsäuren Konfigurationswechsel Platz greifen". Curiously enough these statements are in direct contradiction to the ideas which *Karrer* and *Kaase* have previously ascribed to me, but in spite of this fact, they do not accurately represent my opinion. I have not stated that by the action of silver oxide on optically active aliphatic α -halogen acids, a configurative change invariably occurs, but I maintained that the scheme¹⁾ includes "most of the changes which have so far been realised with α -derivatives of propionic acid, butyric acid, succinic acid, isohexoic acid and β -phenylpropionic acid" (*not* glutaric acid). It is thus unnecessary for me to reply to the criticisms made by *Karrer* and *Kaase* which are based on a misconception of my views.

Notwithstanding the fact that the deductions made by *Karrer* and *Kaase* from their rotatory dispersion curves are, in the case of derivatives of succinic acid, in complete harmony with my conclusions, I am unable to agree with these authors that their experimental observations necessarily lead to the stereochemical relationships which they have adopted. For example, no reason is advanced by *Karrer* and *Kaase* for the selection of the rotatory dispersion curve for ethyl l-aspartate constructed from the rotations of this ester in ethyl alcoholic solution (in which solvent the rotation increases positively as the wave-length diminishes) rather than that which might be constructed from the values which I have published²⁾ for the homogeneous ester (which shows a maximum laevorotation in the violet region of the spectrum). It seems possible that a useful comparison of rotatory dispersion curves might be made if the rotatory powers were measured under conditions such that the substances exhibit the phenomenon of anomalous rotatory dispersion, but hitherto this phenomenon has not been observed in the case of halogen acids or esters. The method employed by *Karrer* and *Kaase* appears to be a special application of the suggestion of *Pickard* and *Kenyon*³⁾, who, having shown that the rotatory dispersive powers of a large number of configuratively similar derivatives of a parent compound may be correlated on one "characteristic diagram"⁴⁾, propose the employment of such a diagram for the determination of the relative configurations of other derivatives of the compound. Much experimental work on the optical rotatory dispersive powers of optically active compounds under

1) Soc. **113**, 550 (1918).

2) p. 553.

3) Soc. **105**, 846 (1914).

4) Proc. Roy. Soc., **A**, **88**, 388 (1913).

varying conditions is necessary before we can trace the relative effects of the groups attached to an asymmetric carbon atom and thus be able to deduce with certainty configurative relationships from optical rotatory powers.

In conclusion, it seems very undesirable, in the present state of our knowledge, to follow the example of *Karrer* and *Kaase* in changing the designations of ordinary malic and aspartic acids from l- to d-. Experience shows that the confusion which would result from such a change would far outweigh any temporary advantage.

The College of Technology, Manchester. January 14, 1920.

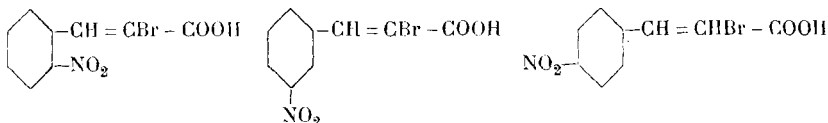
Sur les acides o- et p-nitro- α -bromocinnamiques

par

S. Reich † et N. Y. Chang.

(26. I. 20).

Les acides nitrobromocinnamiques répondant aux formules suivantes:



doivent théoriquement pouvoir exister en deux modifications stéréoisomériques différentes. Les deux modifications de l'acide *méta* ont été décrites par l'un de nous¹⁾. Celles de l'acide *para* ont été obtenues par *Müller*²⁾ en faisant agir la potasse alcoolique sur l'éther p-nitrophényl-dibromopropionique, mais avec un rendement très faible. Quant à l'acide *ortho*, on n'en connaît qu'une des modifications; elle a été préparée par *Naar*³⁾ par une voie détournée et peu pratique.

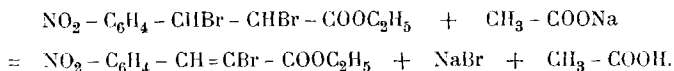
Cherchant à combler ces lacunes, nous avons trouvé que les rendements, dans la préparation de ces acides, deviennent

¹⁾ S. Reich, Arch. Gen. (4) **45**, 191 (1918).

²⁾ A. **212**, 122 (1882).

³⁾ B. **24**, 251 (1891).

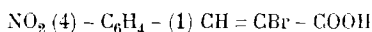
presque quantitatifs, si l'on remplace, dans le procédé de Müller, la potasse alcoolique par l'acétate de soude anhydre :



Nous avons obtenu ainsi, avec la plus grande facilité, un mélange des deux modifications de l'éther para-nitré, qui, par saponification au moyen de l'acide sulfurique, nous ont fourni les deux modifications de l'acide correspondant (la modification instable en quantité prépondérante). Quant à l'éther ortho-nitré, il ne s'en forme que la modification instable, que Naar n'avait pu réussir à obtenir; mais si l'on veut la saponifier, elle subit une isomérisation, et se convertit dans la modification stable de l'acide.

On voit donc que la position du groupe NO_2 a une grande influence sur la facilité d'isomérisation des acides nitro-allo- α -bromocinnamiques. L'éther *para* peut être saponifié par l'acide sulfurique sans s'isomériser; l'acide *ortho* s'isomérisé immédiatement; l'acide *méta* n'est transformé que difficilement par l'acide sulfurique, ainsi que l'a montré l'un de nous (l. c.). La stabilité des acides ou éthers nitro-allo- α -bromocinnamiques va donc en augmentant dans l'ordre $o < p < m$.

Préparation des acides p-nitro- α -bromocinnamiques.



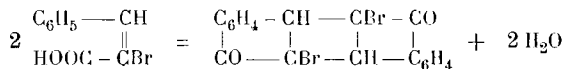
On dissout dans l'alcool absolu des quantités équimoléculaires d'éther p-nitrophényl-dibromopropionique et d'acétate de soude fondu, et on chauffe à l'ébullition. On voit bientôt du bromure de sodium se déposer. Au bout d'une heure ou deux, la réaction semble terminée; on chasse alors l'alcool par distillation, on ajoute de l'eau et on reprend par l'éther. Après évaporation de la solution éthérée, il reste une huile qui ne tarde pas à se solidifier, et qui est un mélange des deux éthers p-nitro- α -bromocinnamiques stéréo-isomériques. On les sépare en les dissolvant dans l'éther de pétrole et en laissant la solution s'évaporer lentement à la température ordinaire. On voit alors se déposer deux sortes de cristaux: de longues aiguilles et de petits prismes.

On les sépare mécaniquement; les prismes fondent à 63° et constituent l'éther p-nitro-allo- α -bromocinnamique; les aiguilles possèdent le point de fusion 93°, qui est celui de l'éther p-nitro- α -bromocinnamique stable.

Les deux éthers ont été saponifiés séparément comme suit: On en dissout une partie dans un mélange de 5 parties d'acide acétique glacial, 1 p. d'eau et 1 p. d'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'une prise d'essai donne par addition d'eau un précipité entièrement soluble dans l'ammoniaque. On verse alors dans de l'eau, et on purifie les acides par cristallisation dans l'alcool. Ils possèdent les points de fusion indiqués par Müller, soit 205—206° pour l'acide stable et 146° pour l'acide allo.

*Action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide
p-nitro-allo- α -bromocinnamique.*

Leuckart¹⁾, Liebermann²⁾, Manthey³⁾ ont observé que l'acide allo- α -bromocinnamique est converti par l'acide sulfurique concentré en dibromotruzone:



En revanche, ainsi que l'a constaté l'un de nous (l. c.), l'acide *mé*ta-nitro-allo- α -bromocinnamique ne donne pas cette réaction.

Ce fait surprenant nous a engagés à rechercher comment se comporte l'acide *para*-nitré. Nous l'avons dissous dans l'acide sulfurique froid, et au bout de deux heures nous avons versé la solution dans de l'eau. Le point de fusion du précipité (146°) nous a montré que l'acide n'avait pas été transformé.

Nous avons alors chauffé la solution sulfurique pendant une demi-heure au bain-marie, versé dans l'eau, et fait recristalliser le dépôt dans l'alcool dilué. Nous avons obtenu ainsi de petites aiguilles fusibles à 205—206°. C'est le point de fusion de l'acide p-nitro-bromocinnamique stable. L'acide sulfurique chaud a donc produit une isomérisation, mais non une cyclisation. Le composé *para*-nitré se comporte comme son isomère méta.

¹⁾ B. 15, 16 (1882).

²⁾ B. 31, 2096 (1898).

³⁾ B. 32, 2475 (1899); 33, 3081 (1900).

On voit ainsi que l'entrée d'un groupe NO_2 , en *mé*ta ou en *para* dans la molécule de l'acide allo- α -bromocinnamique empêche la condensation truxonique, en faisant perdre à l'atome d'hydrogène ortho sa mobilité.

*Action de l'acétate de soude
sur l'éther o-nitro-phényldibromopropionique.*

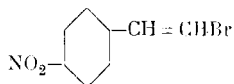
En traitant l'éther o-nitro-phényldibromopropionique par l'acétate de soude en solution alcoolique, dans les mêmes conditions que son isomère *para*, nous avons obtenu une huile jaune qui ne s'est pas solidifiée, même après deux mois de repos. Cette huile constitue l'éther o-nitro-allo- α -bromocinnamique, ainsi qu'il ressort des observations suivantes:

Ayant voulu le saponifier, en le chauffant avec un mélange d'acides sulfurique et acétique, nous avons obtenu l'acide o-nitro- α -bromocinnamique *stable*, fusible à 212° et déjà préparé par *Naar*. Nous croyons néanmoins que l'éther est bien celui de l'acide *allo*, mais que sa saponification a été accompagnée d'une isomérisation. En effet, ayant soumis notre acide à l'éthérification, en le chauffant à l'ébullition pendant 4 heures avec de l'alcool et de l'acide sulfurique concentré, nous n'avons pas régénéré l'éther primitif, mais nous en avons obtenu un autre, très différent, solide, cristallisant dans la ligroïne en fines aiguilles fusibles à $61-62^\circ$, mais possédant la même composition.

0,1008 gr. subst. ont donné	0,0634 gr. AgBr
Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{Br}$	Br 26,60 %
Trouvé	„ 26,98 %

Il n'est donc pas possible de préparer l'acide o-nitro-allo- α -bromocinnamique par l'intermédiaire de son éther.

p-Nitro-bromo-styrolène.



La théorie prévoit deux stéréo-isomères de cette formule. On peut obtenir l'un ou l'autre par l'action de l'acétate de soude

sur l'acide p-nitrophényl-dibromopropionique, suivant que l'on opère en solution aqueuse ou en solution alcoolique.

1° Nous avons chauffé l'acide au bain-marie pendant deux heures avec une solution aqueuse d'acétate de soude. Il se dépose une masse solide qui, par cristallisation dans l'alcool, fournit des aiguilles jaune pâle, fusibles à 123°.

0,1640 gr. subst. ont donné 0,1500 gr. AgBr

Calculé pour C₈H₆NO₂Br Br 35,08 %

Trouvé „ 35,26 %

Le même composé se forme lorsqu'on chauffe l'acide p-nitrophényl-dibromopropionique avec une solution de carbonate de soude.

2° Nous avons dissous l'acide p-nitrophényl-dibromopropionique dans l'alcool absolu et chauffé la solution avec de l'acétate de soude anhydre pendant 4 heures au bain-marie. On chasse ensuite l'alcool par distillation, on dissout le résidu dans l'éther, on sèche sur du chlorure de calcium et on évapore. Il reste une huile épaisse, qui se solidifie au bout de 2 jours. Par cristallisation dans la ligroïne, nous avons obtenu des aiguilles jaune pâle, fondant à 45—46°.

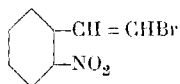
0,1514 gr. subst. ont donné 0,1380 gr. AgBr

Calculé pour C₈H₆NO₂Br Br 35,08 %

Trouvé „ 35,35 %

Les deux corps sont bien des stéréo-isomères, car ils donnent tous deux, par le brome en solution sulfocarbonique, le même dérivé tribromé, NO₂ - C₆H₄ - CHBr - CHBr₂, fusible à 83°.

o-Nitro-bromostyrolène.



L'acide *o*-nitro-phényl-dibromopropionique se comporte comme son isomère *para* vis-à-vis de l'acétate de soude, et fournit l'un ou l'autre des deux nitrobromostyrolènes stéréo-isomériques, suivant que l'on opère en solution aqueuse ou en solution alcoolique:

1° En solution aqueuse: paillettes jaunes fusibles à 70°.

0,1247 gr. subst. ont donné 0,1202 gr. AgBr

Calculé pour $C_8H_6NO_2Br$ Br 35,08 0/0

Trouvé „ 35,28 0/0

2° En solution alcoolique: une huile jaune, incristallisable.

Les deux corps donnent par l'action du brome en solution chloroformique le même dérivé tribromé, point de fusion 80°.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

De l'influence du poids des radicaux sur l'isomérisation des composés éthyléniques

par

S. Reich † et Renée Couchet.

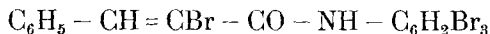
(26. I. 20.)

Nous avons voulu rechercher si, dans un composé éthylénique de la formule générale

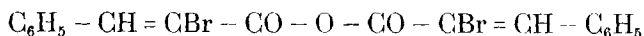


le poids des radicaux R et R' a une influence sur la stabilité respective des deux modifications stéréo-isomériques sous lesquelles ce composé se présente.

Nous avons, dans ce but, préparé les deux modifications des composés suivants:



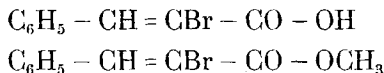
Tribromanilide des acides α -bromocinnamiques,



Anhydrides bromocinnamiques,

et nous les avons comparés, sous le rapport de leur stabilité, avec

les deux modifications des acides bromocinnamiques eux-mêmes, ou de leurs éthers méthyliques:

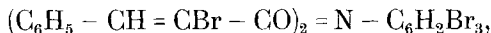


Tribromanilide de l'acide allo- α -bromocinnamique.

20 gr. d'acide allo- α -bromocinnamique (point de fusion 120°) sont dissous dans de l'éther sec et additionnés de 1,8 gr. de pentachlorure de phosphore. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique (40 minutes), puis on agite la solution étherée avec de l'eau glacée, on la sèche sur du chlorure de calcium, et on chasse l'éther par distillation. Le résidu huileux, qui constitue le chlorure allo- α -bromocinnamique, est redissous dans du benzène sec, et chauffé au bain-marie, pendant 5 heures, avec 3 gr. de tribromaniline. L'anilide se dépose par refroidissement en cristaux; on la purifie par recristallisation dans le benzène. Point de fusion 193°.

0,1368 gr. subst. ont donné	0,1729 gr. CO ₂	et	0,0256 gr. H ₂ O
0,1009 gr. subst. ont donné	0,1396 gr AgBr		
Calculé pour C ₁₅ H ₉ NOBr ₄	C 33,39	H 1,67	Br 59,36 %
Trouvé	" 33,43	" 2,04	" 58,83 %

Dans cette préparation, il nous est arrivé plusieurs fois d'obtenir un produit accessoire, fusible à 150°. Son analyse montre qu'il s'est formé par condensation d'une molécule de tribromaniline avec 2 molécules d'acide bromocinnamique, et que sa formule est



0,1072 gr. subst. ont donné	0,1505 gr. CO ₂	et	0,0179 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₄ H ₁₄ NO ₂ Br ₅	C 38,47	H 1,87 %	
Trouvé	" 38,31	" 1,77 %	

Tribromanilide de l'acide α -bromocinnamique stable.

Nous l'avons préparée à partir de l'acide α -bromocinnamique stable (point de fusion 131°), de la même manière que son stéréoisomère, à cette différence près cependant, que la condensation du chlorure avec la tribromaniline a dû être effectuée dans le

toluène bouillant; dans le benzène bouillant elle reste incomplète.

La tribromanilide stable forme, après cristallisation dans l'alcool, des cristaux fusibles à 150°.

0,0944 gr. subst. ont donné	0,1329 gr AgBr
Calculé pour $C_{15}H_9NOBr_4$	Br 59,36 %
Trouvé	„ 59,91 %

Isomérisation.

1° *Par la lumière.* La solution benzénique de l'anilide *allo* a été exposée, pendant cinq fois douze heures, à la lumière du jour. Après évaporation du benzène, et recristallisation du résidu dans l'alcool, nous avons obtenu de petites aiguilles blanches, fusibles à 150°, et identiques à l'anilide stable.

2° *Par le brome.* Nous avons dissous l'anilide *allo* dans du chloroforme, ajouté quelques gouttes de brome, évaporé le chloroforme au bout d'une demi-heure, et fait recristalliser le résidu dans l'alcool. Nous avons obtenu les mêmes aiguilles fusibles à 150°.

Il y a donc eu isomérisation dans les deux cas. On sait que l'acide *allo- α* -bromocinnamique et son éther méthylique sont convertis de la même manière, par la lumière ou par le brome, dans les modifications stables. Le remplacement, dans leur molécule, de l'hydrogène carboxylique ou du méthyle par le radical beaucoup plus lourd $NH - C_6H_2Br_3$, n'empêche donc aucunement cette isomérisation.

Anhydride allo- α -bromocinnamique.

Il a été obtenu par *Michael*¹⁾ comme produit accessoire de l'action de l'anhydride acétique sur un acide phénylpropiolique contenant un peu d'acide bromocinnamique. Nous l'avons préparé en chauffant pendant 6 heures à l'ébullition 5 gr. d'acide *allo- α* -bromocinnamique (point de fusion 120°) avec 5 fois son poids d'anhydride acétique fraîchement distillé. On chasse l'excès de ce dernier par distillation dans le vide; il reste une huile, qui se solidifie entièrement dans l'espace de 15 jours. Après plu-

¹⁾ Am. Soc. **20**, 91 (1898).

sieurs recristallisations dans le benzène, l'anhydride forme de petites paillettes qui fondent à 72° (*Michael* 72—74°).

Dans la préparation de ce corps, il est indispensable d'employer de l'anhydride acétique très pur. Si l'on fait usage de celui du commerce, il y a isomérisation, et l'on n'obtient que le composé suivant.

Anhydride α -bromocinnamique stable.

Il n'a pas été préparé jusqu'ici; nous l'avons obtenu à partir de l'acide bromocinnamique stable (point de fusion 131°) en procédant exactement comme pour son stéréo-isomère. Il se solidifie plus rapidement (en 2—3 jours) et forme, après cristallisation dans la ligroïne, de petites aiguilles fusibles à 100°.

0,1398 gr. subst.	ont donné	0,2518 gr CO ₂	et	0,0422 gr H ₂ O		
0,1251 gr. subst.	ont donné	0,1052 gr AgBr				
Calculé pour C ₁₃ H ₁₂ O ₃ Br ₂	C	49,42	H	3,34	Br	36,70 %
Trouvé		„ 49,54	„ 2,75	„ 35,79 %		

Isomérisation.

1° *Par la lumière.* Une solution de 1 gr. de l'anhydride *allo* dans le benzène sec, a été exposée pendant deux semaines, en tube scellé, à la lumière du jour. Après évaporation du benzène et cristallisation du résidu dans la ligroïne, nous avons obtenu des aiguilles fusibles à 99°, et identiques à l'anhydride stable. Il y a donc eu isomérisation.

2° *Par le brome.* L'anhydride *allo* a été dissous dans du chloroforme, et la solution additionnée de quelques gouttes de brome. Après évaporation et cristallisation dans la ligroïne, nous avons retrouvé l'anhydride primitif, fondant à 72°. Il n'y a donc pas eu isomérisation par le brome; résultat contradictoire aux précédents, mais qui doit être attribué, croyons-nous, au fait que le brome n'a pu, dans ce cas, se fixer à la double liaison, plutôt qu'à une influence exercée par le poids du radical introduit dans le carboxyle de l'acide bromocinnamique.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

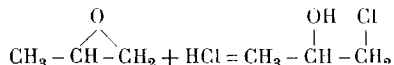
Beiträge zur Walden'schen Umkehrung II.¹⁾

von

P. Karrer und W. Kaase.

(31. I. 20.)

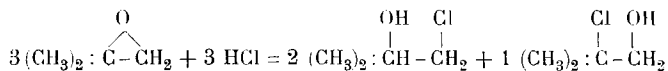
Bei der Aufspaltung des α -oxydischen Ringes im Propylenoxyd tritt die Hydroxylgruppe bekanntlich an das mittlere Kohlenstoffatom, so dass sich eine sekundäre Alkoholgruppierung bildet. Dies führte *Markownikow*²⁾ dazu, die Regel aufzustellen, dass bei der Anlagerung von Salzsäure an α -Oxyde die OH-Gruppe immer jenes Kohlenstoffatom aufsucht, das am wenigsten Wasserstoff trägt:



Später hat *Michael*³⁾ die Einwirkung von Salzsäure an Isobutylenoxyd untersucht. Er bekam hierbei ein Isobutylenchlorhydrin, das er als nicht einheitlich ansprach. Es sollte nach seiner Auffassung aus $\frac{2}{3}$ des Chlorhydrins I und aus $\frac{1}{3}$ des Chlorhydrins II bestehen:



Die Aufspaltung des Isobutylenoxyds wäre daher etwa folgendermassen zu formulieren:



Michael stützte seine Ansicht darauf, dass das rohe Isobutylenchlorhydrin bei der Destillation mit Phosphorperoxyd ein Chlorisobuten lieferte, dessen Menge indessen nur $\frac{2}{3}$ so gross war als wenn es ganz aus dem Chlorhydrin $(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ hervorgegangen wäre. Da das Isobutylenchlorhydrin II aus leicht ersichtlichen Gründen bei der Phosphorperoxydestillation Chloriso-

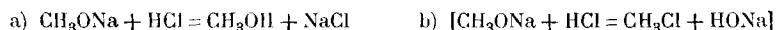
¹⁾ Erste Mitteilung. Helv. **2**, 436 (1919).

²⁾ *℞.* **8**, 23 (1876).

³⁾ *J. pr.* [2] **64**, 102 (1901).

buten nicht geben kann, so wurde geschlossen, dass dieser Körper den letzten Drittel des Rohisobutylenchlorhydrins ausmache.

Um das abweichende Verhalten des Isobutylenoxyds von der *Markownikow'schen* Regel zu erklären, hat *Michael* folgenden Vergleich gewählt: Natriummethylat wird, infolge der stark positiven Natur des Natriumatoms, durch Salzsäure quantitativ im Sinne der Gleichung a gespalten, die Reaktion b tritt nicht ein:



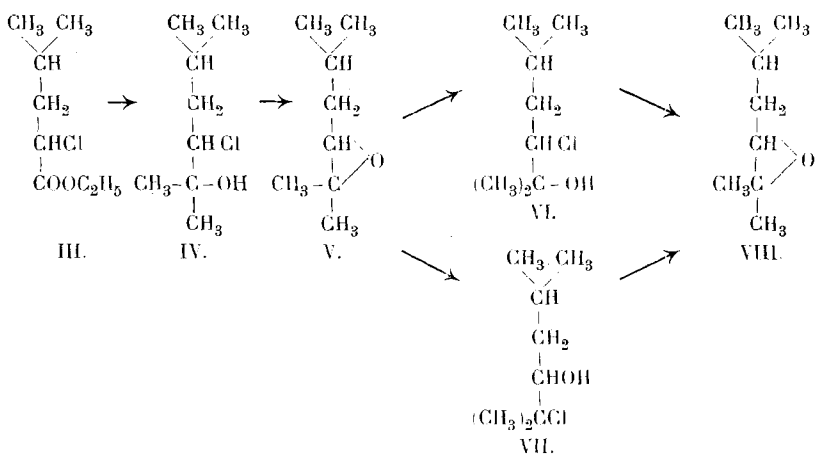
Da nun die im Isobutylenoxyd vorhandene Isopropylgruppe viel stärker positiv ist als die Methylgruppe des Propylenoxyds und daher mit dem Natrium in obiger Gleichung verglichen werden kann, so erklärt es sich, dass bei der Aufspaltung des Isobutylenoxyds mit Salzsäure ein Teil des Chlors entgegen der Regel von *Markownikow* und in Abweichung von dem beim Propylenoxyd beobachteten Reaktionsverlauf an das Wasserstoffärmste Kohlenstoffatom tritt, sich mit dem positiven Rest verbindet.

*Krassuski*¹⁾, welcher die Versuche von *Michael* nacharbeitete, bestätigte die experimentellen Befunde dieses Forschers. Mit Recht wies er aber darauf hin, dass durch *Michaels* Untersuchungen, speziell durch die Destillation des Roh-Isobutylenchlorhydrins mit Phosphorpentoxyd lediglich der Nachweis erbracht worden ist, dass $\frac{2}{3}$ dieses Rohproduktes aus $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ bestehen; über die Natur des Körpers, der den letzten Drittel des Isobutylenchlorhydrins ausmacht, ist damit aber gar nichts ausgesagt. *Krassuski* lässt daher die Frage offen, ob bei der Ringspaltung des Isobutylenoxyds mit Salzsäure wirklich die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ oder irgend eine andere Substanz entsteht.

Der strenge Beweis, dass bei Aufspaltung von α -Oxyden mit Isopropylgruppe durch Salzsäure ein Teil des Chlors an den Isopropylrest tritt, war also erst noch zu erbringen. Wir haben das Problem auf folgende Weise zu lösen versucht:

¹⁾ J. pr. [2] 75, 238 (1907); Ж. 39, 520 (1907); C. 1907, H. 1319.

Ausgehend vom optisch aktiven Leucin haben wir den optisch aktiven α -Chlorisocaproneester III bereitet. Dieser gab beim Umsatz mit Methylmagnesiumsalz das 1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethyl-butanol-1 (IV), das, wie ersichtlich, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und daher optisch aktiv ist. Es gibt, mit Alkali behandelt, ein 1-Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyd (V). Dieses lässt sich mit Chlorwasserstoff zu einem Dimethyl-chlor-dimethyl-butanol aufspalten, für das wir die Formeln VI und VII in Betracht ziehen müssen, und dieses Chlorhydrin endlich konnte wieder in das 1-Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyd durch Alkali zurückgeführt werden.

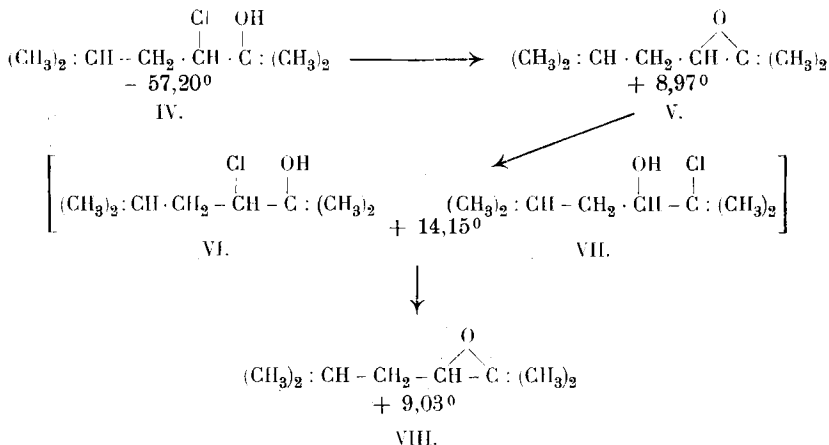


Die Konstitution des Chlorhydrins IV war ohne weiteres durch die Synthese gegeben und es war nun die Frage zu beantworten, ob das aus dem Oxyd V resultierende Chlorhydrin die Formel VI oder VII hat oder ob es eine Mischung der beiden Isomeren darstellt. Indem wir das optische Verhalten aller dieser Körper untersuchten, konnten wir die Frage leicht lösen.

Das Chlorhydrin IV ist linksdrehend, $[\alpha]_D^{16} = -57,20^\circ$. Es geht mit Kaliumhydroxyd in das rechtsdrehende Oxyd V über: $[\alpha]_D^{16} = +8,97^\circ$. Dieses gibt bei der Ringöffnung mit Chlorwasserstoff das Chlorhydrin (VI und VII) mit dem Drehungswert $[\alpha]_D^{16} = +14,15^\circ$. Es ist also optisch ganz verschieden von dem Chlorhydrin IV, dreht rechts, während jenes den polarisierten Lichtstrahl links ablenkt. Da die beiden Chlorhydrine sonst ganz gleiche physi-

kalische Konstanten zeigten (Siedepunkt, Dichte), so glaubten wir anfangs, eine *Walden'sche* Umkehrung vor uns zu haben. Die Behandlung des rechtsdrehenden Chlorhydrins mit Kalilauge gab uns aber ein rechtsdrehendes Dimethyl-isobutylenoxyd zurück, das mit V optisch identisch ist, $[\alpha]_D^{16} + 9,03^{\circ}$.

Wir hatten damit den folgenden Prozess durchgeführt:



Weil aus beiden Chlorhydrinen, sowohl aus dem von der Drehung $-57,2^{\circ}$, als auch aus dem mit $[\alpha]_D = +14,15^{\circ}$, ein und dasselbe Oxyd (V = VIII) sich bildet, da ferner das linksdrehende Chlorhydrin nur die Konstitution IV = VI haben kann, so muss also in dem aus dem Oxyd durch Salzsäure entstandenen Roh-Chlorhydrin von dem Isomeren VII enthalten sein. Es ist dies die einzig mögliche Verbindung ausser dem Strukturisomeren IV = VI, die bei der Alkalibehandlung das rechtsdrehende 1-Dimethyl-isobutyläthylenoxyd zu erzeugen im Stande ist. — Wir bemerken noch, dass alle Reaktionen annähernd quantitativ verlaufen.

Es ist durch diese Untersuchung der Beweis geliefert, dass α -oxydische Ringe, an deren Bildung eine Isopropylgruppe beteiligt ist, durch Salzsäure nicht streng nach der *Markownikow'schen* Regel geöffnet werden, sondern dass das Chlor, wie das *Michael* an seinem Beispiel schon wahrscheinlich machte, teilweise an das Wasserstoff-ärmste Kohlenstoffatom tritt. In welchen quantitativen Verhältnissen die beiden entstandenen strukturisomeren

Chlorhydrine zu einander stehen, konnten wir in unserem Fall nicht ermitteln, weil die Abtrennung des Chlorhydrins VII nicht gelang. Es stimmt in seinen äussern Eigenschaften mit dem Isomeren VI jedenfalls sehr überein, muss aber das polarisierte Licht stark nach rechts ablenken.

Anhang.

G. W. Clough hat sich soeben¹⁾ zu unserer ersten Mitteilung²⁾ über *Walden'sche* Umkehrung geäussert. Dazu bemerken wir kurz folgendes:

Wir hatten den Satz „die natürlichen Aminosäuren, die oben erwähnten Oxy Säuren und die rechtsdrehenden Halogensäuren sind konfiguratив alle gleich“, den wir *G. W. Clough* zuschrieben, dem Referat der *Clough'schen* Arbeit im Chemischen Zentralblatt³⁾, auf das wir im wesentlichen angewiesen waren, entnommen. Es heisst dort in Bezug auf die Konfiguration: „Weiter ergibt sich, dass die „l“-Aminosäuren mit den „d“-Oxysäuren und d-Halogen Säuren verwandt sind“.

Unsere frühere Angabe berichtigen wir dahin, dass *G. W. Clough* das von ihm aufgestellte Schema des Umsatzes von Silberoxyd mit optisch aktiven α -Halogenfettsäuren nicht für alle α -Halogenfettsäuren, sondern nur für die von ihm untersuchten aufgestellt hat⁴⁾. Unsere Beobachtungen bei der α -Chlorglutarsäure und α -Oxyglutarsäure stehen daher nicht im Gegensatz zu den Befunden von *Clough*, sondern bilden lediglich eine Ausnahme zu den meisten dieser Beobachtungen.

Auf die weiteren Ausführungen *Clough's* brauchen wir wohl kaum einzutreten, indem wir in unserer Arbeit nie behauptet haben, dass unsere experimentellen Befunde notwendig zu den entwickelten stereochemischen Vorstellungen führen. Wir haben im Gegenteil wiederholt hervorgehoben, dass unsere Vorstellung uns lediglich als Arbeitshypothese dienen soll, dass es eines viel grösseren experimentellen Materials bedarf, um in diese verwickelten Verhältnisse einzudringen, dass es vor allem erwünscht wäre, sich von den äussern Verhältnissen bei der Messung der Rotationsdispersion unabhängig zu machen. Das hat auch heute noch volle Gültigkeit. Worauf es uns lediglich ankam war das, zu zeigen, welche merkwürdige Uebereinstimmung in der Tendenz der Rotationsdispersionskurven bei den untersuchten Verbindungen zu Tage tritt.

Wir haben s. Z. vorgeschlagen, eine Verbindung dann mit d zu bezeichnen, wenn ihre Rotationsdispersionskurve dem positiven Maximum zustrebt, statt lediglich das Drehungsvermögen des Natriumlichtes für die Benennung d und l heranzuziehen. Wir glauben nicht, dass durch eine solche ganz eindeutige Bezeichnungsweise die „Konfusion“ — wie *Clough* sich ausdrückt — mehr erhöht wird, als wenn man nach seinem Vorschlag die noch nicht genügend

1) Helv. **3**, 233 (1920). 2) Helv. **2**, 436 (1919).

3) C. **1919**, I. 713. 4) Soc. **113**, 550 (1918).

geklärten Konfigurationsbeziehungen der Aminosäuren, Oxy- und Halogensäuren durch die neuen Zeichen „d“ und „l“ (statt d und l) ausgedrückt. Auch aus dem Irrtum des Referenten des Chemischen Zentralblattes geht hervor, dass die von Clough verwendeten „d“ und „l“ die Lektüre nicht erleichtern.

Experimentelles.

Darstellung von l-1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethylbutanol-1.



Der als Ausgangsmaterial verwendete α -Chlor-isobutylessig-säureäthylester zeigte folgende Daten:

$$\begin{array}{l} 0,1106 \text{ gr Subst. gaben } 0,0887 \text{ gr AgCl} \\ \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl} \quad \text{Ber. Cl } 19,88\% \quad \quad \quad \text{Gef. Cl } 19,84\% \\ [\alpha]_{\text{D}}^{14} = -24,75^\circ \text{ (in Alkohol).} \quad \text{Sdp. } 188\text{—}189^\circ. \end{array}$$

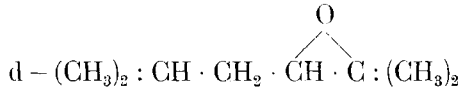
Zu einer Lösung von 10,0 gr Magnesium und 56,0 gr Jodmethyl ($3\frac{1}{2}$ Mol.) in 150 cm³ absolutem Aether wurden 20,0 gr Chlorisobutylessigester, in der doppelten Menge absoluten Aethers gelöst, tropfenweise unter Kühlung zugegeben. Jeder Tropfen erzeugte eine kleine Gasblase.

Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen, mit Eis und soviel verdünnter Schwefelsäure zersetzt, bis die ausgefallene Magnesiumdoppelverbindung in Lösung gegangen ist. Dann hebt man die ätherische Schicht im Scheidetrichter ab, wäscht sie mit Wasser, hierauf zur Entfernung von etwas Jod mit Bisulfitlösung und trocknet sie schliesslich mit geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird das zurückbleibende 1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethylbutanol-1 im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge geht bei 12 mm Druck bei 77° über. Das 1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethylbutanol-1 ist ein wasserklares Oel von terpentinähnlichem Geruch.

Nach zweitägigem Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wurde analysiert:

$$\begin{array}{l} 0,1486 \text{ gr Subst. gaben } 0,1306 \text{ gr AgCl} \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OCl} \quad \text{Ber. Cl } 21,74\% \quad \quad \quad \text{Gef. Cl } 21,54\% \\ 0,5786 \text{ gr Subst. gelöst in } 9,9216 \text{ gr Alkohol (d=0,8234) gaben } \alpha_{\text{D}}^{14} = -0,275^\circ \text{ (1 dm)} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{14} = \frac{100 \times (-0,275)}{1 \times 5,852 \times 0,8234} = -57,2^\circ \end{array}$$

Darstellung von d-1-Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyd.



30 gr Stangenkali, in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, und 10,0 gr 1-1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethyl-butanol-1 werden in einem Destillationskolben $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wird das entstandene, mit Wasserdampf leicht flüchtige d-1-Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyd durch stärkeres Erhitzen aus dem gleichen Kolben überdestilliert. Im Destillat wird das Wasser abgetrennt, das Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyd hierauf mit Natriumsulfat getrocknet und über einem Stückchen festem Natriumhydroxyd fraktioniert. Die Hauptmenge geht bei 134—136° über (Atmosphärendruck). Im Vakuum unter 17 mm siedet die Substanz bei 46°.

Das wasserhelle Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyd hat einen fruchtartigen, erfrischenden Geruch. In Wasser ist es sehr wenig löslich.

Das Präparat war chlorfrei. Die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz gab folgende Analyse:

0,00899 gr Subst. gaben	0,02446 gr CO ₂ und	0,00964 gr H ₂ O
C ₈ H ₁₆ O	Ber. C 74,92	H 12,59 %
	Gef. „ 74,21	„ 12,0 %

(Die Flüchtigkeit des Körpers verursachte Schwierigkeiten bei der Analyse),
0,3660 gr Subst. gelöst in 10,4146 gr Alkohol (d = 0,8153) gaben $\alpha_D^{16} = + 0,257^0$ (1 dm).

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{100 \times (+0,257^0)}{1 \times 3,514 \times 0,8153} = + 8,97^0.$$

Ueberführung des d-1-Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyds in rechtsdrehendes 1-Dimethyl-chlor-4-dimethyl-butanol.

10 gr d-Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyd wurden mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und die Mischung durchgeschüttelt. Die Reaktion tritt momentan ein; die recht erhebliche Wärmeentwicklung wird durch Wasserkühlung gemässigt. Nach einer halben Stunde verdünnt man mit der doppelten Menge Wasser und schüttelt mit Aether aus.

Die Aetherschicht, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und hierauf mit Natriumsulfat getrocknet, wird nachher fraktioniert destilliert. Bei 165° unter Atmosphärendruck, bei 77° im Vakuum von 13 mm geht das Chlorhydrin über. Es hat somit denselben Siedepunkt wie das oben beschriebene l-1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethyl-butanol-1. Auch der Geruch ist derselbe, das optische Verhalten aber total verschieden:

0,7730 gr Subst. gelöst in 10,6398 gr Alkohol (d = 0,8237) gaben $\alpha_D^{16} = + 0,847^{\circ}$ (1 dm Rohr).

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{100 \times (+0,847^{\circ})}{1 \times 7,265 \times 0,8237} = + 14,15^{\circ}.$$

Wie oben auseinandergesetzt wurde, muss dieser Körper eine Mischung der beiden strukturisomeren Chlorhydrine sein. Wir haben versucht, sie zu trennen oder durch chemische Umsetzungen auseinander zu halten, ohne rechte Erfolge damit zu erzielen. Die Destillation unserer Chlorhydrine mit Phosphor-pentoxyd verläuft nicht so durchsichtig, wie diejenige, die *Michael* beim Isobutylenchlorhydrin s. Z. ausgeführt hatte. Es entstehen Gemische flüssiger Verbindungen, deren Trennung und Konstitutionsaufklärung nicht gelang.

*Ueberführung des rechtsdrehenden Chlorhydringemisches
in d-Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyd.*

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff mit Kaliumhydroxyd und die Isolierung des d-1-Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyds geschieht genau so, wie sie oben bei der Verarbeitung von l-1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethyl-butanol-1 beschrieben worden sind. Das so gewonnene Dimethyl-isobutyl-äthylenoxyd war mit dem früher erhaltenen identisch, wie aus folgenden Daten erhellt: Sdp. 134—136°. Geruch: fruchtartig.

Polarisation:

0,1351 gr Subst. gelöst in 10,6223 gr Alkohol (d = 0,8182) (1 dm Rohr) gaben $\alpha_D^{16} = + 0,094^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{100 \times (+0,094^{\circ})}{1 \times 1,27 \times 0,8182} = + 9,03^{\circ}.$$

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

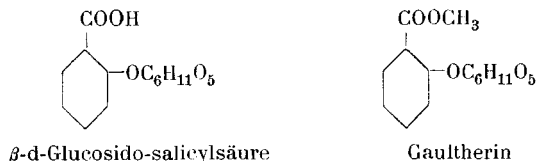
Glucoside V. Synthese des β -Gaultherins, des β -Tetraacetyl-glucosido-anthranilsäuremethylesters und des β -Glucosido-resorcylsäuremethyläthers

von

P. Karrer und H. Weidmann.

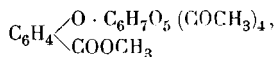
(31. I. 20.)

In der letzten Mitteilung über Glucoside¹⁾ ist die Synthese der β -d-Glucosido-salicylsäure mitgeteilt worden. Sie steht in nächster Beziehung zum Naturprodukt Gaultherin, das in zahlreichen Pflanzen aufgefunden worden ist:



Es ist uns leicht gelungen, durch Methylieren der β -Glucosido-salicylsäure mittelst Diazomethan ihren Methylester herzustellen. Dieser zeigte andere Eigenschaften als das Gaultherin. Total verschieden ist vor allem das Verhalten gegen Enzyme. Gaultherin wird leicht durch das Enzym Gaultherase, nicht aber durch Emulsin gespalten. Unser β -Glucosido-salicylsäuremethyl-ester dagegen wird durch Emulsin zerlegt. Hieraus ist zu schliessen, dass das Gaultherin ein α -Glucosid, unser synthetisch gewonnener Glucosido-salicylsäuremethyl-ester das zugehörige β -Glucosid ist. Es erscheint nicht unmöglich, dass auch die β -Form noch in der Natur aufgefunden werden wird.

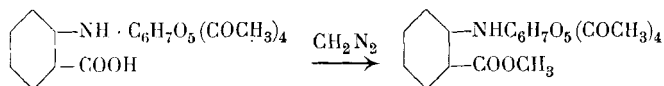
Durch Acetylieren des β -Glucosido-salicylsäuremethyl-esters gewinnt man ein Tetracetylderivat



¹⁾ Helv. 2, 425 (1919).

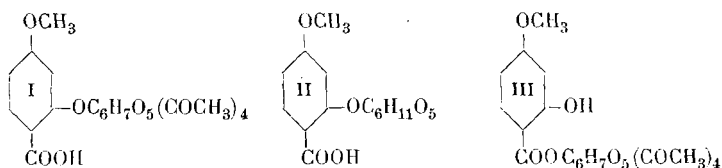
das schon von *F. Mauthner*¹⁾ auf anderem Wege gewonnen worden ist. Es ist aber nicht, wie *Mauthner* angibt, acetyliertes Gaultherin, sondern nach dem oben mitgeteilten das Acetylprodukt der β -Form des Glucosido-salicylsäuremethylesters.

Der Methylester der Anthranilsäure ist in ätherischen Ölen enthalten. Es ist recht wahrscheinlich, dass auch er in glucosidischer Form in der Pflanze vorkommen kann. Bei der grossen Zersetzlichkeit, die wir an der von uns jüngst synthetisierten N- β -Glucosido-Anthranilsäure festgestellt haben, war auch mit grosser Unbeständigkeit ihres Methylesters zu rechnen. Wir haben daher vorgezogen, den N-Glucosido-anthranilsäuremethylester durch Darstellung seines Acetylderivates zu charakterisieren. Dieses gewannen wir durch Einwirkung von Diazomethan auf die Säure:



Der Tetracetyl-N- β -glucosido-anthranilsäuremethylester kristallisiert sehr schön. In Wasser ist er praktisch unlöslich. Er könnte daher dazu dienen, das Glucosid in Pflanzen zu suchen.

Endlich haben wir nach unserer Methode, die im Umsatz der Silbersalze von Oxy- bzw. -Amino-carbonsäuren mit Acetobromglucose besteht, auch das β -Glucosid der 2-Oxy-4-methoxybenzoësäure gewonnen (II).

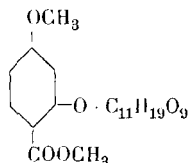


Es bildet sich bei der Verseifung des primär entstehenden Acetylkörpers (I). Gleichzeitig entsteht beim Umsatz des 2-oxy-4-methoxy-benzoësäuren Silbers mit Acetobromglucose wie in analogen Fällen der Tetracetylglucoseester der Carbonsäure (III).

Die β -Glucosido-2-oxy-4-methoxy-benzoësäure bietet deswegen Interesse, weil in den Wurzeln von *Primula officinalis* und

¹⁾ J. pr. [2] 97, 217 (1918).

anderen Primulaarten ein naher Verwandter, das Primverin vor-
vorkommt



dessen Säure sich von der unserigen somit nur durch den Zucker-
rest unterscheidet.

Die β -Glucosido-2-oxy-4-methoxy-benzoësäure ist leicht lös-
lich in warmem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Sie krystal-
lisiert in ausserordentlich feinen, aber langen Nadeln und schmilzt
bei 163° . Durch Emulsin wird sie gespalten und erweist sich
somit als β -Glucosid.

Experimentelles.

Darstellung des β -Glucosido-salicylsäuremethylesters.

In eine eiskalte, alkoholische, ziemlich konzentrierte Lösung
von β -Glucosido-salicylsäure wird so lange von einer ätherischen
Diazomethanlösung gegossen, als die gelbe Farbe der Diazo-
methanlösung noch verschwindet. Ist bleibende Gelbfärbung ein-
getreten, so hört man mit der weiteren Zugabe von Diazomethan
auf. Nach wenigen Minuten beginnt der β -Glucosido-salicylsäure-
methylester in glänzenden, weissen Blättchen auszukrystallisieren.
Er wird abgenutscht, mit wenig Äther gewaschen und im Ex-
sikkator getrocknet. Das so gewonnene Präparat enthält 1 Mol.
Krystallalkohol. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, aber
nicht hygroskopisch. Smp. $90-92^\circ$.

0,00390 gr Subst. gaben 0,00769 gr CO_2 und 0,00235 gr H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_9$ Ber. C 53,47 H 6,45 %
Gef. „ 53,79 „ 6,74 %

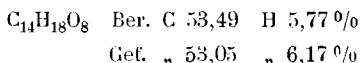
Polarisation: 0,0779 gr Subst. gelöst in 9,9381 gr H_2O ($d = 1,0024$) $\alpha_D^{15} = -0,420^\circ$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{100 \times (-0,420)}{1 \times 1,0024 \times 0,78386} = -53,45^\circ$$

Eine zweite Polarisation ergab $[\alpha]_D^{15} = -53,78^\circ$

Beim Trocknen des Krystallalkohol-haltigen Präparates im Hochvakuum (1 mm Druck) bei einer Temperatur von 70° verliert dieses unter Zusammensintern den Alkohol. Der Smp. steigt dabei auf 105°.

Analyse des alkoholfreien β -Glucosido-salicylsäuremethylesters:

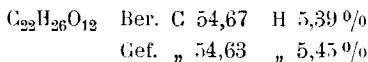


Der β -Glucosido-salicylsäuremethylester gibt mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion. Durch Emulsin wird er leicht gespalten.

Darstellung von β -Tetracetyl-glucosido-salicylsäuremethylester.

β -Tetracetyl-glucosido-salicylsäuremethylester wird mit etwas Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, die Lösung hierauf in kaltes Wasser gegossen. Es fällt ein weisser Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol in feinen glänzenden Nadeln krystallisiert. Die so erhaltene Verbindung ist der β -Tetracetyl-glucosido-salicylsäuremethylester. Smp. 154°. In Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich.

0,00653 gr Subst. gaben 0,01309 gr CO₂ und 0,00318 gr H₂O



0,0724 gr Subst. gelöst in 14,7598 gr Chloroform ($d = 1,4843$) $\alpha_D^{13} = -0,326^\circ$

$$[\alpha]_D^{13} = \frac{100 \times (-0,326)}{1 \times 1,4843 \times 0,49054} = -44,77^\circ$$

Darstellung des β -Tetracetyl-glucosido-anthranilsäuremethylesters.

Zu einer konzentriert alkoholischen, kalten Lösung von Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure gibt man eine ätherische Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Lebhaftere Stickstoffentwicklung zeigt den Umsatz an. War die Lösung konzentriert genug, so tritt nach kurzer Zeit Krystallisation ein, andernfalls engt man ein, bis die Krystalle sich abscheiden. Die so erhaltenen Nadelchen werden mit etwas Alkohol und Aether gewaschen. Smp. 165°.

Die Verbindung ist der β -Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure-methylester. Er ist praktisch unlöslich in kaltem und heissem Wasser, ebenso in Laugen. Löslich in Alkohol und sehr leicht in Pyridin und Essigester.

0,01086 gr Subst. gaben 0,002201 gr CO₂ und 0,00515 gr H₂O

C₂₂H₂₇O₁₁N Ber. C 54,87 H 5,65 %
 Gef. „ 55,29 „ 5,31 %

0,1131 gr Subst. gelöst in 14,6709 gr Chloroform (d = 1,4795) $\alpha_D^{15} = -0,626^{\circ}$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{100 \times (-0,626^{\circ})}{1 \times 1,4795 \times 0,7709} = -54,88^{\circ}$$

Darstellung von β -Tetracetyl-glucosido-2-oxy-4-methoxy-benzoësäure und des 2-Oxy-4-methoxy-benzoësäure- β -tetracetylglucoseesters.

13,5 gr Silbersalz der 2-Oxy-4-methoxy-benzoësäure wurden mit 22 gr Acetobromglucose innig vermengt, diese Mischung in 200 cm³ Xylol aufgeschlämmt und das ganze unter Umschütteln zum Sieden erhitzt. Man lässt 1¹/₂ Minuten kochen, nutschts heiss von ausgeschiedenem Silberbromid ab und kühlt das Filtrat auf +10^o ab. Dann wird dieses vier Mal mit einer sehr verdünnten Ammoniaklösung, die durch Verdünnen von einem Teil konzentriertem Ammoniak mit 100 Teilen Wasser hergestellt worden war, ausgezogen; die ammoniakalischen Auszüge werden hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert. Dabei fällt das β -Tetracetylglucosid der 2-Oxy-4-methoxy-benzoësäure krystallinisch aus. Aus Alkohol wird es schön krystallisiert erhalten. Ausbeute an reiner Substanz 2,0 gr.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkalien, in Alkohol, Äther, Pyridin und Essigester, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Smp. 160^o.

0,00778 gr Subst. gaben 0,01506 gr CO₂ und 0,00342 gr H₂O

C₂₂H₂₆O₁₃ Ber. C 53,00 H 5,26 %
 Gef. „ 52,81 „ 4,92 %

0,1021 gr Subst. gelöst in 8,1328 gr Alkohol (d = 0,8241) $\alpha_D^{15} = -0,505^{\circ}$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{100 \times (-0,505)}{1 \times 1,2554 \times 0,8241} = -48,81^{\circ}$$

Eine andere Polarisation ergab $[\alpha]_D^{15} = -48,53^{\circ}$

Wird die Toluolmutterlauge nach dem Ausziehen mit Ammoniak auf ca. ein Drittel des Volumens eingedunstet, so krystallisiert beim Erkalten der Tetracetylglucoseester der 2-Oxy-4-methoxy-benzoësäure in weissen filzigen Nadelchen aus. Er wird aus Alkohol umkrystallisiert. In Wasser und kaltem Alkohol ist seine Löslichkeit gering, in heissem Alkohol besser, in Pyridin und Essigester gut. Smp. 147°.

0,01109 gr Subst. gaben 0,02153 gr CO₂ und 0,00527 gr H₂O

C₂₂H₂₆O₁₃ Ber. C 53,00 H 5,26 %
 Gef. „ 52,96 „ 5,31 %

0,1273 gr Subst. gelöst in 14,6836 gr Chloroform (d = 1,4822) $\alpha_D^{16} = -0,583^{\circ}$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{100 \times (-0,583)}{1 \times 1,4822 \times 0,86694} = -45,37^{\circ}$$

Darstellung der β -d-Glucosido-2-oxy-4-methoxy-benzoësäure.

Die Verseifung der oben beschriebenen Tetracetylverbindung wird durch 24-stündige Einwirkung von kalt gesättigter Barythydratlösung durchgeführt. Hierauf wird der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt, von Bariumsulfat abfiltriert, und das Filtrat im Vakuum bei 30° auf ein kleines Volumen eingengt. Das Glucosid scheidet sich dann in weissen, feinsten Nadelchen beim Erkalten aus. Es wird aus sehr wenig warmem Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Smp. 163°.

Das Glucosid ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem mässig löslich. Leicht löslich in Pyridin, weniger in Alkohol, kaum in Äther, Essigäther und Ligroin. Es gibt keine Eisenchloridreaktion. Durch Emulsin wird es gespalten.

0,00947 gr Subst. gaben 0,01770 CO₂ und 0,00435 H₂O

0,01027 gr Subst. gaben 0,01932 CO₂ und 0,00549 H₂O

C₁₄H₁₈O₉ Ber. C 50,90 H 5,45 %
 Gef. „ 50,97; 51,31 „ 5,14; 5,97 %

Polarisation :

0,0696 gr Subst. gelöst in 9,9437 gr H₂O (d = 1,0021) $\alpha_D^{14} = -0,572^{\circ}$

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{100 \times (-0,572)}{1 \times 1,0021 \times 0,6999} = -81,55^{\circ}$$

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Glucoside VI.¹⁾ Beitrag zur Konstitution und Konfiguration der Glucoside

von

P. Karrer.

(31. I. 20.)

Vor 2 Jahren haben *A. Pictet* und *J. Sarasin* in einer sehr interessanten Abhandlung²⁾ gezeigt, dass bei der Vakuumdestillation von Stärke und Cellulose sich in grosser Menge das sog. Lävoglucosan bildet. Da sie denselben Körper aus Dextrinen gar nicht, und aus gewöhnlicher Glucose nur spurenweise gewinnen konnten, so zogen sie den Schluss, dass in Stärke und Cellulose die Atomgruppierung des Lävoglucosans praeformiert sei.

Kürzlich³⁾ zeigten nun *Pictet* und *Goudet*, dass auch bei der Destillation mancher Glucoside (Arbutin, Salicin, Phloridzin) im Vakuum das gleiche Lävoglucosan entsteht. Das bewog sie, die Vermutung auszusprechen, dass die bisher gebrauchte γ -oxydische Glucosidformel zu modifizieren sei, und dass auch die untersuchten Glucoside als direkte Derivate des Lävoglucosans anzusprechen wären.

Meine schon seit einigen Jahren durchgeführten Untersuchungen über Glucoside zwangen mich, mir über diesen letzteren Punkt Gewissheit zu verschaffen. Die Natur und die Konstitution des Lävoglucosans berührte ich bei meinen Versuchen nicht, da es mir selbstverständlich fern liegt, die schönen Arbeiten *Pictet's* über diesen Körper zu stören.

Der gewöhnliche Traubenzucker, den *Pictet* und *Sarasin* im Vakuum destillierten und der höchstens Spuren von Lävoglucosan ergab, ist α -Glucose. Die Glucoside Arbutin, Salicin und Phloridzin, welche das Lävoglucosan lieferten, sind β -glucosidischer Natur. Das führte mich auf den Gedanken, dass die Konfiguration des Zuckers massgebend sei dafür, ob Lävoglucosan entsteht oder nicht. Der Versuch bestätigte dies. Wir stellten uns aus ge-

¹⁾ V. Mitteilung Helv. **3**, 252 (1920).

²⁾ Helv. **1**, 87 (1918).

³⁾ Helv. **2**, 698 (1919).

wöhnlicher α -Glucose die β -Glucose her und unterwarfen sie der Vakuumdestillation. Grosse Mengen von Lävoglucosan wurden dabei erhalten (Smp. 177° ; $[\alpha]_{D}^{11} = -66,26^{\circ}$). Die Ausbeute stand hinter derjenigen, die wir aus Stärke erhielten, nur wenig zurück.

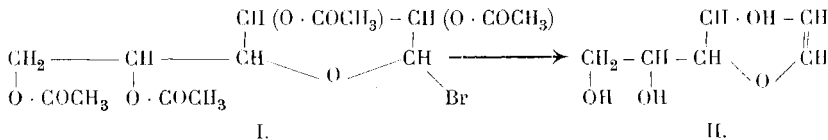
Aus diesem Versuch leiten wir folgendes ab:

1. Das Lävoglucosan ist ein Umwandlungsprodukt der β -Glucose und damit auch einzelner β -Glucoside, und entsteht aus ihnen durch Vakuumdestillation. Dass die Atomgruppierung des Lävoglucosans der Stärke und Cellulose zu Grunde liegt, ist möglich, aber nicht notwendig.

2. Stärke und Cellulose haben vielleicht teilweise wenigstens, β -glucosidische Bindungen. (Dass das α -Glucosid Maltose nach *Pictet* und *Sarasin* auch etwas Lävoglucosan bei der Vakuumdestillation liefert, spricht nicht gegen einen solchen Schluss, denn von der Maltose wissen wir, dass die eine Molekel α -glucosidisch mit der anderen verknüpft ist; die Konfiguration der zweiten ist aber β -glucosidisch.)

Durch die eben mitgeteilte kleine Beobachtung gewinnen die Arbeiten *A. Pictet's* über das Lävoglucosan ein erhöhtes Interesse.

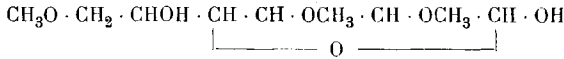
Ich ziehe es vor, wie bisher die γ -oxydische Formel für die Glucoside und die Acetobromglucose zu verwenden. Diese hat gerade in neuester Zeit zwei neue Stützen erhalten. Einmal hat *B. Helferich* gezeigt¹⁾, dass der γ -Oxyvaleraldehyd sich ganz ähnlich wie Glucose verhält und wie diese glucosidähnliche Derivate liefert. Hier ist aber irgend eine andere Konstitution als die γ -oxydische ausgeschlossen. Dann ist es *E. Fischer* gelungen, für die aus Acetobromglucose, Zink und Essigsäure erhaltene Verbindung Glucal die Formel II zu beweisen²⁾, wodurch dann rückläufig für Acetobromglucose Formel I gefordert werden muss:



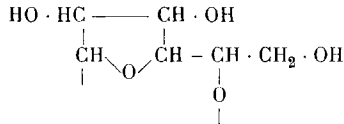
¹⁾ B. **52**, 1123, 1800 (1919).

²⁾ B. **52**, Vereinsnachrichten 139 (1919).

Für eine Diskussion der Celluloseformel scheint mir das bisher bekannte experimentelle Material noch nicht ausreichend. Jede Celluloseformel wird jedenfalls auch dem Befund von *Denham* und *Woodhouse*¹⁾ Rechnung tragen müssen, die aus methylierter Cellulose die Trimethylglucose der Formel



gewannen. Das könnte darauf hindeuten, dass in der Cellulose die Verknüpfung der Traubenzuckermolekeln an den in der folgenden Formel bezeichneten Stellungen stattfindet:



Aber auch gegen die Annahme einer solchen Formel bestehen noch mancherlei Schwierigkeiten und Bedenken.

Herrn *C. Nägeli* danke ich für die geleistete wertvolle Hilfe bestens.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ C. 1918 I. 80.

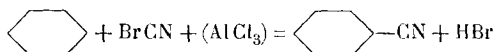
Einwirkung von Bromcyan auf Kohlenwasserstoffe und Phenoläther unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid II

von

P. Karrer, A. Rebmann und E. Zeller.

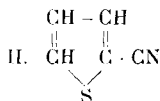
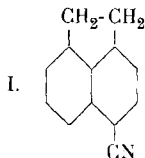
(31. I. 20.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹⁾ ist gezeigt worden, dass manche aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Anthracen, mit frisch bereitetem Bromcyan unter der Wirkung von Aluminiumchlorid glatt Nitrile liefern, wobei im einfachsten Fall der Umsatz sich folgendermassen vollzieht



Wir haben diese Reaktion weiter studiert und sie vor allem noch auf verschiedene andere Kohlenwasserstoffe angewandt. Dabei zeigte sich, dass noch eine ganze Reihe solcher sich ähnlich verhalten. Wir fanden aber auch mehrere, bei denen die Reaktion sich sehr träge und unvollständig abspielt und schliesslich auch solche, bei denen sie versagte.

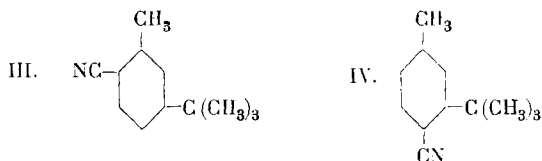
Vorzüglich verläuft sie z. B. auch beim Acenaphten und beim Thiophen, welch' letzteres sich bekanntlich vielfach wie ein Kohlenwasserstoff verhält. Wir erhielten so das Acenaphtennitril I und das α -Thiophennitril II.



Schlechtere Ausbeuten an Nitrilen wurden gewonnen, als wir *m*-Tertiärbutyltoluol und Naphtalin der Reaktion unterwarfen. Das aus *m*-Tertiärbutyltoluol gewonnene feste, krystallisierte Nitril

¹⁾ Helv. 2, 482 (1919).

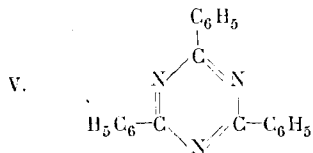
war wahrscheinlich noch ein Gemenge der Isomeren III und IV, das Naphtalinnitril sprachen wir auch als Isomerengemisch an.



Aus den Kohlenwasserstoffen Acenaphtylen, Inden und Diphenyl bekamen wir mit Bromcyan und Aluminiumchlorid keine Nitrile.

Wir haben hierauf auch Chloreyan und Jodeyan statt Bromcyan zur Synthese benutzt. Chloreyan gab in allen untersuchten Fällen dieselben Resultate wie Bromcyan, es hat vor diesem keine Vorteile, steht aber in seiner Brauchbarkeit auch nicht wesentlich hinter ihm zurück. Das Jodeyan ist für die Synthese weniger zu empfehlen. Bei dessen Verwendung wird immer viel Jod abgespalten, was die Reaktion stört.

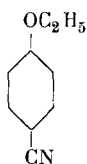
In unserer ersten Mitteilung haben wir bereits hervorgehoben, dass es notwendig ist, frisches Bromcyan zu benutzen, und dass bei Verwendung von länger aufbewahrttem die Reaktion einen ganz anderen Verlauf nimmt. Dieser war damals noch nicht näher untersucht worden. Wir haben ihn jetzt beim Benzol studiert, wobei sich zeigte, dass man dann nicht Benzonnitril, sondern das trimere Kyaphenin gewinnt,



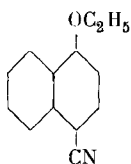
das auch *R. Scholl* früher als alleiniges Umsetzungsprodukt von Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid beobachtet hatte. Die verschiedenen Resultate, die *Scholl* einerseits, wir andererseits bei dieser Reaktion erzielt haben, sind damit aufgeklärt: benutzt man nicht polymerisiertes Bromcyan, so bilden sich die monomeren Nitrile, ist das Bromcyan alt und daher wahrscheinlich polymer, so gewinnt man Kyaphenin und ähnliche Körper.

Unsere neue Nitrilsynthese haben wir nun auch auf Phenoläther ausgedehnt und hierbei noch bessere Resultate erzielt als bei den Kohlenwasserstoffen. Die meisten Phenoläther reagieren mit frisch bereitetem Bromcyan und Aluminiumchlorid sehr gut, manche sogar äusserst heftig, und die Ausbeute an Nitrilen ist fast immer befriedigend. Die Phenoläthernitrile waren bisher in der Mehrzahl schwer zugänglich.

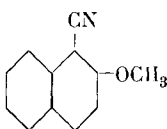
Wir haben bisher die folgenden Nitrile nach dem neuen Verfahren synthetisiert: aus Phenetol das Phenetol-4-nitril VI, aus α -Naphtholäthyläther das 1-Äthoxy-4-cyannaphtalin VII, aus Nerolin das 1-Cyan-2-methoxy-naphtalin VIII, aus Veratrol das 1,2-Dimethoxy-4-cyanbenzol IX, aus Pyrogallol-trimethyläther das Nitril X, aus Resorcin-dimethyläther das 1,3-Dimethoxy-4-cyanbenzol XI, aus Hydrochinon-dimethyläther das Hydrochinon-dimethyläthernitril XII.



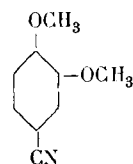
VI.



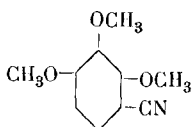
VII.



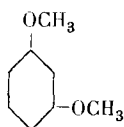
VIII.



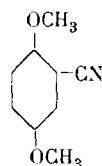
IX.



X.



XI.

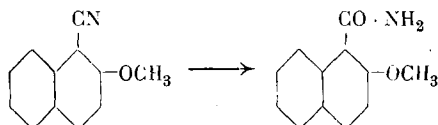


XII.

Der Eintritt der Cyangruppe in die oben bezeichneten Stellungen der Benzolkerne wurde in allen Fällen sichergestellt, sei es durch Vergleich mit schon bekannten Nitrilen, sei es durch Verseifung der Nitrile zu den zugehörigen Carbonsäuren (Einzelheiten im experimentellen Teil).

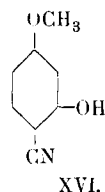
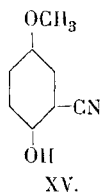
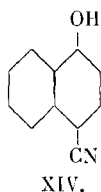
Keine Nitrile erhielten wir bei den Versuchen, den Diphenyläther $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ und den Anthranolmethyläther der Reaktion zu unterwerfen.

Bei der Verseifung des 1-Cyan-2-methoxy-naphtalins mit Kalilauge gewannen wir nicht die zugehörige Carbonsäure, sondern lediglich deren Amid:



Es beruht dies zweifellos darauf, dass die CN-Gruppe durch die Besetzung der beiden Ortho-Stellungen sterisch gehindert ist. In verschiedenen anderen Fällen sind bekanntlich früher ähnliche Beobachtungen gemacht worden¹⁾.

Zu erwähnen ist endlich noch, dass die Phenoläthernitrile nicht die einzigen Produkte beim Umsatz der Phenoläther mit Bromcyan und Aluminium-chlorid sind. In fast allen Fällen bilden sich in kleiner Menge auch Phenol-nitrile, die durch die verseifende Wirkung des wasserfreien Aluminiumchlorids aus den Phenoläthernitrilen entstehen. Der Quantität nach treten sie meist ganz zurück, ihr Auftreten bietet aber einiges Interesse. Wir haben die folgenden Phenolnitrile isoliert.



Experimenteller Teil.

Einwirkung von Bromcyan auf Acenaphten.

31 gr Acenaphten wurden in 150 cm³ wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und hierzu 21 gr Bromcyan portionenweise eingetragen. Zur Einleitung der Reaktion wurde kurze Zeit auf 60—70° erwärmt, worauf lebhafte Salzsäureentwicklung einsetzte. Ohne weitere Wärmezufuhr bleibt nun das Reaktionsgemisch

¹⁾ Hofmann, B. **18**, 1825 (1885); Jacobsen, B. **22**, 1219 (1889); Sudborough, Soc. **67**, 587, 601 (1895); V. Meyer, B. **28**, 1254 (1895); Kerschbaum, B. **28**, 2800 (1895) u. a.

einige Zeit in gelindem Sieden. Ist die Hauptreaktion vorüber, so erwärmt man noch gelinde auf dem Wasserbad und lässt einige Stunden stehen.

Nach dem Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs wird nunmehr der Bodensatz mit Eiswasser zersetzt, der ausgeschiedene Niederschlag abgenutscht und aus Ligroin umkrystallisiert; man erhält so das Acenaphtennitril in farblosen Nadelchen vom Smp. 112 bis 113°. Die gleiche Verbindung hat *Grignard*¹⁾ auf anderem Wege dargestellt (Formel I).

0,00941 gr Subst. gaben 0,661 cm³ N₂ (18°, 723 mm)

0,00840 gr Subst. gaben 0,607 cm³ N₂ (17°, 725 mm)

C₁₃H₉N Ber. N 7,82%

Gef. „ 7,84, 8,11%

Wir versuchten, das Acenaphtennitril zum entsprechenden Chinon zu oxydieren und benutzten hierzu, wie *Graebe*²⁾ zur Oxydation des Acenaphtens, Kaliumdichromat und Eisessig. Die Oxydation verläuft träge und muss durch Erhitzen unterstützt werden. Nach dem Verdünnen der Oxydationsflüssigkeit mit Wasser und dem Abnutschen des ausgefallenen Niederschlags, wird letzterer mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Dabei geht viel unverändertes Acenaphtennitril in Lösung. Der dunkelgelbe Rückstand wird mit siedendem Eisessig aufgenommen und krystallisiert beim Erkalten in goldgelben Blättchen. Smp. etwas unscharf bei 270°.

Trotz wiederholtem Umkrystallisieren dürfte dieses Chinon entsprechend den Stickstoffbestimmungen noch kleine Mengen Verunreinigungen enthalten:

0,01261 gr Subst. gaben 0,693 cm³ N₂ (13°, 727 mm)

0,00838 gr Subst. gaben 0,471 cm³ N₂ (16°, 725 mm)

C₁₃H₅O₂N Ber. N 6,76%

Gef. „ 6,28, 6,32%

Einwirkung von Bromcyan auf Thiophen.

0,1 Mol. Thiophen und 0,1 Mol. Bromcyan wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Mischung zu einer Aufschlemmung von 25 gr Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff getropft. Durch

1) C. 1916, I. 53.

2) A. 276, 4 (1893).

Einstellen des Kolbens in 40° warmes Wasser wurde die Reaktion eingeleitet, und dann die Temperatur auf 60° erhöht. Die Schwefelkohlenstofflösung nahm dabei eine dunkle Farbe an, und am Boden setzten sich dunkle Produkte ab. Nach zirka vier Stunden wurde der ausgefallene Niederschlag mit Eiswasser zersetzt und hierauf ausgeäthert. Der Äther hinterliess beim Abdestillieren ein Öl, das fraktioniert wurde. Die Fraktion von 194°—195° war reines Thiophennitril.

Die isomeren α - und β -Thiophennitrile unterscheiden sich in ihren Eigenschaften kaum. Es ist aber aus Analogiegründen sehr wahrscheinlich, dass bei unserem Umsatz ganz oder vorzugsweise die α -Verbindung gebildet worden ist.

0,1510 gr Subst.	gaben	0,3278 gr BaSO ₄
0,00652 gr Subst.	gaben	0,752 cm ³ N ₂ (19°, 719 mm)
C ₅ H ₃ NS	Ber.	S 29,36 N 12,84 %
	Gef.	„ 29,81 „ 12,76 %

Einwirkung von Chloreyan auf Toluol.

Gasförmiges Chloreyan¹⁾ wurde in eine mit Aluminiumchlorid versetzte Toluollösung eingeleitet. Schwache Erwärmung und Chlorwasserstoff-Entwicklung zeigten den Eintritt der Reaktion an. Schliesslich, nach beendetem Einleiten, wurde die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf in gewöhnlicher Weise die Masse aufgearbeitet.

Man gewann Tolu-nitril, wie bei dem früher beschriebenen analogen Umsatz mit Bromcyan.

Einwirkung von Bromcyan auf Phenetol.

30,5 gr Phenetol, 26,5 gr Bromcyan und 100 cm³ Schwefelkohlenstoff werden in einen Rundkolben gebracht und nach der Lösung des Bromcyans vorsichtig 40 gr wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt. Es tritt mässig starke Reaktion ein, aus dem Kühler entweicht Bromwasserstoff und die Reaktionsmasse färbt sich rot. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbad, lässt erkalten und giesst

¹⁾ Am. Soc. 41, 1241 (1919).

den überstehenden klaren Schwefelkohlenstoff von dem am Boden des Gefässes sitzenden Reaktionsprodukt ab. Letzteres wird durch Eis zersetzt, dabei bildet sich ein dunkles, schweres Öl. Dieses wird mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verdünnter Lauge zur Aufnahme von entstandenem Phenolnitril ausgeschüttelt, der Äther abgedunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion ging zwischen 125° — 140° über, sie liess beim Erkalten Krystalle absetzen, die, aus Ligroin umkrystallisiert, den Smp. 61° — 62° zeigten. In der Literatur finden sich für Phenolnitril zwei Schmelzpunkte angegeben: 69° und 57° ¹⁾.

Die Analyse zeigte, dass Phenolnitril vorlag

0,00700 gr Subst. gaben $0,588 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (18° , 719 mm)

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$ Ber. N 9,52% Gef. N 9,32%

Die oben erwähnte alkalische Ausschüttelung wurde mit Salzsäure angesäuert, das ausfallende Öl in Äther aufgenommen, der Äther abgetrennt, getrocknet und verdunstet. Hierbei bleibt eine Krystallmasse zurück. Nach dem Abpressen wurde die Verbindung aus Benzol umkrystallisiert und wies dann den Smp. 112° auf. Dieser stimmt auf das Nitril der p-Oxybenzoësäure (113°). Die Analyse bestätigte die Formel:

0,00825 gr Subst. gaben $0,8428 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (17° , 726 mm)

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ON}$ Ber. N 11,76% Gef. N 11,49%

Einwirkung von Bromcyan auf α -Naphtholäthyläther.

43 gr α -Naphtholäthyläther und 26,5 gr Bromcyan werden in 100 cm^3 Schwefelkohlenstoff gelöst und vorsichtig hierzu 40 gr Aluminiumchlorid eingetragen. Eine äusserst heftige Reaktion setzt ein, die durch Eiswasserkühlung gemässigt werden muss. Wenn die Selbsterwärmung aufgehört hat, wird noch eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird der klare Schwefelkohlenstoff abgegossen und das am Boden haftende Reaktionsprodukt mit Eiswasser zersetzt. Man äthert aus, zieht den Äther mit verdünnter Natronlauge aus, die das entstandene α -Naphtholnitril aufnimmt, dunstet den Äther ab und krystallisiert die zu-

¹⁾ A. Pinner, B. 23, 2953 (1890). W. Reinders und W. E. Ringer, R. 18, 326 (1899).

rückbleibende Krystallmasse aus Ligroin um. Das so gewonnene 1-Naphtoläthyläther-4-nitril schmilzt bei 85°. Ausbeute sehr gut.

0,00694 gr Subst. gaben 0,4596 cm³ N₂ (17°, 721 mm)

C₁₃H₁₁ON Ber. N 7,11% Gef. N 7,39%

Da das 1-Naphtoläthyläther-4-nitril noch nicht beschrieben ist, so haben wir es zur Konstitutionsbestimmung durch 8-stündiges Erhitzen mit gesättigter alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Flüssigkeit alkalisch ausgeäthert, hierauf angesäuert und wieder ausgeäthert. Der letztere Ätherauszug hinterliess beim Verdunsten die bereits bekannte α -Naphtoläthyläther-4-carbonsäure¹⁾. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Eisessig schmolz sie bei 210°.

Das α -Naphtolnitril, das, wie oben ausgeführt wurde, dem ersten Ätherextrakt mit Natronlauge entzogen wird, haben wir mit Säure ausgefällt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (Tierkohle) gereinigt. Smp. 170°.

0,00263 gr Subst. gaben 0,192 cm³ N₂ (15°, 726 mm)

C₁₁H₇ON Ber. N 8,28% Gef. N 8,28%

Einwirkung von Bromcyan auf Nerolin.

Die Reaktion wird mit 20 gr β -Naphtolmethyläther, 13 gr Bromcyan, 75 cm³ Schwefelkohlenstoff und 20 gr Aluminiumchlorid in ganz analoger Weise durchgeführt wie beim α -Naphtoläther.

Die mit Eiswasser zersetzte Reaktionsmasse schüttelt man mit Äther aus, zieht den Äther mit Lauge aus und dunstet ihn nachher ein, wobei das Nerolinnitril krystallisiert, aber mit etwas Öl vermengt zurückbleibt. Aus Ligroin wird es schön krystallisiert erhalten, eine Spur roten Farbstoffes haftet ihm jedoch hartnäckig an. Smp. 94°.

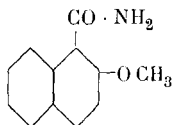
0,00713 gr Subst. gaben 0,497 cm³ N₂ (16°, 706 mm)

C₁₂H₉ON Ber. N 7,65 Gef. N 7,64%

Dass die Nitrilgruppe in 1-Stellung getreten ist, lehrt die Verseifung des Körpers. Diese wird mit alkoholischem Kali wie üblich durchgeführt. Als nach 12-stündigem Erhitzen mit Wasser

¹⁾ L. Gattermann. A. 244, 73 (1888).

verdünnt wurde, fiel ein dicker Niederschlag aus, der aus Alkohol gut krystallisierte. Smp. 150°. Der Körper ist keine Säure, die Analyse stimmte annähernd auf das Amid



Die Verseifung blieb also bei der Amidgruppe stehen; da man nur bei ortho-disubstituierten Nitrilgruppen schon ähnliches beobachtete, so kann dieser Versuch als Beweis dafür angesehen werden, dass die Cyangruppe im Nerolin in 1-Stellung getreten ist.

Einwirkung von Bromcyan auf Pyrogallol-trimethyläther.

Eine Lösung von 21 gr Pyrogallol-trimethyläther und 13,3 gr Bromcyan in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff wurde mit 20 gr Aluminiumchlorid versetzt. Es tritt mässig starke Reaktion ein, die durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt wurde. Nach dem Zersetzen mit Eis wurde ausgeäthert, der Ätherextrakt mit verdünnter Lauge gewaschen, dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und endlich destilliert. Bei 11—12 mm Druck wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 130° bis 160°, 160°—170°, 170°—176°.

Nach längerem Stehen erstarrte Fraktion 160°—170° und nach dem Impfen nun auch diejenige von 170°—176°. Die Krystalle wurden abgepresst und aus Ligroin umkrystallisiert. Die feinen weissen Nadeln schmolzen bei 58°. Da das bekannte Nitril der Trimethyläther-gallussäure den Smp. von 93° besitzt, so muss in unserer Verbindung das bisher unbekannte Isomere, das Nitril der Trimethyläther-pyrogallolcarbonsäure (Formel X) vorliegen.

0,00884 gr Subst. gaben 0,552 cm³ N₂ (12°, 720 mm)

C₁₀H₁₁O₃N Ber. N 7,25 % Gef. N 7,09 %

Die Konstitutionsformel wurde weiter bewiesen durch die Verseifung des Nitrils zur Carbonsäure: 1 Teil Nitril kochten wir 10 Stunden mit gesättigter alkoholischer Kalilauge. Wir verdünnten hierauf mit Wasser, ätherten die alkalische Flüssigkeit aus, säuerten

sie an und zogen wieder mit Äther aus. Dieser zweite Ätherextrakt hinterliess beim Eindunsten ein Öl, das bald erstarrte. Aus Wasser umkrystallisiert schmolz die Säure bei 97°; *W. Will*¹⁾ gibt für die Trimethyläther-pyrogallolcarbonsäure den Smp. 99° an.

Einwirkung von Bromcyan auf Resorcin-dimethyläther.

In ein Gemisch von 17 gr Resorcin-dimethyläther, 50 cm³ Schwefelkohlenstoff und 13 gr Bromcyan werden in kleinen Portionen und unter Eiskühlung 20 gr Aluminiumchlorid eingetragen. Die Reaktion ist sehr heftig. Nach der Zersetzung mit Eis wird die Reaktionsmasse ausgeäthert, der Äther mit Lauge ausgeschüttelt, eingedunstet und die zurückbleibende Krystallmasse aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so das Resorcin-dimethyläthernitril in befriedigender Ausbeute. Smp. 89°.

0,00820 gr Subst. gaben 0,634 cm³ N₂ (15°, 728 mm)
 C₉H₉O₂N Ber. N 8,59 % Gef. N 8,78 %

Aus der wässerigen Lauge, die zum Ausziehen des Äthers gedient hatte, gewinnt man beim Ansäuern ein Oxy-methoxybenzonitril, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol bei 151° schmolz. Es krystallisiert in feinen Nadeln, die Ausbeute ist gering.

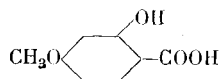
0,00613 gr Subst. gaben 0,513 cm³ N₂ (15°, 714 mm)
 C₈H₇O₂N Ber. N 9,40 % Gef. N 9,32 %

Die so erhaltenen Nitrile des Resorcindimethyläthers und Resorcinmonomethyläthers entsprechen den Formeln XI und XVI. Dies wird bewiesen durch die Natur ihrer Verseifungsprodukte.

2,0 gr Resorcin-dimethyläthernitril, mit 20 cm³ gesättigter alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtriert, ausgeäthert, angesäuert und nun wieder ausgeäthert, gab an den Äther β-Resorcylsäure ab. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 107°. Die Verseifung des Resorcin-monomethyläthernitrils wurde ganz analog durchgeführt. Man gewann dabei eine Säure vom Smp. 153°, welche in wässriger

¹⁾ B. 21, 2024 (1888).

Lösung mit Eisenchlorid Rotfärbung zeigte und somit in ihren Eigenschaften mit der Säure



übereinstimmte¹⁾. Wie zu erwarten war, verseift das Aluminiumchlorid das zur Cyangruppe ortho-ständige Methoxyl.

Einwirkung von Bromcyan auf Veratrol.

Zu einer Lösung von 34,5 gr Veratrol und 26,5 gr Bromcyan in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff setzt man 40 gr Aluminiumchlorid und erwärmt zwei Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser äthert man aus, wäscht den Äther mit Lauge, destilliert ihn ab und fraktioniert. Eine grössere Fraktion von 138°—156° und eine kleinere oberhalb 156° wurden aufgefangen. Letztere erstarrte bald. Die abgepressten Krystalle liessen sich aus Benzol umkrystallisieren; ihre Menge war aber gering. Es liegt in ihnen das Veratrolnitril²⁾ vor:

0,00471 gr Subst. gaben 0,3557 cm³ N₂ (18°, 726 mm)
 C₉H₉O₂N Ber. N 8,59% Gef. N 8,46%

Einwirkung von Bromcyan auf Hydrochinon-dimethyläther.

Eine Auflösung von 17 gr Hydrochinon-dimethyläther und 13 gr Bromcyan in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff wird mit 20 gr Aluminiumchlorid versetzt. Bei Zimmertemperatur ist die Reaktion ganz gering, in der Wärme setzt sie mit mässiger Stärke ein. Nach anderthalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt man mit Eis und verfährt in der Aufarbeitung wie in den übrigen Beispielen. Umkrystallisiert wird das Hydrochinon-dimethyläthernitril aus heissem Ligroin. Prachtvolle Nadeln vom Smp. 80°. In der Literatur³⁾ wird derselbe zu 82° angegeben.

0,00834 gr Subst. gaben 0,610 cm³ N₂ (16°, 723 mm)
 C₉H₉O₂N Ber. N 8,59% Gef. N 8,22%

¹⁾ F. Tiemann und A. Parvisius, B. **13**, 2376 (1880); G. Körner und G. Bertoni, B. **14**, 847 (1881).

²⁾ F. Garelli, G. **20**, 700 (1890).

³⁾ H. Kauffmann, A. **344**, 71 (1906).

Den alkalilöslichen Teil erhielten wir in geringer Menge als trübe, ölige Schmiere. Wir haben dieselbe in Benzol gelöst und letzteres langsam verdunsten lassen. Es schied sich eine feste Verbindung, vermengt mit einem Öle, aus. Durch Abpressen wird der grösste Teil des Öles entfernt. Dann löst man in Wasser und wenig Alkohol, kocht mit Tierkohle, filtriert und erhält beim Erkalten eine bei 122° schmelzende Verbindung, in welcher der Analyse zufolge Hydrochinon-monomethyläthernitril vorliegt.

0,01157 gr Subst. gaben $0,918 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (15° , 738 mm)

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 9,40% Gef. N 9,13%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-carbinol-1 und seine Derivate

von

H. Rupe und P. Läger.

(2. II. 20.)

Zu den Forderungen der experimentellen Stereochemie gehört schon seit langem die Gewinnung eines leicht zugänglichen, genügend stark optisch aktiven (wenigstens $\pm[\alpha]_D = 15 - 20^{\circ}$), primären Alkoholes. Es soll ein primärer Alkohol sein, erstens damit er sich leicht esterifizieren lässt und die Ester beständig sind; denn beim Verestern des Menthols, das sich ja in vielen Fällen als sehr brauchbar erwies, oder anderer cyclischer sekundärer Alkohole, mit höher molekularen Säuren wird häufig Wasser abgespalten und es entstehen Kohlenwasserstoffe (Menthen z. B.). Zweitens aber soll der gesuchte primäre Alkohol leicht in einen Halogenwasserstoff-Ester verwandelt werden können, damit das optisch aktive Radikal zu den verschiedensten Synthesen Verwendung finden kann; dieser Ester muss natürlich die nötige Beständigkeit haben. In hohem Masse entspricht diesen

Anforderungen an das chemische Verhalten eines primären Alkohols das von *Semmler* und *Bartelt*¹⁾ genau untersuchte, von *v. Soden* und *Elze*²⁾ aufgefundene Myrtenol. Von dem einen von uns sind vor einiger Zeit mehrere Ester dieses Körpers dargestellt und optisch gemessen worden; ihre Rotationsdispersion und die charakterische Wellenlänge zeichneten sich durch eine erstaunliche Regelmässigkeit aus³⁾. Ferner lässt sich dieser Alkohol, wie schon *Semmler* und *Bartelt* fanden, leicht durch Halogenwasserstoff verestern, und *Rupe* und *Züslin*⁴⁾ konnten feststellen, dass das Bromid sich glatt mit Magnesium zu einem sehr reaktionsfähigen *Grignard*'schen Salze vereinigt. Leider ist Myrtenol nicht leicht zugänglich⁵⁾ und gegenwärtig vermutlich für lange Zeit nicht mehr erhältlich. Nachdem schon früher in unserem Laboratorium Versuche ausgeführt worden waren, auf synthetischem Wege zu einem Alkohol zu gelangen, der den oben mitgeteilten Anforderungen entsprechen sollte (z. B. durch Reduktion der Pulegensäure⁶⁾ oder des Teresantalsäure-Esters⁷⁾), welche Arbeiten aber erfolglos blieben, konnte vor einigen Jahren durch Reduktion des Oxymethylencamphers zum Camphylcarbinol⁸⁾ endlich ein leicht zugänglicher, primärer, optisch aktiver Alkohol dargestellt werden. Leider aber entsprach er unseren Erwartungen nicht ganz; als Ketoalkohol verliert er viel zu leicht Wasser und geht in Methylencampher über⁹⁾. Ebenso unbeständig, und deshalb für viele synthetische Zwecke nicht brauchbar, ist sein Bromwasserstoffsäureester. Wir unternahmen es darum, die jetzt leicht zugängliche Campholsäure für

1) *Semmler* und *Bartelt*, B. **40**, 1366 (1907).

2) *v. Soden* und *Elze*, Ch. Z. **29**, 1031 (1905).

3) *Rupe*, A. **409**, 327 (1915).

4) *Hans Züslin*, Diss. Basel 1915. Magnesium-Myrtenylbromid konnte mit Aceton und Acetophenon zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen kondensiert werden, welche höchst interessante optische Eigenschaften zeigen; leider konnten wir wegen Materialmangel die Bestimmung der Konstitution nicht durchführen.

5) Wir konnten seinerzeit die hochsiedenden Fraktionen des Myrtenöles von der Firma *Sachsse & Co.* in Leipzig beziehen und aus diesen in einer Ausbeute von höchstens 30% das Myrtenol isolieren. Der Ausbruch des Weltkrieges liess natürlich diese Quelle sogleich versiegen.

6) *Rupe* und *Bürgin*, B. **43**, 1282 (1910).

7) *Rupe* und *Busolt*, A. **369**, 313 (1909); *Semmler*, B. **40**, 3103 (1907).

8) *Rupe*, *Akermann* und *Takagi*, Helv. **1**, 452 (1918).

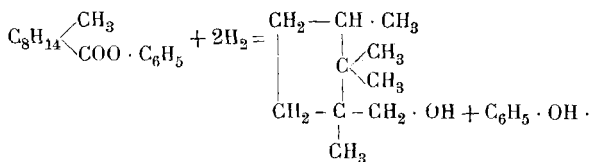
9) Helv. **1**, 466 (1918). **2**, 221 (1919).

unsere Zwecke heranzuholen. Es sollte versucht werden, den Aethylester dieser Säure nach der schönen Methode von *Bouveault* und *Blanc* mit Natrium und Alkohol zum primären Alkohol zu reduzieren. Aber es ist bekannt, dass dies Verfahren allgemein schlechte Ausbeuten gibt; 50 bis 60% der Theorie sind bereits Ausnahmen, gewöhnlich bleiben die Ausbeuten weit unter diesen Zahlen. Ferner lassen sich die Ester der rein aromatischen Säuren auf solche Weise überhaupt nicht reduzieren. Der Versuch, Campholsäureester zu reduzieren, ist schon von *Bouveault* und *Blanc* ausgeführt worden¹⁾, anscheinend mit sehr schlechtem Erfolge, denn nach ihren kurzen Angaben war dreimalige Reduktion nötig, um überhaupt fassbare Mengen des Alkohols zu erhalten.

Wir stellten eine grössere Reihe von Versuchen an, den Aethylester unter den verschiedensten Bedingungen zu reduzieren; um die Temperatur zu erhöhen, arbeiteten wir in Toluol- und Xylollösung bei Gegenwart von Alkohol, aber die höchste Ausbeute betrug kaum 15% der Theorie. Der Mechanismus der Reduktion von *Bouveault* und *Blanc* war uns noch nicht klar. Zuerst schien es, als ob ihr Gelingen vom Grade der Verseifbarkeit des Esters abhänge; Campholsäureester ist durch Alkali kaum verseifbar²⁾, aber der leicht verseifbare Benzoësäureester lässt sich auch nicht reduzieren. Oder aber, es erschien denkbar, dass die erste Phase der *Bouveault*'schen Reaktion in einer Anlagerung von Wasserstoff unter Bildung eines Hydroderivates, z. B. eines Glykoläthers, besteht; dann aber würde diese Addition vielleicht leichter erfolgen, wenn statt des einfachen Alkyldradikales ein grösseres, ungesättigteres oder negativeres Radikal mit der Carboxylgruppe verbunden ist. Von diesem Gedanken ausgehend reduzierten wir den Phenolester der Campholsäure; der Erfolg war ein überraschend grosser, denn wir erhielten sogleich eine Ausbeute von 94 bis 96% der Theorie des gewünschten Alkohols.

¹⁾ *Bouveault* und *Blanc*, Bl. [3] 31, 748 (1904).

²⁾ *Guerbet* sagt vom Campholsäureäthylester, er verhalte sich ganz ähnlich einem echten Aether, denn er sei sauer nur durch Jodwasserstoff, alkalisch überhaupt nicht zu verseifen. Die letztere Behauptung ist allerdings nicht ganz richtig, durch konzentrierte alkoholische Kalilauge wird er zu einigen Prozenten verseift.



Folgende kleine Tabelle zeigt, wie mit der Zunahme des ungesättigten Charakters des mit der Säure verbundenen Restes die Ausbeuten an Alkohol zunehmen:

	Ausbeute an Carbinol
Campholsäure-äthylester	10—15 %
Campholsäure-isobutylester	22 %
Campholsäure-isoamylester	25 %
Campholsäure-β-naphtolester	64 %
Campholsäure-phenolester	94—96 %

Da die Darstellung des Campholsäure-phenolesters theoretische Ausbeute liefert und seine Reduktion mit beliebig grossen Mengen ausgeführt werden kann, so ist das 1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-carbinol-1 jetzt tatsächlich ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für Arbeiten auf dem Gebiete der Stereochemie geworden. Es darf wohl erwartet werden, dass diese Erweiterung des Verfahrens von *Bouveault* und *Blanc* in manchen Fällen gute Dienste leisten wird, wo die Reduktion der Äthylester nicht zum Ziele führt.

Durch Oxydation konnte jener primäre Alkohol in den Aldehyd verwandelt werden, doch zogen wir für die Darstellung dieses Körpers das Verfahren von *Merling* vor, welches direkt von der Säure auszugehen erlaubt; es dürfte jetzt damit ein leicht zugänglicher, optisch aktiver Aldehyd gewonnen sein. Ausgehend von dem Aldehyd wurden dann die Campholacrylsäure sowie die daraus durch Reduktion zu erhaltende Tetramethyl-cyclopentan-propionsäure dargestellt, ferner das Methyl-carbinol und daraus das Methyl-ke-ton, sowie schliesslich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das Phenyl-äthylen-derivat. Ueber die optischen (polarimetrischen) Ergebnisse dieser Arbeit wird später im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Phenolester der Campholsäure $C_9H_{17} \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$

Sehr gute Ausbeuten (96,5% der Theorie) aus diesem Ester erhält man, wenn man das Säurechlorid auf trockenes Phenolnatrium in Toluollösung einwirken lässt. Bequemer aber ist das Arbeiten mit freiem Phenol, die Ausbeute ist dann nur sehr wenig geringer (93%).

50 gr Phenol werden in 95 cm³ natriumtrockenem Benzol gelöst. Auf dem Kolben befindet sich ein doppelt durchbohrter Kork, durch den einerseits ein Kühler mit Calciumchloridverschluss, anderseits ein Tropfrichter geht, in welchen 100 gr Campholsäurechlorid eingefüllt werden. Das Einsetzen der Reaktion wird dadurch beschleunigt, dass man eine grössere Menge an Chlorid zufließen lässt; die Flüssigkeit erhitzt sich stark und man hat es bequem in der Hand, durch Zugabe grösserer oder kleinerer Mengen das Tempo der Reaktion zu regulieren. Gleich anfangs setzt eine starke Chlorwasserstoff-Entwicklung ein, die auch noch anhält, wenn man nachher noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Nach etwa drei Stunden gibt man einige Gramm fein gepulverter Soda hinzu, um so die letzten Spuren von Chlorwasserstoff wegzuschaffen. Das Benzol wird nachher weggedampft — unter Verwendung eines geringen Vakuums — und der Rohester bei 10 mm destilliert. Bei ca. 80° gehen noch Spuren von Phenol über, das Thermometer steigt dann rasch auf 163°, wo 130 gr Phenolester übergehen, d. h. 93% der Theorie (140 gr).

β-Naphtolester der Campholsäure $C_8H_{17} \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$.

Dieser Ester wurde ebenso wie der Phenolester dargestellt.

Im Gegensatz zu dem vorhin erwähnten Ester ist er fest; er lässt sich am besten aus Petroläther umkrystallisieren und bildet dann seidenglänzende Blättchen vom Smp. 70°. Er ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol u. s. w.

0,1030 gr Subst. gaben 0,3056 gr CO₂ und 0,0746 gr H₂O

$C_{20}H_{24}O_2$ Ber. C 80,81 H 8,14%

Gef. „ 80,94 „ 8,10%

Reduktion des Campholsäure-Phenolesters:

Campholcarbinol = 1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-carbinol-1.

Um eine möglichst gute Ausbeute an Carbinol zu erzielen, kommt es auf sehr genaues Innehalten der Versuchsbedingungen an.

100 gr Phenolester werden in einem Zweiliter-dreihalskolben (der Kolben muss mindestens so gross sein!) mit 375 cm³ abs. Alkohol vermischt. Durch den mittleren Tubus geht ein eiserner Flügelrührer, dessen Tourenzahl mit einem Elektromotor bequem reguliert werden kann. In die beiden seitlichen Tubuli werden je ein weiter, langer Kugelkühler und ein kurzes Ansatzrohr hineingepasst, letzteres zum Einwerfen der Natriumstückchen. Der ganze Kolben ist auf dem Wasserbad so montiert, dass das von einem um den Kolben gelegten bleiernen Berieselungsrohr eventuell hinunterfliessende Wasser bequem abfliessen kann. Die ganze Apparatur steht in einem Abzug aufgebaut. Der Kolben wird nun durch das Wasserbad angewärmt, der Rührer in Bewegung gesetzt und sofort eine Portion von 5 gr Natrium eingetragen. Der Alkohol gerät ins Sieden und jedesmal, wenn die stärkste Aufwallung vorüber ist, gibt man, ohne zu erwärmen, durch das kurze Ansatzrohr 2—3 Stückchen Natrium kontinuierlich hinzu. Nachdem etwa ein Drittel des Metalls beigegeben worden ist — die ganze Menge beträgt 65 gr — so tritt in allen Fällen mehr oder weniger starkes Schäumen ein: ein Zeichen für das richtige Einsetzen der Reduktion. Zu starkes Schäumen ist äusserst lästig und wird durch zwei Mittel vermieden:

1. Durch Variation der Tourenzahl des Rührers, den man mit maximaler Geschwindigkeit laufen lässt, dann wieder abstellt u. s. w.

2. Durch Berieselung des heissen Kolbens mit Wasser.

Werden diese Vorsichtsmassregeln beobachtet, so ist es unmöglich, dass der Schaum, in dem unzählige, glänzende Natriumkugelchen herumtanzen, durch den Kühler zum Kolben hinausquillt. Gegen den Schluss hin wird die Reaktion infolge der zunehmenden Konzentration des Natriumalkoholats etwas träger, man giesst deshalb, wenn alles Natrium eingetragen ist, 100 cm³ Sprit hinzu zum völligen Lösen des Metalls, wozu nachher noch Wasser dienen kann, das vorsichtig und langsam durch den Kühler eingegossen wird. Bei den ersten Zusätzen fällt das Alkoholat fest aus; ist man zu schnell vorgegangen, so könnte der noch starken Gasentwicklung wegen (die während der Reduktion kaum zu beobachten war) leicht starke Volumvergrösserung des festen Inhaltes eintreten und Anlass zu recht unliebsamen Erscheinungen geben. Bei weiterem Eingiessen von Wasser löst

sich das Alkoholat plötzlich wieder und schliesslich fällt das gelblich gefärbte Oel aus, das nach dem Erkalten dreimal mit wenig Aether aufgenommen und getrocknet wird. Die Vakuumdestillation ergibt nur Carbinol, bei 160—170° ein bis zwei Tropfen unveränderter Ester.

Die Ausbeute beträgt 62—64 gr (94—96 %).

Die alkalische, von der Oelschicht getrennte Flüssigkeit wird zur Entfernung und Wiedergewinnung des ausgeschiedenen Äthylalkohols mit Wasserdampf destilliert. Die von jeder Verunreinigung getrennte Flüssigkeit wird nun unter Rühren mit roher Salzsäure übersättigt; es fällt Kochsalz aus, oben scheidet sich eine dicke, gelblichweisse Schicht von Phenol ab, das im Vakuum destilliert und so mit 80% Ausbeute wieder regeneriert werden kann. Die Verluste sind also sehr gering und infolge der glatten Verseifung des Phenolesters lassen sich alle Nebenprodukte wieder für weitere Reaktionen gewinnen.

Das gute Gelingen dieser Reduktion hängt zum grossen Teil davon ab, dass man nicht zu langsam arbeitet und durch beständiges Beobachten die Reduktion so weit treibt, als überhaupt möglich ist.

Das auf solche Weise gewonnene Präparat ist für die meisten Zwecke vollkommen rein genug; grössere Mengen destillieren fast ganz innerhalb eines halben Grades über. Immerhin ist es noch flüssig wegen Spuren von Verunreinigungen. Um den Alkohol, besonders für die optische Untersuchung, ganz rein zu erhalten, reinigt man ihn zweckmässig über den sauren Phtalsäureester¹⁾.

50 gr Rohcarbinol werden während 13—14 Stunden mit 70,5 gr fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid unter Verwendung eines Luftkühlers auf 135—140° erhitzt. Die Schmelze lässt sich noch heiss in einen Mörser ausgiessen, in dem sie nach dem Erkalten zu einem ziemlich festen und nicht leicht pulverisierbaren Kuchen erstarrt.

Die erkaltete Masse erwärmt man mit 10-prozentiger Sodalösung auf dem Wasserbad gegen 40—50°, lässt nach dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung abkühlen und entfernt Ver-

¹⁾ Versuche von O. Jantsch, a. a. O.

unreinigungen durch Ausschütteln mit Aether. Die stark alkalische Flüssigkeit wird mit 50-prozentiger Lauge übersättigt und in den Kolben langsam Wasserdampf eingeleitet zur Verseifung des phtalestersäuren Natriums. Das Carbinol geht nun rein über und setzt sich zum Teil schon im Kühler als feste Masse ab. Es destilliert vollständig zwischen 96—96,5° (10 mm) über. Die Ausbeute beträgt 60—62 % der Theorie.

Der Alkohol stellt eine weisse, wachsartige Masse vor, welche bei 64° schmilzt ¹⁾, der Geruch ist unangenehm-durchdringend, an den des Fenchylalkohols erinnernd.

0,1908 gr Subst gaben 0,5388 gr CO₂ und 0,2198 gr H₂O

C₁₀H₂₀O Ber. C 76,92 H 12,82 %
 Gef. „ 77,01 „ 12,89 %

Polarisation in Benzol.

		C	D	Hg ²⁾	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α
1 dm = Rohr	α	4,71°	5,93°	7,01°	9,07°		
$d_{\frac{20}{4}} : 0,8820$	$[\alpha]$	53,36°	67,18°	79,42°	102,74°	1,92	682,7
$\rho = 10,0\%$	$[M]$	80,04°	100,77°	109,13°	154,2°		

Benzoësäureester³⁾, C₈H₁₇ · CH₂ · O · CO · C₆H₅.

Zu einer Lösung von 1 Mol. Carbinol in 2 Mol. reinem Pyridin liess man 1,5 Mol. Benzoylchlorid tropfen, dann wurde noch ¼ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Vermischen mit Wasser wurde ausgeäthert, den Aether wusch man zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Soda und mit Wasser. Das Benzoylderivat destillierte unter 12 mm Druck bei 186°. Dickes, farbloses, fast geruchloses Oel.

0,2165 gr Subst. gaben 0,8288 gr CO₂ und 0,1866 gr H₂O

C₁₆H₂₄O₂ Ber. C 78,46 H 9,22 %
 Gef. „ 78,36 „ 9,31 %

¹⁾ Bouveault und Blanc, Bl. [3] 31, 784, fanden den Smp. 60°, Sdp. 213°.

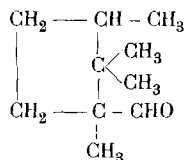
²⁾ Die grüne Linie : $\lambda = 546,3$.

³⁾ Von O. Jantsch dargestellt a. a. O.

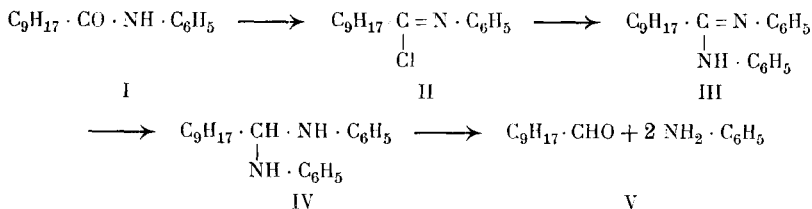
Polarisation in Benzol.

		C	D	Hg	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α
1 dm = Rohr	α	3,38°	4,82°	5,07°	6,61°		
$d_{\frac{20}{4}} = 0,8954$	$[\alpha]$	37,75°	47,81°	56,63°	73,83°	1,95	670,8
$p = 10,0\%$	$[M]$	98,02°	124,2°	147,1°	191,8°		

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-aldehyd-1.



Im Besitze eines leicht zugänglichen, optisch aktiven primären Alkohols schien uns die interessanteste Aufgabe zuerst darin zu bestehen, daraus einen optisch aktiven Aldehyd darzustellen. Denn wenn auch durch *O. Wallach's*¹⁾ interessante Arbeiten neuerdings einige derartige Aldehyde zugänglich gemacht wurden, so sind sie doch noch recht schwer darzustellen und ihre Gewinnung in grösseren Mengen dürfte ein schwieriges Beginnen sein. Eine Reihe von Versuchen, den Alkohol direkt zum Aldehyd zu oxydieren, mit Oxydationsmitteln, katalytisch nach *Bouveault* mit Kupfer²⁾, lieferte zwar den gewünschten Körper, jedoch in sehr schlechten Ausbeuten. Wir benützten schliesslich — und zwar mit gutem Erfolge — jenes Verfahren, das *Merling*³⁾ seinerzeit, besonders für hydrocyclische Verbindungen, ausarbeitete. Man geht hierbei vom Anilid der Campholsäure aus und gelangt über eine Reihe von Zwischenprodukten zum Aldehyd:



¹⁾ *O. Wallach*, A. **347**, 316 (1906); **353**, 313 (1907).

²⁾ *Bouveault*, C. **1908**, I. 1375.

³⁾ *Merling*, B. **41**, 2064 (1907).

Campholsäure-anilid (Formel I).

100 gr Campholsäurechlorid lässt man zu etwas mehr als dem Doppelten der theoretischen Menge von frisch destilliertem Anilin zutropfen, d. h. zu 100 gr, gelöst in 200 cm³ Natrium-trockenem Benzol. Die Reaktion geht momentan vor sich und ist ziemlich heftig, so dass das Benzol in's Sieden gerät. Während der ganzen Operation wird kräftig gerührt, um ein Zusammenballen des sich ausscheidenden salzsauren Anilins zu verhindern. Ist alles Säurechlorid hinzugefügt, so rührt man noch eine Stunde, worauf mit warmem Wasser versetzt und im Scheidetrichter die benzolische Schicht nachgewaschen wird zur Entfernung des Anilinchlorhydrats. Jedesmal beim Umgiessen des Kolbens in das Fraktioniergefäss zwecks Abdampfen des über Magnesiumsulfat getrockneten Benzols, zeigte sich ein schönes Phänomen: Kaum war der Kolben entleert, so überzog er sich auf der Innenseite im Verlauf von 3—5 Minuten mit vielen Ringsystemen rhythmischer Krystallisation, welcher Anblick noch dadurch verschönert wurde, dass das auskrystallisierende Campholsäureanilid prachtvoll silberweiss im Licht erglänzte. — Man trocknete die benzolische Lösung vor dem Abdampfen mit Magnesiumsulfat, beim nachherigen Erkalten erstarrte der vom Benzol befreite Rückstand zu einer krystallinen Masse.

Das Anilid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schneeweissen Blättchen, vom Smp. 93°.

0,1335 gr Subst. gaben 6,86 cm³ N₂ (18°, 740 mm)

C₁₆H₂₃ON Ber. N 5,71 %

Gef. „ 5,78 %

Campholsäure-phenyl-imidchlorid (Formel II).

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Anilid entsteht, unter intermediärer Bildung des Körpers C₉H₁₇·C(Cl₂)·NH·C₆H₅, das Imidchlorid.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels von Campholsäureanilid lässt man den Kolbeninhalt nicht erkalten, sondern giesst ihn direkt in einen trockenen Kolben. Sollte das Anilid dennoch erstarren, so erwärmt man auf einem Wasserbad bis zur Verflüssigung und schüttet nun portionenweise 105 gr Phos-

phorpentachlorid hinzu. Einen grösseren Ueberschuss über die theoretisch erforderliche Menge an Chlorierungsmitteln muss vermieden werden. Bei jedem Zusatz erfolgt heftige Reaktion, Chlorwasserstoff entweicht unter Aufschäumen und die entstehende Reaktionswärme genügt, um den Kolbeninhalt flüssig zu erhalten. Ist alles Pentachlorid hinzugefügt, erwärmt man noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad bei auf dem Kolben direkt aufgesetztem Calciumchloridrohr. Das entstandene Phosphoroxychlorid wird im Vakuum weggedampft und das zurückbleibende, etwas bräunlich gefärbte Oel ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet (130 gr). Phosphorpentachlorid zu kaltem Campholsäureanilid hinzugefügt, löst sich darin nach einiger Zeit glatt auf zu einer dicken Flüssigkeit ohne Chlorwasserstoffentwicklung, die erst eintritt, wenn vorsichtig erwärmt wird. Intermediär entsteht also das Campholsäurephenylamidchlorid, das erst sekundär Chlorwasserstoff abspaltet.

Campholsäure-diphenyl-amidin (Formel III).

Das Phenylimidchlorid lässt man unter starkem Rühren mit einem Metallrührer in die dreifache theoretische Menge Anilin (150 gr) einlaufen. Sofort scheidet sich Anilin-Chlorhydrat aus, wodurch bei weiterem Hinzufügen die Flüssigkeit immer dickere Konsistenz annimmt. Die Temperatur steigert sich gewaltig (bis 150°), sodass die Umsetzung augenblicklich erfolgt. Die Farbe schlägt in ein dunkles Rot um. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem festen Körper, der auf dem Wasserbad in 600 cm³ Alkohol gelöst wird.

Zur Analyse und Charakterisierung des Campholsäure-diphenylamidins pulverisierte man dieses feste Produkt, bestehend aus Amidin, Anilinchlorhydrat und Anilin, schüttelte einige Male mit warmer verdünnter Salzsäure durch, um den Rückstand nachher abzufiltrieren. Noch einige Male mit Salzsäure, dann mit Wasser nachgewaschen, konnte das gelblich gefärbte Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden und wurde in reinweissen, sehr leichten Blättchen erhalten vom Smp. 211°.

0,1454 gr Subst. gaben 11,2 cm³ N₂ (12°, 737,5 mm)

C₂₂H₂₃N₂ Ber. N 8,74 0/0

Gef. „ 8,75 0/0

1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-di-phenyl-methylendiamin
(Formel IV).

Die mit 600 cm³ Alkohol entstandene Flüssigkeit wird nun in einen Dreihalskolben gebracht, versehen mit langem, weitem Kugelkühler, Eisenrührer und kurzem Einfüllrohr. Auch hier muss die Geschwindigkeit des Rührers leicht regulierbar sein. Eine Berieselungsschlange gestattet, wenn dies notwendig werden sollte, eine sofortige energische Kühlung des Gefäßes. Zur Reduktion werden angewendet 60 gr Natrium, berechnet 24 gr; ein Ueberschuss ist nötig, beträgt dieser das 4fache, so steigt die Aldehydausbeute um 5—10⁰/₀.

Zur Einleitung der Reaktion wirft man eine grössere Menge Natriummetall, gegen 10 gr, in den Kolben. Alsbald heftige Reaktion. Schnell gerät die Flüssigkeit ins Sieden und nun folgen kleine Zusätze an Natrium; dabei beobachtet man eine prächtige Farbenreaktion, die den Eintritt der beginnenden Reduktion des Diphenylamidins deutlich anzeigt. Ist nämlich ein Fünftel des Natriums in Reaktion gebracht, so färbt sich die tief dunkelrote Flüssigkeit heller und plötzlich schlägt der gesamte Kolbeninhalt mit einem Mal in ein schönes hellgrün um, das jedoch bald einem schmutzigen Lehmgelb Platz macht. Gleich nachher erkennt man das durchgehend feine Schäumen, das untrügliche Zeichen der gut verlaufenen Reduktion. Gegen Ende der Reaktion trage man recht Sorge, dass nicht durch zu schnelles Eintragen von Natrium der Kolbeninhalt in starkes Schäumen gerät (Wasserkühlung usw.).

Vorsichtig wird nun durch den Kühler zuerst Alkohol, dann Wasser hinzugegossen, bis sich weisse schmierige Streifen ausscheiden, die sich beim Stehen im Kolben unten ansammeln.

Die Isolierung dieses Di-phenyl-methylendiamins für die Analyse gelingt so, dass die Hauptmenge der Lösung abgegossen wird, der schmierig-feste Körper wird mit Wasser in einen Scheidetrichter geschwemmt, mit Salzsäure behandelt, wobei das salzsaure Anilin in Lösung geht und das salzsaure Salz der Base als schwer lösliches, gelbliches Pulver ausfällt. Dieses wird dann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und der

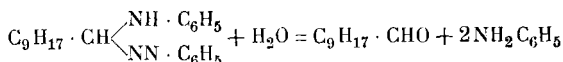
abgesogene, feste, weisse Körper aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet weisse Blättchen vom Smp. 76—77°.

0,1291 gr Subst. gaben 10,30 cm³ N₂ (24°, 742 mm)

C₂₂H₃₅N₂ Ber. N 8,69 0/0

Gef. „ 8,71 0/0

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-aldehyd-1.



Der gesamte mit Wasser versetzte Kolbeninhalt wird nun direkt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Man lässt dann erkalten und säuert nachher, ohne die Apparatur auseinander zu nehmen, direkt mit Schwefelsäure (1,4) an. Diese füllt man durch das Dampfleitungsrohr mit Hilfe eines Trichters ein. Die spezifisch schwere Schwefelsäure sammelt sich unten im Kolben an, ihre Menge muss so bemessen sein, dass der Kolbeninhalt stark sauer reagiert (ca. 500 cm³). Leitet man Wasserdampf ein, so tritt zuerst eine heftige Reaktion ein, man reguliert dann den Dampf so, dass die Zersetzung der Base ruhig vor sich gehen kann. Der Aldehyd geht mit den Wasserdämpfen über und erstarrt meistens schon im Kühler. Nach 1—1½ Stunden ist die Umsetzung beendet; der Aldehyd wird mit Aether ausgezogen, getrocknet, destilliert. Sdp. 73—74° (7,5 mm).

Die Ausbeute an Aldehyd beträgt durchschnittlich 39 gr, d. h. 47 0/0 der Theorie. Sie ist sehr wechselnd und schwankt zwischen 45 bis 55 0/0.

Im Wasserdampfkolben bleibt ein dunkles Oel zurück, das nach dem Erkalten zu einer harten Kruste erstarrt. Letztere wird mit einem Glasstab zerkleinert, und nach Abziehen der Lösung (Anilinsulfat) und nach mehrmaligem Waschen mit lauwarmem Wasser weiterverarbeitet. Alle diese Anilinrückstände, auch die bei der Campholsäureaniliddarstellung entstehenden, werden mit technischer Lauge versetzt und hierauf mit Wasserdampf destilliert. Das in verhältnismässig grossen Mengen gebrauchte Anilin kann auf diese Weise beinahe vollständig wieder gewonnen werden.

Für die meisten Zwecke ist dieser Aldehyd rein genug, für die Analyse und die optische Untersuchung wurde er über die Bisulfitverbindung gereinigt.

1 Vol. geschmolzener Aldehyd wird mit 1 Vol. konzentrierter Bisulfitlösung durchgeschüttelt; es scheidet sich ein dicker Brei ab. Die kleinen, glänzenden Blättchen werden dann auf die Nutsche gebracht, scharf abgesogen, mit sehr wenig Alkohol und Aether zweimal ausgewaschen. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether, auch in Wasser erheblich löslich. Man zersetzt nachher mit verdünnter Sodalösung bei ca. 50° und äthert nach dem Abkühlen die ausgeschiedene Oelschicht aus. Sdp. 73—74° (8 mm), Smp. 37—38°.

0,1245 gr Subst. gaben 0,3550 gr CO₂ und 0,1297 gr H₂O

0,0687 gr Subst. gaben 0,1960 gr CO₂ und 0,0723 gr H₂O

C₁₀H₁₈O Ber. C 77,85 H 11,73%

Gef. „ 77,77; 77,80 „ 11,68; 11,75%

Der reine Aldehyd erstarrt aus der Schmelze zu einem festen Körper von genau der gleichen, rogenartigen Struktur, wie Kampher. Er hat nur etwas weichere Konsistenz. Sein Geruch ist etwas unangenehm und durchdringend scharf. Er hat brennenden Geschmack. Löslich ist er in Äther und Chloroform und zwar so spielend leicht, dass schon die Dämpfe zu seiner teilweisen Verflüssigung genügen, ferner ist er leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Ligroin, Benzol. In alkoholischer Lösung wird nach einiger Zeit *Fehling'sches* Reagens reduziert.

Polarisation in Benzol.

		C	D	Hg	F	λ_α
P = 10 0/0	d ₂₀	6,03°	7,86°	9,51°	13,09°	619,8°
$n_{\frac{20}{4}} = 0,8806$	[d] ₂₀	68,48°	89,26°	108,00°	148,65°	
l = 1 dm	[M] ₂₀	105,03°	137,06°	166,41°	229,05°	

Semicarbazon, C₉H₁₇ · CH = N - NH · CO · NH₂

Feine, weisse Nadelchen, Smp. 220—221° (unter Zersetzung).

0,3422 gr Subst. gaben 0,1496 gr CO₂ und 0,1333 gr H₂O

0,1054 gr Subst. gaben 18,5 cm³ N₂ (13,0°, 738 mm)

0,0935 gr Subst. gaben 17,5 cm³ N₂ (23°, 739 mm)

C₁₁H₂₁ON₃ Ber. C 62,50 H 10,02 N 19,99 %

Gef. „ 62,42 „ 9,98 „ 20,04; 19,89 %

Oxim, C₉H₁₇ · CH = N · OH.

Zu einer Lösung von 5 gr Aldehyd in 15 cm³ Alkohol gibt man unter Kühlung eine Lösung von 2,3 gr Hydroxylaminchlorhydrat mit dem dreifachen der berechneten Menge Natriumhydroxyd in wenig Wasser. Man erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, lässt über Nacht stehen und fällt durch Eingiessen in Wasser. Beim Destillieren unter 8 mm Druck geht der Körper bei 116,5—117° über. Bei kaltem Wetter erstarrt er, wobei die Wände des Gefässes sich mit Eisblumen-artigen Krystallen bedecken. Smp. 27—28°; unangenehmer Geruch, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Phenylhydrazon, C₉H₁₇ · CH = N · NH · C₆H₅.

Der Körper ist ein gelbes Oel vom Sdp. 189—190° (8 mm), sehr zeretzlich, nur kurze Zeit haltbar.

Paranitro-phenylhydrazon, C₉H₁₇ · CH = N · NH · C₆H₄ · NO₂.

4 gr Paranitro-phenylhydrazin werden gelöst in 50-prozentiger Essigsäure und zu einer konzentrierten Lösung von 5 gr Aldehyd in Eisessig hinzugegeben; es tritt von selbst Erwärmung ein. Die Reaktion wird auf dem Wasserbad zu Ende geführt, hierauf wird mit Wasser versetzt. Man saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht einige Male mit Wasser aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Das Paranitro-phenylhydrazon bildet rein gelbe, regelmässige Blättchen, die sich, wenn sie feucht sind, im Verlaufe einiger Wochen schwarz färben. Trocken sind sie aber unbegrenzt haltbar. Smp. 145°.

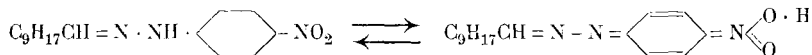
0,1287 gr Subst. gaben 17,0 cm³ N₂ (20,5°, 737 mm)

0,1076 gr Subst. gaben 14,4 cm³ N₂ (23°, 735 mm)

C₁₆H₂₄O₂N₃ Ber. N 14,47 %

Gef. „ 14,45; 14,33 %

Dieser Körper zeigt eine interessante Reaktion; seine Lösung in Alkohol färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Alkali tief dunkelrot, beim Ansäuern verschwindet die Farbe. Es scheint uns nicht ausgeschlossen zu sein, dass in der stark gefärbten Lösung das Alkali-Salz einer aci-Form enthalten ist:



Parabrom-phenylhydrazon, $C_9H_{17} \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$.

3 gr Parabrom-phenylhydrazin in 10 cm³ Eisessig werden mit der entsprechenden Menge Aldehyd geschüttelt. Nach 20—30 Sekunden wird die warmgewordene Flüssigkeit plötzlich fest. Man saugt ab und wäscht nach. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet das Kondensationsprodukt schön glänzende, äusserst dünne Blättchen, die im Licht, solange sie in Lösung sind, prachtvoll glänzen. Sie zeigen einen Stich ins Rötliche und schmelzen bei 145—146°.

0,1108 gr Subst. gaben 8,42 cm³ N₂ (20°, 743 mm)

0,1229 gr Subst. gaben 0,0715 gr AgBr

$C_{16}H_{23}N_2Br$ Ber. N 8,66 Br 24,73 %

Gef. „ 8,58 „ 24,85 %

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-β-oxypropionsäureester-1.

$C_9H_{17} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

OH

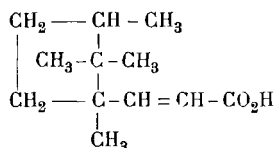
Man erhitzt in einem Kolben, versehen mit gutwirkendem Rückflusskühler, 40 gr Aldehyd, 50 gr Bromessigester und 20 gr Zinkspäne in 220 cm³ abs. Benzol; bald tritt eine heftige Reaktion ein und die Flüssigkeit kommt in starkes Sieden. Die Flamme unter dem Wasserbad dreht man aus. Die Reaktion wird durch schnelles Übergiessen des Kolbens gedämpft, man achte jedoch sehr darauf, dass man nicht durch zu starkes Kühlen die Flüssigkeit aus dem Sieden bringt; das verringert die Ausbeute bis zu 20%. Nach dem Aufhören der spontanen Reaktion kocht man noch 3—4 Stunden, giesst nach dem Erkalten unter starkem Rühren in Eis-Schwefelsäure und trennt die benzolische Schicht im Scheidetrichter. Nach dem Trocknen dampft man das Benzol unter schlechtem Vakuum ab und destilliert den Rückstand bei 10 mm, wobei zuerst Spuren von Bromessigester und nachher der reine Oxyester bei 151—152° übergehen. Unter 730 mm liegt der Siedepunkt bei 264°. Die Ausbeute beträgt 52 gr, also 89% der Theorie. Schwach gelbes Öl; auffallend ist die prachtvoll gelblich-grüne Fluorescenz des rohen, orangerot gefärbten Oxyesters in benzolischer Lösung.

0,1577 gr Subst. gaben 0,4009 gr CO₂ und 0,1540 gr H₂O

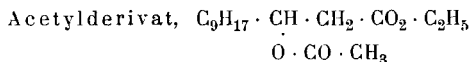
$C_{14}H_{26}O_3$ Ber. C 69,36 H 10,82 %

Gef. „ 69,34 „ 10,93 %

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-acrylsäure-1.



Auf Grund von früher häufig gemachten Erfahrungen hielten wir es für zweckmässiger, die Wasserabspaltung, welche zu einer ungesättigten Säure führen sollte, mit dem Ester der Oxysäure und nicht mit der freien Säure selbst durchzuführen, indessen blieben Versuche, durch Kochen mit Ameisensäure oder mit Kaliumbisulfat Wasser abzuspalten, erfolglos. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid bildete sich ein Acetylderivat.



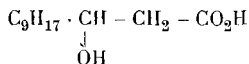
50 gr Oxysäureester werden mit 90 gr Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Sodalösung gegossen, neutralisiert und in Aether aufgenommen. Die dunkelgefärbte ätherische Lösung wird wieder abgedampft und der Rückstand destilliert. Wird während 24 Stunden erhitzt, so gehen etwa zwei Drittel (unter 13 mm Druck) zwischen 165—167° über, während das Uebrige (152—155°) noch unveränderter Oxyester ist. Nach 48-stündigem Kochen sind jedoch ca. 95% in den höhersiedenden Ester umgewandelt. Der Körper ist ein farbloses, dickes Oel.

0,1468 gr Subst. gaben 0,3637 gr CO₂ und 0,1309 gr H₂O

C₁₆H₂₈O₄ Ber. C 67,55 H 9,92 %
 Gef. „ 67,51 „ 9,98 %

Es zeigte sich dann, dass man auf verschiedenen Wegen zu der gesuchten ungesättigten Säure gelangen kann: 1. durch direkte Wasserabspaltung aus der Oxysäure; 2. durch Verseifung des Acetylderivates der Oxysäure; 3. aus dem Tetramethyl-cyclopentan-β-brom-propionsäureester durch HBr-Entziehung.

Tetramethyl-cyclopentan-β-oxypropionsäure.



Zu 10 gr Oxyester giesst man eine Lösung von 5 gr Kaliumhydroxyd in 3,5 gr Wasser, bringt mit 14 cm³ Alkohol in

Lösung und erwärmt während drei Stunden auf schwach siedendem Wasserbad. Der überschüssige Alkohol wird nachher abgedampft und die zurückbleibende Flüssigkeit in zirka 100 cm³ Wasser eingegossen. Unter fortwährendem Rühren fällt man nun mit reiner Salzsäure aus. Meist erscheinen zuerst ölige Tröpfchen, die beim Reiben aber bald fest werden, die Oxysäure scheidet sich als fein krystallinisches Pulver ab und wird nach dem Abnutschen zuerst zweimal aus verdünntem Alkohol und nachher aus Petroläther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der Oxypropionsäure liegt zwischen 79,5—80°, sie zersetzt sich schon bei 140°. Im Vakuum kann sie beinahe unzersetzt zwischen 191—193° destilliert werden (10 mm). Sie bildet millimetergrosse, weisse Blättchen mit gelblichem Anflug. Durch Auflösen der Säure in Soda, Filtrieren und Wiederausfällen mit Säure wird sie immer unreiner, der Schmelzpunkt fällt konstant. Das neutrale Natriumsalz der Säure ist sehr schwer löslich, aus der heissen Flüssigkeit fällt es gallertartig aus.

0,1582 gr Subst. gaben 0,3900 gr CO₂ und 0,1428 gr H₂O

0,1030 gr Subst. gaben 0,2540 gr CO₂ und 0,0926 gr H₂O

C₁₂H₂₂O₃ Ber. C 67,26 H 10,28 %

Gef. „ 67,27; 67,26 „ 10,15; 10,07 %

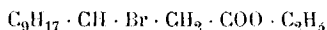
Wird die Oxysäure unter gewöhnlichem Drucke langsam zum Sieden erhitzt, so beginnt bei 260° eine lebhafte Wasserabspaltung (knatterndes Geräusch); zwischen 285°—290° destilliert eine Substanz über, in der Vorlage krystallinisch erstarrend. Indem die ungesättigte Säure mit Permanganat in Sodalösung wexoxydiert wurde, konnte festgestellt werden, dass etwa 73% der Theorie an dieser Säure entstanden waren.

Am besten verläuft die Wasserabspaltung unter Verwendung von Essigsäureanhydrid. 10 gr Oxysäure und 30 gr Essigsäureanhydrid während sechs Stunden unter Rückfluss gekocht, wurden nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Die Hauptmenge der Essigsäure wird mit Sodalösung abgestumpft und dann die sich ausscheidende Ölschicht durch Reiben mit dem Glasstab zur Krystallisation gebracht. Nach dem Abnutschen und einmaligem Umkrystallisieren zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 101°. Die Ausbeute an ungesättigter Säure ist quantitativ.

Verseifung des Acetyl- β -oxypropionsäureesters: Diese Reaktion liefert ein Produkt von vollkommener Reinheit.

50 gr Ester in 150 cm³ Alkohol werden mit 37,5 gr KOH in 25 cm³ Wasser versetzt, es entsteht eine klare Lösung. Schon beim blossen Umschütteln wird die Flüssigkeit warm; man bringt sie aufs siedende Wasserbad und nach zwei Stunden ist die Reaktion vollendet. Nun giesst man in Eiswasser ein, wobei vollkommene Lösung entsteht und unter Rühren fällt man mit reiner Salzsäure weisse, feine Blättchen der ungesättigten Säure aus, die abgesogen und nachher umkrystallisiert werden.

Tetramethyl-cyclopentan- β -brom-propionsäureäthylester.



5 gr des Oxysäureesters versetzte man tropfenweise unter Kühlung mit 5,4 gr (2 Mol.) Phosphortribromid: lebhafte Reaktion. Nach dem Durchwaschen mit Eiswasser wurde in Äther aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet, dann das Lösungsmittel verjagt. Das zurückbleibende gelbe Öl war natürlich nicht ganz rein.

0,1501 gr Subst. gaben 0,0620 gr AgBr

$C_{14}H_{25}O_2Br$ Ber. Br 26,22 %

Gef. „ 23,68 %

Wird dieser gebromte Ester unter vermindertem Drucke destilliert, so spaltet er quantitativ Bromwasserstoff ab; bei 149° unter 12 mm destilliert sodann der Ester der ungesättigten Säure über.

Die 1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-akrylsäure-1 ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und hat einen angenehmen Geruch. Aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schießt sie in prachtvoll glänzenden 4—5 cm langen Krystallnadeln an, die jedoch leicht zerbrechlich sind, sobald die Mutterlauge abdekantiert wird. Der Smp. der reinen Säure liegt bei 101°. Die Säure löst sich leicht in Äther, Alkohol, Ligroin, Eisessig, Benzol, sie ist schwer löslich in Wasser. Mit Sodalösung bildet sie ein im Überschuss leicht lösliches Natriumsalz, das in wunderbaren Blättchen krystallisiert. Das neutrale Salz ist mittel-

schwer löslich. Zur Polarisation wurde die Säure im Vakuum destilliert, wobei die ganze Menge genau bei 171° (10 mm) überging.

0,1637 gr Subst. gaben 0,4404 gr CO₂ und 0,1529 gr H₂O

0,1539 gr Subst. gaben 0,4140 gr CO₂ und 0,1392 gr H₂O

C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,41 H 10,27 %
 Gef. „ 73,36; 73,39 „ 10,21; 10,29 %

Polarisation

		C	D	Hg	F	$\frac{[F]}{[C]}$	λ_{α}
in Benzol:	d ₂₀	4,62°	5,93°	7,09°	9,53°		
d = 1 dm	[d] ₂₀	52,06°	66,82°	79,90°	107,39°	2,06	642,6
D _T ²⁰ = 0,8874	[M] ₂₀	102,15°	131,05°	151,75°	210,6°		
p = 10 %							

Bei der Oxydation der Säure mit Permanganat in Sodaalkalischer Lösung konnte in beinahe quantitativer Ausbeute Campholsäure erhalten werden.

Methylester, C₉H₁₇·CH=CH·CO₂CH₃. Mit Salzsäuregas in gewöhnlicher Weise dargestellt. Sdp. 131—132° unter 12 mm. Ebenso gelingt auch die Veresterung mit Dimethylsulfat. Farbloses Oel von schwachem, wenig angenehmen Geruche.

0,1651 gr Subst. gaben 0,4490 gr CO₂ und 0,1557 gr H₂O

C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,23 H 10,58 %
 Gef. „ 74,19 „ 10,56 %

Chlorid, C₉H₁₇·CH=CH·COCl. 15 gr Thionylchlorid werden zu 8 gr Säure gegossen, die Reaktion tritt von selbst ein, wird sehr heftig und kann durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt werden. Man destilliert das Thionylchlorid im Vakuum weg, das farblose, ölige Säurechlorid geht bei 139° (13 mm) über. Es hat kaum einen Geruch und raucht sehr schwach an der Luft.

0,1119 gr Subst. gaben 0,0751 gr AgCl

C₁₂H₁₉OCl Ber. Cl 16,52 %
 Gef. „ 16,53 %

Aethylester. 8,1 gr Säurechlorid lässt man in 20 cm³ abs. Aethylalkohol einfließen, wobei schwache Erwärmung eintritt. Nach zweistündigem

Kochen fällt man das Oel mit Wasser aus und äthert nach dem Neutralisieren aus. Der Sdp. liegt bei 149° (12 mm). Farbloses Oel von schwachem, anhaftendem Geruch.

0,1145 gr Subst. gaben 0,3164 gr CO₂ und 0,1095 gr H₂O

C₁₄H₂₄O₂ Ber. C 75,00 H 10,71 %

Gef. „ 74,89 „ 10,70 %

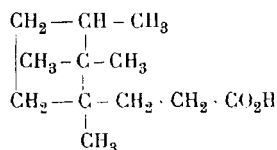
Polarisation.

		C	D	Hg	F	$\frac{[F]}{[C]}$	λ_{α}
in Substanz:	d ₂₀	20,41°	27,42°	32,80°	43,83°	2,04	647,3
d = 0,5 dm	[d] ₂₀	44,91°	57,51°	68,80°	91,93°		
D ₄ ²⁰ = 0,9307	[M] ₂₀	100,5°	126,0°	154,2°	207,5°		

in Benzol:	d ₂₀	3,93°	5,05°	6,03°	8,10°	2,06	642,7
d = 1 dm	[d] ₂₀	44,47°	57,11°	68,19°	91,60°		
D ₄ ²⁰ = 0,8843 ρ = 10,0 %	[M] ₂₀	99,7°	114,6°	152,8°	205,3°		

Diese Acrylsäure lagerte weder Bromwasserstoff noch Brom an.

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-propionsäure-1.



Die Reduktion der Acrylsäure zur gesättigten Propionsäure kann leicht durch direkte Anlagerung von Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel bewerkstelligt werden.

14 gr äusserst reine, unter vermindertem Drucke destillierte, ungesättigte Säure werden gelöst in 150 cm³ Alkohol¹⁾, 60 gr Wasser hinzugefügt und mit 20 gr 40-prozentigem Katalysator²⁾

¹⁾ Das Natriumsalz der Säure ist in Wasser zu schwer löslich.

²⁾ Helv. 1, 466 (1918).

reduziert. 14 gr Säure benötigen 1550 cm³ Wasserstoff. Absorbiert wurden nach der ersten Stunde 720 cm³, nach der zweiten 980 cm³, nach der dritten 1170 cm³, nach fünfständigem Schütteln 1580 cm³, welches Volumen sich in der folgenden Stunde nicht mehr änderte. Der Verlauf der Reaktion war langsam, aber kontinuierlich. Die Aufarbeitung geschah folgendermassen: Ansäuern mit Salzsäure und hernach fünfmaliges Durchschütteln mit Äther. Der vom Äther befreite Rückstand wird in Alkohol aufgenommen und umkrystallisiert. Die Säure, ein Homologes der Campholsäure, hat nach dreimaligem Umkrystallisieren den Smp. 89,5—90°. Ausbeute 13,4 gr = 95%. Krystallisiert die ungesättigte Säure in 4—5 cm langen Nadeln, so ist auch dieser Körper ausgezeichnet durch seine wunderbare Krystallisationsfähigkeit. Aus zirka 50-prozentigem Alkohol krystallisiert die Säure in prachtvollen Blättern bis zu 4 cm Kantenlänge, die jedoch äusserst dünn und von oben gesehen, bienenwabenartig durcheinander gewachsen sind.

0,1410 gr Subst. gaben 0,3752 gr CO₂ und 0,1355 gr H₂O

0,1507 gr Subst. gaben 0,4007 gr CO₂ und 0,1408 gr H₂O

C₁₂H₂₂O₂ Ber. C 72,67 H 11,19 0/0
 Gef. „ 72,60; 72,57 „ 11,18; 11,06 0/0

Polarisation in Benzol.

		C	D	Hg	F	$\frac{[F]}{[C]}$	λ_c
l = 1 dm	d ₂₀	3,38°	4,28°	5,06°	6,66°		
D ₄ ²⁰ = 0,8864	[d] ₂₀	38,21°	48,38°	57,20°	75,29°	1,97	667,1
p = 10 0/0	[M] ₂₀	75,78°	113,37°	137,06°	149,4°		

Die Löslichkeitsverhältnisse der Säure sind: Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig, schwerer in Ligroin.

Magnesiumsalz (charakteristisch). 2 gr der Säure suspendiert in 500 gr Wasser werden mit 5 gr Magnesiumcarbonat 3 Stunden lang gekocht, nachher muss zweimal filtriert werden, um durch's Filter gegangenes Magnesiumcarbonat vollständig zu entfernen und hierauf wird in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft bis zu ca. 80 cm³. Beim Erkalten scheiden sich hübsche Krystall-

blätter aus, die nach nochmaligen Umkrystallisieren aus Wasser analysenrein sind.

0,1864 gr Subst. gaben 0,0209 gr MgO

(C₁₂H₂₁O₂)₂Mg Ber. Mg 5,80 %

Gef. „ 5,89 %

Chlorid. 9 gr der hydrierten Säure werden auf dem Wasserbade mit 16 gr techn. Thionylchlorid in Reaktion gebracht. Letztere tritt nicht von selbst ein. Nach einstündigem Erwärmen wird das Chlorierungsmittel im Vakuum weggedampft und das Säurechlorid destilliert. Siedepunkt 129° bei 12 mm. Farbloses Öl von schwachem Geruch. Die Ausbeute ist beinahe theoretisch.

0,1567 gr Subst. gaben 0,1032 gr AgCl

C₁₂H₂₁OCl Ber. Cl 16,37 %

Gef. „ 16,33 %

Aethylester. 8 gr Chlorid bringt man mit 20 cm³ abs. Alkohol zusammen und schüttelt durch, wobei die Flüssigkeit plötzlich heiss wird. Die Reaktion wird auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Man giesst in 100 cm³ Wasser, äthert aus, schüttelt mit Sodalösung aus und destilliert. Sdp. 138° (12 mm). Der Geruch ist anhaftend und nicht unangenehm. Ausbeute 7,8 gr Ester.

0,1182 gr Subst. gaben 0,3230 gr CO₂ und 0,1222 gr H₂O

C₁₄H₂₆O₂ Ber. C 74,20 H 11,58 %

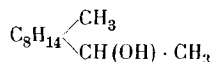
Gef. „ 74,33 „ 11,57 %

Polarisation.

		C	D	Hg	F	$\frac{[F]}{[C]}$	λ_{α}
in Substanz: l = 0,5 dm	d ₂₀	15,20°	19,26°	22,76°	29,70°		
D ₄ ²⁰ = 0,9407	[d] ₂₀	32,32°	40,95°	48,09°	63,15°	1,95	671,8
p = 100 %	[M] ₂₀	73,13°	92,63°	109,40°	142,85°		

in Benzol: l = 1 dm	d ₂₀	2,91°	3,68°	4,34°	5,70°		
D ₄ ²⁰ = 0,8832	[d] ₂₀	32,94°	41,66°	49,14°	64,54°	1,959	669,9
p = 10 %	[M] ₂₀	74,5°	94,24°	111,6°	146,0°		

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclo-pentan-methylcarbinol-1.



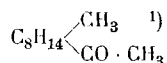
Magnesiummethyljodid wird aus 3,2 gr Magnesium, 20 gr Jodmethyl und 34 cm³ Äther bereitet. Durch den Kühler lässt man aus dem Tropftrichter langsam eine Lösung von 22 gr des oben beschriebenen Aldehydes in 10 cm³ Äther hinzufließen. Jeder Tropfen erzeugt heftige Reaktion. Bald scheidet sich weisses Salz aus. Nach dem Ausspülen des Kühlers mit zirka 10 cm³ Äther wird noch zwei Stunden erwärmt, mit Eis-Schwefelsäure zersetzt und nach dem Trocknen destilliert. Das bei 96° bis 98° (11 mm) übergelende Öl ist schwer ganz hell zu bekommen, da es sich mit Luftsauerstoff sehr leicht oxydiert. Es hat einen angenehmen, schwach kampferartigen Geruch. Ausbeute 15 gr.

0,0744 gr Subst. gaben 0,2120 gr CO₂ und 0,0857 gr H₂O

C₁₁H₂₂O Ber. C 77,65 H 12,94 %

Gef. „ 77,71 „ 12,89 %

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-methyl-ke-ton-1.

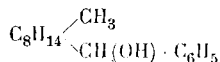


3 gr des sekundären Carbinols in einer Lösung von 5 cm³ Eisessig werden mit 0,9 gr Chromtrioxyd in 10 cm³ Eisessig oxydiert. Jedes Mal, wenn eine Portion zugesetzt wird, ist starke Erwärmung bemerkbar, die durch Wasserkühlung etwas gedämpft wird. Es wird so lange oxydiert, bis eine schmutzig grünrote Farbe bestehen bleibt. Man extrahierte mit Äther, den man nachher mit Sodalösung durchschüttelte und über Magnesiumsulfat trocken liess. Bei der Destillation gehen zwischen 78—81° (12 mm) 2 bis 3 Tropfen Vorlauf über, bei 96—102° destillieren dann 0,5 gr einer Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch.

1) O. Jantsch. Ueber Campholsäure usw., Diss. Basel 1917. Rupe und Kloppenburg, Helv. 2, 363 (1909); Meerwein, A. 417, 270 (1918).

Der Körper ist identisch mit dem von *Rupe* und *Kloppen-
burg* und von *Meerwein* dargestellten Ketone, der Schmelzpunkt
des Semicarbazones stimmte mit dem von *Kloppenburg* gefundenen
überein.

1,2,2,3-Cyclopentan-phenyl-carbinol-1.



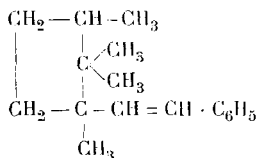
Zu einer aus 7,2 gr Magnesium, 57 gr Brombenzol und
80 cm³ Äther bereiteten Lösung von Phenylmagnesiumbromid
lässt man langsam unter beständigem Schütteln eine Lösung des
Aldehydes zutropfen, die Additionsverbindung scheidet sich als
weisses Pulver aus; man erwärmt noch eine Stunde auf dem
Wasserbad. Darauf lässt man über Nacht stehen und destilliert
nach dem Zersetzen mit kalter Schwefelsäure im Wasserdampf-
strom, um unverändertes Brombenzol und entstandenes Diphenyl
wegzuschaffen. Das im Kolben zurückbleibende dicke Öl wird
destilliert. Bei 11 mm geht das reine Produkt zwischen 172 bis
174^o über und erstarrt dann zu einem festen Produkt von Smp.
55^o. Auch hier lässt sich oft die leichte Oxydierbarkeit, d. h.
Dunkelfärbung in der Kondensationszone beim Destillieren beob-
achten. Geruch: angenehm.

0,1695 gr Subst. gaben 0,5132 gr CO₂ und 0,1572 gr H₂O

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ Ber. C 81,69 H 10,41 %
Gef. „ 81,60 „ 10,38 %

Die Oxydation zum Keton liess sich mit diesem sekund. Alkohol nicht
durchführen¹⁾.

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-phenyläthylen-1.

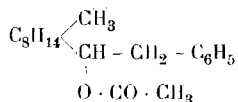


Zu einer Lösung von Benzylmagnesiumchlorid, aus 17 gr
Benzylchlorid, 2,5 gr Magnesium und 20 cm³ Äther lässt man

¹⁾ Das Keton ist jetzt auf anderem Wege von Herrn *Jaggi* dargestellt
worden.

langsam 12 gr ($\frac{3}{4}$ Mol. auf 1 Mol. Benzylchlorid) Aldehyd in der gleichen Menge Äther zutropfen, wobei heftige Reaktion zu beobachten ist. Die sich ausscheidende dicke Magnesiumverbindung wird noch zwei Stunden gekocht, nachher mit Eisschwefelsäure zersetzt und der Äther nach dem Trocknen abdestilliert. Den Rückstand versetzt man sofort mit der sechsfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid, ohne vorher das Carbinol $C_9H_{17}-CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zu isolieren. Die entstandene Lösung wird während zwölf Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf giesst man die braun gefärbte Flüssigkeit in 200 cm³ Wasser, neutralisiert mit fester Soda, zieht mit Äther aus und destilliert.

Unter einem Drucke von 11 mm gehen zuerst von 75—80° 2 gr unveränderter Aldehyd über, dann kommt von 147—160° die Hauptfraktion (flüssig), schliesslich von 189—192° (4 gr) ein Öl, das in der Vorlage erstarrt, der Körper lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann weisse Nadeln vom Smp. 81—82°. Er ist das Acetylderivat des bei der Synthese als Zwischenprodukt entstandenen Benzylcarbinols:

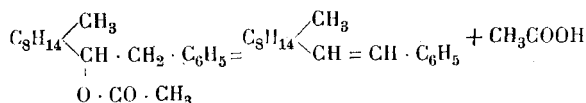


0,1019 gr Subst. gaben 0,2959 gr CO₂ und 0,0875 gr H₂O

0,1423 gr Subst. gaben 0,4122 gr CO₂ und 0,1283 gr H₂O

$C_{19}H_{23}O_2$	Ber. C 79,11	H 9,78 %
	Gef. „ 79,20; 79,01	„ 9,61; 9,70 %

Die zweite Fraktion, in der, wie die Permanganatprobe zeigte, hauptsächlich der gewünschte ungesättigte Kohlenwasserstoff enthalten war, wurde mit der letzten (Acetat-)Fraktion vereinigt, in Alkohol gelöst und mit 50-prozentiger Kalilauge vier Stunden lang erwärmt, dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert usw. Zwischen 146—149° geht bei 11 mm eine Verbindung über, die sofort erstarrt. Ihr Smp. liegt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 51°. Sie krystallisiert in schwach blau fluorescierenden Blättchen (ähnlich wie Carbazol) aus verdünntem Alkohol, die einen sehr angenehmen, an Stilben erinnernden Geruch haben, nur ist er noch stärker und feiner. Die Reaktion hätte sich also unter Essigsäureabspaltung so vollzogen:



0,0992 gr Subst. gaben 0,3247 gr CO₂ und 0,0935 gr H₂O

C₁₇H₂₄ Ber. C 89,28 H 10,72 %
 Gef. „ 89,39 „ 10,55 %

Basel, Organische Abteilung der Chemischen Anstalt.

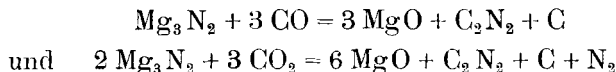
Das Verhalten von Magnesiumnitrid gegenüber Kohlenoxyd und Kohlendioxyd

von

Fr. Fichter und Christoph Schölly.

(30. IX. 19.)

Beim Studium der Reaktionen des Aluminiumnitrids¹⁾ und des Berylliumnitrids²⁾ stiessen wir auf den auffallenden Widerspruch, dass das den genannten Nitriden sonst recht nahestehende Magnesiumnitrid nach den Angaben seiner Entdecker *Briegleb* und *Geuther*³⁾ mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd eine äusserst merkwürdige Reaktion, nämlich Bildung von Cyan, geben soll, nach den Gleichungen:



Obschon im Original für diese Gleichungen keine experimentellen Belege zu finden sind, werden sie doch pietätvoll durch

¹⁾ *Fr. Fichter*, Arch. Gen. [4] **35**, 369 (1913); *Fr. Fichter* und *A. Spengel*, Z. an. Ch. **82**, 192 (1913).

²⁾ *Fr. Fichter* und *E. Brunner*, Z. an. Ch. **93**, 84 (1915).

³⁾ A. **123**, 235 (1862).

die Handbuchliteratur¹⁾ als bare Münze weitergegeben. Aluminiumnitrid wird durch Kohlendioxyd direkt oxydiert, und reagiert bei der angewandten Versuchstemperatur von 1100° überhaupt nicht mit Kohlenoxyd.

Wir haben es unternommen, das Verhalten des Magnesiumnitrids gegenüber den beiden Gasen nachzuprüfen, und sind dabei zu dem Ergebnis gelangt, dass die eben angeführten Gleichungen den tatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechen.

1. Darstellung von Magnesiumnitrid.

Das Nitrid wurde in einer im *Heraeus*'schen Röhrenofen erhitzten Stahl- oder Nickelröhre aus käuflichem Magnesiumpulver im Nickelschiffchen im Stickstoffstrom bei 900° dargestellt. Bei der grossen Empfindlichkeit des Nitrids gegen Luftfeuchtigkeit wurde das Material zur Analyse unmittelbar nach der Darstellung in Glasröhrchen eingeschmolzen und so abgewogen.

I. 0,6232 gr Substanz verbrauchten nach dem Abdestillieren mit verdünnter Natronlauge 11,70 cm³ n. HCl.

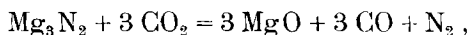
II 0,8326 gr Substanz verbrauchten 15,70 cm³ n. HCl.

Mg ₃ N ₂	Ber. N	27,75 %
	Gef. „	26,30; 26,42 %

Das Material ist also etwa 95-prozentig; sein Mindergehalt rührt her von unangegriffenem Magnesium, vom Magnesiumoxyd, das im Magnesiumpulver war, und hauptsächlich von der bereits eingetretenen Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit. Eine Portion einer andern Probe, die, unmittelbar nach der Darstellung eingeschmolzen, 24,93 % Stickstoff enthielt, besass nach einstündigem Liegen an der Luft nur noch einen Gehalt von 12,81 %.

2. Einwirkung von Kohlendioxyd auf Magnesiumnitrid.

Die Reaktion von Kohlendioxyd auf Magnesiumnitrid, um mit dem durchsichtigeren Problem zu beginnen, ist eine einfache Verbrennung im Sinne der Gleichung:



¹⁾ *Gmelin-Kraut-Friedheim*, II. 2, 394; *Abegg*, II. 2, 55.

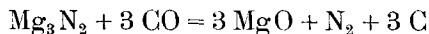
genau wie mit Aluminiumnitrid; die Reaktion ist bei Berücksichtigung der thermochemischen Daten selbstverständlich. Es waren keinerlei Anzeichen der Bildung von Cyangas oder von Cyanid auch nicht in kleinsten Mengen zu beobachten. Das feste Reaktionsprodukt war völlig weiss und frei von Kohlenstoff und Stickstoff.

0,2846 gr Magnesiummetall wurde zuerst im Stickstoffstrom bei 900° ins Nitrid verwandelt und dann der Stickstoff während des Erhaltens durch Kohlendioxyd völlig verdrängt. Hierauf wurde die Temperatur im Kohlendioxydstrom auf 1250¹⁾ gesteigert und die entweichenden Gase über Kaliumhydroxydlösung aufgefangen. So wurden in 2-stündiger Versuchsdauer erhalten 317,4 cm³ (0° 760 mm) eines Gemisches von 247,5 cm³ Kohlenoxyd und 69,9 cm³ Stickstoff.

Berechnet man nach obiger Gleichung, unter der Annahme 95 %-igen Nitrides, die Gasmengen, so sollten erhalten werden: 249,06 cm³ CO und 83,03 cm³ N₂. Die Menge des gefundenen Kohlenoxyds ist vermutlich etwas zu hoch, weil bei der angewandten Temperatur die Dissoziation des Kohlendioxyds bereits merklich ist; wir sehen aber von der unbedeutenden Korrektur ab, weil die Zahlen ohnehin wegen der Löslichkeit der Gase nicht den Anspruch voller Genauigkeit erheben können. Zum Beweis obiger Gleichung dürften sie indessen genügen.

3. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Magnesiumnitrid.

Leitet man sorgfältig von Kohlendioxyd befreites Kohlenoxyd bei 1250° etwa 4 Stunden lang über frisch dargestelltes Magnesiumnitrid, so erhält man im Schiffchen ein Gemisch von Magnesiumoxyd und Kohle. Die abziehenden Gase geben keinerlei Reaktionen weder auf Cyangas noch auf Cyanwasserstoff, doch war bei einzelnen Versuchen beim Herausnehmen des Schiffchens für einen Augenblick der Geruch von Blausäure wahrnehmbar; die Reaktion verläuft nicht anders, wenn man feuchtes Kohlenoxyd anwendet. Sie vollzieht sich langsamer als die mit Kohlendioxyd und erfordert eine höhere Temperatur; bei 750° bleibt das Nitrid völlig unangegriffen. Alle Beobachtungen deuten darauf hin, dass der Hauptvorgang durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann. Dies liess sich auch durch einen quantitativen Versuch beweisen.

¹⁾ Mit einem im Rohr untergebrachten Platin-Platinrhodium-thermoelement bestimmt; wir wählten eine so hohe Temperatur an, um sofort glatte Reaktion zu erzielen.

0,5890 gr Magnesiumnitrid, das einen Stickstoffgehalt von 24,13 % aufwies oder also 86,99 % Nitrid enthielt, wurde bei 1250⁰ während mehrerer Stunden im Kohlenoxydstrom erhitzt, und die entweichenden Gase über Wasser aufgefangen. Im Gesamtgasvolum von 845,2 cm³ (19⁰, 741 mm) waren 127,7 cm³ Stickstoff, von denen aber 25,1 cm³ mit dem angewandten Kohlenoxyd eingeführt worden sind (es enthielt davon 3,5 Vol-%). Die 102,6 cm³ aus dem Nitrid stammenden Stickstoff ergeben nach Reduktion auf 0⁰ und 760 mm 91,1 cm³. Die angewandte Nitridmenge hätte im Ganzen 113,7 cm³ entwickeln können, aber der Rückstand im Schiffchen enthielt noch 0,0059 gr, entsprechend 4,6 cm³, sodass also im günstigsten Fall 109,1 cm³ Stickstoff zu erwarten waren; der Fehlbetrag blieb offenbar im Sperrwasser. Bei der Zersetzung nach obiger Gleichung waren ferner zu erwarten als Rückstand im Schiffchen 0,1827 gr Kohle und 0,6904 gr Magnesiumoxyd (wovon 0,6138 gr dem Mg₃N₂ entsprechen, der Rest aber schon infolge Mindergehalt des Nitrids als solches vorhanden war); gefunden wurden 0,1663 gr Kohle, 0,6963 gr MgO, also ebenfalls in befriedigender Uebereinstimmung mit der Gleichung. Der Inhalt des Schiffchens wurde übrigens so aufgearbeitet, dass ein allfälliger Gehalt an Magnesiumcyanid in Form von Silbercyanid gefasst worden wäre; das Gewicht des Niederschlags lag aber, nach Berücksichtigung des Chlorgehaltes der Reagentien, innerhalb der Fehlergrenzen.

4. Erklärung der Reaktionen des Magnesiumnitrids mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Die Tatsache, dass die Reaktionen des Magnesiumnitrids mit den beiden Kohlenstoffsauerstoffverbindungen erst bei hohen Temperaturen eintreten, legte den Verdacht nahe, dass sie durch die beginnende Dissoziation des Magnesiumnitrids eingeleitet werden. Unsere früheren Untersuchungen an den Nitriden des Aluminiums¹⁾ und des Berylliums²⁾ haben uns gezeigt, dass in der Tat diese Stoffe dissoziieren, wengleich erst bei sehr hohen Temperaturen (AlN bei 1850⁰, Be₃N₂ bei 2240⁰), und dass sie demgemäss auch erst bei hohen Temperaturen reaktionsfähig werden.

Um die Möglichkeit einer Dissoziation des Magnesiumnitrids zu prüfen, wurde frisch dargestelltes Nitrid zu Pastillen gepresst und von diesen eine zur Stickstoffbestimmung verwendet. Während der Operation des Pressens war durch den unvermeidlichen Einfluss der Luftfeuchtigkeit der Gehalt zurückgegangen.

1) *Fr. Fichter* und *G. Oesterheld*, *Z. El. Ch.* **21**, 51 (1915).

2) *Fr. Fichter* und *E. Brunner*, *Z. an. Ch.* **93**, 84 (1915).

2,7823 gr Substanz verbrauchten nach dem Abdestillieren mit verdünnter Natronlauge 46,31 cm³ n. HCl entsprechend 23,31 % Stickstoff, oder einem Nitridgehalt von 84,03 %.

Eine andre Pastille von 2,5920 gr Gewicht wurde im elektrischen Vakuumofen von *G. Oesterheld*¹⁾ im Wolframrohr in einem Wasserstoffvakuum von 1,5 mm 12 Minuten lang auf 1500° erhitzt; die Temperatur wurde mit Hilfe eines *Wanner*pyrometers bestimmt (die Korrektur für die Glas- und Kühlwasserschicht, durch die man hindurchsieht, beträgt 40°). Während des Erhitzens stieg der Gasdruck im Ofen und stellte sich nach der Abkühlung auf 15° (gewöhnliche Temperatur) auf 55 mm ein. An dem gefundenen Enddruck ist eine Korrektur anzubringen, weil an sich 1,5 mm Wasserstoffdruck vorhanden war, und weil bei blinden Versuchen bei derselben Temperatur der Wolframröhre und derselben Erhitzungsdauer eine Druckzunahme von 2 mm beobachtet wird, die auf Undichtigkeit des Ofens zurückzuführen ist. Die verbleibenden 51,5 mm Druck in 7100 cm³ Raum (Volum des Ofenkessels) entsprechen 461,0 cm³ Stickstoff (0°, 760 mm), während die angewandten 2,5920 gr 84,03-prozentigen Nitrids im Ganzen 483,3 cm³ Stickstoff hätten abgeben können. Der Rückstand war ein Gemenge von Magnesiummetall und weissem, schon im Nitrid enthaltenen Magnesiumoxyd.

Um die Gegenwart von metallischem Magnesium sicherer zu beweisen, zersetzten wir in einem zweiten Versuch 2,8507 gr Magnesiumnitrid ebenfalls bei 1500° im Wasserstoffvakuum und untersuchten den 2,1090 gr schweren, so vollständig wie möglich aus dem Wolframrohr entfernten Rückstand genau.

I. 1,0060 gr Substanz verbrauchten nach dem Abdestillieren mit verdünnter Natronlauge 5,90 cm³ n. HCl, entsprechend 0,0827 gr N₂; in 2,1090 gr Gesamtrückstand sind demnach noch 0,1735 gr N oder 0,6253 gr Mg₃N₂ enthalten.

II. 1,1030 gr Substanz entwickelten mit verdünnter Salzsäure im Gasvolumeter 378 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm) entsprechend 0,4098 gr Mg-Metall; in 2,1090 gr Gesamtrückstand sind also 0,7836 gr Magnesiummetall enthalten (der Rest ist Mg₃N₂, MgO und etwas Wolfram, während ein Teil des Magnesiums im Wolframrohr eingeschmolzen war.)

Durch diese Versuche ist erwiesen, dass Magnesiumnitrid bei 1500° unter vermindertem Stickstoffdruck dissoziiert; wir dürfen

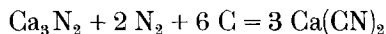
¹⁾ *Fr. Fichter* und *G. Oesterheld*, Verh. Naturf. Ges. Basel **24**, 124 (1913); *G. Oesterheld*, Z. El. Ch. **21**, 54 (1915).

wohl annehmen, dass die Dissoziation im strömenden Kohlenoxyd schon wesentlich unterhalb dieser Temperatur beginnt, und das erklärt die grössere Reaktionsfähigkeit des Magnesiumnitrids gegen Kohlenoxyd im Vergleich zu Aluminiumnitrid. Auch die Oxydation der Nitride durch Kohlendioxyd verläuft mit Magnesiumnitrid leichter und vollständiger als mit Aluminiumnitrid (bei 1300° nur zu 89% oxydiert).

5. Versuch zur Erklärung der Angaben von Briegleb und Geuther.

Wir haben bei unserer Nachprüfung nur insofern die Angaben von *Briegleb* und *Geuther* bestätigen können, als bei einzelnen Versuchen im Kohlenoxydstrom, besonders bei Anwendung höchster Temperaturen, der Schiffcheninhalt vorübergehend nach Blausäure roch, ohne dass deren Menge quantitativ hätte bestimmt werden können. Es handelt sich sicher nicht um Cyangas, wie man aus der Angabe jener Autoren schliessen könnte, sondern um Cyanwasserstoff, und dieser dürfte aus Magnesiumcyanid stammen. Wir müssen demnach eine Erklärung finden für die Bildung von Magnesiumcyanid bei der geschilderten Reaktion.

Auch wenn man von der Möglichkeit der Verwendung von alkalimetallhaltigem Magnesium absieht — *Briegleb* und *Geuther* haben ihr Magnesium nach *Deville* und *Caron* aus Magnesiumchlorid mit Natrium dargestellt, und Magnesiumnitrid soll, bei Gegenwart von Natriummetall oder von Natriumcarbonat, mit Kohle erhitzt, Cyanide bilden¹⁾ — so ist die Entstehung von Magnesiumcyanid verständlich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Magnesiumnitrid, bei der zeitweilig fein verteilte Kohle, Magnesiumnitrid und Stickstoff bei hoher Temperatur gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind, analog einer Reaktion, welche für Calciumnitrid angegeben wird²⁾:



Vielleicht kommt auch die gegenseitige Einwirkung von Kohlenstoff, Stickstoff und metallischem, durch Dissoziation des Nitrids entstandenem Magnesium in Betracht.

¹⁾ *O. Schmidt*, DRP. 176 080 (1905), 180 118 (1905).

²⁾ *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdbch. II. 2, 211.

Ist einmal Magnesiumcyanid entstanden, so wird es durch die Feuchtigkeit und das Kohlendioxyd der Luft zerlegt, weil es leicht hydrolysierbar sein muss: daher der Blausäuregeruch beim Herausnehmen des Schiffchens. Einige orientierende Versuche zeigten uns übrigens, dass das zuerst von *Scheele*¹⁾ in Lösung dargestellte Magnesiumcyanid vermutlich bis heute noch nicht in fester reiner Form bekannt geworden ist. Die Angaben von *O. Schultz*²⁾ über das Magnesiumcyanid, das er als das beständigste aus der Gruppe der Erdalkalicyanide betrachtet, sind kaum richtig. Die Darstellung des Salzes begegnet der grossen Schwierigkeit, dass sich seine Lösungen in der Kälte unter Braunfärbung langsam und beim Erwärmen, auch bei Gegenwart eines Überschusses von Blausäure, sofort zersetzen.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt,
August 1919.

¹⁾ Opuscula (1782).

²⁾ Diss. Göttingen 1856; J. pr. [1] **68**, 257 (1856).

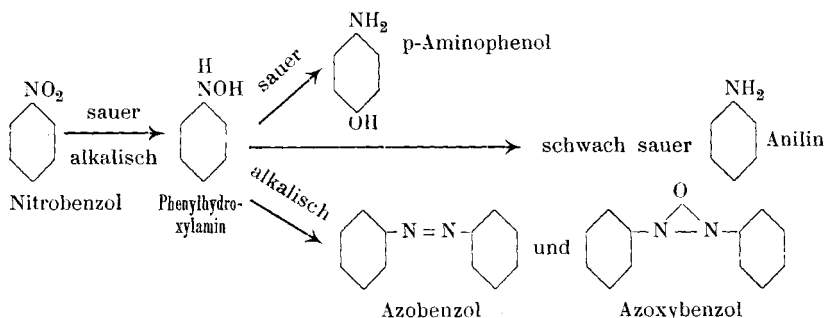
Über die Reduktion von Nitronaphtalinsulfosäuren

von

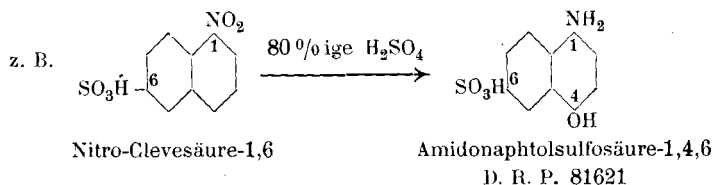
Hans Eduard Fierz und Paul Weissenbach.

(24. I. 20.)

Die Reduktion aromatischer Nitrokörper ist von vielen Seiten eingehend studiert worden, und die Veröffentlichungen darüber sind teils wissenschaftlicher, teils technischer Art. Es ist bekannt, dass sich die meisten Nitrokörper der aromatischen Reihe in schwach saurer Lösung oder Emulsion zu den Aminen reduzieren lassen, während in starker Säure unter Umständen eine Umlagerung des primär gebildeten Hydroxylamins in das p-Amino-Oxyderivat erfolgt. So erhält man bekanntlich aus Nitrobenzol in schwach saurer Lösung das Anilin, in starker Schwefelsäure das p-Aminophenol und endlich in alkalischer, unter Umständen essigsaurer Lösung, das Azobenzol:



Bis jetzt sind auch keine Tatsachen bekannt geworden, dass sich Naphtalinderivate abweichend von andern Nitrokörpern verhalten, ja die Übereinstimmung scheint vollkommen, wenn man aus den Patenten und Anmeldungen ersieht, dass z. B. aus den Nitro-Naphtalinsulfosäuren-1,6 und -1,7 an der Kathode in Schwefelsäure von 80% die entsprechenden Amidonaphtolsulfosäuren durch Umlagerung der Hydroxylamine entstehen.



Auch die Nitronaphtalintrisulfosäure lässt sich, wie aus einer kürzlich eingereichten Patentanmeldung der Firma *J. R. Geigy* hervorgeht, glatt zu der wichtigen Naphtylamintrisulfosäure-1,3,6,8 an der Kathode reduzieren, und laut uns freundlich gewordenen Mitteilungen scheint es auch dieser Firma gelungen zu sein, die Naphtylaminsulfosäuren-1,6 und -1,7 durch elektrolytische Reduktion in ziemlich starker Schwefelsäure zu erhalten. Unsere Untersuchungen, die ursprünglich anschliessend an eine Anregung der Firma *Geigy* (1916) unternommen wurden, zeigen, dass unter den gewählten Verhältnissen niemals aus den Nitronaphtalinsulfosäuren-1,6 und -1,7 die *Clevesäure* entsteht, eine Tatsache, die recht bemerkenswert ist. Vielleicht wurden von dem Erfinder die erhaltenen Lösungen einfach titriert, was nicht angängig erscheint, da sich bekanntlich die Hydroxylamine genau wie die Amine mit salpetriger Säure in die Nitroso-, resp. Diazoverbindungen überführen lassen.

Die erhaltenen Resultate luden zu einer genaueren Untersuchung ein, da es unter Umständen wichtig sein konnte, direkt aus den Nitriergemischen nach dem Verdünnen mit Wasser durch Elektrolyse die technisch wichtigen Naphtylaminsulfosäuren zu gewinnen. Diese sind in Wasser entweder unlöslich und fallen direkt aus (*Erdmann'sche Säure* 1,8, *Laurent'sche Säure* 1,5, *Clevesäuren* 1,6 und 1,7), oder dann können sie wie die Naphtylamintrisulfosäure-1,3,6,8 einfach aus der wässerigen sauren Lösung ausgesalzen werden.

Die elektrolytische Reduktion wurde von Herrn dipl. chem. *Paul Weissenbach* unabhängig von der Firma *Geigy* im hiesigen Laboratorium vorgenommen und wir können daher kurz darüber hinweg gehen. Wir finden, dass sich allerdings die Naphtylamintrisulfosäure-1,3,6,8 in schwefelsaurer Lösung glatt zur Aminosäure reduzieren lässt, dass dagegen die Monosulfosäuren eine merkwürdige Verschiedenheit aufweisen.

Die α -Säuren lassen sich leicht vollkommen reduzieren, sei es in saurer, sei es in neutraler Lösung. Man erhält sowohl an der Kathode, als auch beim langen Kochen der Nitrosäuren mit viel Gusseisenpulver glatt die Naphtylaminsulfosäuren-1,5 und -1,8. Dagegen ist es uns nicht gelungen, die *Cleve'schen Säuren* weder an der Kathode aus Blei, Blei-Zinn, Blei-Kupfer, noch durch stundenlanges Kochen mit viel Eisenpulver in Gegenwart von

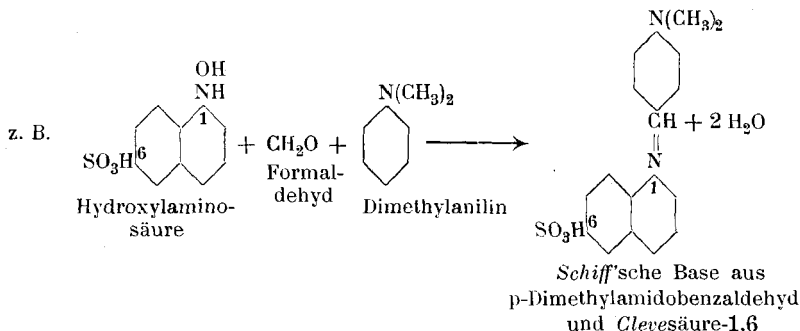
Ferrosulfat weiter als bis zur Hydroxylaminstufe zu reduzieren. Nur ganz schwach saure Reduktion, am besten mit etwas Ferroacetat, so wie sie z. B. in *Fierz*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, beschrieben ist, gibt ein befriedigendes Resultat, obschon auch bei sorgfältigster Reduktion immer ein gewisser Teil nur bis zur Hydroxylaminstufe reduziert wird. Die Mutterlaugen enthalten immer etwas Hydroxylamine, die die leichte Oxydation der unreinen *Clevesäuren* bewirken.

Zur genauen Aufklärung wurden verschiedene Nitronaphtylaminsulfosäuren der chemischen Reduktion mit Eisen und der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden unterworfen, nämlich

1. die Nitronaphtalinsulfosäure-1,8 und -1,5;
2. die Nitronaphtalinsulfosäure-1,6 und -1,7, und schliesslich
3. die Nitronaphtalintrisulfosäure-1,3,6,8. Über die Darstellung dieser Nitroverbindungen findet man genauere Details in der Dissertation des Herrn *Weissenbach*.

Wir finden, dass sich die 1,5- und die 1,8-Nitrosäure, wenn man sie vorsichtig auf Eisenspähne laufen lässt, zuerst zum Hydroxylaminkörper reduziert, der aber beim längeren Kochen glatt in das Amin übergeht, vorausgesetzt, dass die Reaktion neutral bleibt. Die *Clevesäuren* dagegen können in Gegenwart von Eisenvitriol nicht weiter als bis zur Hydroxylaminstufe reduziert werden, wie es sich auch zeigt, dass selbst bei sehr langer Einwirkung des kathodischen Wasserstoffes in mineral-saurer Lösung nur die Hydroxylamine entstehen. Sowie $\frac{2}{3}$ der theoretisch benötigten Menge an elektrischer Energie verbraucht sind, beginnt eine lebhaft Wasserstoffentwicklung, während bei den Säuren von *Erdmann* und *Lawrent* diese erst beginnt, wenn gegen 90% der benötigten Ampèrestunden verbraucht sind. Dass in der unvollständig reduzierten Lösung der *Clevesäuren* sich wirklich die Hydroxylaminverbindungen befinden, ist sehr leicht nachzuweisen, obschon es nicht gelungen ist, diese rein abzuscheiden, da sie ausserordentlich leicht löslich sind. Dagegen reduziert die Lösung, wenn man sie mit Natronlauge alkalisch macht, augenblicklich *Fehling'sche* Lösung und erzeugt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Diese Reaktionen könnten allerdings ebensogut der eventuell gebildeten Amidonaphtolsulfosäure zugeschrieben werden, sodass eine genauere Charakterisierung wünschenswert war. Der einwandfreie Nachweis ist uns in der

Weise gelungen, dass wir aus der Lösung die Hydroxylamin-körper in der Form ihrer Anhydroverbindungen abschieden, welche sich bilden, wenn man sie mit der berechneten Menge Formaldehyd und Dimethylanilin zusammenbringt. Es bilden sich augenblicklich rote Niederschläge von der Formel:



Derartige Anhydroverbindungen werden von *Sandmeyer*¹⁾ in grösserer Anzahl beschrieben und dienen zur Darstellung von substituierten Aminobenzaldehyden. Die Benzylidenverbindungen, die wir erhalten haben, sind anfangs schön krystallin, verharzen aber sehr rasch, sodass es nicht möglich war, sie genauer zu charakterisieren. Der Stickstoffgehalt fiel ca. 1% zu tief aus, aber wir glauben dennoch, dass die den *Sandmeyer*'schen entsprechenden Verbindungen vorliegen.

Die Charakterisierung der Naphtylaminsulfosäuren-1,5 und -1,8 ist sehr leicht; sie fallen aus der Reduktionsflüssigkeit direkt aus und können mittelst der Natriumsalze getrennt werden. Es entstehen gegen 80% der theoretisch möglichen Menge an reinen Aminosäuren, während der Rest in Lösung verbleibt. An eine technische Verwertung wäre in diesem Falle vielleicht zu denken, da man die gesamte überschüssige Schwefelsäure zurückgewinnt.

Die Reduktion endlich der Nitronaphtalintrisulfosäure-1,3,6,8 verläuft in mineralsaurer, schwach essigsaurer und neutraler Lösung mit Eisen und an der Kathode quantitativ, sodass man in allen Fällen aus der fertigreduzierten Lösung nach dem Ansäuern und Versetzen mit Kochsalz das saure Natriumsalz der sogenannten *Koch*'schen Säure ausscheiden kann. Die Reinheit der aus der elektrolytisch erhaltenen Sulfosäure gewonnenen Derivate, wie H-

¹⁾ D. R. P. 103 578 (G) 105 403 (G).

Säure und Chromotropsäure, steht der auf anderem Wege erhaltenen in keiner Weise nach.

Damit wurde festgestellt, dass entgegen den Angaben der Literatur sich die Nitrokörper der aromatischen Reihe, je nach ihrer Konstitution, ganz verschieden verhalten, wenn man sie der Einwirkung von Wasserstoff an der Kathode unterwirft, und eine nähere Untersuchung, um die Gründe dieses unerwarteten Verhaltens aufzuklären, schien wünschenswert. Da die p-Stelle in allen untersuchten Nitroverbindungen frei war (mit Wasserstoff besetzt) und somit in allen Fällen eine Umlagerung stattfinden konnte, wurde vermutet, dass die Acidität der verschiedenen Säuren vielleicht eine gewisse Rolle spielte, da nicht einzusehen war, wieso sich die *Clevesäuren* so ganz verschieden von den α -Säuren verhalten sollten. Alle untersuchten Nitrosäuren wurden nach den Angaben der Literatur hergestellt, sowie auch die noch unbekannte Nitronaphtalintrisulfosäure-1,3,6,8. Diese wurde von einem anderen Mitarbeiter isoliert und wird später genauer beschrieben werden. Hier sei nur soviel gesagt, dass sich diese Säure aus der sehr konzentrierten wässrigen Lösung mit Salzsäuregas ausfällen lässt. Sie krystallisiert in feinen gelben Nadeln, welche 8 Mol. Krystallwasser enthalten, die im Exsikkator über Schwefelsäure z. T. abgegeben werden. Es wurde gefunden, dass die spezifische Leitfähigkeit aller dieser Säuren wenig verschieden ist; sie stellen alle sehr starke Säuren dar, welche stärker als Schwefelsäure und ebensostark wie Salzsäure sind. Die genauen Zahlen mit allen Details findet man in der obenerwähnten Dissertation von *P. Weissenbach*.

Dissoziationskonstanten (bestimmt nach *Kohlrausch*)¹⁾

1,6-Nitronaphtalinsulfosäure	k = 0,10
1,7-Nitronaphtalinsulfosäure	k = 0,13
1,5-Nitronaphtalinsulfosäure	k = 0,15
1,8-Nitronaphtalinsulfosäure	k = 0,094
1,3,6,8-Nitronaphtalintrisulfosäure	k = 0,055

Allgemein gesprochen, geht aus diesen Zahlen hervor, dass die Monosulfosäuren etwas stärker sind als die Trisulfosäure, und dass

¹⁾ Siehe *Landolt und Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen.

sie schon in $\frac{1}{32}$ -n.Lösungen zu 90% dissoziiert sind. Die Nitrotrisulfosäure scheint entschieden die schwächste der untersuchten Säuren zu sein. Ob durch diese kleine Verschiedenheit in der Dissoziation das verschiedene Verhalten an der Kathode erklärt werden kann, erscheint uns zweifelhaft.

Immerhin schien es der Mühe wert, einmal die freien Naphtalinsulfosäuren auf ihren Dissoziationsgrad zu untersuchen und es zeigte sich, dass sowohl die α - als auch die β -Naphtalinsulfosäure noch nicht in dieser Richtung untersucht worden ist. Die β -Säure ist wohl von Witt¹⁾ sehr genau untersucht und deren Trihydrat isoliert worden. Er hat auch viele Salze dargestellt, es aber unterlassen, die wichtigste Konstante einer Säure, nämlich die Dissoziationskonstante, anzugeben. Wir haben daher diese Lücke ausgefüllt und zugleich die α -Säure in vollkommen reinem Zustande isoliert. Die Beschreibung dieser Säure findet sich in der folgenden Abhandlung.

Die Dissoziationskonstanten der beiden isomeren Säuren sind:

α -Säure . . .	$k = 0,18$
β -Säure . . .	$k = 0,25^2)$.

Auch hier liegen die Werte so nahe beieinander, dass es nicht möglich ist, daraus auf die verschiedene Reduzierbarkeit der Nitroderivate einen Schluss zu ziehen.

Experimenteller Teil.

Die näheren Details finden sich in der schon zitierten Dissertation von *P. Weissenbach*. Die Arbeitsweise war wie folgt:

Die Nitrosäuren wurden, so wie sie bei der Darstellung erhalten werden, mit so viel Wasser verdünnt, dass eine Schwefelsäure von ca. 10% entstand. Ein aliquoter Teil wurde in einen Glasstutzen gebracht, und in diesen eine poröse Tonzelle gestellt, welche eine Schwefelsäure von 15% enthielt. Im allgemeinen wurde 0,1 Mol. Naphtalin angesetzt. Die Kathode war ein durchlochter Bleizylinder von 200 cm² Oberfläche, die Anode ein Bleistreifen von 100 cm² Oberfläche. Die Stromdichte betrug 200–600

¹⁾ B. **48**, 743 (1915).

²⁾ *R. Wegscheider* und *P. Lux* fanden an nicht ganz reiner β -Naphtalinsulfosäure $k = 0,28$. M. **30**, 411 (1909).

Amp. auf den dm^2 . Es wurden auch verschiedene Experimente gemacht, um die Aktivität der Kathode zu erhöhen, indem nach verschiedenen Vorschlägen auf der Bleioberfläche Bleischwamm, oder auf Nickel- und Kupferkathoden Zinn oder Kupfer niedergeschlagen wurde. Dadurch gelingt es aber nur, die Reduktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, ohne dass deshalb z. B. die *Clevesäuren* weiter als bis zur Hydroxylaminstufe reduziert würden. Auch die Erhöhung der Temperatur hat lediglich einen beschleunigenden Einfluss, ohne dem Reaktionsverlauf eine andere Richtung zu geben. Die Konzentration der Nitrosäuren in Schwefelsäure beträgt ca. 0,3–0,5 – n., jene der Schwefelsäure ist ca. 10%, wobei diese Konzentrationen innert ziemlich weiter Grenzen ändern können, ohne dass das Resultat merklich verschoben wird.

Lässt man die mit Wasser verdünnten Nitriergemische langsam auf sehr gut bewegtes Eis laufen, so scheiden sich die Ferrosalze der *Laurent'schen* und der *Erdmann'schen* Sulfosäuren mit der Zeit vollkommen aus und können nach bekannten Methoden isoliert werden. Dagegen scheiden sich selbst bei sehr langem Kochen die *Clevesäuren* nicht aus, sie verbleiben als Eisenverbindungen der Hydroxylaminsulfosäuren in Lösung und können, wie vorher bemerkt, nicht rein abgeschieden werden. Etwa entstehende Niederschläge entpuppen sich bei der Untersuchung als Gemische der immer in kleinen Mengen vorhandenen 1,5- und 1,8-Säuren. Ob es gelingt, durch Änderung der Konzentration die vollkommene Reduktion zu erzwingen, bleibe dahingestellt; sie ist uns trotz vieler Versuche nie gelungen.

Zürich, Organisch-technisches Laboratorium
der Eidgen. Technischen Hochschule. November 1919.

Zur Kenntnis der 1-Naphtalinsulfosäure

von

Hans Eduard Fierz und Paul Weissenbach.

(24. I. 20.)

Obschon 100 Jahre vergangen sind, dass *Brande*¹⁾ gezeigt hat, dass bei der Behandlung von Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure eine neue Verbindung entsteht, so ist bis heute die reine 1-Naphtalinsulfosäure noch nicht genau beschrieben worden. *Faraday*²⁾ fand, dass man aus dem Reaktionsgemische zwei Arten von Salzen gewinnen kann, die später als Salze zweier verschiedener Säuren erkannt wurden. Nach *Faraday* beschäftigten sich viele Chemiker mit der interessanten Substanz³⁾ und manche zum Teil widersprechende Angaben darüber sind in die Literatur übergegangen. Auch die grosse Arbeit *Euwes*'⁴⁾ über die α - und β -Naphtalinsulfosäure gibt keine genauen Angaben über das reine α -Isomere, sodass es wünschenswert schien, einmal diese auch technisch wichtige Sulfosäure genau zu charakterisieren.

Nun hat *O. N. Witt*⁵⁾ die isomere β -Säure in einer längeren Arbeit genau beschrieben und uns eine Arbeit über die α -Säure in Aussicht gestellt. Leider ist dieses Versprechen infolge des Hinschiedes von *Witt* unerfüllbar geworden und wir haben versucht, die Lücke auszufüllen, umsomehr, als, wie wir in der vorhergegangenen Arbeit zeigten, die Kenntnis der Dissoziationskonstanten der beiden Naphtalinmonosulfosäuren ein gewisses Interesse bot.

Bei der Behandlung von fein pulverisiertem Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure (93%) entsteht nach den Angaben von *Landshoff* und *Meyer*⁶⁾ bei 40° C. reine α -Säure, und die Beobachtungen von *Euwes*⁷⁾ machten die Angabe recht wahrschein-

1) Quart. Journ. of Science, **8**, 289 (1819).

2) Philos. Transact. **116**, II, 140 (1826) und A. Ch. [2] **34**, 164 (1827).

3) *Liebig* und *Wöhler*, Pogg. Ann. **24**, 169 (1832); *Regnault*, A. Ch. [2] **65**, 87 (1837); *Berzelius*, A. **28**, 9 (1838); *Kimberley*, A. **114**, 129 (1860); *Merz*, Zeitschr. f. Chem. **4**, 393 (1868); *Merz* und *Weith*, B. **3**, 195 (1870); *Merz* und *Mühlhäuser*, B. **3**, 710 (1870).

4) R. **28**, 298 (1909). 5) B. **48**, 743 (1915).

6) D. R. P. 50 411 (1889). 7) loc. cit.

lich. *Euwes* hat gezeigt, dass bei 80° 96,4% an α -Säure entsteht, die er durch das Bleisalz identifizierte, und die Angabe, dass bei 40°, oder gar bei tieferer Temperatur nur α -Säure entstehe, schien recht einleuchtend. *Euwes* zeigte auch, dass sich die β -Säure in konzentrierter Schwefelsäure immer bei einer bestimmten Temperatur in ein Gemisch der beiden Sulfosäuren umlagere, und die Tatsachen schienen darauf hinzuweisen, dass die α -Säure das stabilere Produkt sei, denn sogar beim Erhitzen auf 165° gelingt es nicht, mehr als 85% an β -Säure zu erhalten, wie *Witt* nachwies.

Unsere Untersuchungen zeigen nun, dass unter allen Umständen ein Gemisch von α - und β -Säure entsteht, und dass sogar bei Temperaturen unter 0° immer mindestens 2% an β -Säure gebildet wird.

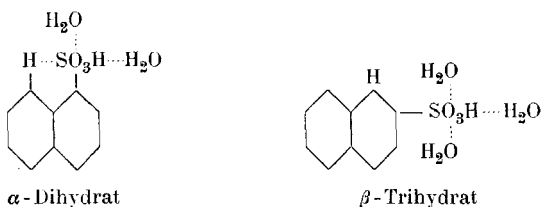
Wenn man feinst pulverisiertes Naphtalin in die doppelte Menge Schwefelsäure von 100% H_2SO_4 einträgt, und die Temperatur nicht über 10° steigen lässt, so bleiben 5—20% des Naphtalins unverändert. Beim Eingiessen in die zehnfache Menge Wasser scheidet sich innert 24 Stunden alles unveränderte Naphtalin aus und die filtrierte Lösung gibt beim Eindampfen im Vakuum auf ein spezifisches Gewicht von 1,29—1,30 keinerlei Trübung, sie bleibt vollkommen farblos, vorausgesetzt, dass ganz reines Naphtalin verwendet wurde. Kühlt man die Lösung auf 0°, so kann es vorkommen, dass auch nach vielen Tagen kein Niederschlag gebildet wird. Impft man aber die Masse mit einer kleinen Menge von unreiner α -Säure, so erstarrt der ganze Gefässinhalt zu einem weissen Kuchen winziger Krystalle, die leicht filtriert werden können. Diese werden nach starkem Abpressen unter der Spindel- presse im zehnten Teil ihres Gewichtes an reinem Wasser gelöst und mit soviel reiner konzentrierter Salzsäure von 30—35% versetzt, dass eine Lösung von mindestens 20% HCl entsteht. Aus dieser Lösung scheidet sich die α -Säure wieder aus, wobei man vorteilhaft die Flüssigkeit unter 0° abkühlt. Durch Wiederholen der Reinigungsoperation gelingt es leicht, eine von Schwefelsäure vollkommen reine Substanz zu erhalten, die im Exsikkator über 50%iger Natronlauge alle Salzsäure abgibt. Die Mutterlaugen werden im Vakuum unter 35° weiter eingengt und weitere Fraktionen von reiner α -Säure erhalten. Zum Schlusse erscheinen in den Endlaugen die grossen Blätter des von *Witt* beschriebenen

Trihydrates der β -Säure, ein Beweis, dass sogar bei einer Sulfurierungstemperatur unter 5° eine gewisse Menge an dieser Säure entsteht.

Die reine α -Säure erscheint unter dem Mikroskop in Form winziger Säulchen, die eine spitzige Pyramide tragen. Oft sind viele Individuen zu Drusen vereinigt. Sie enthält nach der Analyse 2 Mol. Krystallwasser, die nicht vollkommen ausgetrieben werden können, ohne dass die Substanz zerstört wird. Die reine Säure ist nicht zerfliesslich, indem eine Probe während 2 Wochen offen an der Luft kein Wasser aufnahm, während eine Probe, die im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure 1,1 Mol. Wasser verloren hatte, diese 1,1 Mol. wieder quantitativ an der Luft aufnahm. So genau und scharf ist der Unterschied in bezug auf den Krystallwassergehalt der α - und der β -Sulfosäure, dass es ein Leichtes ist, in einem Gemisch der beiden Säuren durch einfache Titration den Gehalt an den beiden isomeren Säuren zu bestimmen. Unsere Analysen zeigen, dass sogar bei einer Sulfurierungstemperatur von 0° mindestens 2% an β -Säure entstehen, eine Beobachtung, die nicht nur wissenschaftlich, sondern auch technisch von Bedeutung ist. Es scheint damit wahrscheinlich, dass die erste Verbindung, die bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Naphtalin entsteht, nicht die α -Säure ist, sondern dass sich zuerst vielleicht eine Verbindung in zweiter Sphäre bildet (Nebenvalenz-Verbindung??), die sich dann, je nach den äusseren Bedingungen, entweder in die α - oder in die β -Säure verwandelt. Derartige primäre Verbindungen scheinen sich überhaupt immer zuerst zu bilden, so bei der Kuppelungsreaktion, bei der Chlorierung und der Nitrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Beachtenswert ist ferner, dass es uns nicht gelungen ist, durch Nitrierung des Naphtalins bei 165° in Nitrobenzol ein anderes Produkt als α -Nitronaphtalin zu erhalten; Spuren von β -Nitrokörper mögen sich bilden, wie schon von *Reverdin* und *Noelting*¹⁾ nachgewiesen wurde. Sicher ist, dass die α - und die β -Stellung im Naphtalin prinzipiell gleichwertig sind, und es ist denkbar, dass der Grund, warum sich die α -Säure leichter bildet, in sterischen Verhältnissen zu suchen ist. Wenn man sich ein Bild von der hydratisierten α - und β -Säure machen will, so fällt

1) Sur la constitution de la naphtaline (1888), p. 35.

auf, dass die β -Säure, sterisch betrachtet, leichter befähigt ist, ein Trihydrat zu bilden, als die α -Säure:



Ob diese Tatsache die leichtere Bildungsweise der α -Säure erklärt, bleibe dahingestellt.

Es wurden eine Anzahl bekannter und neuer Salze der reinen α -Säure hergestellt, die sich genau wie die reinen Salze der β -Säure durch schöne Form und oft beträchtliche Grösse der Krystalle auszeichnen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der α -Naphtalinsulfosäure.

In einem Becher aus Porzellan werden 260 gr Schwefelsäuremonohydrat auf 0° abgekühlt, und in die mechanisch bewegte Flüssigkeit rasch 128 gr feinst pulverisiertes Naphtalin eingetragen. Sowie alles gut gemischt ist, impft man die Masse mit ein wenig roher α -Säure, worauf sich die α -Säure innert ca. 1 Stunde so massenhaft ausscheidet, dass man nicht mehr rühren kann. Die Temperatur steigt je nach der Kühlung nicht, oder gegen 30° . Je nach dieser Temperaturerhöhung bleiben 6—25 gr Naphtalin unangegriffen. Man verdünnt das Gemisch mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser und lässt über Nacht stehen. Man filtriert durch ein gutes Papierfilter und verdampft die klare farblose Lösung unter 20 mm Druck bei 35° auf ein spezifisches Gewicht von 1,29—1,30. Es entsteht gar keine Trübung und kein weiterer Niederschlag ist bemerklich, ein Beweis, dass sich keine Harze oder Sulfone gebildet haben. Im Eisschrank erstarrt die Masse im Laufe eines Tages zu einem Kuchen, bestehend aus dem Dihydrate der reinen 1-Naphtalinsulfosäure. Es kann vorkommen, dass man genötigt ist, die syrupdicke Lösung zu impfen; hat man aber einmal das Präparat im Laboratorium hergestellt, so genügen

die Impfkeme, um immer mit Sicherheit die Krystallisation einzuleiten. Der feste Kuchen wird gut zerdrückt und auf der Nutsche durch Baumwolle filtriert. Man presst unter der Spindel-
presse aus und löst den Kuchen in einem Zehntel seines Gewichts
heissen Wassers. Darauf gibt man so viel Salzsäure von 30 oder
35% zu, dass eine Salzsäure von 20% entsteht, und lässt
24 Stunden im Eisschrank stehen. Es fällt schätzungsweise die
Hälfte der Sulfosäure wieder aus und durch Wiederholung der
Fälloperation gelingt es leicht, alle Schwefelsäure vollkommen zu
entfernen. Meist genügen drei Fällungen, um die letzten Spuren
wegzubringen. Die so erhaltene Sulfosäure stellt wie erwähnt
winzige Krystalle dar, die analysiert wurden. Die Naphtalin-1-
Sulfosäure schmilzt bei 90°.

0,2131 gr Subst. gaben 0,3820 gr CO₂ und 0,0957 gr H₂O

C ₁₀ H ₇ SO ₃ H + 2 H ₂ O	Ber. C 49,14	H 4,95%
	Gef. „ 48,89	„ 5,02%

Hygroskopizität. 1,7303 gr des Dihydrates nahmen innert
zwei Wochen 0,0039 gr Wasser auf. Diese Menge variierte je
nach der Witterung, aber niemals zerfloss die Substanz. Im Ex-
sikkator über konzentrierter Schwefelsäure verlor die Substanz
im Vakuum innert 8 Tagen 1,1 Mol. Wasser. Der Luft ausgesetzt
wurden diese 1,1 Mol. Wasser in zwei Tagen wieder vollständig
angenommen.

2,087 gr Subst. verloren	0,1840 gr = 8,42%
1 Mol. würde entsprechen	= 7,38%

Titrierung. Durch Titration mit 0,2 - n. Natronlauge wurde
immer ein Molekulargewicht von 243,7—244,7 gefunden. Die
wasserfreie Naphtalinsulfosäure hat ein Molekulargewicht von
208,1, das Monohydrat 226,1, das Dihydrat 244,21 und das Tri-
hydrat 262,18.

Die Mutterlaugen wurden verschiedene Male im Vakuum
wiedereingedampft und wieder mit Salzsäure gefällt. Aus den
letzten Mutterlaugen erhält man Säuren, deren Wassergehalt
sprunghaft bis auf 3 Mol. ansteigt. Die Endlaugen geben prächtige
Krystalle des reinen Trihydrates der β-Säure, das in grossen
Blättern erscheint. Durch Titration aller Fraktionen ist es mög-
lich, nachzuweisen, dass schätzungsweise auch bei 0° Sulfurierungs-
temperatur immer 2% β-Säure entstehen.

Salze der α -Säure.

Die Salze zeichnen sich durch grosse Löslichkeit aus, und sie wurden durch Neutralisation der reinen freien α -Säure mit den reinen Basen oder deren Carbonaten erhalten.

Ammoniumsalz $C_{10}H_7SO_3 \cdot NH_4$. Aus der viskosen Lösung scheiden sich perlmutterglänzende Blätter des wasserfreien Salzes aus. Das Salz krystallisiert in dünnen Lamellen, die auch bei 150° keine Gewichtsabnahme zeigen.

Das Kaliumsalz $C_{10}H_7SO_3K + \frac{1}{2} H_2O$ krystallisiert, wie schon *Merz* fand, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Es bildet schöne Blättchen.

Das Bleisalz $(C_{10}H_7SO_3)_2Pb + 3 H_2O$ verliert bei 85° zwei Mol. Wasser. Stark glänzende eckige Blätter.

0,4639 gr Subst. verloren bei 85° 0,0258 gr Wasser = 5,56 %
Ber. für 2 Mol. Wasser = 5,48 %

0,9598 gr Subst. verloren bei 150° 0,0763 gr Wasser = 8,04 %
Ber. für 3 Mol. Wasser = 8,00 %

Das Zinksalz $(C_{10}H_7SO_3)_2Zn + 6 H_2O$ krystallisiert in dünnen Blättchen, die oft über 2 cm^2 gross werden. Er enthält wie das β -Salz 6 Mol. Wasser.

0,2410 gr Subst. verloren bei 190° 0,445 gr Wasser = 18,46 %
Ber. für 6 Mol. Wasser = 18,40 %

Das Kobaltsalz $(C_{10}H_7SO_3)_2Co + 6 H_2O$ stellt grosse glänzende blassrosa Blätter von beträchtlichen Dimensionen dar, die oft über 5 cm gross werden.

0,2859 gr Subst. verloren bei 180° 0,0527 gr Wasser = 18,43 %
Ber. für 6 Mol. Wasser = 18,59 %

Wasserfrei ist das Salz blauviolett und es wird an der Luft wieder rot.

Das Nickelsalz $(C_{10}H_7SO_3)_2Ni + 6 H_2O$ bildet ebenfalls grosse dünne, hellgrüne glänzende Blätter, die oft gegen 8 cm lang und breit werden. Bei 185° verliert das Salz 6 Mol. Wasser und wird dabei gelb.

0,3248 gr Subst. verloren 0,0606 gr Wasser = 18,66 %
Ber. für 6 Mol. Wasser = 18,60 %

Das Kupfersalz $(C_{10}H_7SO_3)_2Cu + 6 H_2O$ bildet türkisblaue glitzernde Blätter, die bei 180° 6 Mol. Wasser verlieren, wobei das Salz orange gelb wird.

0,1415 gr Subst. verloren 0,0246 gr Wasser = 18,65 %
Ber. für 6 Mol. Wasser = 18,45 %

Bei längerem Erhitzen nimmt das Gewicht wieder etwas zu, was jedenfalls einer Sauerstoffaufnahme zuzuschreiben ist.

Das Kadmiumsalz $(C_{10}H_7SO_3)_2Cd + 6 H_2O$ bildet ebenfalls wie das Zinksalz Blättchen, die 6 Mol. Wasser enthalten.

0,2011 gr Subst. verloren bei 175° 0,0339 gr Wasser = 16,86 %
Ber. für 6 Mol. Wasser = 17,03 %

Es wurden auch die Natrium-, Calcium-, Strontium-¹⁾ und Bariumsalze hergestellt, die den bisherigen Angaben vollkommen entsprechen²⁾.

Zürich, Organisch-technisches Laboratorium
der Eidgen. Technischen Hochschule. November 1919.

Über die Einwirkung von wässrigem Aetznatron auf die α -Naphthylaminmonosulfosäuren

von

Hans Eduard Fierz.

(24. I. 20)

Die Natronschmelze der verschiedenen Naphthylaminmonosulfosäuren ist in Patenten und sonstigen Veröffentlichungen beschrieben, aber in ganz seltenen Fällen finden sich Angaben über den quantitativen Verlauf derartiger Reaktionen. Meistens begnügt sich der Erfinder zu behaupten, dass die Ausbeute vorzüglich sei, oder dass man eine gewisse Substanz erhalte. Nir-

¹⁾ Krystallisiert mit 2 H_2O .

²⁾ Siehe *Beilstein*, II. 201 (1904).

gends ist über die erhaltenen Mengen genaueres gesagt und über die Nebenreaktionen schweigen sich die Veröffentlichungen meistens vollständig aus. In seltenen Fällen wird behauptet, dass man durch Variation der Bedingungen ein anderes Resultat erhalte, wie z. B. in dem bekannten D. R. P. 69 722, wo nebenbei erwähnt wird, dass beim Erhitzen der Naphtylamintrisulfosäure-1,3,6,8 mit 5%iger Natronlauge „unter hohem Druck“ die Dioxynaphtalindisulfosäure-1,8,3,6 entstehe, während bei Erhitzen auf 185° im offenen Tiegel mit konzentriertem Ätznatron die Amidonaphtoldisulfosäure-1,8,3,6 entstehe. Daneben gibt es eine ganze Anzahl von Patenten, aus denen hervorgeht, dass hochkonzentriertes Alkali eine Amidogruppe intakt lässt, während verdünntes Alkali diese durch Hydroxyl ersetzt. So entsteht aus der Naphtylaminsulfosäure-1,8 mit Ätzkali hoher Konzentration das 1,8-Amidonaphtol, während verdünntes Ätznatron daraus 1,8-Dioxynaphtalin erzeugt. Es liegt auf der Hand, dass derartige Reaktionen niemals nur in einer Richtung verlaufen, sondern neben einer Hauptreaktion immer noch verschiedene Nebenreaktionen vor sich gehen werden, zum Schaden der gewünschten Hauptreaktion. Es wäre aus diesem Grunde auch ziemlich aussichtslos, die verschiedenen Reaktionsprodukte bei komplizierten Naphtylaminsulfosäuren quantitativ zu bestimmen und es wurde daher versucht, wenigstens in den einfachsten Fällen einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu bekommen. Als einfachste Beispiele habe ich folgende Naphtylaminsulfosäuren der Alkalischmelze unterworfen:

1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-; und zum Vergleich die ganz reinen Naphtalinsulfosäuren α und β .

Diese Sulfosäuren wurden schon verschiedentlich mit schmelzendem Alkali behandelt und je nach den Versuchsbedingungen ganz verschiedene Endprodukte erhalten.

Die Einwirkung des Alkalis kann nach unseren Kenntnissen drei verschiedene Wirkungen hervorrufen. Die Sulfo-Gruppe kann durch die OH-Gruppe ersetzt werden, oder auch durch Wasserstoff. Die Aminogruppe kann ihrerseits durch die OH-Gruppe ersetzt werden, dagegen ist uns kein Fall bekannt, dass sie durch Einwirkung wässriger Laugen durch Wasserstoff ersetzt würde. Es steht also zu erwarten, dass aus einem gegebenen Material ganz verschiedene Körper erhalten werden, ja, dass diese meistens mit- und nebeneinander entstehen. Man kann

bei der Alkalischemelze der α -Naphtylaminsulfosäuren folgende Substanzen erwarten:

α -Naphtol, Amidonaphtol, Dioxynaphtalin und α -Naphtylamin. In der Tat sind alle vier genannten Körper in verschiedenen Mengenverhältnissen beobachtet worden, neben unverändertem Ausgangsmaterial, falls die Temperatur, oder die Reaktionsdauer ungenügend bemessen wurde. In gewissen Fällen, und zwar ist das ganz besonders bei Kalilauge der Fall, treten neben der Hydrolyse Oxydationen auf, die zu Polyoxynaphtalinen führen. Hochkonzentriertes Alkali wirkt in dieser Beziehung weniger energisch als verdünntes, und die Schmelztemperatur muss über 200° betragen, damit diese Nebenreaktion deutlich wird. Es entstehen stark grünfluoreszierende Körper, deren Analyse nicht gelungen ist, da sie rasch verharzen. Vermutlich bilden sich aus den entstandenen Trioxynaphtalinen (Tetra?) die Harze, welche man bei der Alkalischemelze der Naphtylaminsulfosäuren immer beobachtet. Genaueres ist nicht darüber auszusagen, da keine quantitative Titriermethode für derartige Oxykörper bekannt ist¹⁾.

Die Arbeitsweise war die folgende:

Die freie Naphtylaminsulfosäure wurde mit der Natronlauge innig gemischt und im Rotierautoklaven, wie er an anderem Orte²⁾ beschrieben ist, unter stetem Rühren mit direkter Flamme sorgfältig erhitzt. Druck und Temperatur wurde genau abgelesen und etwaige Differenzen, die sich in den beiden Daten zeigten, durch Kontrolle des Manometers und des Thermometers aufgeklärt. Es ist nicht leicht, derartige Schmelzen genau zu regulieren, und oft mussten viele Versuche gemacht werden, bis gut übereinstimmende Zahlen erhalten wurden. Die Genauigkeit ist natürlich nicht mit jenen der quantitativen Analyse zu vergleichen. Immerhin gelingt es bei einiger Übung Werte zu erhalten, welche innerhalb 3—5 % mit Sicherheit stimmen. Die Aufarbeitung der erhaltenen Schmelzen geschah nach einem einfachen Schema. Zuerst wurde, wenn vorhanden, das unlösliche Natriumsalz der unveränderten Sulfosäure abfiltriert. Dann wurde das Naphtylamin mit Äther vorsichtig (Emulsionen!) drei Mal extrahiert, darauf mit Kohlendioxyd gesättigt und Amidonaphtol oder Naphtol

¹⁾ Auch m-Kresol kann sich bilden.

²⁾ Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie.

ausgezogen, worauf das Dioxynaphtalin mit Salzsäure gefällt wurde. Die Lösung enthielt nun Naphtolsulfosäure und nur noch wenig Dioxynaphtalin, das mit Äther vollkommen entfernt wurde, worauf die verschiedenen Naphtalinderivate mit Nitrit in salzsaurer Lösung, oder durch Kuppeln mit 0,5-n. Phenyl diazoniumchlorid bestimmt wurden. Immer fielen die Werte unter 100 % aus, da beträchtliche Mengen an Harz gebildet wurden. Dieses, als Polyoxynaphtalin zu den erhaltenen Resultaten dazu gezählt, ergab meistens einen Wert von gegen 100 %. Die erhaltenen Werte aus über 200 Schmelzen finden sich in den Dissertationen von *G. Schudel*, Zürich (1919) und *Raoul v. Muralt*, Zürich (1919) eingehend beschrieben. Die Naphtylaminsulfosäuren werden in verdünnter Salzsäurelösung mit n. Natriumnitrit titriert. Kaliumjodidstärkepapier von bekannter Empfindlichkeit diente als Indikator. Das Naphtol und die Naphtolsulfosäuren wurden mit Phenyl diazoniumchlorid in essigsaurer bzw. alkalischer Lösung bestimmt¹⁾. Das Dioxynaphtalin wird ebenfalls durch essigsäures Phenyl diazonium bestimmt, wobei man den entstehenden Niederschlag verschiedene Male mit Natronlauge auflösen und mit Essigsäure fällen muss, da viel Dioxynaphtalin niedergerissen wird (Tüpfelprobe).

Die erhaltenen Daten sind der Übersichtlichkeit halber auf Tafeln in Kurven aufgezeichnet, wodurch ein langer Kommentar überflüssig ist.

Festgestellt wurde folgendes:

In keinem Falle verläuft die Reaktion mit verdünntem Alkali auch nur annähernd quantitativ nach einer Richtung.

1. Die Naphtylaminsulfosäure-1,4 (Naphthionsäure) gibt folgende Reaktionsprodukte (vergl. Fig. 1—4):

- a) α -Naphtol bis zu 59 %;
- b) *Nevile-Winthersäure* (Naphtolsulfosäure-1,4) bis zu 54 %, welche mit der Zeit in α -Naphtol und Harze verwandelt wird;

c) Spuren von Dioxynaphtalin-1,4 (Naphthydrochinon), welches schon *Witt* und *Kaufmann*²⁾ beobachteten, ohne dessen Natur zu erkennen.

¹⁾ Siehe auch die Diss. von *G. Schudel*, Zürich (1919).

²⁾ B. 24, 3157 (1891).

Fig. 1. Naphthionsäure $\frac{1}{20}$ Mol.
4 Stunden 10% ige NaOH ($\frac{1}{20}$ Mol. NaOH 100% ige).

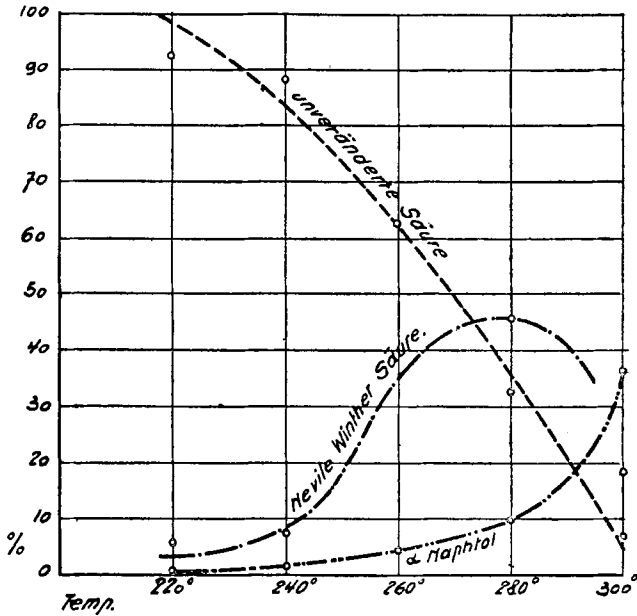


Fig. 2. Naphthionsäure $\frac{1}{20}$ Mol.
4 Stunden 50% ige NaOH ($\frac{1}{10}$ Mol. NaOH 100% ige).

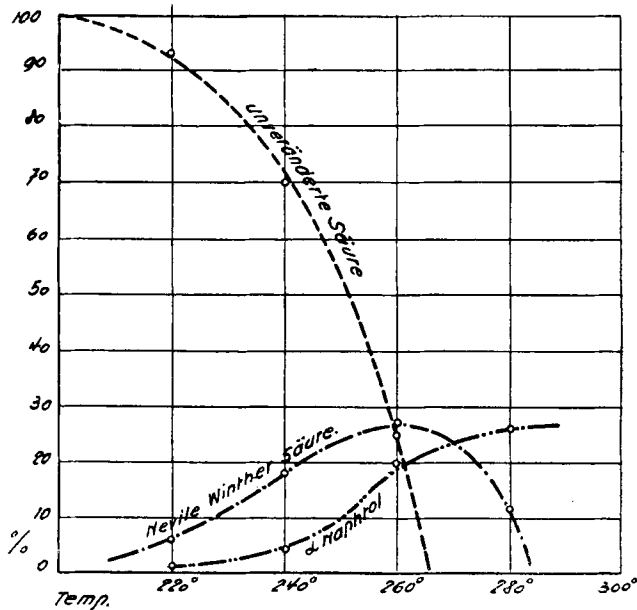


Fig. 3. Naphthionsäure $\frac{1}{20}$ Mol.

4 Stunden 20% ige NaOH ($\frac{1}{10}$ Mol. NaOH 100% ige)

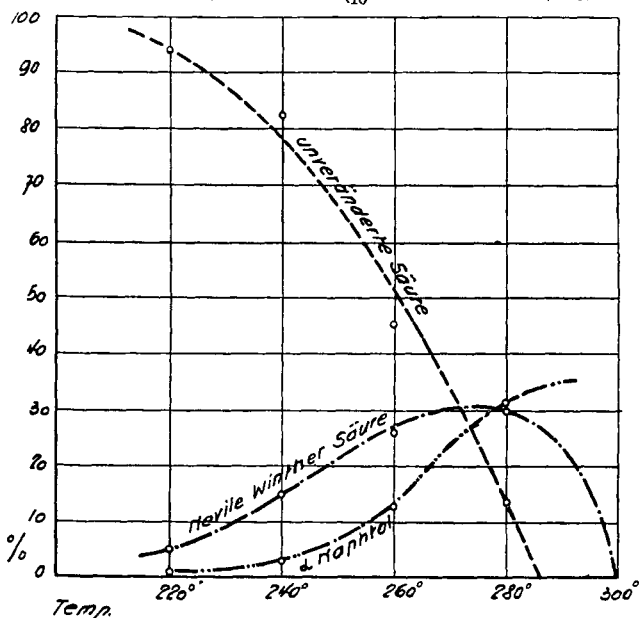
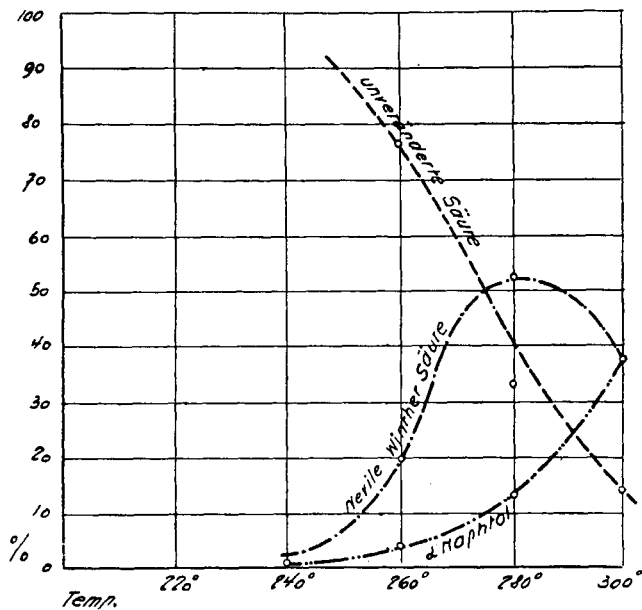


Fig. 4. Naphthionsäure $\frac{1}{20}$ Mol.

3 Stunden 10% ige NaOH ($\frac{1}{10}$ Mol. NaOH 100% ige)



Es konnte keine Spur von Naphtylamin gefunden werden.

2. Die Naphtylaminsulfosäure-1,8¹⁾ gibt folgende Resultate (s. Fig. 5—8):

- a) Dioxynaphtalin als Hauptprodukt bis zu 46,6% (man kann bei sehr raschem Erhitzen bis zu 70 % kommen);
- b) Naphtylamin bis zu 32,5 %;
- c) Naphtolsulfosäure-1,8, welche durch verdünntes Alkali nur spurenweise in Dioxynaphtalin verwandelt wird;
- d) Spuren von Amidonaphtol-1,8. Dieses wird durch verdünntes Ätznatron verharzt und nicht in Dioxynaphtalin-1,8 verwandelt. Daraus folgt, dass sich das Dioxynaphtalin, da es sich weder aus der Naphtolsulfosäure, noch aus dem 1,8-Amidonaphtol bildet, durch Hydrolyse der Naphtylaminsulfosäure entstehen muss, wobei beide Substituenten gleichzeitig ersetzt werden müssen. Dagegen bildet sich 1,8-Dioxynaphtalin aus der 1,8-Naphtolsulfosäure durch konzentriertes schmelzendes Kali bei ca. 230° in einer Ausbeute von gegen 65 %.

3. Die Naphtylaminsulfosäure-1,5 gibt folgendes Resultat (siehe auch Fig. 9 und 10):

- a) Dioxynaphtalin-1,5 bis zu 60,2 %;
- b) Amidonaphtol-1,5 bis zu 52,4 %;
- c) Naphtylamin bis zu 7,8 %;
- d) Wahrscheinlich sehr wenig Naphtolsulfosäure-1,5.

4. Die Naphtylaminsulfosäure-1,6 gab:

- | | |
|---|---|
| 1. Schmelze mit 20-prozentigem NaOH 3 Stunden 260°: | 2. Schmelze mit 50-prozentigem NaOH 3 Stunden 260°: |
| a) Unveränderte Säure 37 %; | a) Unveränderte Säure ?; |
| b) α -Naphtylamin 0,3 %; | b) α -Naphtylamin 3 %; |
| c) Naphtolsulfosäure 1,5(?) 49 %; | c) Naphtolsulfosäure 1,5(?) 47 %; |
| d) Spuren v. 1,6-Amidonaphtol; | d) Spuren v. 1,6-Amidonaphtol; |
| e) Dioxynaphtalin-1,6. | e) Dioxynaphtalin-1,6 17 %. |

¹⁾ Siehe auch die Diss. von *Raoul v. Muralt*, Zürich 1919.

Fig. 5. 1,8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann) $\frac{1}{20}$ Mol.
3. Stunden 10% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ige)

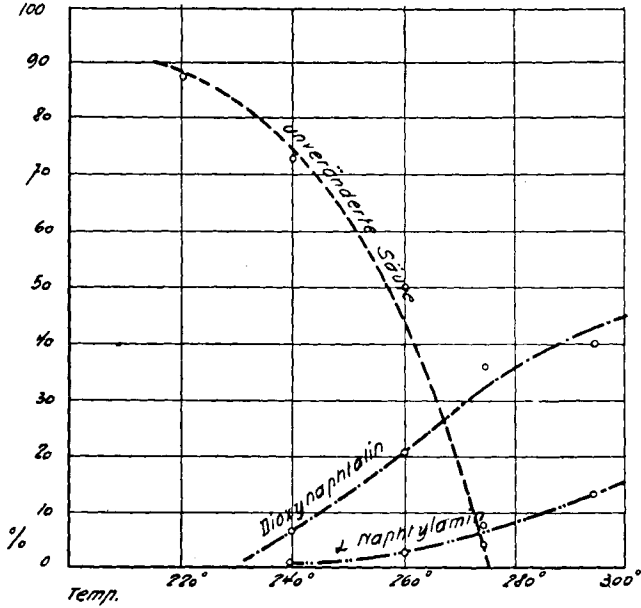


Fig. 6. 1,8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann) $\frac{1}{20}$ Mol.
3 Stunden 20% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ige)

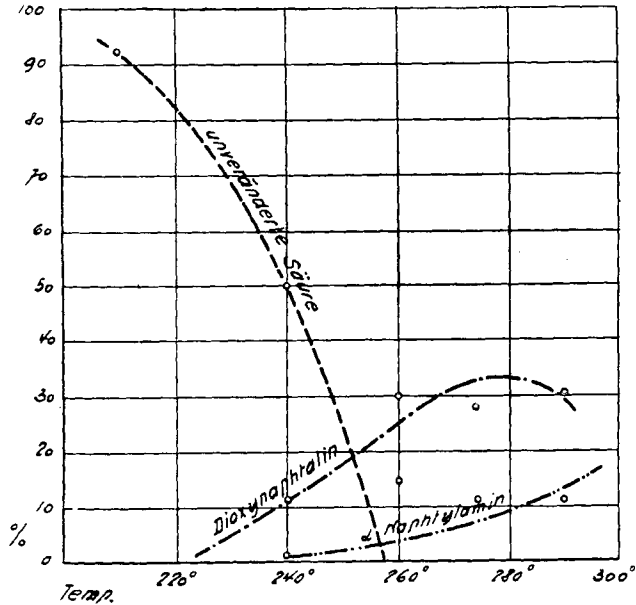


Fig. 7. 1,8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann) $\frac{1}{20}$ Mol.
6 Stunden 10% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ige)

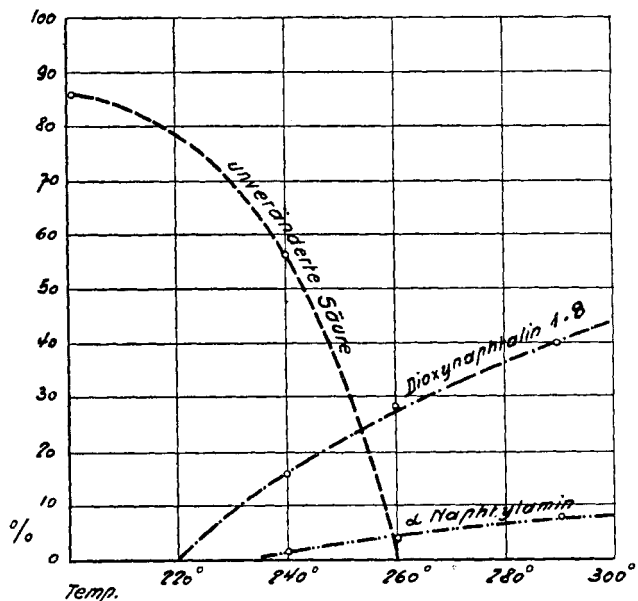


Fig. 8. Stundendiagramm! 240° C.
1,8-Naphtylaminsulfosäure $\frac{1}{20}$ Mol. 10% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ige)

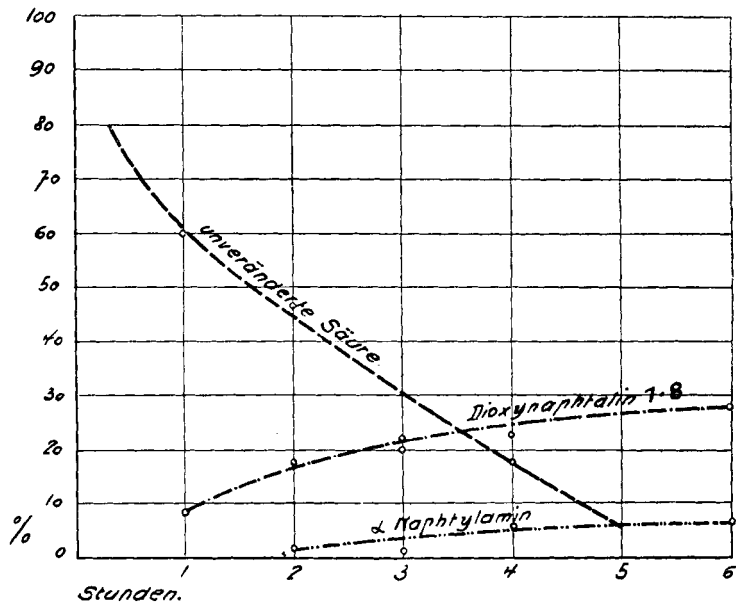


Fig. 9. 1,5-Naphtylaminsulfosäure (Laurent) $\frac{1}{20}$ Mol.
3 Stunden 30% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ig)

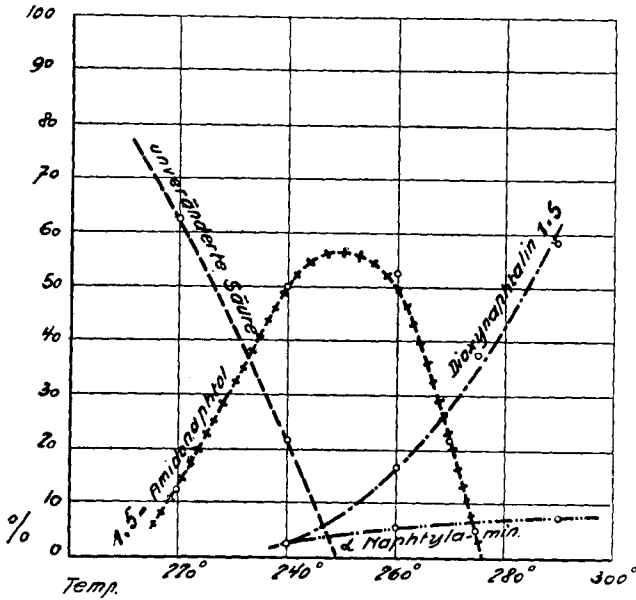
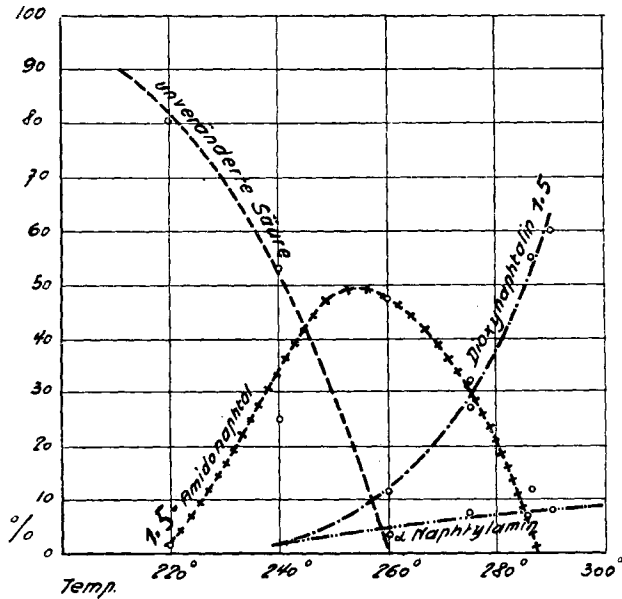


Fig. 10. 1,5-Naphtylaminsulfosäure (Laurent) $\frac{1}{20}$ Mol.
3 Stunden 50% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ig)



5. Die Naphtylaminsulfosäure-1,7 gab:

- | | |
|---|---|
| 1. Schmelze mit 20-prozentigem NaOH 3 Stunden 260°: | 2. Schmelze mit 50-prozentigem NaOH 3 Stunden 260°: |
| a) Unveränderte Säure 55 %; | a) Unveränderte Säure 9,9 %; |
| b) Dioxynaphtalin-1,7 3 % (?); | b) Dioxynaphtalin-1,7; Spuren |
| c) Amidonaphtol-1,7 4,8 %; | c) Amidonaphtol-1,7 37,7 %; |
| d) Naphtolsulfosäure-1,7 37 % (?). | d) Naphtolsulfosäure-1,7 40 %?
vielleicht mit etwas unveränderter Säure. |

6. Schmelze des Dihydrats der reinen α -Naphtalinsulfosäure.

Ansatz: 0,1 Mol. = 24,4 gr; 200 gr NaOH 50-prozentig = 100 gr NaOH 100-prozentig; 8 Stunden.

Temp.	Theoretische Ausbeute	Wirkliche Ausbeute	Gehalt des Produkts	Smp.	Ausbeute in %
250°	14,4 gr	9,3 gr	100 %	96,4°	68
290°	14,4 gr	13,4 gr	99,5 %	94°	93
310°	14,4 gr	12,5 gr	99 %	93°	86,7

7. Schmelze des Trihydrates der reinen β -Naphtalinsulfosäure. Ansatz wie oben, aber 0,1 Mol. β -Säure = 26,2 gr.

Temp.	Theoretische Ausbeute	Wirkliche Ausbeute	Gehalt des Produkts	Smp.	Ausbeute in %
250°	14,4 gr	11,5 gr	68 %	?	79,1
290°	14,4 gr	12,1 gr	100 %	122°	89,6
310°	14,4 gr	11,8 gr	100 %	121,8°	82,0

7a. 0,05 Mol. Trihydrat der β -Säure (13,15 gr); 80 cm³ 10-prozentige NaOH; 6¹/₂ St. 316° (Druck 110 Atm.)

Erhalten 0,8 gr Naphtalin = 12,5 % der Theorie.

5,04 " β -Naphtol = 70 % " "

82,5 %

Unveränderte β -Säure = 10 % (Differenz).

Ein derartiges Verfahren, bei welchem ein Druck von 110 Atm. entsteht, ist technisch undenkbar.

Zusammenfassung:

Heisses Ätznatron von 5—50 % verwandelt die isomeren α -Naphthylaminsulfosäuren je nach der Konstitution in ganz verschiedene Produkte. Niemals verläuft mit wässrigem Ätznatron die Schmelze einseitig, es bilden sich immer verschiedene Reaktionsprodukte. Kalilauge in hoher Konzentration gibt bei allen Naphthylaminsulfosäuren, wie übrigens bekannt, die entsprechenden Amidonaphtole. Dagegen wirkt die Kalilauge in verdünnter Lösung stark oxydierend. Bemerkenswert ist, dass bei den *Clevesäuren* die Sulfogruppe ganz verschieden fest an den Naphtalin-kern gebunden ist, und während sonst eine Sulfogruppe in β -Stellung als recht „festhaftend“ gilt, zeigt es sich, dass unter Umständen eine β -ständige Sulfogruppe leichter eliminiert wird als eine α -ständige Amidogruppe.

Es wurde zur Ergänzung noch festgestellt, dass bei der Behandlung von vollkommen reiner β - und α -Naphtalinsulfosäure mit schmelzendem Ätznatron immer eine gewisse Menge Naphtalin gebildet wird. Es ist also nicht möglich, Ausbeuten von 100 % zu erhalten, wie auch schon behauptet wurde¹⁾. Es folgt aus dieser Untersuchung aber auch, dass die Verhältnisse bei den Sulfosäuren, welche zur Darstellung von Amidonaphtolsulfosäuren verwendet werden, ausserordentlich verwickelt sein müssen, sodass es eigentlich überraschend ist, dass man in gewissen Fällen Ausbeuten bis zu 90 % der Theorie erhält.

Den Herren *Arn. Meyer*, *Dr. R. v. Muralt* und *Dr. G. Schudel* spreche ich für die Ausführung der verschiedenen Versuchsreihen meinen besten Dank aus.

Zürich, Organisch-Technisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule. Januar 1920.

¹⁾ Versagte Patentanmeldung und *Willson* und *Meyer*, B. 47, 3160 (1914).

Über die Bestimmung des Urans

von

R. Schwarz.

(13. II. 20.)

Zur quantitativen Abscheidung des Urans sind Ammoniak, Ammonsulfid, geschlammtes Quecksilberoxyd, Aethylendiamin, Wasserstoffsperoxyd für Uranylverbindungen, und Flussäure und Oxalsäure für Uranverbindungen vorgeschlagen worden.

Bei einer Nachprüfung dieser Fällungsverfahren erwiesen sich die Fällungsmethoden mit geschlammtem Quecksilberoxyd¹⁾ als unzuverlässig und mit Wasserstoffsperoxyd²⁾ als ganz unbrauchbar.

Die Fällung mit Aethylendiamin³⁾ bietet gegenüber der Fällung mit Ammoniak keinerlei Vorteile und ist kostspieliger.

Die Fällungen mit Flussäure und Oxalsäure sind wegen des umständlichen Arbeitens, welches durch die grosse Oxydierbarkeit der Uranosalze am Luftsauerstoff bedingt ist, wenig bequem. Am einfachsten ausführbar und am zuverlässigsten erwiesen sich die Fällungen mit Ammonsulfid und mit Ammoniak.

Die Fällung mit Ammonsulfid⁴⁾.

Nimmt man die Fällung bei ca. 80° und bei Gegenwart von ca. 3 gr Ammoniumchlorid in 150 cm³ Lösung für 0,3 gr Tri-uran-oxtoxyd U₃O₈ vor, so fällt das Uranylsulfid schön flockig aus und lässt sich leicht filtrieren und auswaschen.

Die Fällung ist quantitativ und enthält immer etwas Ammoniumuranat. In dieser Bildung von Ammoniumuranat dürfte wohl die Ursache der Adsorption von Fremdstoffen zu suchen sein.

¹⁾ *Alibegoff*, A. **233**, 143 (1886).

²⁾ *Fairley*, Ch. N. **62**, 227 (1890); *Mazzucchelli*, Atti R. Accad. dei Lincei [5] 15. II. 429, 494 (1906); [5] 16. II. 576 (1907); *Wunder* und *Wenger*, Fr. **53**, 371 (1914).

³⁾ *Siemssen*, Ch. Z. **35**, 139, 742 (1911).

⁴⁾ *Rose*, Fr. **1**, 411 (1862); *Remelé*, Fr. **4**, 371 (1865).

Die Trennung von den Alkalien, welche als besonderer Vorteil dieser Fällungsmethode erwähnt wird, gelingt nicht durch einmalige Fällung und ist kaum besser als bei der Fällung mit Ammoniak¹⁾.

Die Fällung mit Ammoniak²⁾.

Bei Gegenwart von Ammoniumchlorid, -nitrat oder -sulfat fällt Ammoniak aus Uranylsalzlösungen alles Uran als Ammoniumuranat.

Ein krystallinischer Niederschlag ist durch anhaltendes Kochen, entgegen der Ansicht von Kern³⁾, nicht zu erhalten; dagegen aber, wenn die Fällung durch sorgfältige Annäherung an den gewünschten Neutralpunkt von der sauren Seite her erzeugt wird.

Die im Folgenden erwähnten Fällungen von Uran mit Ammoniak wurden wie folgt ausgeführt.

Die ca. 0,3–0,4 gr enthaltende Lösung wurde auf 100–150 cm³ verdünnt, zum Sieden erhitzt und ca. 0,5 cm³ konz. Salpetersäure zugefügt, um eventuell vorhandene Uranosalze in Uranylsalze zu verwandeln. Nach Zusatz von ca. 5 gr Ammoniumchlorid wird unter Rühren 2¹/₂-prozentiges Ammoniak zu der siedendheissen Lösung tropfenweise zugefügt, bis die Lösung eine dunklere Farbe annimmt. Von diesem Punkte an muss nach jedem Tropfen Ammoniak gerührt werden. Man fährt mit dem Zusatz von Ammoniak fort, bis die Lösung schwach darnach riecht, gibt dann noch einige cm³ zu, lässt den Niederschlag sich absetzen und filtriert.

Die Niederschläge, welche nach dieser Vorschrift erhalten werden, sind feinkrystallinisch, setzen sich rasch ab und sind leicht zu filtrieren und auszuwaschen.

Das Auswaschen geschieht mit einer schwach ammoniakalischen Ammoniumchloridlösung.

Ammoniumuranat schliesst sehr leicht Kieselsäure ein, es ist deshalb empfehlenswert, die Fällungen nicht in Glasgefässen vorzunehmen.

¹⁾ Zahlenbelege in meiner Diss. Zürich 1919.

²⁾ Zimmermann, A. **199**, 15 (1879); Kern, Am. Soc. **23**, 685 (1901).

³⁾ Kern, Am. Soc. **23**, 685 (1901).

Die Bestimmung als Tri-uran-oktoxyd U_3O_8 .

Alle nach den oben erwähnten Methoden erhaltenen Niederschläge gehen durch starkes Glühen an der Luft in Tri-uran-oktoxyd U_3O_8 über, das zur Wägung gebracht wird.

Nach *Zimmermann*¹⁾ dissoziiert U_3O_8 bei höherer Temperatur merklich und es erschien ratsam, für genaue Bestimmungen das U_3O_8 im Sauerstoffströme zu glühen.

Es konnte festgestellt werden, dass die von *Zimmermann* beobachtete Dissoziation auf eine Einwirkung von Flammgasen zurückzuführen ist. Glüht man U_3O_8 in einem Platintiegel über einer Gasflamme, so bewirken die durch das Platin diffundierenden Flammgase eine teilweise Reduktion des U_3O_8 zu Urano-oxyd UO_2 .

Im bedeckten Platintiegel wurden auf diese Art Reduktionen beobachtet, die bis 91,4% des möglichen Wertes erreichten. Eine Messung der Dissoziationsdrucke (s. u.) von U_3O_8 ergab bei 1078° 22 mm Hg. Demnach wäre durch Glühen an der Luft mit den gebräuchlichen Hilfsmitteln kein Sauerstoffverlust zu befürchten.

Tatsächlich konnten Proben von U_3O_8 im elektrischen Ofen im Luftstrom bei 1122° bis 10 Stunden lang geglüht werden, ohne dass eine Gewichtsabnahme stattfand.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass das Glühen von U_3O_8 bei Luftzutritt stattfinden muss, am besten in Porzellantiegeln.

Die Bestimmung als U_3O_8 liefert keine besonders scharfen Resultate.

Beim Einstellen einer 0,1-n-Uranlösung wurde als mittlerer Fehler

$$f = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = 1,88$$

erhalten für 10 Bestimmungen in Porzellantiegeln.

Im Platintiegel betrug der mittlere Fehler von 5 Bestimmungen 8,08.

¹⁾ *Zimmermann*, A. 232, 287 (1886).

Die Bestimmung als Urano-oxyd UO_2 .

Die Bestimmung des Urans als UO_2 wurde nach den sorgfältig ausgeführten Arbeiten von *Zimmermann*¹⁾ allgemein als die genaueste Bestimmungsform angenommen.

*Kern*²⁾ fand im Laufe seiner Untersuchungen die Methode als ganz unzuverlässig. Er erreichte nur ein einziges Mal eine quantitative Reduktion zu UO_2 .

Zur Nachprüfung dieser Angaben wurde U_3O_8 durch Glühen von reinem doppelt gefällttem Ammoniumuranat im Sauerstoffstrom bei ca. 900° hergestellt.

Reduktionsversuche über Gasflammen, im elektrischen Ofen, mit Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan-Wasserstoffmischungen ergaben nie quantitative Reduktion.

Bei diesen Versuchen wurde bei Temperaturen von 900° bis 1320° gearbeitet.

Bei sämtlichen Proben waren die unteren Schichten des Materials nach der Reduktion schön braun und scheinbar vollständig reduziert, während die obersten Schichten schwarz aus-sahen.

Von *Kern* war die Beobachtung gemacht worden, dass stark geglühtes U_3O_8 weniger reduzierbar ist als nicht geglühtes.

Zur Kontrolle dieser Angabe wurde Ammoniumuranat direkt im Wasserstoffstrom geglüht, gewogen, hierauf in Sauerstoffstrom geglüht und wieder gewogen. Auch hier wurde nie eine vollständige Reduktion erreicht.

Nach einem Unterbruch von drei Monaten wurden die Reduktionsversuche wieder aufgenommen. Da zeigte es sich überraschenderweise, dass das drei Monate alte U_3O_8 jetzt mit Wasserstoff reduzierbar war.

Äusserlich unterschied sich das alte U_3O_8 von frisch hergestelltem durch eine etwas hellere Farbe.

Es sah so aus, als ob eine festere Sauerstoffbindung, wofür zunächst jede plausible Erklärung fehlte, beim frischen U_3O_8 vorhanden wäre.

Zur Kontrolle dieser Annahme wurden Proben von altem, reduzierbarem U_3O_8 über 1200° im Sauerstoff geglüht und hierauf

1) *Zimmermann*, l. c.

2) *Kern*, l. c.

mit Wasserstoff reduziert. Es zeigte sich, dass die Nichtreduzierbarkeit bei erneutem Glühen in Sauerstoff nicht wieder auftritt. Bei Proben von nicht reduzierbarem frischem U_3O_8 zeigte sich dagegen, dass durch Glühen in Sauerstoff über 1200° reduzierbares U_3O_8 erhalten wird.

Diese Resultate führten zu einer Prüfung von U_3O_8 -Proben, welche nach anderen Methoden hergestellt wurden.

Produkte, erhalten durch Glühen von Nitrat, Oxalat, Peroxyd und Sulfid bei ca. 900° im Sauerstoffstrom, erwiesen sich alle als reduzierbar, ausgenommen das U_3O_8 aus Uranylsulfid. Da aber Uranylsulfid stets mit Ammoniumuranat verunreinigt ist, wäre hier mit der gleichen Fehlerquelle zu rechnen wie beim U_3O_8 aus Ammoniumuranat.

Diese Beobachtungen führten zur Annahme, dass die schlechten Resultate bei der Reduktion von U_3O_8 aus Ammoniumuranat auf die Anwesenheit von Nitrid zurückzuführen sei.

Beim Zersetzen von Ammoniumuranat wirkt das freiwerdende Ammoniak am stärksten auf die oberen Schichten ein, unter Bildung von Nitrid. Der gebundene Stickstoff lässt sich bei nachträglicher Behandlung mit Wasserstoff, selbst bei hoher Temperatur und unter Atmosphärendruck, nicht rasch wegführen und man erhält nach der Reduktion in den unteren Schichten braunes UO_2 , in den oberen Schichten schwarzes Nitrid.

Die Tatsache, dass altes U_3O_8 sich reduzieren lässt, liesse sich dann damit erklären, dass die feuchte atmosphärische Luft nach langer Zeit das Nitrid allmählich zu zersetzen im Stande ist. (Beim Altern über P_2O_5 im Exsikkator tritt in der Tat die Reduzierbarkeit nicht ein.)

Dass nicht reduzierbares U_3O_8 nach dem Glühen über 1200° im Sauerstoff reduzierbar wird, deutet darauf hin, dass der gebundene Stickstoff bei hohen Temperaturen durch Sauerstoff verdrängt wird.

Zum Nachweis des Nitrides wurden Proben von U_3O_8 mit Kaliumhydroxyd in reiner Wasserstoffatmosphäre geschmolzen; die Abgase wurden durch *Nessler's* Reagens geleitet.

Bei Anwendung von nicht reduzierbarem U_3O_8 wurden dunkle Färbungen bis Niederschläge im *Nessler's*chen Reagens beobachtet. Blinde Versuche mit dem angewandten Kaliumhydroxyd ergaben keine Färbungen.

Beim Glühen von reduzierbarem U_3O_8 im Ammoniakstrom erhält man tatsächlich ein schwarzes Produkt, das mit Wasserstoff nicht mehr quantitativ zu UO_2 reduzierbar ist.

Bemerkenswert ist, dass beim Glühen von U_3O_8 mit Ammoniumchlorid allein auch Stickstoff vom Uran gebunden wird. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Ammoniumchlorid bilden sich ganz beträchtliche Mengen von Nitrid.

Was die Anwendung der Bestimmung als UO_2 anbelangt, so ist diese ziemlich beschränkt. Während die Reduktion im Rohr leicht gelingt, braucht man zum Reduzieren im Tiegel nach dem Vorschlag von *Rose* einen sehr kräftigen Strom von Wasserstoff. Hierbei ist kaum zu verhindern, dass kleine Partikel von U_3O_8 weggeblasen werden.

Die Bestimmung als Uranylphosphat.

Diese von *Kern* vorgeschlagene Methode soll durch einmalige Fällung in essigsaurer Lösung eine leichte und bequeme Trennung von den Alkalien gestatten.

Die Methode wurde ausserordentlich unangenehm gefunden. Kristallinische Niederschläge wurden nie erhalten.

Bei Gegenwart von Alkalien fallen die Niederschläge so fein aus, dass eine Durchführung der Trennung praktisch unmöglich wird.

Die titrimetrische Bestimmung des Urans.

Die titrimetrische Bestimmung des Urans, welche sich darauf gründet, dass U_3O_8 beim Auflösen in Schwefelsäure in Urano- und Uranyl-sulfat übergeführt wird, von denen das erstere mit Kaliumpermanganat oxydiert und titriert wird, wurde verschiedentlich nachgeprüft und vereinfacht¹⁾. Sie liefert exakte Resultate.

Die vollständige Reduktion von Uranylsalzen zu Uranosalzen mit darauffolgender Titration mit Kaliumpermanganat dagegen, liefert keine einwandfreien Resultate. Einerseits lässt sich die Reduktion nur bei kleinen Mengen quantitativ durchführen und andererseits bedingt das hohe Atomgewicht des Urans besonders ungünstige Messbedingungen. Ferner verursachen die leichte

¹⁾ *Boller*, Diss. Zürich 1915.

Oxydierbarkeit der Uranosalze und die von *Pulmann*¹⁾ erwähnte Überreduktion ziemlich grosse Fehlerquellen.

Die Resultate fallen bei Anwendung der *Kern*'schen Vorschrift befriedigend aus.

Die Trennung des Urans von Aluminium.

Für die Trennung des Urans von Aluminium ist in der Literatur eine einzige Methode bekannt geworden. Diese besteht in der Behandlung mit einem Überschuss von Ammoniumcarbonat bei mässiger Wärme und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

Aluminiumion wird gefällt, während Uranylion in Lösung bleibt.

Die Nachprüfung dieser Methode ergab, dass Aluminiumion unvollständig gefällt wird und anderseits Uranylion zum Teil mit dem Aluminiumion niedergeschlagen wird. Es ergeben sich dadurch Kompensationsfehler, welche bei gewissen Konzentrationen zu richtigen Resultaten führen können.

Es dürfte sich hier vielleicht nicht nur um absorbierte Uranverbindungen handeln, sondern eher um eine Bildung von Aluminiumuranat. Dafür spricht, dass die geglühten Aluminiumoxyd-Niederschläge, welche U_3O_8 enthalten, nicht, wie zu erwarten wäre, grün aussehen, sondern braun.

Bei mässiger Wärme können durch wiederholte Fällungen keine uranfreien Niederschläge erhalten werden; wird aber die Fällung bei einer Temperatur, welche 70° übersteigt, vorgenommen, so gelingt es meistens schon nach doppelter Fällung, den grössten Teil des Aluminiumoxyds frei von Uransalzen zu erhalten.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich folgende umständliche Arbeitsweise.

Die Lösung, welche Uranylsalze und Aluminiumsalze enthält, wird nach Zusatz von 5—10 gr Ammoniumchlorid mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung versetzt. Hierauf gibt man einen grossen Ueberschuss an gesättigter Ammoniumcarbonatlösung hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Sieden. Hat sich der Niederschlag von Aluminiumhydroxyd schön zusammengeballt,

¹⁾ *Pulmann jr.*, Z. ang. Ch. **37**, 113 (1903).

so wird filtriert und kurz mit Ammoniumcarbonat-haltigem Wasser gewaschen.

Der so erhaltene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniumcarbonat wiederholt.

Diese Fällung ist so oft zu wiederholen, bis der Niederschlag vollkommen weiss aussieht, was meistens nach doppelter Fällung erreicht wird.

Der so erhaltene Niederschlag enthält den grössten Teil des Aluminiumions und ist vollkommen frei von Uransalzen.

Die vereinigten Filtrate werden mit Salzsäure angesäuert und vorsichtig mit Ammoniak versetzt bis zur vollständigen Fällung der Uranverbindungen und der noch vorhandenen Spuren von Aluminiumverbindungen. Man verbrennt diesen Niederschlag im Porzellantiegel und glüht möglichst stark. Nach dem Erkalten wird im Tiegel selbst das U_3O_8 mit Salpetersäure (1 : 1) gelöst, während das stark geglühte Al_2O_3 fast nicht angegriffen wird. Der Tiegelinhalt wird hierauf in ein Becherglas gespült, mit Ammoniak neutralisiert und mit Ammoniumcarbonat im Überschuss versetzt. Dabei werden die geringen Mengen gelösten Aluminiumions gefällt.

Man filtriert, bestimmt im Filtrat das Uran wie üblich und verbrennt den kleinen Rest von $Al_2O_3 + Al(OH)_3$ mit der Hauptmenge des Aluminiumniederschlags.

Diese Methode liefert recht gute Resultate.

U_3O_8 angew.	U_3O_8 gef.	Al_2O_3 angew.	Al_2O_3 gef.
0,3154	0,3152	0,1002	0,1004
0,3154	0,3150	0,0501	0,0502
0,1261	0,1263	0,0501	0,0504
0,1261	0,1261	0,0501	0,0500
0,0630	0,0628	0,0501	0,0503
0,0630	0,0633	0,0501	0,0499
0,3154	0,3157	0,0501	0,0498

Bei Gegenwart von viel Uransalzen und wenig Aluminiumsalzen kann so verfahren werden, dass Ammoniumuranat und

Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak gefällt und hierauf im Porzellantiegel scharf geglüht werden. Das Gemisch von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{U}_3\text{O}_8 + \text{Aluminiumuranat}$ wird dann im Porzellantiegel mit Salpetersäure (1 : 1) gelinde erhitzt. Durch Zerdrücken der grösseren Stücke mit einem Glasstabe gelingt es leicht, fast alle Uranoxyde in Lösung zu bringen.

Die Lösung samt Rückstand wird in ein Becherglas gespült, mit Ammoniak neutralisiert und nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ammoniumcarbonat versetzt. Dabei wird das meiste in Lösung gegangene Aluminiumion wieder gefällt. Es wird filtriert und mit Ammoniumcarbonat-haltigem Wasser gewaschen. Im Filtrat wird das Uran wie üblich bestimmt; was auf dem Filter bleibt, wird geglüht und als Al_2O_3 gewogen.

Es sei ausdrücklich bemerkt, dass diese Arbeitsweise nur bei Gegenwart von wenig Aluminiumsalz anwendbar ist. Bei Gegenwart von viel Aluminiumsalzen ist sie ganz zu verwerfen.

Ebenso ist für genaue Analysen das Wägen des Gemisches von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$ nicht anwendbar, weil in Folge der Bildung von Aluminiumuranat zu niedrige Summen erhalten werden.

Versuche zur Auffindung einer bequemereren Trennungsmethode mit Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat, durch Fällen mit Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin, mit Wasserstoff-superoxyd in alkalischer Lösung führten nicht zum Ziele.

Für rasche Bestimmungen von Uran neben Aluminium dürfte die Titration mit Kaliumpermanganat am zweckmässigsten sein.

Die Trennung des Urans von Eisen.

Es wurden hier nur solche Methoden berücksichtigt, welche eine gleichzeitige Trennung von Aluminium erlauben. Wiederum ist hier nur eine Methode bekannt. Sie rührt von *Pisani*¹⁾ her und wird mit Ammoniumcarbonat bei Gegenwart von Ammoniumsulfid durchgeführt.

*Kern*²⁾ fand, dass bei Gegenwart von wenig Uranverbindungen die Trennung keine guten Resultate ergibt.

Die Nachprüfung ergab Resultate, die selbst bei Gegenwart von wenig Uranverbindungen neben viel Eisensalzen nichts zu wünschen übrig lassen.

¹⁾ *Pisani*, C. R. 52, 106 (1861).

²⁾ *Kern*, l. c.

Die Trennung des Urans von Chrom.

Diese gestaltet sich verschieden, je nachdem das Chrom als Chromisalz oder als Chromat vorliegt.

Nach *Ditte*¹⁾ werden Uran und Chrom mit Ammoniak gefällt, im Wasserstoffstrom geglüht und als $\text{UO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ gewogen. Hierauf wird das Urano-oxyd mit Salpetersäure herausgelöst und das zurückbleibende Cr_2O_3 gewogen.

*Formánek*²⁾ fand diese Methode unzuverlässig. Es ist klar, dass bei Anwesenheit von viel Chromioxyd nicht alles Urano-oxyd herauszulösen ist. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, dass nach dem Herauslösen des Urano-oxys das Chromioxyd in so fein verteilter Form zurückbleibt, dass eine Filtration nicht durchführbar ist.

Es lag nahe, zu versuchen, die Summe $\text{UO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ oder $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ zu bestimmen und hierauf im gleichen Tiegel durch Schmelzen mit Natriumperoxyd alles Chromioxyd in Chromat überzuführen, welcher dann titrimetrisch zu bestimmen wäre.

Wie schon aus den Versuchen zur Trennung von Aluminium zu erwarten war, erhält man durch Glühen von $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ zu niedrige Summen. Die Ungenauigkeit ist hier noch grösser.

U_3O_8 angew.	Cr_2O_3 angew.	Summe ber.	Summe gef.
0,3154	0,0680	0,3834	0,3825
0,3154	0,0680	0,3834	0,3826
0,3162	0,1360	0,4522	0,4489
0,3162	0,2720	0,5882	0,5848

Die Bildung von Chromiuranat erscheint hier sehr wahrscheinlich, da von *Formánek* bei der gemeinsamen Fällung von Ammoniumuranat und Chromhydroxyd die Bildung von Chromi-Ammoniumuranat nachgewiesen wurde.

Merkwürdigerweise erhält man durch Reduktion Summen von $\text{UO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, die ebenfalls zu niedrig ausfallen.

¹⁾ *Ditte*, A. Ch. [5] 12, 139 (1879).

²⁾ *Formánek*, A. 257, 111 (1890).

Da eine andere Trennungsmöglichkeit nicht existiert, müssen zur Trennung die Chromisalze in Chromate übergeführt werden.

Die Oxydation von Cr^{III} zu Cr^{VI}.

Dieses gelingt am leichtesten mit Brom in alkalischer Lösung.

Von *Sell*¹⁾, *Carnot*²⁾ und *Jannasch*³⁾ ist die Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung vorgeschlagen worden.

Uebereinstimmend mit den Angaben von *Friedheim*⁴⁾ wurde gefunden, dass die Methode nie zu einer quantitativen Oxydation führt. Es bleiben immer 1,3—1,4% Cr^{III} unoxydiert zurück.

In saurer Lösung gelingt die Oxydation am elegantesten nach dem Vorschlag von *Jannasch*⁵⁾ mit Ammonpersulfat. Hier ist die Oxydation für Mengen, wie sie in der analytischen Praxis vorkommen, immer quantitativ, sofern genau nach den Angaben von *Jannasch* gearbeitet wird.

Versuche, die Oxydation in saurer Lösung mittels Ozon zu erreichen, führten zu keinem Resultate.

Die Trennung des Urans von Chromaten.

Zu dieser Trennung sind von *Wolcott Gibbs*⁶⁾ zwei Methoden vorgeschlagen worden. Die erste, bei welcher in Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure die Chromsäure als Mercurchromat gefällt wird, wurde von *Formánek*⁷⁾ sehr genau nachgeprüft. Es sei hier nur auf diese Arbeit verwiesen.

Bei der zweiten Methode wird das Uran als Natriumuranat gefällt, während alles Cr^{VI} in Lösung bleiben soll.

Formánek, welcher diese Methode ebenfalls nachprüfte, löst den Niederschlag von Natriumuranat in Salzsäure und fällt wieder mit Ammoniumsulfid. Auf diese Art erhält er zugleich eine Trennung von den Alkalien.

Dazu sei folgendes bemerkt:

Bei der Fällung des Urans mit Alkali in Gegenwart von Chromat fallen immer Uranyl-alkalichromate mit nieder. Es muss

1) *Sell*, Fr. **26**, 730 (1887).

2) *Carnot*, C. R. **107**, 997 (1886).

3) Gewichtsanalyse S. 63, Leipzig (1904). 4) *Friedheim*, Fr. **38**, 681 (1899).

5) Gewichtsanalyse S. 184. 6) *W. Gibbs*, Fr. **12**, 310 (1873). 7) l. c.

deshalb die Fällung wiederholt werden. Zu diesem Zwecke eignet sich aber Ammoniumsulfid nicht, denn es reduziert das mitgefällte Chromat zu Chromisalz. Die Bestimmung des Urans fällt dann zu hoch aus.

In diesem Falle kann nur durch wiederholte Fällung mit Ammoniak die Trennung erreicht werden.

Wird die Oxydation der Chromi-ionen in alkalischer Lösung vorgenommen, so ist es nicht zu verhindern, dass durch die Laugen Kieselsäure in die Analyse geschleppt wird. Diese Kieselsäure wird zum grössten Teil vom Ammoniumuranat eingeschlossen.

Es empfiehlt sich in diesem Falle, im gewogenen U_3O_8 die Kieselsäure zu bestimmen, am einfachsten durch Herauslösen des U_3O_8 mit Salpetersäure.

Die Bestimmung von Chrom als Cr_2O_3 .

Bei der Kontrolle der Bestimmung von Cr als Cr_2O_3 erhielten *A. Souchay*¹⁾ und *Th. Wilm*²⁾ Resultate, die um 2,6—6% zu hoch ausfielen.

*F. P. Treadwell*³⁾ und *A. Stock* mit *C. Massaciu*⁴⁾ erhielten dagegen genaue Werte.

*Rothaug*⁵⁾ erhielt um 0,7—1,6% zu hohe Werte. Es gelang ihm nachzuweisen, dass die zu hohen Resultate auf eine Bildung von Chromichromat zurückgeführt werden müssen.

A. Souchay, *Th. Wilm* und *A. Stock* machen keine Angaben darüber, ob die Niederschläge in Platin- oder Porzellantiegeln geglüht wurden. *F. P. Treadwell* nahm die Bestimmungen in Platintiegeln über einer Gebläseflamme vor. *Rothaug* führte seine Bestimmungen im elektrischen Ofen aus, zum Teil in Platintiegeln, zum Teil in Porzellantiegeln.

Nach den Beobachtungen über die Einwirkung der Flammengase, welche bei der Bestimmung des Urans gemacht wurden, lag es nahe, zu vermuten, dass auch hier die verschiedenen Resultate mit dieser Einwirkung zu erklären wären. Ferner war

¹⁾ *Souchay*, Fr. **4**, 66 (1865). ²⁾ *Wilm*, B. **12**, 2172, 2223 (1879).

³⁾ *F. P. Treadwell*, B. **15**, 1392 (1882). ⁴⁾ *A. Stock*, B. **34**, 467 (1901).

⁵⁾ *Rothaug*, Z. an. Ch. **84**, 165 (1914).

beim Einstellen einer Chromisalzlösung aufgefallen, dass die in Platintiegeln erhaltenen Werte immer niedriger ausfielen, als diejenigen in Porzellantiegeln.

Zur Kontrolle dieser Vermutung wurden Proben von Chromihydroxyd im Platintiegel durch Glühen im elektrischen Ofen in Cr_2O_3 übergeführt, hierauf über einer Gebläseflamme und zuletzt im Wasserstoffstrom geglüht. Nach jedem Glühen wurde gewogen.

Cr_2O_3 elekt. Ofen 1010°	Cr_2O_3 Gasflamme 900°	Cr_2O_3 Wasserstoff- strom 900°
0,8735	0,8652	0,8650
1,3915	1,3877	1,3875

Nimmt man die Resultate, welche durch Glühen im Wasserstoffstrom erhalten wurden, als richtig an, so fallen die Resultate, die über der Gasflamme erhalten wurden, nur um 0,02—0,01% zu hoch aus, während im elektrischen Ofen die Werte um 0,30—0,95% zu hoch ausfallen. Die von *Rothaug* festgestellte Oxydation des Chromioxyds zu Chromichromat bleibt also im Platintiegel infolge der Reduktionswirkung der Flammengase aus.

Die Uranoxyde zwischen UO_2 und U_3O_8 .

Péligot führt in seinen Untersuchungen über das Uran neben andern Oxyden auch ein Di-uran-pentoxyd U_2O_5 auf.

Die Existenz dieses Oxydes wurde wiederholt der Gegenwart wissenschaftlicher Erörterungen, indem einzelne Autoren die Angaben *Péligots* bezweifelten, andere sie dagegen bestätigten.

Es sei hier an die Mitteilungen von *Wertheim*¹⁾, *C. Rammelsberg*²⁾, *B. Drenckmann*³⁾ und *Remelé*⁴⁾ erinnert.

1) *Wertheim*, J. pr. **29**, 211 (1843).

2) *Rammelsberg*, Pogg. Ann. **59**, 5 (1843).

3) *Drenckmann*, Zeit. für gesamt. Naturwiss. **17**, 113 (1861).

4) *Remelé*, Pogg. Ann. **124**, 125 (1865).

Erst durch die genauen Arbeiten von *Zimmermann*¹⁾ wurde die Nichtexistenz von U_2O_5 scheinbar endgültig bewiesen.

Zimmermann konnte durch Glühen von U_3O_8 in indifferenten Gasen wie CO_2 und N_2 UO_2 erhalten, ohne dass ein Zwischenoxyd gefasst werden konnte.

Leider wurden diese Versuche von *Zimmermann* in einem Platintiegel über einer Gasflamme vorgenommen; damit fällt der Beweis einer Dissoziation von U_3O_8 zu UO_2 weg, da bei diesen Versuchen reduzierende Gase mitwirkten.

Für die Existenz eines Oxydes U_2O_5 spricht die Stellung des Urans im periodischen System, da bei Cr, Mo und W Oxyde vom Typus M_2O_5 bekannt sind.

Ferner sind von *Colani*²⁾ die Dissoziationsdrucke von U_3O_8 bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden. Diese Drucke stimmen nicht überein mit denen, die sich aus der Bildungswärme von $UO_2 \rightarrow U_3O_8$ berechnen lassen.

*Mixter*³⁾ fand die Bildungswärme von U_3O_8 zu



Während eine Überschlagsrechnung nach der *Nernst*'schen Näherungsformel für 727° auf einen Druck von 6×10^{-7} mm führt, erhielt *Colani* bei 685° schon 21 mm Druck.

Daraus ergibt sich, falls Wärmetönung und Dissoziationsdrucke richtig bestimmt worden sind, dass die Dissoziation von U_3O_8 nicht bis zu UO_2 führt, sondern zu einem andern Uranoxyd, dessen Wärmetönung beim Überführen in U_3O_8 viel kleiner als 75 300 cal. ist.

Die Bestimmung der Wärmetönung $UO_2-U_3O_8$ durch *Mixter* wurde sehr sorgfältig ausgeführt und darf wohl als richtig angesehen werden.

Die Messung der Dissoziationsdrucke von U_3O_8 durch *Colani* scheint dagegen nicht einwandfrei zu sein. Vor allem wurden keine Anordnungen getroffen, um alle Feuchtigkeit aus der Apparatur zu entfernen. Eine Kontrolle der Dichtigkeit der

¹⁾ *Zimmermann*, A. **232**, 276 (1886).

²⁾ *Colani*, A. Ch. [8] **12**, 76 (1907).

³⁾ *Mixter*, Amer. Journ. Sc. Sill [4] **34**, 141 (1912); Z. an. Ch. **78**, 221 (1912).

Apparatur scheint ebenfalls unterlassen worden zu sein. Die Dissoziationskurve zeigt einige merkwürdig starke Unregelmässigkeiten. Es wurden deshalb die Dissoziationsdrucke von U_3O_8 nochmals bestimmt.

Die Anordnung der Apparatur war die gleiche, wie sie von *L. Wöhler*¹⁾ zur Bestimmung der Sauerstoffdrucke von PdO und CuO verwendet wurde.

Versuchsanordnung. In einem *Heraeus*'schen Röhrenofen wurde in einem Quarzglasrohr das U_3O_8 erhitzt und die Temperatur mit einem Thermoelement bestimmt. Das Quarzrohr war mit einem Manometer verbunden, welches durch einen Hahn Gaszufuhr und damit Herstellung eines bestimmten Druckes ermöglichte. Das verwendete Quarzrohr von der Firma *Siebert und Kühn* in Cassel zeigte bis 1122° vollständige Gasundurchlässigkeit. Quarzrohr und Pyrometer wurden zur Vermeidung von kleinen Temperaturschwankungen in ein Porzellanrohr eingeführt. Das Rohrstück zwischen Ofen und Manometer war fürsorglich mit Phosphorpentoxyd gefüllt zur Absorption von kleinen Mengen Wasserdampf. Vor Beginn des Versuches wurde das ganze System auf 0,3 mm evakuiert. Als Substanz diente ein aus reinstem Uranylнитrat durch Glühen im Sauerstoffstrom bei 1122° erhaltenes Tri-uran-oktoxyd. Angewandt wurden 0,644 gr U_3O_8 .

Sowohl für das Manometer wie für die Quecksilberpumpe wurde nur reinstes, im Vakuum destilliertes Quecksilber verwendet.

Die Temperatureinstellung erfolgte mit einem grossen Eisen drahtwiderstand. Sie war insofern günstig, als die Temperatur sehr langsam stieg und eine Ablesung bei steigender Temperatur erlaubte; nach Ausschalten einer Widerstandsrolle stieg die Temperatur während den unmittelbar folgenden 60 Minuten relativ rasch, in den darauf folgenden 30 Minuten nur noch um ca 5° . Die Ablesungen wurden von 90 zu 90 Minuten aufgenommen.

Das Volumen des erhitzten Teils der Apparatur verhielt sich zum Volumen des nicht erhitzten Teils ca. wie 1 : 6.

Die beobachteten Drucke stimmen weder mit den von *Colani* beobachteten, noch mit den aus der Wärmetönung berechneten überein.

¹⁾ *L. Wöhler*, Z. El. Ch. 11, 838 (1905).

Temp.	Tension in mm Hg bei steigender Temp. beobachtet	Von <i>Colani</i> beobachtet	
		Temp.	Tension in mm Hg
560°	2,5	625°	15
675°	3,5	685°	21
693°	4,8	745°	29
713°	5,8	800°	69
762°	9,2	850°	108
799°	11,7	880°	120
844°	14,3	940°	157
882°	15,6	965°	169
915°	17,6	990°	208
956°	19,4	1020°	201
1033°	20,4	1055°	248
1072°	22,0	1090°	252
		1125°	281
		1165°	315

Bei sinkender Temperatur stellen sich die früheren Drucke annähernd wieder ein.

Temp.	Tension in mm Hg bei sinkender Temp. beobachtet
990°	21
870°	19
723°	18
610°	16,8

Der Druck ging nicht weiter als bis auf 13,2 mm zurück. Nach dem Abkühlen wurde wieder auf 0,3 mm evakuiert und von neuem erhitzt.

Bei 1020° wurde ein Druck von 18,4 mm beobachtet. Sind die Angaben *Mixter's* richtig, dann ist durch diese Messungen die Existenz eines Oxydes zwischen UO_2 und U_3O_8 erwiesen.

Diese Behauptung gewinnt durch die Wiederholung der *Zimmermann's*chen Versuche im elektrischen Ofen an Wahrscheinlichkeit.

Das U_3O_8 war durch Glühen von reinstem Uranylнитrat im Sauerstoffstrom bei 1122° hergestellt worden.

1. 1,2122 gr U_3O_8 wurden bei 1122° im luftfreien Kohlendioxidstrom erhitzt.

Nach 8 Stunden war Gewichtskonstanz erreicht; zurück blieben 1,2050 gr eines schwarzen Oxydes.

Für U_2O_5 Ber. 1,2017 gr. Gewichtsabnahme = 0,59 %

2. 2,1135 gr U_3O_8 wurden bei 1122° im sauerstofffreien Stickstoffstrom erhitzt.

Nach 7 Stunden war Gewichtskonstanz erreicht; zurück blieben 2,1013 gr eines schwarzen Oxydes.

Für U_2O_5 Ber. 2,0934 gr. Gewichtsabnahme = 0,57 %

Die geringere Abnahme bei Versuch 2 ist auf eine Bildung von kleinen Mengen eines Urannitrides zurückzuführen. Durch Schmelzen des erhaltenen Produktes mit Kaliumhydroxyd im Wasserstoffstrom entstanden in der Tat mit *Nessler's* Reagens nachweisbare Spuren von Ammoniak.

Nimmt man daher den Versuch im Kohlendioxidstrom als richtig an, so ergibt sich, dass das Endprodukt

85,32% Uran und 14,68% Sauerstoff enthält.

Für U_2O_5 berechnet findet man

85,70% Uran und 14,30% Sauerstoff.

Die Formel des Produktes stimmt somit annähernd auf U_2O_5 .

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Dr. F. P. *Treadwell* unternommen.

Herrn Prof. Dr. W. D. *Treadwell* bin ich für wertvolle Ratschläge zu grossem Danke verpflichtet.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium der
Eidgen. Technischen Hochschule. Oktober 1919.

Sur la constitution de l'eau oxygénée¹⁾

par

Antonio Rius.

(21. II. 20.)

Dans ses travaux de 1818, où il détermina la composition de l'eau oxygénée, *Thénard* la considérait comme résultant de l'union d'une molécule d'eau électropositive avec un atome électro-négatif d'oxygène. La classification des peroxydes faite par *Schönbein* en ozonides et antozonides amena *Meissner*²⁾ à l'envisager comme de l'eau polarisée avec de l'antozone. Pour *Lessen*³⁾ par contre elle possède en solution acide un oxygène actif positif, et en solution alcaline un oxygène négatif ce qui devait expliquer les propriétés simultanément oxydantes et réductrices de l'eau oxygénée.

Le problème de la constitution de l'eau oxygénée devient intéressant au moment où dans le monde scientifique apparaissent les formules de constitution, et grandit encore après la découverte des nombreux dérivés inorganiques et organiques que l'on connaît aujourd'hui. On a proposé successivement les formules de constitution suivantes sans qu'aucune d'elles ait réussi à s'imposer définitivement:

- I. H - O - O - H
- II. H - O = O - H [*M. Traube*, B. **15**, 222, 659, 2421, 2434 (1882); **19**, 1111, 1115 (1888); **22**, 1496 (1889)]
- III. H₂ = O = O = [*Kingzett*, Ch. N. **46**, 141, 183 (1882)]
- IV. H = $\overset{\text{O}}{\parallel}$ O - H [*Geuther*, A. **224**, 201 (1884)]
- V. H - O \equiv O - H [*Brühl*, B. **28**, 2847 (1895)]
- VI. H₂ = O = O [*J. Meyer*, J. pr [2] **72**, 278 (1905)]

Nous ne nous occuperons pas des formules de *Traube* (II) ni de celle de *Geuther* (IV), parce que la trivalence de l'oxygène ou de l'hydrogène qu'elles admettent est sans fondement. La

¹⁾ Résumé d'un travail récompensé par l'Université de Bâle. Il a été publié in-extenso dans la Revue de l'Académie Royale des Sciences Exactes, Physiques et Naturelles de Madrid.

²⁾ *Meissner*, Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover 1863.

³⁾ J. pr. [1] **81**, 276 (1860).

constitution linéaire ou symétrique (I) fut proposée la première parce que c'est la seule qui était compatible avec la bivalence de l'oxygène. Son analogie avec la formule V est tellement grande qu'on peut faire leur critique simultanément. La formule (I), abandonnée lorsqu'on commença l'étude des oxoniums, a été soutenue récemment par *A. Baeyer* et *V. Villiger*¹⁾ qui, étudiant la réduction du peroxyde de diéthyle, trouvèrent, comme produit final, deux molécules d'alcool éthylique et non l'éther correspondant, comme l'exigeraient les constitutions asymétriques III et IV. Ces travaux furent confirmés par *R. Willstätter* et *E. Hauenstein*²⁾ et étendus au peroxyde de benzoyle, dont la réduction donne l'acide benzoïque au lieu de l'anhydride. Comme dans ces expériences on n'avait pas tenu compte du fait que l'eau formée pendant la réaction pouvait hydrolyser l'anhydride, il nous a paru intéressant d'étudier la réduction de quelques dérivés de l'eau oxygénée en solution non aqueuse et avec un réducteur qui pût agir sans produire de l'eau. Nous pûmes ainsi constater que, lorsque le réducteur n'exerce pas d'autre fonction que de fixer des atomes d'oxygène, la réduction est des plus difficiles; mais en aucun cas nous ne pûmes démontrer la formation d'un anhydride.

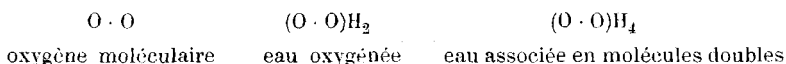
La réduction du peroxyde de benzoyle avec du phosphore à des températures inférieures à 100° est lente et conduit à de l'acide benzoïque. La réduction du perphosphate potassique, que nous ne sommes arrivés à réaliser qu'en solution aqueuse avec de l'iodure de potassium, du sulfure de plomb, de l'hydroxyde ferreux et de l'hydroxyde de cobalt, nous donna toujours l'orthophosphate sans aucun indice qui eut pu indiquer la formation de pyrophosphate. *Kauffmann* de même³⁾ défend la constitution linéaire H - O - O - H en se basant sur les mesures de l'indice de réfraction de l'eau oxygénée faites par *Brühl*⁴⁾ tandis que *Brühl*, au contraire, interprétant ses résultats d'une autre manière croit démontrer que la constitution linéaire, avec l'oxygène bivalent, n'est pas soutenable. Ces discussions ont mis en lumière le fait, que les constantes optiques dans l'oxygène moléculaire, dans l'eau oxygénée et dans l'eau, varient graduellement. Si l'on admet l'hypothèse, que les molécules d'eau, qui s'associent, s'unis-

1) B. 33, 3387 (1900). 2) B. 42, 1839 (1909).

3) Die Valenzlehre p. 275, Stuttgart 1911.

4) B. 28, 2847 (1895).

sent par leurs atomes d'oxygène, l'eau oxygénée et l'eau renfermeraient le radical O_2 soumis à des variations graduelles exprimées par la série



dans laquelle non seulement les constantes optiques de l'oxygène mais aussi d'autres propriétés, comme la couleur, communiquée par cet élément, varient graduellement.

Une des plus grandes difficultés que présente la constitution linéaire est celle des hydroxyles, dont la présence est contredite par le manque d'absorption électrique et par l'impossibilité d'obtenir des oxoniums avec les dérivés de l'eau oxygénée, alors que l'on sait que l'oxygène montre clairement un caractère basique dans les corps hydroxylés.

La constitution hydroxylée ne peut expliquer les propriétés réductrices de l'eau oxygénée. *Brodie*¹⁾ essaya le premier d'expliquer ce pouvoir réducteur en supposant que l'eau oxygénée contient un atome d'oxygène lié si faiblement que, mise en présence d'un autre corps oxydant, elle le cède facilement pour former une molécule d'oxygène; l'oxygène, qui se dégage généralement dans ces réactions proviendrait en parties égales de l'eau oxygénée et du corps réduit. Pour nous il est hors de doute que le pouvoir réducteur de l'eau oxygénée provient de ses atomes d'hydrogène, dont l'union avec l'oxygène est beaucoup moins solide que dans les hydroxyles. L'eau oxygénée est un agent d'hydrogénation: 1° Parce que le potentiel d'une électrode de platine plongée dans une solution d'eau oxygénée s'approche indéfiniment de celui de l'hydrogène, à mesure que croît la concentration²⁾. 2° Parce que l'eau oxygénée a le même effet sur l'anode que les autres réducteurs³⁾. 3° Parce que les réductions du chlore, brome et iode sont inexplicables par la théorie de *Brodie*. 4° L'ozone contient aussi un atome d'oxygène actif et faiblement lié, mais comme il ne présente pas d'hydrogène, il n'agit jamais comme réducteur. Il paraît improbable que, dans l'hypothèse de l'union de deux hydroxyles, la liaison hydrogène-oxygène

1) *Philos. Trans.* **140**, 2, 759 (1850); *C.* **1863**, 77.

2) *Haber, Z. El. Ch.* **7**, 442 (1901).

3) *Tanatar, B.* **36**, 199 (1903).

puisse montrer la mobilité que doit faire supposer le pouvoir réducteur de l'eau oxygénée; nous croyons donc que cette propriété rend invraisemblable la constitution linéaire de l'eau oxygénée.

La constitution proposée par *Kingzett* $H_2 = O = O =$ avec deux atomes d'oxygène tétravalent, ou celle de *Meyer* $H_2 = O = O$ qui n'en a qu'un, présentent le vice d'origine qui suppose qu'on admet la tétravalence de l'oxygène. *Werner*¹⁾ ne l'admet pas, ou de toute façon ne la considère pas comme mieux démontrée que la pentavalence de l'azote. Ces formules ont par contre l'avantage d'expliquer mieux la nature réductrice de l'eau oxygénée parce que les deux atomes d'oxygène sont unis par une liaison saturée semblable à celle de l'oxygène moléculaire; ce fait permet de prévoir une certaine sursaturation en hydrogène.

A première vue, il semblerait que les constitutions asymétriques expliquent mieux le pouvoir oxydant de l'eau oxygénée; un atome d'oxygène y occupe une position singulière qui permet de lui attribuer une certaine mobilité. Par contre, les travaux de *A. Baeyer* et *V. Villiger* que nous rappelons ici avec ceux de *R. Willstätter*, *E. Hauenstein* et les nôtres, ont montré que les dérivés de l'eau oxygénée, après avoir agi comme oxydants, n'apparaissent pas dans la forme anhydrisée qu'exigerait la préexistence d'un atome d'oxygène en vedette. Quand l'action oxydante de l'eau oxygénée ou de ses dérivés se limite à la simple cession d'un atome d'oxygène, ces corps paraissent indifférents; on le remarque lorsqu'on essaye de les réduire avec du phosphore. La grande majorité des oxydations provoquées par l'eau oxygénée sont de vraies hydroxylations; cela ne prouve évidemment pas la préexistence d'hydroxyles; le permanganate de potassium n'en possède pas non plus et transforme néanmoins les oléfines en glycols; ce fait constitue pourtant un obstacle sérieux à l'hypothèse d'une constitution asymétrique. Cette constitution ne permet pas non plus de prévoir la difficulté ou l'impossibilité de transformer les anhydrides de l'acide sulfurique en acide persulfurique au moyen des oxydants les plus énergiques tels que le cobalt trivalent, le plomb tétravalent, l'acide permanganique

¹⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, III. Aufl., Braunschweig (1913).

etc. dont la constitution diffère de celle de l'eau oxygénée. Ce problème nous a occupé longtemps sans nous faire arriver à des résultats satisfaisants; nous sommes parvenus à oxyder électrolytiquement l'eau avec des rendements peu favorables il est vrai, mais néanmoins très supérieurs à ceux de *E. H. Riesenfeld* et *B. Reinhold*¹⁾, seulement en électrolysant des solutions d'hydroxyde et de fluorure potassiques. Par ailleurs, les résultats de l'oxydation de l'acide sulfurique fumant²⁾ que nous avons pu confirmer après une étude assez détaillée perdent une partie de leur valeur si on tient compte de ce que la constitution de l'ozone peut être analogue à celle de l'eau oxygénée.

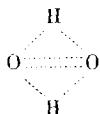
Le plus grand avantage que présente la constitution asymétrique consiste en ce que l'union entre les atomes d'oxygène est analogue à celle de l'oxygène moléculaire et explique très bien que l'eau oxygénée se forme par l'union de l'hydrogène naissant ou atomique avec la molécule d'oxygène comme l'a prouvé *M. Traube*.

Dans toutes les formules de constitution de l'eau oxygénée proposées jusqu'à aujourd'hui, on part du concept de la valence comme force indivisible. Nous croyons qu'il est possible de proposer une constitution plus compatible avec les idées modernes de *Thiele*, *Werner*, *Starck* etc. qui admettent la divisibilité de la valence. En effet, pour les mêmes raisons que dans les doubles liaisons de carbone, on admet l'existence d'affinité libre, qui est la cause de la facilité avec laquelle elles entrent en réaction, nous pouvons admettre que, dans la molécule d'oxygène, il reste une affinité résiduaire libre. L'existence de valences partielles dans l'oxygène moléculaire explique parfaitement les autoxydations, la formation de moloxydes et celle d'eau oxygénée aux dépens de l'oxygène gazeux dans les réactions dans lesquelles il apparaît de l'hydrogène naissant³⁾. Dans l'eau oxygénée, l'hydro-

1) B. 42, 2977 (1909). 2) *Schmidlin* et *Massini*, B. 43, 1169 (1910).

3) Cette formation dont l'étude fut le principal mérite des travaux de *M. Traube* acquiert une signification beaucoup plus précise quand *Gomberg* découvre le radical du triphénylméthane et sa transformation en un peroxyde par réaction spontanée avec l'oxygène gazeux. La constitution de ce peroxyde comme dérivé de l'eau oxygénée est mise hors de doute du fait de sa formation avec le peroxyde de sodium et le chlorure de triphénylméthane [*Gomberg*, B. 33, 3150 (1900)]. Il en est de même des peroxydes de tous les autres radicaux connus jusqu'à ce jour.

gène serait donc uni à l'oxygène par des valences partielles, et par conséquent faiblement lié, ce qui explique les propriétés réductrices de ce composé. Comme il n'y a aucune raison de croire que seul l'un des atomes d'oxygène présente des valences partielles, nous en arrivons nécessairement à la conclusion que les deux atomes d'oxygène sont unis à l'hydrogène; de plus, si chaque atome d'hydrogène était uni à un seul atome d'oxygène nous retrouverions la constitution linéaire hydroxylée dont nous avons exposé les inconvénients ci-dessus. La conclusion qui s'impose est que chaque atome d'hydrogène est uni au moyen de valences partielles aux deux atomes d'oxygène, fait qui peut paraître étrange uniquement à ceux qui croient encore à l'indivisibilité de la valence. L'union entre les atomes d'oxygène continue d'être de même nature que dans l'oxygène moléculaire; toutefois la présence des atomes d'hydrogène dont l'affinité n'est pas totalement saturée influencera nécessairement dans le sens d'une diminution de force. On explique ainsi tout naturellement que l'eau oxygénée et ses dérivés aient un pouvoir oxydant supérieur à celui de l'oxygène moléculaire et spécialement que ce pouvoir se manifeste seulement comme une hydroxylation. On comprend aussi facilement que l'oxygène conserve dans l'eau oxygénée quelques-unes des propriétés physiques qu'il possède à l'état moléculaire. En indiquant au moyen de lignes pointillées les valences divisibles, la constitution que nous proposons peut se représenter comme suit:



Qu'il nous soit permis de faire ici quelque courtes considérations sur les dérivés de l'eau oxygénée. Si nous laissons de côté les composés d'addition, nous classons ces dérivés en deux groupes: les dérivés monosubstitués et les dérivés disubstitués. Ceux du premier groupe qui correspondent à la formule générale RO_2H ont été désignés par *Baeyer* par le nom d'*hydroperoxydes*, nomenclature à laquelle le même auteur n'a pas toujours été fidèle; l'acide monopersulfurique par exemple devrait porter le nom d'acide hydroperoxysulfurique. Cette nomenclature nous paraît présenter

l'inconvénient d'appeler oxydes des corps qui par leur constitution et propriétés rentrent souvent dans la catégorie des anhydrides ou des éthers; nous préférons faire précéder du préfixe *hydroper-* le nom du radical dont ils dérivent. Les dérivés du second groupe correspondent à la formule RO_2R et nous proposons pour eux la dénomination de *per* ou *anhydrydoperdérivés* au lieu de celle de peroxydes due à *Baeyer*.

Pour distinguer les dérivés qui résultent de la substitution de l'hydrogène de l'eau oxygénée par un radical, des corps qui forment avec l'eau oxygénée des composés d'addition, *E. H. Riesenfeld* et *W. Mau*¹⁾ ont proposé la réaction de l'iodure de potassium en solution neutre; pour les premiers la réaction est presque totale, avec les seconds il y a à peine réaction. Quant aux corps qui peuvent être étudiés seulement en milieu acide, nous proposons de les faire réagir sur l'eau oxygénée elle-même. Les simples produits d'addition ne réagissent évidemment pas, tandis que l'eau oxygénée se comporte avec ses dérivés de substitution comme avec n'importe quel autre oxydant. Il disparaît une molécule d'eau oxygénée pour une molécule du dérivé peroxygéné comme nous le démontrerons dans la partie expérimentale de ce travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Réduction du perphosphate potassique.

Comme réducteur nous avons employé l'iodure de potassium en solution acétique bi-normale, l'hydroxyde ferreux et l'hydroxyde de cobalt, ces deux derniers en solution alcaline. Dans le produit de réaction nous avons toujours pu constater la présence de l'acide orthophosphorique avec le nitrate d'argent, mais jamais nous n'avons pu démontrer la formation d'acide pyrophosphorique; comme réactif nous nous servions du chlorure de baryum en solution acétique dont la sensibilité est suffisante pour nos recherches; il précipite avec les pyrophosphates mais non avec les orthophosphates ou les perphosphates.

Réduction du peroxyde de benzoyle.

4,4 grammes de peroxyde de benzoyle²⁾ ont été dissous dans 175 grammes de sulfure de carbone avec 0,37 grammes de phos-

¹⁾ B. **42**, 4377 (1909); **44**, 3589 (1911).

²⁾ v. *Pechmann*, B. **27**, 1511 (1894).

phore blanc. Après 3 heures d'ébullition, le dissolvant a été évaporé à une température inférieure à 50°. Le résidu solide fondait à 103° C. (le peroxyde de benzoyle fond à 103°,5). La réaction entre le phosphore et le peroxyde de benzoyle devient explosive, si on chauffe au bain-marie après évaporation du dissolvant.

En employant le benzène bouillant comme dissolvant, on peut réduire le peroxyde de benzoyle avec du phosphore blanc ou rouge. Dans le produit de la réaction nous avons toujours trouvé des paillettes blanches insolubles dans l'éther et dans l'eau, solubles dans le benzène, fondant à 299° C., et de grandes quantités d'acide benzoïque. En aucun cas nous n'avons pu démontrer la présence de l'anhydride benzoïque. Par ailleurs nous devons avertir qu'en chauffant très longtemps une solution de peroxyde de benzoyle sans autre agent, on obtient des résultats qualitativement égaux.

Electrolyse de l'acide sulfurique fumant.

La résistance électrique de l'acide sulfurique fumant présente un minimum assez bas pour 14—16,7% de SO₃ libre. Nous sommes partis d'un acide qui contenait seulement 10%, parce que durant l'électrolyse, l'emploi du diaphragme qui est indispensable produit une augmentation de la concentration dans l'anolyte. Nous avons utilisé l'appareil qui s'emploie couramment pour obtenir le persulfate ammonique. L'anode de platine est peu attaquée. Après l'électrolyse, nous versions l'anolyte sur de la glace pilée et nous l'étendions avec de l'eau. La dilution de l'acide sulfurique fumant, même faite avec de la glace, présente une certaine difficulté; une partie de l'acide persulfurique se transforme en acide monopersulfurique de telle sorte qu'il est impossible d'affirmer que ce dernier soit un produit primaire de l'électrolyse. En étendant lentement dans un grand volume d'eau mêlée de glace, le titrage par iodométrie donne moins d'acide de *Caro* que lorsqu'on jette le produit sur de la glace sèche. Si la dilution se fait sans précaution, on obtient en outre de l'eau oxygénée. Les titrages doivent se faire en ajoutant au liquide qu'on analyse une quantité déterminée de sulfate ferreux et titrant l'excès avec le permanganate potassique. Les titrages faits par iodométrie donnent des résultats trop forts, parce que l'oxygène, produit dans la décomposition des peracides pendant la dilution, reste en sur-

saturation et oxyde lentement l'acide iodhydrique. Cette erreur ne peut se corriger complètement en cherchant à éliminer l'oxygène dans le vide, au moyen d'un courant de bioxyde de carbone; la décomposition des peracides en produit continuellement de nouvelles quantités spécialement en présence de l'eau oxygénée. Nous croyons que la plupart des titrages des acides per- et mono-sulfuriques faits jusqu'à ce jour par le procédé iodométrique sont entachés de cette erreur.

Nous employons dans chaque détermination 100 grammes d'anolyte en maintenant constante la température de 20° C; dans le tableau qui suit nous résumons les résultats.

N ^o	Surface anodique	Intensité (ampères)	Durée de l'électrolyse en minutes	Pouvoir oxydant en cm ³
1	0,5 cm ²	1,5—0,8	150	23,68
2	0,5 "	1	90	9,29
3	0,5 "	2	45	16,90
4	1,0 "	2	45	10,04
5	1,0 "	1,5	45	6,88
6	1,0 "	1,5	45	8,36

Pour l'essai n^o 4 on arrive à un rendement de 37% du courant. La comparaison des essais 2 et 3 ainsi que des essais 3 et 4 montre l'influence favorable exercée par la densité du courant.

Formation de l'eau oxygénée à l'anode.

E. H. Riesenfeld et *B. Reinhold*¹⁾ démontrèrent pour la première fois la formation anodique de l'eau oxygénée en électrolysant à de basses températures des solutions très concentrées d'hydroxyde potassique. Les rendements et les concentrations obtenues sont insignifiants, et la nécessité d'opérer à des températures très en dessous de 0° rend l'opération difficile. Nous avons obtenu des concentrations et des rendements plus forts à des températures supérieures à celle de la glace fondante en partant de solutions d'hydroxyde potassique moins concentrées et en ajoutant du fluorure de potassium à l'électrolyte. Nous avons préparé ce dernier en dissolvant 60 grammes d'hydroxyde potassique pur de

¹⁾ loc. cit.

Merck „pro analysi“: dans un peu d'eau et ajoutant un excès d'une solution saturée à chaud d'hydroxyde barytique afin d'éliminer l'acide carbonique et éviter la formation possible de percarbonate; l'addition de carbonate de potassium en quantité bien supérieure à laquelle il pourrait exister comme impureté ne modifie pas du reste les résultats. Le jour suivant on décante 76 cm³ et on leur ajoute 20 gr. de fluorure potassique. Toutes ces opérations se font en prenant les précautions nécessaires pour éviter la carbonation. Avec de l'eau bouillie on prépare une solution de fluorure potassique à la même concentration que la précédente mais sans hydroxyde; mélangées en différentes proportions, ces deux solutions permettent d'obtenir des concentrations variables de la base tandis que la concentration en fluorure reste constante. On employa comme appareil électrolytique un verre à large ouverture fermée par un bouchon traversé par les électrodes, un thermomètre et un tube de dégagement à potasse. La cathode de fer était située dans un petit vase de porcelaine poreuse; un fil de platine constituait l'anode. Le volume de l'anolyte était de 25 cm³ et les titrages se faisaient sur 5 cm³ avec du permanganate de potassium 0,1 - n.

N ^o	Normalité de l'anolyte	Pouvoir oxydant total en cm ³ n.	Intensité en ampères	Densité du courant en ampères par cm ²	Temps en minutes	Température
1	9,84	0,715	1,5	0,71	30	2—4° C
2	8,81	0,760	1,5	0,71	30	2—4° "
3	6,78	0,830	1,5	0,71	30	2—4° "
4	6,14	0,840	1,5	0,71	30	2—4° "
5	4,10	0,400	1,5	0,71	30	2—4° "
6	1,72	0,350	1,5	0,71	30	2—4° "
7	6,34	0,660	1,5	1,4	30	5—7° "
8	6,34	0,985	0,75	0,35	60	2—4° "
9	6,34	0,750	0,75	0,35	30	2—4° "
10	6,34	0,760	0,40	0,19	60	2—4° "

Le rendement maximum, observé dans l'électrolyse n^o 9, est de 5,35% par rapport à la quantité d'électricité, et correspond à une concentration moyenne de l'électrolyte. Dans les limites où nous avons opéré, le rendement en eau oxygénée diminue, quand la densité du courant augmente comme il résulte de la

comparaison des électrolyses 3, 7, 8 et 10. En comparant les rendements obtenus dans les expériences 8 et 9, on voit qu'au début de l'électrolyse le rendement est, après les premières 30 minutes, beaucoup plus grand; toutes choses égales, il est de 5,35% tandis qu'en électrolysant pendant une heure on obtient seulement 3,50%; ceci vient de ce que l'eau oxygénée est détruite à l'anode d'autant plus rapidement que sa concentration est plus forte¹⁾. Il existera par conséquent une concentration maximum que l'électrolyse ne pourra pas dépasser.

En électrolysant des solutions relativement concentrées de potasse caustique nous avons retrouvé la coloration jaune de l'électrolyte que *E. H. Riesenfeld* et *B. Reinhold* avaient déjà observée. Dans des solutions étendues, le phénomène se réduit à une légère coloration de l'anode qui s'étend quelquefois assez loin mais disparaît vite. L'intensité de cette coloration ne paraît pas corrélative du rendement.

Essais d'oxydation chimique.

A. Avec le plomb tétravalent. Le plomb tétravalent n'oxyde pas l'acide sulfurique parce que le produit de l'oxydation qui devrait être l'acide persulfurique est décomposé par le peroxyde de plomb²⁾ et par le sulfate tétraplombique³⁾. Ce dernier, mélangé avec de l'acide phosphorique de densité 1,7, donne en solution étendue une gelée de laquelle un grand excès d'acétate de soude sépare un corps blanc. Les propriétés de ce corps sont identiques à celles du phosphate tétraplombique obtenu par *Elbs* et *Nübling*⁴⁾ et sont complètement différentes de celles du perphosphate de plomb divalent obtenu par précipitation de l'acétate de plomb avec le perphosphate de potassium. Par conséquent on peut affirmer que le plomb tétravalent est incapable d'oxyder l'acide phosphorique.

B. Avec du peroxyde de nickel. *C. Tubandt* et *W. Riedel*⁵⁾ prétendent, qu'en dissolvant le peroxyde de nickel dans l'acide phosphorique, il se forme de l'acide monoperphosphorique. Nous

1) *Tanatar*, B. **36**, 199 (1903).

2) *Mugdan*, Z. El. Ch. **6**, 309 (1899).

3) *Elbs* et *Fischer*, Z. El. Ch. **9**, 343 (1903).

4) Z. El. Ch. **9**, 776 (1903).

5) Z. an. Ch. **72**, 219 (1911).

avons répété leurs essais de différentes manières sans jamais trouver la plus petite trace des peracides du phosphore. Le pouvoir oxydant restant après la dissolution du peroxyde de nickel est du même ordre que celui d'un liquide saturé d'oxygène gazeux.

C. Avec le permanganate de potassium. L'acide sulfurique fumant très riche en anhydride réagit violemment avec le permanganate potassique avec production de flamme. Avec l'acide sulfurique concentré ou faiblement fumant la réaction est plus lente et conduit au sulfate de manganèse trivalent. Pour déterminer si, dans le produit de la réaction, il existe des acides per- et monopersulfuriques à côté du manganèse trivalent et du permanganate non entré en réaction, nous avons employé les deux procédés qui suivent:

1° Détruire l'excès de permanganate et le manganèse trivalent avec de l'eau oxygénée, éliminer dans le vide l'oxygène dissous et déterminer le pouvoir oxydant restant par le sulfate ferreux et le permanganate de potassium.

2° Déterminer la somme $Mn^{+++} + MnO_4'$ + S_2O_8'' par iodométrie ou avec le sulfate ferreux et le permanganate et titrer avec de l'eau oxygénée la somme $Mn^{+++} + MnO_4'$. Les deux procédés ont l'inconvénient d'une réaction possible entre l'eau oxygénée et l'acide persulfurique; mais si le procédé n'est pas irréprochable au point de vue théorique, il est suffisamment sensible pour démontrer la présence de petites quantités d'acide persulfurique comme quelques essais directs nous l'ont prouvé.

Les résultats obtenus furent absolument négatifs aussi bien avec le permanganate dissous dans l'acide sulfurique concentré ou fumant qu'en faisant arriver du trioxyde de soufre, entraîné par un courant d'air, sur du permanganate finement pulvérisé et mélangé avec du sable. Ces résultats confirment notre observation antérieure que le permanganate de potassium en excès en présence d'acide sulfurique concentré détruit totalement l'acide persulfurique.

Réaction de l'ozone avec l'acide sulfurique fumant.

Les premières indications sur cette réaction ont été publiées par *Schmidlin* et *Massini*¹⁾ dans un travail sur les acides persul-

¹⁾ B. 43, 1169 (1910).

furiques et monopersulfuriques. Nous l'avons étudiée de nouveau avec plus de détails.

Comme appareil producteur d'ozone nous disposions d'un ozonisateur *Siemens* qui permet d'obtenir en marche normale avec de l'oxygène pur et sec, une concentration en volume de 43⁰/₁₀₀. Pour donner une grande surface à l'acide sulfurique fumant nous l'introduisions dans un grand récipient cylindrique de verre de 30 litres de capacité maintenu horizontalement et dont les bases étaient pourvues de fermetures de bouchons rodés en pegmatite; l'un de ces bouchons était traversé par le tube d'amenée, l'autre par le tube abducteur de l'oxygène ozonisé. Pour que la fermeture soit plus parfaite, on les humectait avec de l'acide sulfurique concentré qui se solidifiait pendant la marche de l'expérience en absorbant des vapeurs de trioxyde de soufre. Dans le récipient on mettait des perles de verre trouées de 2 m/m de diamètre. Une fois le récipient plein d'oxygène ozonisé on introduisait 20 cm³ d'acide sulfurique fumant et on agitait pour mouiller uniformément les perles de verre qui, en se collant aux parois internes du récipient, donnaient à l'acide une grande surface. Cette disposition permettait d'opérer avec un grand volume d'oxygène ozonisé et une grande surface d'acide sulfurique. Le renouvellement de l'oxygène ozonisé augmente évidemment la quantité des peracides obtenus, mais présente l'inconvénient d'entraîner beaucoup d'anhydride sulfurique et empêche de préciser avec exactitude sa concentration.

La réaction terminée, on introduisait de petits fragments de glace pour étendre l'acide sulfurique, et on lavait les perles et le récipient en recueillant les eaux de lavages; on obtenait ainsi 200 cm³ de solution. Les titrages se faisaient sur une partie aliquote de ce liquide au moyen de sulfate ferreux et de permanganate de potassium.

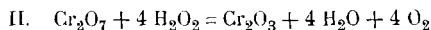
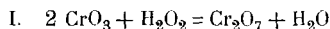
Le procédé iodométrique donnait des résultats trop élevés, exactement comme nous l'avons indiqué pour l'électrolyse de l'acide sulfurique fumant. Dans le tableau suivant, nous donnons néanmoins les valeurs obtenues par iodométrie pour qu'on puisse se faire une idée de la relation qui existe entre les quantités d'acide persulfurique et d'acide de *Caro* formées; ces chiffres n'ont qu'une valeur très relative, parce que pendant la dilution de l'acide sulfurique fumant, il est impossible d'éviter l'hydrolyse partielle de l'acide persulfurique.

N ^o	SO ₃ libre p. 100	Pouvoir oxydant total en cm ³ de K Mn O ₄ 0,1-n.	Jodométrie cm ³ 0,1-n.		Durée de la réaction
			H ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₅	
1	76,59	1,98	3,42	0,0	6 heures
2	71,0	3,79	1,79	1,79	6 "
3	66,41	24,64	14,19	13,21	7 "
4	66,41	39,16	24,64	16,40	4 "
5	57,0	9,15	1,38	7,22	7 "
6	38,21	8,34	2,84	5,92	7 "
7	Monohydrate	0,0	—	—	7 "
8	H ₂ SO ₄ concentré	0,0	—	—	7 "

Le résultat de ces expériences est que l'ozone n'oxyde l'acide sulfurique que tant que celui-ci ne se trouve pas sous la forme d'un de ses anhydrides. Le rendement maximum s'obtient avec de l'acide sulfurique fumant à 66,41 % de SO₃ libre, concentration très peu supérieure à celle de l'acide H₂SO₄ · 2 SO₃ caractérisé par un minimum dans le point de fusion.

Réaction entre les peracides et l'eau oxygénée.

A. *Acide perchromique et eau oxygénée.* Barreswill¹⁾, en étudiant la réaction qui porte son nom entre l'eau oxygénée et les chromates en solution acide, l'interpréta en supposant que dans une première phase de la réaction, il se produit de l'acide perchromique Cr₂O₇, qui réagit immédiatement avec un excès d'eau oxygénée, en produisant de l'oxygène et un sel chromique comme l'indiquent les équations suivantes:



Cette hypothèse est basée sur le fait que pour chaque molécule de bichromate, il se dégage quatre molécules d'oxygène. La formule de l'acide perchromique fut confirmée par les analyses de H. Aschoff²⁾ et des travaux postérieurs de Berthelot³⁾, Carnot⁴⁾, Baumann⁵⁾, Marchlenski⁶⁾, Spitalsky⁷⁾, Bach⁸⁾ et autres qui confirmèrent la théorie de Barreswill.

¹⁾ A. Ch. [3] **20**, 364 (1847).

²⁾ J. pr. [1] **81**, 401 (1860).

³⁾ C. R. **108**, 25, 175, 477 (1889).

⁴⁾ C. R. **107**, 948, 997 (1888).

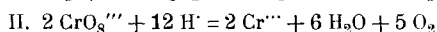
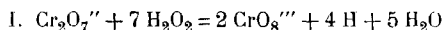
⁵⁾ Z. ang. Ch. **1891**, 135.

⁶⁾ Z. ang. Ch. **1891**, 392.

⁷⁾ Z. an. Ch. **53**, 184 (1907).

⁸⁾ B. **35**, 872 (1902).

Tout paraissait indiquer que l'acide perchromique réagit avec l'eau oxygénée, lorsque *E. Riesenfeld*¹⁾, après avoir préparé une série de sels correspondants à divers peracides du chrome crût démontrer que la réaction de *Barreswill* a lieu en deux phases; dans la première il se formerait un acide perchromique, dont la formule serait H_3CrO_8 , tandis que dans la deuxième, ce peracide se décomposerait en donnant de l'oxygène et un sel de chrome trivalent



c'est-à-dire, que pour chaque molécule de bichromate il se dégage cinq molécules d'oxygène. Opérant avec des solutions étendues de bichromate de potassium et d'eau oxygénée, en présence de quantités variables d'acide sulfurique, et veillant à ce que l'eau oxygénée soit en grand excès, *Riesenfeld* trouva que pour chaque atome de chrome il se dégage de 4,6 à 6,5 atomes d'oxygène; ces valeurs allaient en augmentant avec la concentration de l'acide sulfurique. Pour expliquer que l'acide chromique, en présence de l'eau oxygénée, peut dégager une quantité d'oxygène plus grande que celle exigée par la formation et la décomposition de l'acide perchromique le plus riche en oxygène que l'on connût, *Riesenfeld* supposa, qu'aux concentrations d'acide sulfurique employées, l'eau oxygénée contribue à la formation d'acide de *Caro* dont la décomposition produirait l'excès d'oxygène. Des expériences directes nous ont prouvé que ni la formation de l'acide monopersulfurique, ni sa décomposition ne sont suffisamment rapides pour expliquer les différences observées. Il nous paraît beaucoup plus simple d'admettre que l'acide perchromique, formé pendant la première phase de la réaction, est capable de réagir avec l'excès d'eau oxygénée; la quantité d'oxygène dégagée sera plus grande que celle provenant uniquement de la décomposition de cet acide.

Il nous parut intéressant de répéter les expériences de *Riesenfeld* en variant la méthode expérimentale. Au lieu de mesurer directement le volume de l'oxygène formé, méthode peu exacte, ou de déterminer l'acide chromique nécessaire pour décomposer une quantité déterminée d'eau oxygénée (dans ce

¹⁾ B. 38, 3578 (1905); 41, 2826, 3536, 3941 (1908).

dernier cas il est impossible de maintenir constamment un grand excès de celle-ci) nous déterminons au moyen du permanganate de potasse la quantité d'eau oxygénée détruite pour un volume déterminé de solution de bichromate de concentration connue. Le rapport O : Cr que nous donnons dans le tableau suivant représente le nombre d'atomes d'oxygène dégagés pour chaque atome de chrome sous forme de bichromate potassique, et se calcule en additionnant les atomes d'oxygène provenant de l'eau oxygénée détruite et ceux qui correspondent au pouvoir oxydant du bichromate employé et divisant par le nombre d'atomes de chrome contenus dans celui-ci. La solution de l'eau oxygénée et d'acide sulfurique était énergiquement agitée par un bon agitateur et le bichromate s'introduisait au moyen d'une burette, dont l'extrémité inférieure plongeait dans le liquide qui servait à la réaction.

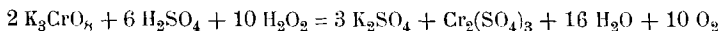
Il est évident, qu'avec cette disposition le mélange des corps se faisait avec le maximum de rapidité, beaucoup plus grande que si nous avions introduit le bichromate goutte à goutte comme faisait *Riesefeld*. Malgré toutes les précautions adoptées, les résultats ne sont pas absolument concordants, ce qui prouve la complexité des réactions qui ont lieu.

N ^o	H ₂ O ₂		H ₂ SO ₄		K ₂ Cr ₂ O ₇		H ₂ O ₂ détruite en cm ³	O : Cr	Le bichromate est versé :
	cm ³	cm ³ de KMnO ₄ 0,1034 n.	cm ³	Normalité	cm ³	Normalité			
1	15	22,94	10	5 n	5	0,02 n	1,50	3,82	d'un seul coup
2	15	22,94	10	5 "	5	0,02 "	1,83	4,33	goutte à goutte, lentement
3	15	22,94	10	5 "	5	0,02 "	1,81	4,30	en 30 minutes
4	10	23,99	10	5 "	11,2	0,01 "	1,71	4,04	„ 15 „
5	10	23,99	10	5 "	10	0,01 "	1,63	4,02	„ 10 „
6	10	23,99	10	10 "	10	0,01 "	1,53	3,86	„ 5 „
7	10	23,88	10	10 "	10	0,01 "	1,56	3,91	rapidement
8	10	23,88	10	10 "	10	0,01 "	1,43	3,71	à 0° C
9	10	113,60	10	10 "	20	0,02 "	6,28	3,92	lentement
10	20	113,60	1	10 "	20	0,02 "	7,04	4,39	„
11	20	23,51	1	10 "	5	0,02 "	1,67	4,08	„
12	20	23,51	1	2 "	5	0,02 "	1,74	4,25	„

Les valeurs du rapport O : Cr oscillent autour de 4 comme l'ont trouvé tous les auteurs, qui avant *Riesefeld* ont étudié la

réaction. En outre, le dégagement maximum d'oxygène s'obtient avec les solutions les plus étendues d'acide sulfurique, contrairement à ce qu'avait trouvé cet auteur, mais d'accord avec la théorie de *Barreswill*: la coloration bleue étant moins stable en solution fortement acide, l'acide perchromique aura moins de temps pour réagir avec l'excès d'eau oxygénée; sa décomposition spontanée produit un dégagement d'oxygène évidemment moindre que si cette réaction avait lieu.

Riesensfeld a essayé de démontrer que l'acide perchromique ne réagit pas avec l'eau oxygénée; il décompose avec de l'acide sulfurique à 10% les perchromates K_2CrO_7 et $CrO_5 \cdot 3NH_3$, et compare le volume d'oxygène obtenu avec celui qu'on obtient en faisant la décomposition en présence de l'eau oxygénée. De ses expériences il déduit que la décomposition a lieu sans que l'eau oxygénée intervienne. Quelques essais faits avec le perchromate rouge¹⁾ nous avaient démontré que l'acide perchromique avant sa décomposition est soumis à une hydrolyse analogue à celle que présentent les autres peracides; il se forme de l'eau oxygénée en quantité d'autant plus grande que la décomposition est plus rapide. Il nous parut nécessaire de répéter les expériences de *Riesensfeld* en travaillant dans les conditions nécessaires pour que la décomposition du peracide s'opère le plus lentement possible. En admettant la réaction:



chaque 0,1 gr. de perchromate a besoin de 1 cm³ de H₂SO₄ 2 - n., mais l'acidité pendant la réaction reste assurée par le fait que le sel est peu stable et se décompose lentement, et la réaction cesse au bout de quelques minutes; à ce moment nous ajoutons de nouveau 1 cm³ de H₂SO₄ 2 - n., continuant ainsi jusqu'à dissolution et décomposition complète du perchromate.

K ₂ CrO ₇	H ₂ O ₂ employée		H ₂ O ₂ trouvée après la décomposition cm ³ K Mn O ₄ 0,1034 - n.	H ₂ O ₂ détruite cm ³ K Mn O ₄ 0,1034 - n.
	Volume	cm ³ K Mn O ₄ 0,1034 - n.		
0,1 gr	10 cm ³	107,72	90,80	16,92
0,1 "	10 "	107,72	96,08	11,64
0,1 "	25 "	107,72	97,28	10,44
0,2 "	1,5 "	136,31	109,72	26,59

¹⁾ *Riesensfeld*, B. 38, 1887 (1905).

Nous croyons avoir ainsi démontré qu'il y a réaction entre l'acide perchromique et l'eau oxygénée. D'après l'équation ci-dessus 0,1 gr. de K_2CrO_8 doivent détruire 3,3 cm³ normaux d'eau oxygénée, tandis que dans la plus favorable de nos expériences 1,75 cm³ seulement ont été détruits, ce que s'explique facilement par l'hydrolyse qui agit sur l'acide avant sa décomposition.

Il est facile de démontrer cette réaction en préparant une solution éthérée d'acide perchromique, qu'on introduit par parties égales dans deux tubes d'essai; dans l'un d'eux on ajoute 1 cm³ d'eau et dans l'autre 1 cm³ de perhydrol de *Merck*. Au bout de deux heures de fréquente agitation, on peut parfaitement observer que la décoloration du tube avec du perhydrol est beaucoup plus avancée que celle du tube qui contient seulement de l'eau.

B. Acide monoperphosphorique et eau oxygénée. Nous préparons une solution d'acide monoperphosphorique en laissant reposer pendant deux jours une solution de 5 grammes de perphosphate de potassium $K_4P_2O_8$ (96,5%) dans 15 cm³ d'eau et 20 cm³ d'acide phosphorique de densité 1,7. Cette solution est mélangée avec de l'eau oxygénée. 5 cm³ correspondaient à un pouvoir oxydant total de 21,04 cm³ 0,1 - n. et contenaient une quantité d'eau oxygénée équivalente à 11,83 cm³ 0,1 - n. de permanganate de potassium. Au bout de 18 heures, le pouvoir oxydant total avait baissé jusqu'à 17,80 cm³ 0,1 - n.; l'eau oxygénée titrée avec $KMnO_4$ correspondait à 9,92 cm³ 0,1 - n. Il avait disparu par conséquent 1,91 cm³ 0,1 - n. d'eau oxygénée et 1,33 cm³ 0,1 - n. d'acide monoperphosphorique.

En tenant compte de la difficulté qu'offre le titrage d'eau oxygénée en présence de l'acide monoperphosphorique, qui réoxyde une partie du permanganate réduit par l'eau oxygénée, on peut affirmer qu'elle réagit avec l'acide monoperphosphorique de la même manière qu'avec l'acide de *Caro*, ou avec l'acide persulfurique¹⁾.

C. Acide pervanadique et eau oxygénée. L'acide pervanadique fut pris sous forme de pervanadate de potassium KVO_4 , préparé suivant *A. Scheuer*²⁾. Comme l'acide pervanadique est réduit par le permanganate de potassium, il est impossible de faire le titrage

¹⁾ *Y. A. Newton Friend*, Soc. **85**, 597, 1533 (1904); *Price et Friend*, Soc. **85**, 1526 (1904); *E. Slater, Price et A. Denning*, Z. ph. Ch. **46**, 89 (1913).

²⁾ Z. an. Ch. **16**, 285 (1898).

de l'eau oxygénée comme dans le cas de l'acide monoperphosphorique; nous nous bornâmes à démontrer qu'un mélange d'eau oxygénée et d'acide pervanadique perd son pouvoir oxydant beaucoup plus rapidement que chacun de ses composants pris séparément. Dans trois récipients paraffinés à l'intérieur nous préparâmes les solutions suivantes:

- I. 0,57 gr. de perhydrol, 20 cm³ de H₂SO₄ 2-n. et de l'eau jusqu'à 50 cm³
- II. 0,75 gr. KVO₄, 20 cm³ de H₂SO₄ 2-n. et de l'eau jusqu'à 50 cm³
- III. 25 cm³ de I et 25 cm³ de II.

On fit deux titrages du pouvoir oxydant total avec 10 cm³ dans l'intervalle de 7 heures et demie: on obtint les résultats qui suivent en cm³ de KMnO₄ 0,1-n.

	1 ^{er} titrage	2 ^o titrage
I.	20,82	20,84
II.	6,23	4,09
III.	7,91	2,72

D. Acide perbenzoïque et eau oxygénée. L'acide perbenzoïque a été préparé en suivant les indications de *Baeyer* et *Villiger*¹⁾. Nous opérâmes comme dans le cas précédent, mais les résultats obtenus sont beaucoup moins clairs à cause du peu de stabilité de l'acide perbenzoïque.

- I. Solution de H₂O₂: 5 cm³ équivalent à 13,8 cm³ de KMnO₄ 0,1034-n.
- II. Solution de C₆H₅COO₂H: 5 cm³ équivalent à 12,75 cm³ de Na₂S₂O₃ 0,09248-n.
- III. 20 cm³ de la solution II + 20 cm³ de H₂SO₄ n.
- IV. 20 cm³ de la solution II + 20 cm³ de la solution I

Titrages faits par iodométrie sur 5 cm³.

Solution	temps	cm ³ de Na ₂ S ₂ O ₃ 0,09248-n.		
		0	16 heures	40 heures
III		6,65	5,91	5,52
IV		14,15	13,25	12,58

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université de Bâle. Nous remercions très sincèrement M. le Prof. *Fichter* de nous avoir proposé cette étude et des précieux conseils qu'il nous a donnés.

Santander (Espagne), 17. I. 20.

¹⁾ B. 33, 858, 1575 (1900).

Sur la stabilisation de l'acide nitreux en vue des réactions opérées avec ce corps; applications à la diazotation

par

E. Briner et R. Jonas.

(4. III. 20.)

L'acide nitreux, tel qu'il est préparé en solution aqueuse à partir d'un nitrite et d'un acide, n'est pas stable dans les conditions ordinaires et se décompose suivant la réaction réversible: ¹⁾



En revanche, en comprimant, par un moyen ou par un autre, le gaz NO au-dessus de la phase aqueuse, la réaction inverse sera favorisée et l'équilibre déplacé dans le sens d'un accroissement de la concentration de NO₂H, conformément à la loi d'action des masses, exprimée ici par:

$$K = \frac{C^3_{\text{NO}_2\text{H}}}{C^2_{\text{NO}} \cdot C_{\text{NO}_3\text{H}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

On peut ainsi, en partant de solutions d'acide nitrique, réaliser la rétrogradation en NO₂H, suivie même, si la pression de NO est suffisante, de la libération d'anhydride N₂O₃, sous forme d'une seconde phase liquide bleu foncé²⁾.

Des considérations précédentes il résulte bien que, théoriquement du moins, il y aurait avantage à faire réagir l'acide nitreux dans une atmosphère de gaz NO plus ou moins comprimé. *L'acide, ainsi stabilisé, restera en contact autant qu'il faudra avec le système.* De plus, comme une compression suffisante accroît les concentrations de NO₂H au point de libérer N₂O₃, *on parviendra du même coup à réaliser dans la phase aqueuse les concentrations les plus élevées possibles en acide nitreux; cet acide se régénérant d'ailleurs, au fur et à mesure de sa consommation, aux dépens, soit de NO₃H et de NO, soit de N₂O₃.*

¹⁾ La réversibilité de cette réaction a été établie par plusieurs auteurs, notamment par Lewis et Edgar, Am. Soc. **33**, 292 (1911).

²⁾ Briner et Durand, C. R. **155**, 282 (1912).

Au sujet de l'action de la chaleur, notons que l'élévation de la température entraîne une diminution de la concentration d'équilibre de NO_2H^1). Malgré cela, on peut avoir intérêt à chauffer le système pour bénéficier d'un accroissement de vitesse de réaction; cet effet favorable étant capable de compenser, et au-delà, celui défavorable exercé sur l'équilibre.

En vue de vérifier ces prévisions, nous avons entrepris une série d'essais d'orientation dont nous communiquons ici les premiers résultats. Ceux-ci se rapportent à des réactions de diazotation, mais le principe du procédé de travail, tel qu'il a été caractérisé plus haut, vise en général toutes les opérations effectuées avec l'acide nitreux.

A côté des diazotations aisées, il s'en présente d'autres qui s'accomplissent difficilement par la méthode usuelle. C'est notamment le cas²⁾:

1° Lorsque le composé diazoïque, provenant d'une amine insoluble, est lui-même également insoluble. Les réactions se produisent alors au sein de suspensions, elles deviennent très lentes, en sorte que, dans la diazotation pratiquée par le procédé ordinaire, l'acide nitreux s'échappe en grande partie avant son utilisation. On rencontre cette difficulté principalement dans la diazotation des corps aminés d'un poids moléculaire élevé et de leurs dérivés sulfonés. Exemple: diazotation de l'acide azonaphtylamine-sulfanilique, que l'on propose d'opérer en présence d'air (ou d'un autre gaz indifférent) comprimé³⁾.

2° Lorsque les amines comportent plusieurs radicaux négatifs, qui, masquant en partie le caractère basique, les rendent moins facilement salifiables et ralentissent ainsi la diazotation. Exemple: diazotation de la dinitraniline; pour ce cas, on re-

¹⁾ *Briner et Durand*, C. R. **155**, 495 (1912).

²⁾ Cf. à ce sujet, notamment *Weyl*, Methoden d. org. Ch., p. 820—821, Leipzig (1911).

³⁾ *Seidler*, D. R. P. 143 450, *Frdd.* **7**, 359. L'amélioration est vraisemblablement attribuable ici à ce que la présence de l'air comprimé sur le système retarde le dégagement de NO et, du même coup, la décomposition de l'acide nitreux. Cette raison, d'ordre théorique, paraît avoir échappé à l'auteur du brevet, puisqu'il insiste précisément sur l'emploi d'un gaz indifférent. Or, si la présence d'un gaz indifférent ne fait que ralentir la décomposition de NO_2H , celle du gaz NO, à l'état plus ou moins comprimé, qui caractérise la méthode que nous proposons, contribue à stabiliser complètement l'acide nitreux.

commande l'emploi, comme dissolvants, d'acides concentrés et une agitation énergique.

La technique opératoire suivie dans ces premiers essais a été la suivante: Le corps à diazoter est mis, avec la solution d'acide chlorhydrique, dans un tube de verre à parois assez épaisses pour résister à la pression qui sera atteinte. Le tube étant ensuite refroidi à une température suffisamment basse — dans nos essais nous avons eu recours à l'air liquide — on y condense un excès de N_2O_3 . Lors du réchauffement, N_2O_3 réagit avec l'eau et produit de l'acide nitreux, dont une partie se décompose jusqu'à ce que le gaz NO dégagé atteigne sa pression d'équilibre. Plusieurs tubes ont été préparés ainsi; un manomètre à air comprimé soudé à l'un d'eux a montré que la pression réalisée était de l'ordre d'une dizaine d'atmosphères. Le système est alors stabilisé en ce qui regarde l'acide nitreux, car ce corps se reforme constamment selon le processus déjà indiqué. Pour entraver la production, en trop grandes proportions, des composés diazaminés, il est utile d'agiter le tube (emploi d'une machine à secouer).

En procédant de la sorte, comme en ont témoigné les copulations ultérieures avec le β -naphtol, nous avons réussi à diazoter les deux composés cités en exemple de diazotation difficile, soit l'acide azonaphtylamine-sulfanilique, la dinitraniline et la tribromaniline. Des essais parallèles de diazotation, effectués sur les deux premiers de ces corps par la méthode courante, n'ont rien donné. Par contre, la picramide a résisté à la diazotation telle que nous l'avons pratiquée¹⁾. *Il n'en reste pas moins que, toutes autres choses égales, la présence d'oxyde d'azote à l'état plus ou moins comprimé sur la phase liquide contribuera en général à faciliter l'opération.*

La méthode décrite ci-dessus ne permet naturellement de travailler que sur de petites quantités; dans nos expériences, ces quantités n'ont pas dépassé 0,1 à 0,5 gr. de produit à diazoter, un excès de 2 à 6 parties de HCl et une dizaine de grammes d'eau. Pour la mise en oeuvre de masses plus importantes, il serait nécessaire d'avoir recours à un dispositif expérimental très

¹⁾ Tout dernièrement *E. Misslin*, en opérant dans des conditions spéciales, est arrivé à diazoter ce corps, qui avait jusqu'ici résisté à toute les tentatives. Communication faite à la séance du 28 février 1920 de la Société de Chimie.

différent (autoclave ou autre récipient dans lequel on comprimerait le gaz NO par un moyen approprié).

Des manipulations de ce genre comportent évidemment des dangers d'explosion: par eux-mêmes, les systèmes réalisés dans les diazotations sont relativement peu stables; de plus, les mélanges de corps organiques et de N₂O₃ libre constituent aussi des systèmes explosifs; enfin, il faut compter avec la rupture possible des récipients sous l'effet de la pression seule du gaz NO dégagé par la décomposition de l'acide nitreux. Il convient donc au cours du travail, de se prémunir contre ces dangers en prenant les précautions d'usage.

Des essais ultérieurs montreront mieux jusqu'à quel point cette méthode de travail est susceptible de rendre des services. Nous la signalons surtout comme un nouvel exemple d'application des lois de la mécanique chimique à des opérations relevant de la chimie organique.

Un mémoire plus détaillé sur le sujet traité dans la présente note est destiné à paraître dans le Journal de Chimie physique.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université, Février 1920.

Über Abkömmlinge von α -Arylphthaliden und ihre Überführung in Anthracenderivate

von

A. Bistrzycki und S. Zen-Ruffinen.

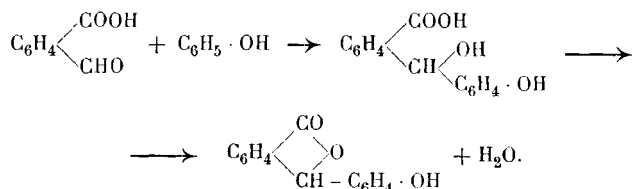
(23. III. 20.)

Die vorliegende Abhandlung ist eine Fortsetzung der Mitteilungen von *Bistrzycki* und *Oehlert*¹⁾ sowie von *Bistrzycki* und *D. W. Yssel de Schepper*²⁾. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass sich *o*-Aldehydsäuren mit ein- oder mehrwertigen Phenolen bei Gegenwart von höchstens 73prozentiger Schwefelsäure zu

¹⁾ B. 27, 2635 (1894).

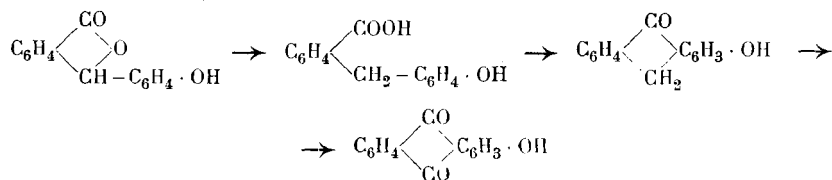
²⁾ B. 31, 2791 (1898).

Oxyphenyl-phthaliden zu vereinigen vermögen. o-Phthalaldehyd-
säure und Phenol liefern so, wahrscheinlich unter Zwischenbildung
eines Additionsproduktes, das (4'-Oxy-phenyl)-phthalid:



Letzteres ist als ein Analogon des Phenolphthaleins (4',4''-
Dioxy-diphenylphthalid) zu betrachten, von diesem aber sehr auf-
fällig dadurch unterschieden, dass es sich in Alkali farblos
auflöst¹⁾.

Ganz ähnlich, wie das Phenolphthalein nach *Baeyer*²⁾ sich
durch aufeinanderfolgende Reduktion, Kondensation und Oxyda-
tion in ein Phthalin, Phthalidin und Phthalidein überführen lässt,
gelang es auch, das Oxyphenyl-phthalid zunächst in alkalischer
Lösung zu einer Oxy-diphenylmethancarbonsäure zu reduzieren,
die bei innerer Kondensation ein Oxyanthron ergab, welch'
letzteres zum 2-Oxyanthrachinon oxydiert werden konnte:



Diese Reaktionsfolge liess sich indessen nicht mit allen Oxy-
phenyl-phthaliden ausführen: bei den Abkömmlingen der Opian-
säure (einer Dimethoxy-phthalaldehydsäure) gelang es nicht, die
entstandenen Reduktionsprodukte zu fassen, während die Reduk-
tion und weitere Verarbeitung der bisher daraufhin untersuchten
Oxyphenyl-phthalide aus Phthalaldehydsäure und Phenol bzw.
m-Kresol keine besonderen Schwierigkeiten geboten hatte.

Dieses abweichende Verhalten der Opiansäurederivate machte
es erwünscht, die Umwandlung von Oxyphenyl-phthaliden in An-
thracenderivate auf breiterer Grundlage zu untersuchen, sowohl

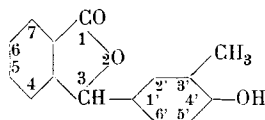
¹⁾ Vergl. *R. Meyer* und *O. Fischer*, *B.* **44**, 1944 (1911).

²⁾ *A.* **202**, 52 (1880).

von solchen, die sich von der Phthalaldehydsäure ableiten, wie auch von solchen, die aus der Opiansäure erhalten wurden.

I. Derivate des α -Phenylphthalids.

1. 3-(3'-Methyl-4'-oxy-phenyl-)phthalid¹⁾ oder α -(o-Kresolyl-)phthalid,



Die Phthalaldehydsäure ist bereits von *Wladyslaw Winkler*²⁾ mit o-Kresol gepaart worden und zwar vermittelt Zinntetrachlorid in Benzol. Zweckmässiger nimmt man aber diese Reaktion mit Hilfe von 73prozentiger Schwefelsäure vor.

4,5 gr Phthalaldehydsäure (1 Mol.) und 4,3 gr o-Kresol ($1\frac{1}{3}$ Mol.) wurden im Mörser unter gutem Umrühren mit 20 gr Schwefelsäure ($D = 1,650$) tropfenweise versetzt. Bei mehrstündigem Stehen verwandelt sich das anfänglich halb feste Gemisch in eine feste Masse, die mit Wasser zerrieben, abfiltriert und auf Ton getrocknet wurde. Ausbeute 5,5 gr = 72% der Theorie. Aus Alkohol krystallisiert das Produkt in farblosen, meist konzentrisch gruppierten Prismen vom Smp. $164,5^{\circ}$ — $165,5^{\circ}$ (nach *Winkler* 164°).

Da *Winkler* von Abkömmlingen des o-Kresolylphthalids nur eine Acetylverbindung (zu Aggregaten vereinigte Blättchen vom Smp. 95° , aus Eisessig + Wasser) beschrieben hatte, haben wir zur nähern Charakterisierung desselben zunächst einige weitere Derivate dargestellt.

Benzoylderivat. Die Benzoylierung des o-Kresolylphthalids erfolgt sehr leicht nach der Methode von *Reverdin*³⁾, wenn man zu einer Mischung äquimolekularer Mengen dieses Phthalids (1,2 gr) und Benzoylchlorids (0,7 gr) 2 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzusetzt. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man die zuerst flüssig gewordene, sodann erstarrte Masse im Wasserbade eine halbe Stunde auf 40° ; zerreibt sie dann mit sehr verdünnter Kalilauge und krystallisiert sie aus Eisessig + Wasser mehrmals um. Farblose, mikrosko-

¹⁾ Bezifferung nach *Stelzner*, Literaturregister, Bd. I, 1276.

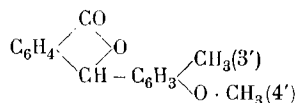
²⁾ Inaug.-Diss. S. 32, Freiburg (Schweiz) (1901).

³⁾ Helv. **1**, 205 (1918); **2**, 729 (1919).

pische Prismen, die bei 123°—124° schmelzen. In Alkohol, Benzol oder Eisessig in der Siedehitze leicht löslich.

$C_{22}H_{16}O_4$ ¹⁾ Ber. C 76,74 H 4,65 %
 Gef. „ 76,66 „ 5,05 %

2. 3-(3'-Methyl-4'-methoxy-phenyl-)phthalid,



Die Kondensation von Phthalaldehydsäure mit Phenoläthern ist bisher nicht ausgeführt worden. Ein Versuch mit Phenetol²⁾ war misslungen. Wir konnten dagegen ohne Schwierigkeiten den Methyläther des o-Kresols mit der Säure paaren und zwar in genau der gleichen Weise wie das o-Kresol selbst (s. o.).

Beim Eingiessen des halbfesten Reaktionsgemisches in Wasser fällt das Produkt sofort krystallinisch aus. (Rohausbeute = 90 % der ber. Menge.) Farblose, mikroskopische, sechsseitige Prismen (aus Eisessig), Smp. 124,5°—125,5°; in der Hitze leicht löslich in Eisessig, weniger in Benzol, schwer in Alkohol. Von verdünnten wässerigen Alkalilauge wird die Verbindung bei kurzem Kochen nur wenig aufgenommen. Bei mehrstündigem Erwärmen mit Zinkstaub und 10 prozentiger Natronlauge blieb dieser Methyläther wider Erwarten zum grössten Teil unverändert.

$C_{16}H_{14}O_3$ Ber. C 75,59 H 5,51 %
 Gef. „ 75,43 „ 5,38 %

3. 3-(3'-Methyl-4'-äthoxy-phenyl-)phthalid.

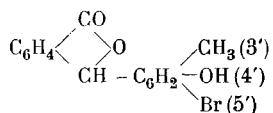
Dass im o-Kresolylphthalid der Lactonring nicht leicht sprengbar ist, erwies sich auch bei der direkten Aethylierung: 1,2 gr o-Kresolylphthalid (1 Mol.) wurden mit 2,7 gr Aethyljodid (3 1/2 Mol.), 1,25 gr Stangenkali (3 3/4 Mol.) und 10 cm³ abs. Alkohol im Rohr drei Stunden auf 100° erhitzt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen schimmernden Krystalle wurden aus Alkohol + Wasser zweimal unkrystallisiert. Farblose, mikroskopische, rhombenförmige, oft auch sechs- oder achtseitige Täfelchen vom Smp. 96,5°—97,5°, in der Hitze leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{17}H_{16}O_3$ Ber. C 76,11 H 5,97 %
 Gef. „ 75,78 „ 6,31 %

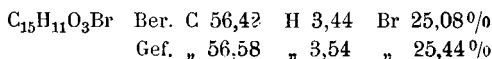
Die Analyse deutet auf den Eintritt von nur einer Aethylgruppe. Da das Produkt in verdünnter wässriger Kalilauge sogar beim Kochen kaum löslich ist, hat offenbar nur das Phenolhydroxyl eine Aethylierung erfahren, ohne dass der Lactonring gesprengt worden wäre.

¹⁾ Die ausführlichen Analysenprotokolle sowie zahlreiche sonstige Einzelheiten finden sich in der gleichbetitelten Freiburger Inaug.-Diss. von Siegfried Zen-Ruffinen (1920). ²⁾ B. 27, 2637 (1894).

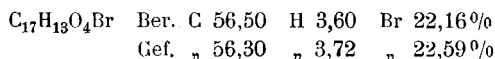
4. 3-(3'-Methyl-4'-oxy-5'-brom-phenyl-)phthalid,



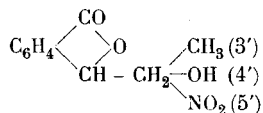
Durch Bromieren des o-Kresolylphthalids in Eisessig bei 50°—60° entsteht ein Monobromprodukt, das aus heissem abs. Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in farblosen, mikroskopischen, flachen Prismen vom Smp. 185°—186° krystallisiert; leicht löslich in Aceton. Verdünnte Kalilauge nimmt es schon in der Kälte auf. Die Stellung des Bromatoms wurde zwar nicht besonders bewiesen, ist aber ohne Zweifel die angegebene.



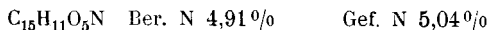
Das zugehörige Acetylderivat, mit Hilfe von Acetanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure dargestellt¹⁾, krystallisiert aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen, flachen Prismen. Smp. 131°—132°.



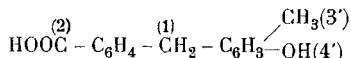
5. 3-(3'-Methyl-4'-oxy-5'-nitro-phenyl-)phthalid,



Fügt man zu einer konz. kalten Lösung von 1,2 gr o-Kresolylphthalid in Eisessig tropfenweise 0,8 gr Salpetersäure (D=1,45) und lässt 2—3 Stunden stehen, so scheiden sich Krystalle (0,6 gr) aus, die aus Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, in schwach gelblich gefärbten vier- oder sechsseitigen Tafelchen krystallisieren. Sie lösen sich in Methylalkohol mit Orangefarbe, krystallisieren aber daraus in gelblichen, zarten, verfilzten Nadelchen, die bei 182° unter Dunkelfärbung schmelzen.



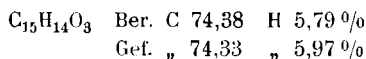
3'-Methyl-4'-oxy-diphenylmethan-2-carbonsäure,



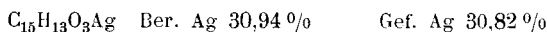
Eine Lösung von 4,8 gr o-Kresolylphthalid in 80 cm³ 10-prozentiger Natronlauge wurde unter allmählichem Zusatz von

¹⁾ *Franchimont*, B. **12**, 1941 (1879); R. **18**, 474 (1899). Vergl. *Hans Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 3. Aufl., S. 528 (1916).

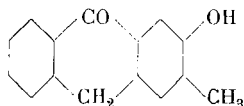
Zinkstaub $1\frac{1}{2}$ Stunde gelinde erwärmt, noch warm filtriert und nach dem völligen Erkalten tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das dabei ausfallende farblose Reduktionsprodukt wurde in Natriumbicarbonat gelöst und aus dem Filtrate mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die Ausbeute betrug höchstens 3,2 gr = $\frac{2}{3}$ der Theorie. Die entstandene Säure krystallisiert aus Mischungen von Alkohol und Wasser in feinen Nadelchen, aus Mischungen von Eisessig und Wasser in rhombenförmigen Täfelchen, die bei 213° erheblich zu erweichen anfangen und bei 215° — 216° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol oder Eisessig, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in siedendem Benzol.



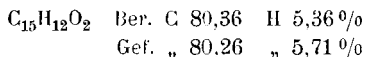
Das Silbersalz fällt aus einer nicht zu verdünnten Lösung der Säure in (nicht überschüssigem) Ammoniakwasser auf Zusatz von Silbernitrat als weisser Niederschlag aus, der in Wasser etwas löslich ist.



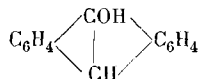
3-Methyl-2-oxy-9-anthron,



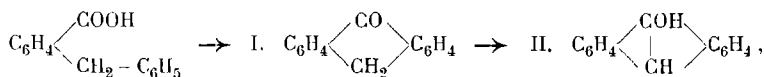
3,6 gr der vorstehend beschriebenen Säure wurden mit etwa 20 cm³ reiner destillierter Schwefelsäure (D = 1,84) langsam übergossen. Die entstandene klare, grünstichig-braungelbe Lösung wurde nach kurzem Stehen in Wasser gegossen, die ausfallenden gelblichen Flocken wurden abfiltriert, mit warmer, verdünnter Sodaauslösung und hierauf mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Ausbeute 2,8 gr. Aus kochendem Pyridin, in dem sie leicht löslich ist, unter Zusatz von Wasser krystallisiert, bildet die Verbindung mikroskopische, farblose Prismen, die zweckmässig noch aus siedendem Eisessig, in dem sie allerdings sehr schwer löslich sind, umkrystallisiert werden. Das so erhaltene schimmernde Krystallpulver schmilzt im wesentlichen bei 276° — 277° unter starker Bräunung, die schon vor dem Schmelzen beginnt. Alkohol, Aceton, Chloroform oder Xylol lösen die Verbindung selbst in der Hitze nur sehr wenig.



Die Analyse bestätigt also, dass eine innere Wasserabspaltung erfolgt ist, wie sie in Analogie zum Verhalten der o-Benzylbenzoesäure unter den gleichen Umständen zu erwarten war. Im letzteren Falle entsteht nach *Otto Fischer* und *Heinrich Schmidt*¹⁾ „Anthranol“, das schon vorher von *C. Liebermann*²⁾ auf anderm Wege dargestellt worden war, und dem letzterer die Formel

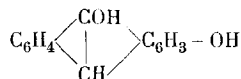


zugeschrieben hatte. Dementsprechend formulierten die Erstgenannten den Vorgang folgendermassen:



indem sie also annahmen, dass sich das primär entstehende Anthron (I) zu Anthranol (II) umlagere.

Dieser Anschauung folgend, hatten auch *Bistrzycki* und *Yssel de Schepper*³⁾ das Produkt aus ihrer 4'-Oxy-diphenylmethan-2-carbonsäure als 2-Oxy-anthranol



aufgefasst.

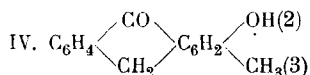
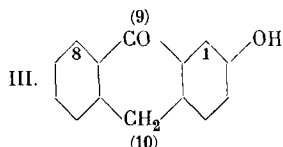
Neuerdings hat indessen *Kurt H. Meyer*⁴⁾ bewiesen, dass das Anthranol von *Liebermann* in Wirklichkeit die Formel I besitzt, also Anthron zu nennen ist, und dass das wahre Anthranol, für das die Formel II beizubehalten ist, und das bis dahin unbekannt war, sich aus dem Anthron durch Kochen mit Alkali und sehr vorsichtiges Ausfällen mit Schwefelsäure (unter starker Abkühlung) gewinnen lässt. „Anthranol und Anthron“, sagt er, „sind typische Desmotrope, sie sind in festem Zustande getrennt beständig; in Lösung bilden sie allelotrope Gemische, deren Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden liegt und sich verschieden rasch einstellt“. Als Unterschiede zwischen beiden Desmotropen seien erwähnt, dass das Anthron farblos ist, in Lösung nicht fluoresziert und sich in kalter, verdünnter Kalilauge nicht löst, während Anthranol braungelb ist, in Lösung

1) B. 27, 2789 (1894). 2) A. 212, 6 (1882). 3) B. 31, 2792 (1898).

4) A. 379, 37 ff. (1911).

stark blau fluoresziert und sich in kalten, verdünnten wässrigen Alkalilaugen sofort und zwar mit hell grünlich-gelber Farbe löst, die in der Hitze in ein Orange gelb übergeht.

Danach ist die von *Bistrzycki* und *Yssel de Schepper* erhaltene Verbindung nicht mehr als ein 2-Oxy-anthranol, sondern als 2-Oxy-9-anthron III



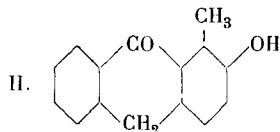
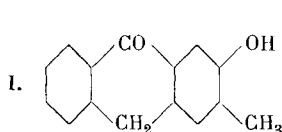
zu betrachten¹⁾.

Ebenso hat man dem vorstehend beschriebenen Kondensationsprodukt die Anthron-Formel IV zuzuschreiben; denn die Verbindung ist farblos und zeigt in alkoholischer oder essigsaurer Lösung keine Fluoreszenz. Sie löst sich zwar in kalter 0,5-n. wässriger Kalilauge sofort, doch ist dies kein Beweis für die Anthranolnatur, sondern eine Folge der Anwesenheit des Phenolhydroxyls. Diese Lösung ist im ersten Augenblick hellgelb, wird aber bald und namentlich beim Erhitzen braunorange. Wahrscheinlich geht dabei das Anthron in das Kaliumsalz der desmotropen Anthranolform über:



Wird diese alkalische Lösung etwas unter 0° abgekühlt und mit Kohlendioxyd gesättigt, so scheidet sich ein orangebrauner Niederschlag aus, der die freie Anthranolform vorstellen dürfte, jedoch aus Mangel an Material noch nicht näher untersucht werden konnte.

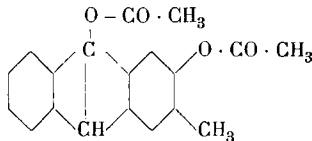
Der Eingriff des Carboxyls in den Kresolrest war in zweierlei Weise denkbar:



¹⁾ Auch der Name und die Bezifferung des B. 31, 2799 (1898) beschriebenen Anthronderivates vom Smp. 169–170° sind abzuändern in 3,4,7-Trimethoxy-9-anthron. Vergl. *Beilstein*, 3 Splt., 178.

Dass dem Produkt die Formel II zukäme, war jedoch von vornherein sehr unwahrscheinlich, weil sie eine Verbindung vorstellt, die an einem Benzolkern vier benachbarte Substituenten enthält, und derartige Verbindungen sich — zumal bei Kondensationen — nicht leicht bilden. Überdies hätte dann die Carboxylgruppe in die Ortho-Stellung zur Methylgruppe eingegriffen, ob- schon die Para-Stellung frei war, was gleichfalls eine Anomalie bedeuten würde. Weiter unten wird gezeigt werden, dass die zweite Formel tatsächlich nicht zutrifft.

3-Methyl-2,9-diacetoxy-anthracen,



Wie das Anthron nach *Kurt H. Meyer*¹⁾ bei der Acetylierung in ein Acetat des Anthranols übergeht, so liefert auch das oben beschriebene Methyloxyanthron beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat eine Diacetylverbindung, die als das Diacetat des desmotropen Methyloxyanthranols zu betrachten ist. Sie krystallisiert aus Eisessig in farblosen, mikroskopischen, meist zu dichten Aggregaten vereinigten sechsseitigen Blättchen. Sie sind in der Hitze leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol oder Eisessig, mässig in Methylalkohol, sehr schwer in Äther löslich und schmelzen unter gelblicher Färbung bei 171°—172°.

C₁₉H₁₆O₄ Ber. C 74,02 H 5,19 %
 Gef. „ 73,85 „ 5,51 %

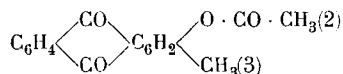
Für ihre Natur als Anthracenderivat im engern Sinne spricht besonders, dass ihre Lösung in Eisessig eine schwache bläuliche Fluoreszenz besitzt, wie es die alte Regel von *C. Liebermann*²⁾ verlangt, nach der die eigentlichen Anthracenderivate fluoreszieren, die Anthrachinonabkömmlinge jedoch nicht, eine Regel, die nach *Kurt H. Meyer*³⁾ bei fast allen Verbindungen zutrifft.

1) l. c. 53.

2) B. 13, 913 (1880).

3) l. c. 54.

3-Methyl-2-acetoxy-anthrachinon,



Zur Überführung der obigen Diacetylverbindung in ein Anthrachinonderivat wurde 1 gr derselben (1 Mol.) in 5 cm⁸ Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0,7 gr Chromsäureanhydrid (2 Mol.) in konzentrierter Essigsäure allmählich versetzt und die Mischung eine Minute lang gekocht. Dann wurde so lange heisses Wasser hinzugefügt, bis gelbliche Nadeln sich abzuscheiden begannen. Sie wurden aus Eisessig umkrystallisiert. Fast farblose, zu Büscheln vereinigte, mikroskopische Nadeln, die in der Hitze ziemlich leicht in Benzol oder Eisessig, sehr schwer dagegen in Alkohol löslich sind. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit bräunlich-dunkelroter Farbe aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren bis auf 177°.

C ₁₇ H ₁₂ O ₄	Ber.	C 72,85	H 4,29 %
	Gef.	„ 72,62	„ 4,45 %

War die oben angegebene Formel des Methyl-oxy-anthrachinon richtig, so musste das vorliegende Methyl-acetoxy-anthrachinon bei der Verseifung das 2-Methyl-3-oxy-anthrachinon liefern, das *Fraude*¹⁾ durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Kresol erhalten und dessen Konstitution er durch Oxydation zu Methyl-alizarin bewiesen hatte.

Das Methyl-oxy-anthrachinon *Fraude's* ist bisher weder von ihm noch von anderer Seite acetyliert worden.

Die Verseifung unserer Acetylverbindung nahmen wir vor durch kurzes Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Aus der bräunlich-dunkelroten Lösung wurde der Alkohol zum grössten Teil weggekocht; dann wurde sie mit viel Wasser verdünnt, abgekühlt und mit Salzsäure übersättigt. Sofort fiel das entstandene Methyl-oxy-anthrachinon als braungelber Niederschlag aus, der abfiltriert, ausgewaschen und aus Alkohol krystallisiert wurde. Dabei wurden gelborange Blättchen erhalten, die bei 298,5° schmolzen. Der Schmelzpunkt war zwar ziemlich scharf, aber

¹⁾ B. **12**, 241 (1879); A. **202**, 163 (1880) oder A. v. *Baeyer's* Gesammelte Werke, I, 791. Braunschweig (1905).

schwer zu beobachten, weil die Substanz sich schon vorher stark bräunte und zusammensinterte. Die Bräunung beginnt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei verschiedenen Temperaturen (z. B. schon bei 270°).

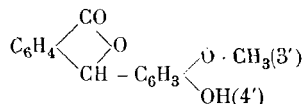
Über den Schmelzpunkt seines Präparates sagt *Fraude* in seiner ersten Mitteilung: „Der Schmelzpunkt lässt sich nicht genau bestimmen.“ In seiner bald darauf erschienenen *Annalen*-Abhandlung fügt er noch hinzu: „In der Kapillare fängt bei 182° die Substanz an zu erweichen, doch erst bei einer Temperatur von 260°—262° wird sie völlig flüssig unter teilweiser Zersetzung.“ Dieser erhebliche Unterschied im Schmelzpunkt gegenüber unserm Befunde veranlasste uns, das Methyl-oxy-anthrachinon *Fraude's* unter möglichst genauer Innehaltung seiner Angaben darzustellen. Die Ausbeute war leider sehr schlecht, *Fraude* selbst nennt sie „nichts weniger als theoretisch“. Die erhaltene kleine Menge krystallisierten wir einmal aus Alkohol um; sie schmolz dann, ohne bei 182° zu erweichen, bei 295° und zwar wie unser Präparat unter starker Bräunung und kurz vorhergehender Sinterung. Eine Mischprobe mit unserm Methyl-oxy-anthrachinon schmolz bei 297°. Den letzten Rest des nach *Fraude* hergestellten Präparates acetylierten wir (genau wie unser Präparat) und krystallisierten das Acetylprodukt aus Eisessig um, was leider nur einmal möglich war. Es schmolz dann bei 172°—174°.

Danach dürfen wir die vorausgesehene Identität unseres Methyl-oxy-anthrachinons mit dem *Fraude's* annehmen; doch wird zur weitem Sicherung derselben im hiesigen Laboratorium das *Fraude's*che Produkt aufs neue und in grösserer Menge dargestellt und näher untersucht werden. Die genaue Charakterisierung dieses Methyl-oxy-anthrachinons ist umso notwendiger, als die Substituentenstellung von noch zwei weiteren Isomeren desselben aus dem Vergleich mit dem Präparat *Fraude's* abgeleitet worden ist¹⁾.

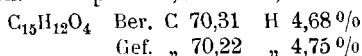
Noch sei bemerkt, dass die von uns angenommene Stellung des Methyls und des Hydroxyls in dem Anthronderivat auch noch dadurch gestützt wird, dass bei der analog vorgenommenen, gleich zu beschreibenden Verarbeitung des α -Guajacoly-phthalids schliesslich ein 3-Methoxy-2-oxyanthrachinon erhalten wurde, dessen Konstitution ausser Frage steht, und nicht etwa ein 1,2-Derivat.

¹⁾ Vergl. *Bentley, Gardner und Weizmann, Soc. 91, 1627 (1907).*

6. *β*-(3'-Methoxy-4'-oxy-phenyl)-phthalid oder
α-(Guajacolyl-)phthalid,

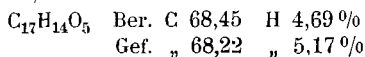


Die Kondensation von Phthalaldehydsäure mit Guajacol erfolgte ganz analog wie die der gleichen Säure mit o-Kresol. Das Reaktionsgemisch blieb anfangs klar, schied aber nach dem Stehen über Nacht eine halb feste Masse ab, die, in kaltes Wasser eingetragen, erst nach mehrmaligem Dekantieren des letzteren binnen 2—3 Tagen fest wurde. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 80% der theoretischen. Aus Eisessig + Wasser krystallisiert es in farblosen Täfelchen, die bei Siedetemperatur in Alkohol, Benzol oder Eisessig leicht, in Tetrachlormethan sehr schwer löslich sind. Smp. 110,5°—112,5°.

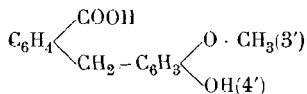


Die angegebene Stellung der Methoxyl- und der Hydroxylgruppe entspricht der Erfahrung, dass Hydroxyl stärker orientierend wirkt als Methoxyl¹⁾. Danach ist anzunehmen, dass die Aldehydgruppe der Phthalaldehydsäure auf das in Para-Stellung zum Hydroxyl befindliche Wasserstoffatom eingewirkt hat. (Vrgl. die Konstitutionsdiskussion beim Hystazarinmonomethyläther weiter unten.)

Die zugehörige Acetylverbindung, mit Acetanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisiert aus Benzol plus Ligroin in farblosen, zu dicken Büscheln vereinigten Täfelchen. Sehr schwer löslich in Tetrachlor-methan. Schmilzt bei 142°—143°, kurz vorher erweichend.



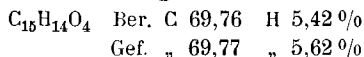
4'-Oxy-3'-methoxy-diphenylmethan-2-carbonsäure,



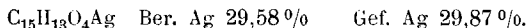
Die Reduktion des Guajacolyl-phthalids wurde ganz so durchgeführt, wie diejenige des o-Kresoly-l-phthalids. Zur Verwendung gelangten 6 gr des ersteren, die in 100 cm³ 10 prozentiger Natronlauge gelöst und unter allmählicher Zugabe von

¹⁾ Vergl. z. B. *Tarczynski*, Inaug.-Diss. S. 31 u. 52, über die Kondensation von Benzilsäure mit Guajacol. Freiburg (Schweiz) (1904).

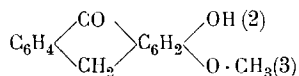
Zinkstaub drei Stunden gelinde erwärmt wurden. Die Ausbeute an (in Bicarbonat löslichem) Rohprodukt betrug 50 %—70 % der möglichen. Es wurde aus Alkohol plus Wasser zweimal umkrystallisiert: farblose mikroskopische, quadratische oder auch sechs- oder achtseitige Täfelchen vom Smp. 150°—151° (kurz vorher geringe Sinterung); leicht löslich schon in kaltem Aceton, sowie bei Siedehitze in Alkohol, mässig in Äther, ziemlich schwer in kochendem Benzol, sehr wenig auch in siedendem Wasser.



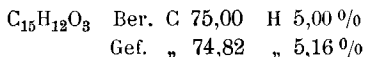
Das Silbersalz der Säure fällt aus ihrer Lösung in Ammoniak, dessen Ueberschuss durch Kochen vertrieben wurde, auf Zusatz von Silbernitrat als weisser amorpher Niederschlag aus.



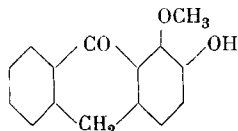
2-Oxy-3-methoxy-9-anthron,



Auch die eben beschriebene Säure erfährt sehr leicht eine innere Kondensation zu einem Anthronderivat, wenn man 2,6 gr derselben mit 15 cm³ reiner konz. Schwefelsäure übergiesst und die entstandene hell-grünlichgelbe Lösung kurze Zeit stehen lässt. Beim Eingiessen der Lösung in 400 cm³ Wasser scheiden sich schwach gelbliche Flocken aus, die zunächst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser ausgewaschen werden. Ausbeute 77 % der berechneten. Die Verbindung wird am zweckmässigsten zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, aus welchem sie in fast farblosen, mikroskopischen, flachen prismatischen Nadeln erhalten wird. Sie ist beim Kochen in Eisessig mässig, in Xylol sehr schwer und noch schwerer in Alkohol löslich. Smp. 211°—213°.



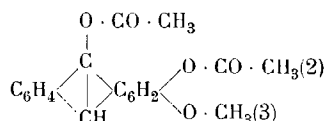
Weiter unten wird bewiesen werden, dass die Substituenten dieses Anthrons die Stellungen 2 und 3 einnehmen, dass also die theoretisch auch als möglich erscheinende Formel



nicht zutrifft.

In 0,5-n. Kalilauge löst sich die Verbindung zwar sofort und mit ziemlich intensiver braunoranger Farbe, die beim Erhitzen in ein tiefes Rotorange übergeht; dennoch ist sie, da sie nahezu farblos ist und, in Eisessig gelöst, nicht fluoresciert, ohne Zweifel als Anthron-, nicht als Anthranolabkömmling zu betrachten (vergl. oben). Letzterer dürfte als Salz in der erwärmten alkalischen Lösung vorhanden sein, die auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure bräunlich-violette Flocken ausfallen lässt.

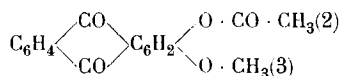
2,9-Diacetoxy-3-methoxy-anthracen,



Bei der Acetylierung des Oxy-methoxy-anthrone mit Acetanhydrid und Natriumacetat wird ein Diacetylprodukt gebildet, offenbar das Acetat des desmotropen Anthranols. Es krystallisiert aus Eisessig in farblosen, zu Büscheln vereinigten, lang gestreckten Prismen vom Smp. 158,5°—160,5°, die in der Siedehitze in Benzol ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Äther oder Tetrachlormethan sehr schwer löslich sind. Ihre Lösung in Eisessig fluoresciert bläulich.

C₁₉H₁₆O₅ Ber. C 70,37 H 4,93 %
 Gef. „ 70,29 „ 5,03 %

2-Acetoxy-3-methoxy-anthrachinon,



Die Oxydation des vorstehenden Diacetylproduktes wurde in gleicher Weise ausgeführt wie die des Diacetoxy-methyl-anthracens. Das in guter Ausbeute erhaltene, bereits recht reine Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Fast farblose, nur wenig gelbliche, mikroskopische Nadelchen vom Smp. 200,5° bis 201,5°; die Schmelze ist braungelb. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig oder Benzol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit etwas missfarbener braunroter Färbung aufgenommen.

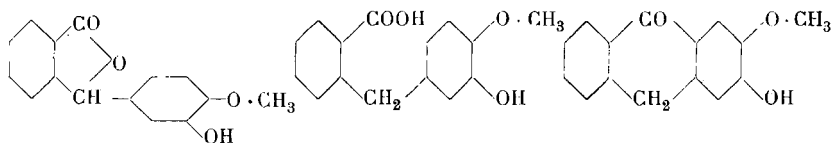
C₁₇H₁₂O₅ Ber. C 68,91 H 4,05 %
 Gef. „ 68,70 „ 4,17 %

Die Entacetylierung wurde durch zehn Minuten langes Kochen einer alkoholischen Lösung der Verbindung (0,5 gr) mit Stangenkali (0,6 gr) vorgenommen. Die erhaltene rotviolette Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein gallertartiger Niederschlag abschied, der aus Benzol krystallisiert wurde. So wurden chromgelbe, flache Prismen oder Blättchen erhalten vom Smp. 234—235°. Die Schmelze ist dunkelrotbraun. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit violettstichig braunroter Farbe. Sie erwies sich als identisch mit dem Hystazarin-monomethyläther.

Dieser wurde zuerst von *A. G. Perkin* und *Hummel*¹⁾ aus der Chaywurzel isoliert. Später stellte ihn *Lagodzinski*²⁾ synthetisch dar, indem er Phthalsäureanhydrid mit Veratrol in Schwefelkohlenstoff mittels Aluminiumchlorid kondensierte und die erhaltene Dimethoxy-benzoyl-benzoësäure mit konzentrierter Schwefelsäure sechs Stunden auf 120—130° erhitze. Letztere wirkt hierbei nicht nur kondensierend, sondern auch entmethylierend, und zwar sollen diese Bedingungen „hauptsächlich nur den Hystazarinmonomethyläther“ liefern. Nach unsern Erfahrungen ergeben sie indessen vorwiegend Hystazarin selbst. Zur Gewinnung des Monomethyläthers genügt es vielmehr, die Dimethoxy-benzoyl-benzoësäure mit der konzentrierten Schwefelsäure (D = 1,83) ³/₄ Stunden auf 110—115° zu erhitzen. Dann erhält man neben Spuren des Dimethyläthers den Monoäther in nahezu quantitativer Ausbeute.

Das auf diesem Wege dargestellte Präparat des Monomethyläthers schmolz, aus Alkohol und aus Benzol umkrystallisiert, genau wie unser Entacetylierungsprodukt bei 234—235°; eine Mischprobe beider schmolz ebenso. *Lagodzinski* fand 236°, *Perkin* und *Hummel* 232°.

Die Feststellung, dass hier ein 2-Oxy-3-methoxy-anthrachinon vorliegt, steht mit den oben angenommenen Formeln des Guajacolyphthalids und seiner Derivate in Übereinstimmung. Allerdings sind diese Formeln damit noch nicht völlig einwandfrei bewiesen, weil auch Verbindungen mit den Substituentenstellungen



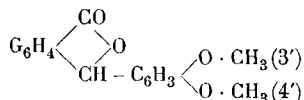
schliesslich den gleichen Hystazarin-monomethyläther ergeben würden. Allein diese letzteren Formeln sind, wie schon beim

1) Soc. 67, 821 (1895).

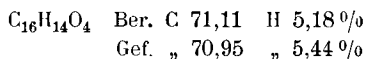
2) A. 342, 101 (1905).

Guajacolyl-phthalid erwähnt, nach den allgemeinen Erfahrungen sehr viel weniger wahrscheinlich als die früher angenommenen, in denen die Plätze von OH und OCH₃ der obigen Schemata miteinander vertauscht erscheinen.

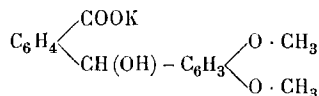
7. 3-(3'-4'-Dimethoxyphenyl-)phthalid oder α-(Veratroyl-)phthalid,



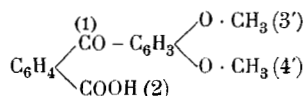
Wie schon oben erwähnt, konnte das 3-(3'-Methyl-4'-methoxyphenyl-)phthalid durch Paarung des Methyl-o-tolyäthers mit Phthalaldehydsäure erhalten werden, was beweist, dass auch die Alkyläther der Phenole dieser Reaktion zugänglich sind. Noch leichter liess sich das Veratrol mit Phthalaldehydsäure kondensieren und zwar unter den gleichen Bedingungen wie das Guajacol. Verwendet wurden 1,5 gr Phthalaldehydsäure (1 Mol.), 1,4 gr Veratrol (1 Mol.) und 6 gr 73prozentiger Schwefelsäure. Das Reaktionsgemisch bleibt klar. Beim Eintragen in Wasser fällt quantitativ Veratroyl-phthalid krystallinisch aus. Es krystallisiert aus Eisessig, in dem es beim Kochen leicht löslich ist, in farblosen, mikroskopischen, vier- oder sechsseitigen Täfelchen vom Smp. 144° bis 145°. In siedendem Benzol ist es ziemlich leicht, in Tetrachlormethan sehr schwer löslich. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist hellgelb; beim Erwärmen wird sie grün, beim Wiedererkalten violett.



Kocht man eine konzentrierte Lösung der Verbindung in absolutem Alkohol kurze Zeit unter Zusatz von ein wenig konzentrierter Kalilauge, so wird der Lactonring gesprengt und die Lösung bleibt klar, wenn sie mit Wasser verdünnt und durch Kochen vom grössten Teil des Alkohols befreit wird. Sie enthält nun offenbar das Kaliumsalz von der Formel

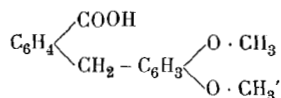


Wird jetzt so lange 5prozentige Kaliumpermanganatlösung in der Hitze zugesetzt, bis eine schwache Rotfärbung eben bestehen bleibt, und die Lösung von der abgeschiedenen manganigen Säure abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure übersättigt, so fällt ein weisser Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, mit kalter Soda, in der er klar löslich war, aufgenommen, durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgeschieden und aus Alkohol kristallisiert: flache mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen vom Smp. 231—232°. Ohne Zweifel liegt in ihnen die 1-(3'-4'-Dimethoxy-benzoyl)-2-benzoësäure



von *Lagodzinski*¹⁾ vor, die bei 233° schmelzen soll.

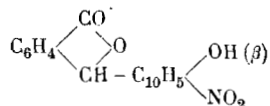
Reduktionsversuche: Wurde das Veratroyl-phthalid mit ungefähr 10-prozentiger wässeriger Natronlauge gekocht, so ging es nur langsam in Lösung. Darauf wurde allmählich Zinkstaub eingetragen, indem das Ganze längere Zeit erwärmt wurde. Es erfolgte indessen nur eine geringe Reduktion. Wurde nämlich die Lösung vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert, abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so erwies sich der ausfallende Niederschlag als nur zum geringen Teil löslich in verdünnter Sodalösung. Es war somit nur wenig der erwarteten Dimethoxy-diphenyl-methan-carbonsäure,



entstanden. Sie wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

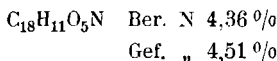
Anhangsweise möge hier ein aryliertes Phthalid kurz erwähnt werden, das gelegentlich von einem andern Gesichtspunkte aus hergestellt, aber nicht weiter verwendet wurde:

8. 3-(Nitro-β-oxy-naphthyl-) phthalid,



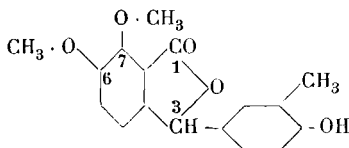
¹⁾ A. 342, 96 (1905).

Das β -Oxy-naphthyl-phthalid (aus Phthalaldehydsäure und β -Naphthol) von *Bistrzycki* und *D. W. Yssel de Schepper*¹⁾ lässt sich in der beim o-Nitro-kresolylphthalid angegebenen Weise nitrieren. Das aus Eisessig krystallisierte Produkt bildet konzentrische Aggregate gelblicher Blättchen vom Zersetzungspunkt 130,5°. In der Hitze leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol.

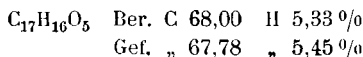


II. Derivate des α -Phenylmekonins.

1. 3-(3'-Methyl-4'-oxy-phenyl-)mekonin oder α -(o-Kresolyl-)mekonin,

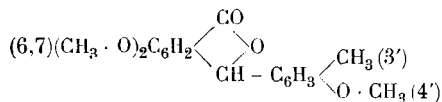


Wie mit Phthalaldehydsäure hat bereits *Winkler*²⁾ das o-Kresol auch mit Opiansäure kondensiert und zwar wiederum mittels Zinntetrachlorid. Da aber auch in diesem Falle die Ausbeute unbefriedigend war, nahmen wir die Kondensation mit Hilfe der bewährten 73prozentigen Schwefelsäure vor, indem wir die für die Paarung der Phthalaldehydsäure mit Phenol eingangs geschilderte Arbeitsweise beibehielten. Das so erhaltene o-Kresolyl-mekonin zeigt die von *Winkler* angegebenen Eigenschaften. Aus Mischungen von Alkohol und Wasser krystallisiert es in mikroskopischen, zugespitzten, flachen Prismen vom Smp. 181°. Wenig löslich in Benzol, leicht in siedendem Alkohol oder Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.



Das entsprechende Acetylderivat krystallisiert nach *Winkler* in farblosen mikroskopischen Nadeln vom Smp. 137°.

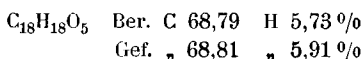
2. 3-(3'-Methyl-4'-methoxy-phenyl-)mekonin,



¹⁾ B. 31, 2791 (1898).

²⁾ Inaug.-Diss. S. 36, Freiburg (Schweiz) (1901).

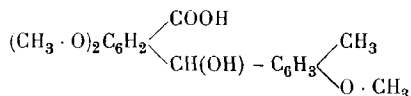
Wir haben zunächst dieses o-Kresolylmekonin unter den gleichen Bedingungen methyliert, wie das o-Kresolyolphthalid, um festzustellen, ob auch hier, trotz der Anwendung eines Überschusses von Alkali und Methyljodid, der Lactonring unangegriffen bleiben und nur eine Methylgruppe eintreten würde. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 1,34 gr o-Kresolylmekonin (1 Mol.) und 1,1 gr Ätzkali ($3\frac{3}{4}$ Mol.) in 10 cm³ abs. Methylalkohol mit 2,5 gr Methyljodid ($3\frac{1}{2}$ Mol.) im Rohr vier Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. In dem erkaltenden Rohr schieden sich in quantitativer Ausbeute feine Blättchen aus. Aus Aceton plus Wasser krystallisiert die Verbindung in farblosen, mikroskopischen, rhombenförmigen, fast quadratischen Blättchen vom Smp. 117,5–119°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol oder Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarbig mit einem Stich ins Violette; beim Erhitzen wird sie tief violett.



Die Analyse spricht dafür, dass auch hier nur eine Methylgruppe eingetreten ist.

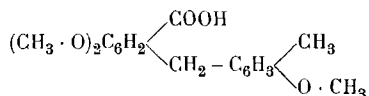
Dass dies wirklich der Fall ist, ergibt sich mit Sicherheit daraus, dass die gleiche Verbindung durch Kondensation von Opiansäure mit Methyl-o-tolyläther mittels 73 prozentiger Schwefelsäure erhalten wurde. Wir verfahren dabei genau so, wie bei der obenbeschriebenen Paarung von Phthalaldehydsäure mit dem gleichen Äther.

Wird dieses (Methyl-methoxy-phenyl-)mekonin mit stark verdünnter Kalilauge gekocht, so geht es sehr allmählich in Lösung, viel schneller, wenn es in siedendem Methylalkohol gelöst, mit einem kleinen Überschuss von konzentrierter Kalilauge versetzt und dann gekocht wird. Fügt man hierauf Wasser hinzu und kocht die Hauptmenge des Methylalkohols weg, so bleibt die Lösung auch bei starker Abkühlung klar. Bei vorsichtigem Übersättigen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der, nach dem Abfiltrieren der Lösung, beim Zerreiben mit kalter, stark verdünnter Soda zum grossen Teile aufgenommen wird, alsb in diesem Teile die dem Lacton entsprechende Oxy-carbonsäure



vorstellt, während der nicht unbedeutliche unlösliche Teil vermutlich aus zurückgebildetem Lacton besteht.

Reduktionsversuche: Nun wurde versucht, dieses Lacton durch Erwärmen mit 10-prozentiger Natronlauge und Zinkstaub zu reduzieren, um zu der Carbonsäure von der Formel



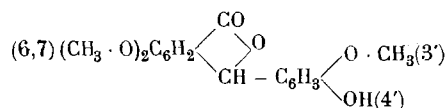
zu gelangen. Diese entstand aber dabei nicht; denn der aus der filtrierten und erkalteten alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällte Niederschlag erwies sich als unlöslich in Soda. War der Versuch nur etwa eine halbe Stunde lang fortgesetzt worden, so stellte dieser Niederschlag nach dem Umkrystallisieren unverändertes Lacton vor. Bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels wurde eine zähe, unkrystallisierbare Masse erhalten, die nur wenig in Soda löslich war. Sehr zahlreiche Abänderungen der Versuchsbedingungen lieferten kein besseres Resultat. Auch die Anwendung von Eisessig und Zinkstaub mit allmählichem Zusatz von konz. Salzsäure¹⁾ blieb erfolglos.

Ebensowenig gelang trotz vielfacher Bemühungen die Reduktion des o-Kresolylmekonins selbst. In der Meinung, dass dieser Misserfolg nur ein zufälliger sei, wurden noch zwei weitere Phenole und ein Phenoläther mit Opiansäure kondensiert (s. u.) und mit den erhaltenen Mekoninen wiederum Reduktionsversuche angestellt.

Es sei gleich gesagt, dass der erwünschte Erfolg auch hierbei ausblieb. Eine Aufspaltung des Lactonringes fand wohl statt, aber die weiterhin erwarteten Methancarbonsäuren liessen sich, falls kleine Mengen davon überhaupt entstanden waren, nicht fassen. In mehreren Fällen konnte nachgewiesen werden, dass die aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällten Substanzen aus im wesentlichen unverändertem Ausgangsmaterial bestanden. Da der Unterschied des Kresolyl- oder Guajacolylmekonins gegenüber dem Kresolyl- bzw. Guajacolyl-phthalid nur in der Anwesenheit der beiden Methoxygruppen liegt, so scheint es, dass diese einen erschwerenden Einfluss auf die Reduzierbarkeit der Gruppe — CH(OH) — ausüben; vielleicht gilt diese Vermutung nur für das in Para-Stellung zu dieser Gruppe befindliche Methoxyl. Sie würde verständlich machen, warum auch der Methyläther des o-Kresolyl-phthalids im Gegensatz zu diesem selbst, sowie das Veratrolyl-phthalid im Gegensatz zu Guajacolyl-phthalid in nur so geringem Masse reduziert werden konnten. Systematische Versuche über die Reduzierbarkeit alkoxylierter Benzhydrole dürften zeigen, ob unsere Vermutung allgemeiner zutrifft.

¹⁾ Vergl. *Bistrzycki* und *Yssel de Schepper*, B. **31**, 2798 (1898).

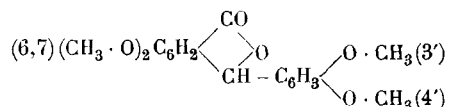
3. 3-(3'-Methoxy-4'-oxy-phenyl-)mekonin oder α -(Guajacoly-)mekonin,



Die Vereinigung äquimolekularer Mengen von Opiansäure und Guajacol erfolgte in der beim Guajacolyphthalid beschriebenen Weise mit einer Ausbeute von 90 % der theoretischen. Das Guajacoly-mekonin krystallisiert aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen, dicht übereinandergelagerten, rhombenförmigen Blättchen, die bei 164—166° schmelzen. Sie sind in der Hitze in Eisessig leicht, in Alkohol mässig, in Benzol ziemlich schwer löslich; ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange gefärbt und wird beim Erhitzen blau.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$	Ber. C 64,56	H 5,06 %
Gef. „	64,24	„ 5,12 %

4. 3-(3'-4'-Dimethoxy-phenyl-)mekonin oder α -(Veratroly-)mekonin,



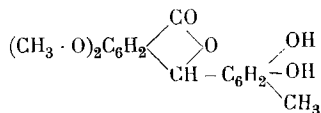
Aus Opiansäure und Veratrol wie das Guajacolyprodukt erhalten. Ausbeute quantitativ. Farblose, schimmernde, mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen (aus Eisessig), Smp. 120,5—121,5°, in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln beim Kochen leicht löslich, ausser in Ligroin und Petroläther. Die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich-rot mit einem Stich ins Violette.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Ber. C 65,45	H 5,45 %
Gef. „	65,30	„ 5,66 %

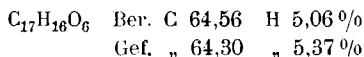
Die Verbindung lässt sich mit Chromsäureanhydrid in essigsaurer Lösung zu einer tetramethoxylierten Benzoyl-2-benzoësäure oxydieren, deren Smp. zu 193° bestimmt wurde, während *W. H. Bentley* und *Ch. Weizmann*¹⁾ den Smp. 193—194° für sie angegeben haben.

¹⁾ Soc. **93**, 437 (1908).

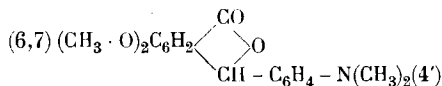
5. 3-(Orcyl-)mekonin,



Darstellung aus Opiansäure und Orcin analog der der vorher beschriebenen Verbindung. Farblose, zu Büscheln vereinigte Blättchen aus Alkohol + Wasser, Smp. 223—225°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig, sehr wenig dagegen in Benzol. Wird von konz. Schwefelsäure mit grünstichiger Orange-farbe aufgenommen; ganz ähnlich gefärbt ist auch die Lösung in verdünnten Alkaliläugen.



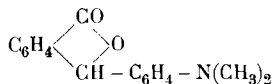
6. 3-(4'-Dimethylamino-phenyl-)mekonin,



Zum Schluss wurde die Opiansäure mit Dimethylanilin kondensiert in der Hoffnung, dass die Anwesenheit einer Dimethylamino-Gruppe in dem erwarteten Dimethylamino-phenyl-mekonin in Para-Stellung zu dem zentralen Kohlenstoffatom die angestrebte Reduktion des Produktes begünstigen würde.

Die Kondensation der genannten Komponenten mit Hilfe von Zinkchlorid ist von *Weigmann*¹⁾ untersucht worden, jedoch mit unsicheren und unverständlichen Resultaten, die für die Vereinigung von 1 Mol. Opiansäure mit 10 Mol. Dimethylanilin zu sprechen schienen.

Dagegen hat *Ebert*²⁾ gezeigt, dass die Phthalaldehydsäure sich mit Dimethylanilin zu p-Dimethylanilin-phthalid,



vereinigen lässt, wenn milde Kondensationsmittel wie Salzsäuregas, entwässerte Oxalsäure oder Kaliumbisulfat angewendet werden.

¹⁾ Erlanger Diss. S. 14. Druckort München (1888).

²⁾ Ch. Z. 19, 2039 (1895). — In *Beilsteins* Hdb. (Splt.) nicht angeführt.

Wir verfahren folgendermassen: 2,1 gr Opiansäure (1 Mol.) wurden mit 1,6 gr Dimethylanilin ($1\frac{1}{3}$ Mol.) und 3 gr entwässerter Oxalsäure¹⁾ 2 Stunden auf 120° erhitzt. Die beim Erkalten glasig erstarrte grünliche Schmelze ging bei gelindem Erwärmen mit stark verdünnter Salzsäure in Lösung. Diese wurde filtriert und mit verdünnter Natronlauge übersättigt, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel, der scharf abgesaugt, mit heissem Wasser gut gewaschen und auf porösem Ton getrocknet wurde. Ausbeute 1,6 gr = 50 % der berechneten Menge. Aus Mischungen von Alkohol und Wasser krystallisiert das Produkt in farblosen, schimmernden, schuppigen Blättchen, die in Chloroform schon in der Kälte, in Benzol oder Eisessig erst beim Erhitzen leicht, in Methylalkohol dagegen ziemlich schwer löslich sind. Smp. 132,5 bis 134,5°.

$C_{13}H_{19}O_4N$ Ber. N 4,47 % Gef. N 4,78 %

Wie vorauszusehen, löst sich die Verbindung in kalter verdünnter Salzsäure; durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung kann das Hydrochlorid der Base in farblosen, irisierenden, mikroskopischen, flachen Nadeln ausgesalzen werden.

Auch dieses Mekoninderivat liess sich bei zwölfstündigem Erwärmen mit Zinkstaub und 10-prozentiger Natronlauge oder Salzsäure nicht reduzieren.

Freiburg i. Uechtland, I. Chem. Laboratorium
der Universität.

¹⁾ *Anschütz*, B. 17, 1078 (1884).

Über Oxycarbonylverbindungen IV¹⁾.

Die Synthese des Aspidinols

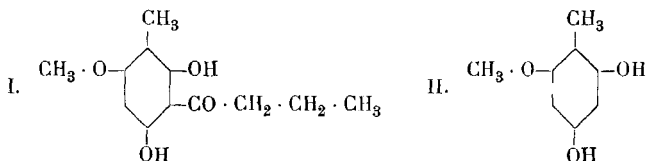
von

P. Karrer und Fr. Widmer.

(23. III. 20.)

Vor einiger Zeit wurde über Versuche berichtet, die der eine von uns durchgeführt hatte, um Verbindungen der Filixgruppe synthetisch zugänglich zu machen²⁾. Es waren dort auch die Gesichtspunkte hervorgehoben worden, aus denen heraus die Bearbeitung dieser therapeutisch interessanten und wichtigen Verbindungen erfolgte.

Zu den Bestandteilen des Filixextraktes gehört neben der Filixsäure, dem Albaspidin, der Flavaspidsäure, dem Filmaron u. a. auch das Aspidinol, für welches *R. Böhm* die Konstitution I ermittelt hat³⁾.



Es ist uns gelungen, diese Verbindung synthetisch zu bereiten. Wir liessen auf den Methylphloroglucin- β -monomethyläther II⁴⁾ Buttersäurenitril und Chlorwasserstoff einwirken; das primär gebildete Ketimidchlorhydrat wurde durch Verkochen mit Wasser verseift und so ein gut krystallisierendes Keton erhalten, das sich als eine Mischung von zwei Isomeren erwies. Die Trennung der beiden Verbindungen ist mühsam und schwierig, weil ihre Löslichkeiten in verschiedenen Solventien sehr ähnlich sind. Am besten führt noch die fraktionierte Krystallisation aus Ligroin

1) 3. Mitteilung Helv. 2, 486 (1919).

2) *P. Karrer*, Helv. 2, 466 (1919).

3) A. 329, 286 (1903).

4) *Herzig* und *Wenzel*, M. 23, 112 (1902).

zum Ziel: das eine Keton ist darin etwas schwerer löslich als das andere. Aber auch so konnten wir nicht bei allen Darstellungen die Trennung gleich weit treiben, einzelne Mischungen setzten der Fraktionierung die grössten Schwierigkeiten entgegen. Ist die Trennung aber geglückt, so hat man zwei in wesentlichen Punkten verschiedene Körper vor sich.

Das schwerer lösliche Keton zeigte uns den Schmelzpunkt von $140\text{--}141^\circ$, die verdünnt-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine reine Grünfärbung. Dieses Keton ist identisch mit *Böhm's* Aspidinol. Auch das Aspidinol gibt grüne Eisenchloridreaktion; diese grüne Färbung muss als sehr charakteristisch angesprochen werden, da die anderen bisher bekannten ähnlich gebauten Körper bordeaux-rote Eisenchloridfärbung aufweisen¹⁾. Der Schmelzpunkt des natürlichen Aspidinols wurde ursprünglich zu 143° angegeben²⁾. *Böhm* zeigte später³⁾, dass er durch sehr häufiges Umkrystallisieren auf $156\text{--}160^\circ$ gebracht werden kann, dass aber schon Spuren von Beimengungen ihn sehr erheblich senken. Herr Geh. R. *R. Böhm* hatte die Freundlichkeit, uns zwei Proben Natur-Aspidinol zu überlassen, die 19 Jahre aufbewahrt worden waren. Das eine (bereits analysenreine) Präparat schmolz unkor. bei 140° , für das besonders gereinigte fanden wir $145\text{--}156^\circ$ ⁴⁾. Unser synthetisches Produkt zeigte somit denselben Schmelzpunkt wie das erste *Böhm's*che Präparat. Eine Mischung von Natur- und Kunstprodukt schmolz unverändert bei 140° . Es kann daher auch aus diesem Grunde kein Zweifel bestehen, dass die Körper identisch sind. Um den Schmelzpunkt des Kunstproduktes durch weiteres Umkrystallisieren noch höher zu treiben, dazu reichte unsere Substanz nicht aus. Endlich ergab auch der Vergleich der Krystallformen die vollkommen identische Krystallbildung von künstlichem und synthetischem Aspidinol.

Das in Ligroin etwas leichter lösliche Keton schmilzt bei $116,5^\circ$, krystallisiert in Nadelchen, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die Eisenchloridreaktion ist tief braunrot.

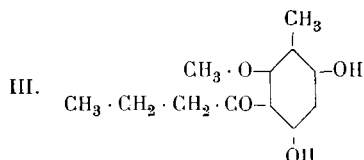
¹⁾ Helv. **2**, 466 ff. (1919).

²⁾ *Böhm*, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **38**, 35 (1896); *A. Hausmann*, Arch. d. Pharm. **237**, 544 (1899).

³⁾ A. **318**, 248 (1901).

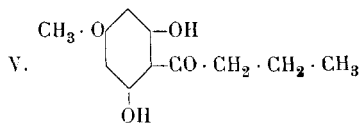
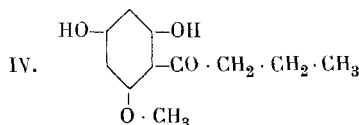
⁴⁾ Der Schmelzpunkt ist merkwürdig unscharf.

Der Körper hat die gleiche Zusammensetzung wie Aspidinol und es kommt ihm daher wohl Formel III zu

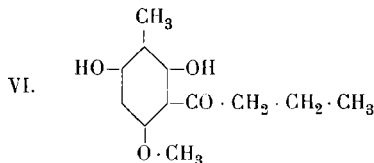


Wir nennen die Verbindung Pseudo-Aspidinol.

Hervorgehoben sei, dass wir an dem vorliegenden Isomerenpaar Aspidinol-Pseudoaspidinol nicht dieselben Regelmässigkeiten antreffen, die der eine von uns bei ähnlichen Ortho-para-Isomeren früher wiederholt beobachtet hatte, wo diejenigen Verbindungen, deren Ketonrest zur Methoxygruppe para-ständig steht, tiefer schmelzen und in Ligroin leichter löslich sind als die Ortho-Isomeren¹⁾. Das Verhalten des neuen Isomerenpaares ist gerade umgekehrt. Deshalb wollen wir jetzt auch die Frage, wie die Formeln IV und V auf die früher synthetisierten isomeren Phlorbutyrophenon-methyläther vom Smp. 113^o und 130^o



zu verteilen sind, lieber vorläufig offen lassen²⁾. Das kürzlich synthetisierte Iso-Aspidinol³⁾



kommt im Schmelzpunkt (151,5^o) dem Aspidinol nahe.

Experimentelles.

1,5 gr Methylphloroglucin- β -monomethyläther (Formel II) werden in 10 cm³ absolutem Aether gelöst⁴⁾, 0,8 gr reinstes

¹⁾ Helv. **2**, 479 und 488 (1919).

²⁾ Helv. **2**, 479 (1919).

³⁾ Helv. **2**, 480 (1919).

⁴⁾ Das Arbeiten in sehr konzentrierter Lösung erwies sich vorteilhaft für die Aspidinol-Ausbeute.

Butyronitril und 0,5 gr gepulvertes wasserfreies Zinkchlorid zugefügt und hierauf trockenes Salzsäuregas mehrere Stunden eingeleitet. Dabei schied sich ein Oel aus, das auch nach zweitägigem Stehen nicht erstarrte. Man goss den überstehenden Aether vom Oel ab, löste letzteres in etwas kaltem Wasser und erhitzte diese Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden. Dabei schied sich ein Krystallbrei ab, der aus den beiden isomeren Ketonen besteht. Er wurde abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann systematisch aus Ligroin fraktioniert krystallisiert. Dabei wurde als leichter lösliches Keton dasjenige vom Smp. 116,5°, als schwerer lösliches das Aspidinol erhalten. Die Eigenschaften der beiden Körper sind weiter oben eingehend geschildert worden.

Aspidinol: 0,00915 gr Subst. gaben 0,02162 gr CO₂ und 0,00612 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,29	H 7,15 %
Gef. „	64,44	„ 7,48 %

Pseudo-Aspidinol: 0,00778 gr Subst. gaben 0,01853 gr CO₂ und 0,00510 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,29	H 7,15 %
Gef. „	64,32	„ 7,33 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die elektrochemische Oxydation des p-Nitrotoluols und seiner Isomeren

von

Fr. Fichter und Gérald Bonhôte.

(24. III. 20.)

1. Einleitung.

Für den weitverbreiteten Aberglauben vom Unvermögen des anodischen Sauerstoffs¹⁾, die normalen höchsten Oxydationsstufen organischer Stoffe zu erzeugen, ist die klassische Stütze die von K. Ellbs²⁾ entdeckte Bildung von p-Nitrobenzylalkohol

¹⁾ A. Moser, Elektrolytische Prozesse der organischen Chemie, S. 72, Halle (1910).

²⁾ Z. El. Ch. **2**, 522 (1896); Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, S. 96, Halle (1902).

als einziges und wesentliches Oxydationsprodukt des p-Nitrotoluols. Unter den von *Elbs* gewählten Bedingungen — Oxydation in Eisessig-Schwefelsäuremischung am Platindrahtnetz mit höchstens 0,015 Amp./cm² anodischer Stromdichte — wurde weder p-Nitrobenzaldehyd noch p-Nitrobenzoësäure gebildet; als Nebenprodukte entstanden der p-Nitrobenzylessigester, der Aether des p-Nitrobenzylalkohols, und „Harz“. Die Ausbeute an Alkohol betrug im Mittel 40%. *A. Coehn* fand später¹⁾, dass man an Bleidioxydanoden unter sonst nicht näher präzisierten Bedingungen p-Nitrobenzoësäure erhält; *F. Sachs* und *R. Kempf*²⁾ gewannen aus dem 2,4-Dinitrotoluol in 30-prozentiger Schwefelsäure an Platinanoden in anscheinend glatter Reaktion die entsprechende 2,4-Dinitrobenzoësäure. *P. Pierron*³⁾ oxydierte o-Nitrotoluol nach der Vorschrift von *Elbs* und erhielt ca. 18% der theoretischen Ausbeute an o-Nitrobenzylalkohol; aus m-Nitrotoluol aber entstand unter denselben Bedingungen nur m-Nitrobenzaldehyd in einer Ausbeute von ebenfalls etwa 18%; in beiden Fällen wird „Harz“ als Nebenprodukt genannt.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, den Verlauf der elektrochemischen Oxydation der Nitrotoluole genauer zu prüfen und das auffallende Festhalten der Alkoholstufe beim Para-isomeren aufzuklären.

2. Oxydation des p-Nitrotoluols in Eisessig-Schwefelsäure.

Bei Wiederholung des Versuchs von *Elbs* (wir bemerken dazu, dass wir als Kathodenflüssigkeit nicht die von ihm vorgeschriebene ziemlich konzentrierte Schwefelsäure vom sp. G. 1,6—1,7, sondern 2-n. Schwefelsäure wählten, nachdem uns Vergleichsversuche gezeigt hatten, dass dies am Verlauf keinen grossen Unterschied ausmacht) erhielten wir aus 15 gr p-Nitrotoluol, in einem Gemisch von 80 gr Eisessig, 15 gr konz. Schwefelsäure und 7 gr Wasser gelöst, mit 1057 Amp.-Min. oder dem Dreifachen der berechneten Strommenge im siedenden Wasserbad an einer Platindrahtnetzanode mit 0,01 Amp./cm² Stromdichte neben 4,5 gr unverändertem p-Nitrotoluol 1,5 gr „Harz“, 3 gr p-Nitrobenzylalkohol, 0,7 gr p-Nitrobenzylacetat, 0,18 gr des Körpers vom

¹⁾ Z. El. Ch. **9**, 643 (1903).

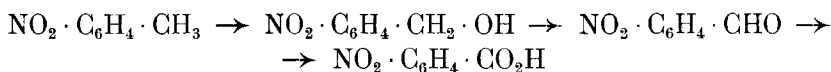
²⁾ B. **35**, 2711 (1902).

³⁾ Bl. [3] **25**, 852 (1901).

Smp. 170° (Aether des p-Nitrobenzylalkohols) und einmal 0,5 gr p-Nitrobenzaldehyd, der durch seinen Smp. (105°) und in Form seines roten Phenylhydrazons vom Smp. 155° nachgewiesen wurde. Um den schwer flüchtigen Aldehyd zu isolieren, ist es notwendig, die Destillation mit Wasserdampf sehr lange fortzusetzen; engt man das Destillat im Wasserbad ein, so krystallisiert dann der Aldehyd in feinen Nadelchen aus. Die Schwerflüchtigkeit mag der Grund sein, dass die Bildung des Aldehyds *Elbs* entging; *H. Labhardt* und *R. Zschoche*¹⁾ betonen ausdrücklich, dass sie ihn neben dem Alkohol erhielten.

Die Bildung der höhern Oxydationsprodukte wird selbstverständlich durch höhere Stromdichte und grössere Strommenge begünstigt. So gelang es uns, aus 15 gr p-Nitrotoluol mit 0,02 Amp./cm² und 2112 Amp.-Min. (dem Doppelten der für die Bildung der Säure notwendigen Strommenge) neben nur noch 0,6 gr unverändertem p-Nitrotoluol und neben 2,7 gr „Harz“ 0,2 gr p-Nitrobenzoesäure vom Smp. 237° zu erhalten; es waren daneben noch untergeordnete Mengen des Alkohols und seines Acetats vorhanden, während der Aldehyd fehlte.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass bei der elektrochemischen Oxydation des p-Nitrotoluols an Platinanoden in eisessig-schwefelsaurer Lösung die normale Reihe der Oxydationsprodukte



darstellbar ist, aber mit successive abnehmender Ausbeute. Dieser auch in andern Fällen so häufig beobachtete Verlauf ist ohne weiteres verständlich, wenn bei der Oxydation neben dem Hauptweg noch Seitenwege eingeschlagen werden: dass dies auch hier der Fall ist, wird schon durch die Bildung des „Harzes“ ersichtlich.

In auffallender Weise ändert sich das Bild, wenn als Ausgangsprodukt nicht p-Nitrotoluol, sondern p-Nitrobenzylalkohol oder p-Nitrobenzaldehyd gewählt wird: unter diesen Umständen verläuft die Seitenkettenoxydation immer glatter und die Ausbeute nähert sich umsomehr der normalen, je näher der zu oxydierende Stoff dem Endprodukt steht.

¹⁾ Z. El. Ch. **8**, 93 (1902).

- a) 4 gr p-Nitrobenzylalkohol in einer Mischung von 50 gr Eisessig, 10 gr konzentrierter Schwefelsäure und 7 gr Wasser werden an einer Platin-drahtnetzanode mit 0,02 Amp./cm² und mit dem Dreifachen der für die Bildung der Säure berechneten Strommenge bei Wasserbadtemperatur oxydiert. Die Ausbeute an p-Nitrobenzoesäure betrug 2 gr.
- b) 4 gr p-Nitrobenzaldehyd gaben unter sonst gleichen Umständen mit 0,01 Amp./cm² anodischer Stromdichte und mit dem Sechsfachen der berechneten Strommenge nach dem Verjagen des Eisessigs aus der orangefarbenen Oxydationsflüssigkeit 4 gr richtig schmelzende, in blaugelben Nadeln krystallisierende p-Nitrobenzoesäure.

Bei oberflächlicher Beurteilung der aus p-Nitrotoluol erhältlichen Ausbeuten könnte man zunächst vermuten, die Nebenwege beanspruchten einen umso grössern Anteil, je weiter man in der Oxydationsreihe fortschreitet. Gerade das Gegenteil ist aber der Fall, die Anbahnung der Nebenreaktionen setzt am Anfang ein.

3. Oxydation des p-Nitrotoluols, des p-Nitrobenzylalkohols und des p-Nitrobenzaldehyds in wässrig-schwefelsaurer Suspension.

Für das p-Nitrotoluol sind die Verhältnisse in wässriger Suspension wegen seiner Unlöslichkeit sehr ungünstig. Wir arbeiteten im siedenden Wasserbad und mit einem kräftig wirkenden Rührer in der Tonzelle.

- a) 15 gr p-Nitrotoluol in 140 cm³ 2-n. Schwefelsäure gaben mit 0,01 Amp./cm² an der Platinanode und mit dem Anderthalbfachen der für die Bildung des Alkohols berechneten Strommenge neben 5 gr unverändertem Ausgangsmaterial 0,04 gr p-Nitrobenzylalkohol (Smp. 92°) und etwas p-Nitrobenzoesäure (Smp. 237°); von der letzteren wurden mit höherer Stromdichte und grösserer Strommenge etwa 2% der theoretischen Ausbeute erhalten.
- b) 2 gr p-Nitrobenzylalkohol in 140 cm³ 2-n. Schwefelsäure gaben mit 0,02 Amp./cm² an der Platinanode und mit der für die Bildung des Aldehyds berechneten Strommenge 0,01 gr p-Nitrobenzaldehyd und 0,03 gr p-Nitrobenzoesäure; mit derselben Stromdichte, aber der doppelten Strommenge entstanden 0,8 gr p-Nitrobenzoesäure (neben 0,4 gr unverändertem Alkohol).
- c) 2 gr p-Nitrobenzaldehyd in 130 cm³ 2-n. Schwefelsäure gaben mit 0,01 Amp./cm² an der Platinanode und dem Doppelten der berechneten Strommenge 1,4 gr p-Nitrobenzoesäure neben 0,5 gr unverändertem Ausgangsmaterial.

Das Bild der Elektrolysen in wässrig-schwefelsaurer Suspension ist demgemäss dem Verlauf in Eisessiglösung insofern ähnlich, als die Säure ebenfalls in immer besserer Ausbeute erhalten wird, je näher das Ausgangsmaterial dem Endprodukt

steht. Stets wird die Säure bei geeigneter Versuchsanordnung und genügender Strommenge gefunden, nur ist ihre Menge, wenn man vom p-Nitrotoluol ausgeht, minim.

Wir bezweifeln sehr, dass die Beobachtung von *Coehn* über die Bildung der p-Nitrobenzoësäure an Bleidioxidanoden so aufzufassen ist, als ob jenes Anodenmaterial den Verlauf der Oxydation zur Säure günstiger gestalte als Platin. Bei einer Wiederholung obiger Versuche an Bleidioxidanoden erhielten wir im Gegenteil noch schlechtere Ausbeuten an der Säure.

In einem Punkt weicht der Elektrolysenverlauf in wässrig-schwefelsaurer Suspension ausserordentlich stark ab von dem in Eisessiglösung: der p-Nitrobenzylalkohol ist nicht mehr das Hauptprodukt, ja, es gelingt nur unter besondern Vorsichtsmassregeln, ihn überhaupt zu fassen. Der Eisessig spielt also eine ganz bestimmte Rolle als Schutzmittel gegen die Weiteroxydation oder gegen die Zerstörung des Alkohols.

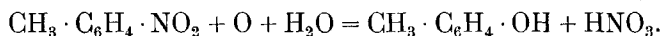
4. Die Nebenprodukte der elektrochemischen Oxydation des p-Nitrotoluols.

Von *Elbs* schon wird das nicht näher charakterisierte „Harz“ als Begleiter des p-Nitrobenzylalkohols genannt; ausserdem entstehen regelmässig als sozusagen selbstverständliche Nebenprodukte die letzten Abbaustoffe: Kohlendioxyd, Wasser und Salpetersäure. Die Bildung der letztgenannten Stoffe scheint ja nur von untergeordnetem Interesse und ist bisher nie angeführt oder näher untersucht worden; aber gerade hier liegt, wenigstens zum Teil, der Schlüssel zur Lösung des Problems.

Das Harz. Es ist auch uns nicht gelungen, die harzigen Nebenprodukte in reiner krystallisierter Form zu gewinnen. Da das Harz in Wasser ganz und in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast ganz unlöslich ist, wurde es zunächst gründlich extrahiert und so vom p-Nitrotoluol und p-Nitrobenzylalkohol befreit. Das Harz löst sich glatt und ohne Rückstand in verdünnten Alkalilaugen auf und wird durch verdünnte Säuren wieder gefällt. Dies beweist, dass wir es mit einem phenolartigen Stoff zu tun haben; dementsprechend erhält man auch mit Ferrichlorid Dunkelbraunfärbung. Im gründlich ausgewaschenen, bei 100° getrockneten, amorphen Produkt wurde der Stickstoffgehalt bestimmt.

- I. 0,1093 gr Subst. gaben 3,4 cm³ N₂ (13^o, 752 mm)
 II. 0,1543 gr Subst. gaben 4,9 cm³ N₂ (9^o, 754 mm)
 III. 1,4173 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 3,63 cm³ n. HCl
- | | |
|---|---------------------------|
| C ₇ H ₇ O ₂ N (Nitrotoluol) | Ber. N 10,22 % |
| C ₇ H ₇ O ₃ N (Nitrobenzylalkohol) | Ber. „ 9,15 % |
| | Gef. „ 3,62; 3,79; 3,51 % |

Der Vergleich mit dem Stickstoffgehalt des p-Nitrotoluols und des p-Nitrobenzylalkohols zeigt, dass das Harz — vermutlich ein Gemisch von Kondensationsprodukten — nur noch etwa ein Drittel des ursprünglichen Stickstoffgehaltes führt. Das Vorhandensein von Phenolhydroxyl zusammen mit dem Verlust an Stickstoff führt uns zu der Hypothese, dass bei der Bildung des Harzes der Kern, und zwar an der Nitrogruppe, angegriffen wird, unter Ersatz derselben durch Hydroxyl:



Diese Reaktion setzt am p-Nitrotoluol ein, nicht erst am Alkohol oder am Aldehyd, denn nur bei Wahl des p-Nitrotoluols als Ausgangsstoff bekamen wir das Harz.

Dem Harz kommt nun eine grosse Bedeutung für den Verlauf der Oxydation zu, und zwar nach zwei Richtungen.

- I. Das Harz ist ein Phenol und als solches dem weiteren Abbau leicht zugänglich; wir haben bei früheren Gelegenheiten die elektrochemische Oxydation des p-Kresols, dem es nicht ferne stehen dürfte, untersucht¹⁾. Dadurch wirkt das Harz als Depolarisator und lässt das Anodenpotential nicht zu hoch steigen; es hilft also den Alkohol konservieren.
- II. Die Bildung des stickstoffarmen Harzes beleuchtet in vorzüglicher Weise die Rolle der Nitrogruppe bei der elektrochemischen Oxydation. Die Nitrogruppe macht die aromatischen Stoffe zunächst ziemlich widerstandsfähig gegen anodischen Sauerstoff; hat aber der Angriff einmal eingesetzt, so packt er sofort den Kern an und führt rasch zu völligem Abbau. Wir haben dies schon früher am Nitrobenzol²⁾ feststellen können, das, wie o- und m-Nitrophenol,

¹⁾ Bei ganz geringer Stromdichte, 0,0025 Amp./cm², liefert es p-Dikresol und 2,2'-Dioxy-5,5'-Dimethyl-phenyläther, *Fichter und Ackermann*, *Helv.* **2**, 583 (1919); bei 0,015 Amp./cm² wird es zu Hydrochinon oxydiert und dann abgebaut, *Fichter und Stocker*, *B.* **47**, 2017 (1914).

²⁾ *Fr. Fichter und Rob. Stocker*, *B.* **47**, 2009 (1914).

als einziges charakterisierbares Oxydationsprodukt ein wenig Maleinsäure ergab, während p-Nitrophenol völlig abgebaut wurde. Leider ist eben bei den Nitrokörpern eine sonst sehr bequeme Methode zur Milderung des oxydativen Angriffs nicht anwendbar: die Mithilfe der Kathode unter Weglassen des Diaphragmas.

Die Salpetersäure. Die beim Angriff des nitrierten Kerns frei werdende Salpetersäure unterstützt die Zerstörungswirkung des anodischen Sauerstoffs in überraschend hohem Masse. Das zeigten uns Vergleichsversuche über die Kohlendioxydentwicklung aus Phenol¹⁾ mit und ohne Salpetersäurezusatz.

Ein weites Reagensglas mit seitlich angesetztem Gasableitungsrohr enthält eine Lösung von 3,1 gr Phenol in 40 cm³ 0,2 - n. Schwefelsäure in einer Tonzelle mit Platinanode, und im Kathodenraum verdünnte Schwefelsäure und eine Platin Kathode. Zwei solcher identisch gleichgebauter Apparate werden mit Liebig'schen Kaliapparaten und den nötigen Schutzröhren mit Calciumchlorid verbunden und in denselben Stromkreis eingeschaltet; der eine Apparat erhielt im Anodenraum ausserdem einen Zusatz von Salpetersäure. Die anodische Stromdichte betrug 0,02 Amp./cm², die Strommenge 180 Amp.-Min.

Ausbeute an CO ₂ in gr			
ohne HNO ₃	mit 0,6 gr HNO ₃ (d = 1,4)	mit 1,23 gr HNO ₃	Diff.
0,0473	0,0701	—	0,0228
0,0494	—	0,0836	0,0342

Ein Parallelversuch unter Anwendung von Eisessig zeigte dagegen kaum eine Steigerung der Kohlendioxydausbeute. Der Elektrolyt bestand aus einer Mischung von 3,1 gr Phenol, 28 cm³ Eisessig, 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 10 cm³ Wasser; Stromdichte 0,02 Amp./cm², Strommenge 180 Amp.-Min.

Ausbeute an CO ₂ in gr		
ohne HNO ₃	mit 1,23 gr HNO ₃ (d = 1,4)	Diff.
0,1433	0,1436	0,0003

Die Bedeutung des Eisessigs als Lösungsmittel liegt demnach vor allem darin, dass er die schädliche Wirkung der Salpeter-

¹⁾ Fr. Fichter und Franz Ackermann, Helv. 2, 591 (1919).

säure nicht aufkommen lässt. Darum ist es auch möglich, in Eisessiglösung das phenolartige Harz mit seiner Schutzwirkung zu fassen, während in wässriger Lösung das Harz fehlt, aber damit auch die Zerstörung einen viel höheren Grad erreicht, und der Alkohol nur in ganz untergeordneter Menge entsteht.

Das Kohlendioxyd. Ueber die Bildung des Kohlendioxyds aus p-Nitrotoluol und seinen Abkömmlingen haben wir einige Messungen angestellt. Der im siedenden Wasserbad stehende Elektrolysierapparat enthielt als Anodenraum eine mit Gummistopfen verschlossene Tonzelle mit gasdicht eingeführtem Rührer und Platinanode; der Kathodenraum enthielt verdünnte Schwefelsäure und ein Bleiblech. Während der Elektrolyse entwich das Anodengas durch eine Glasröhre in den *Liebig'schen* Kaliapparat, und am Schluss wurde der letzte Rest von Kohlendioxyd mit Hilfe eines Luftstroms herausgeholt. Die nötigen Calciumchlorid-Schutzröhren fehlten natürlich nicht. Aus den zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Ausgangsmaterialien, verschiedenen Stromdichten, verschiedenen Lösungsmitteln ¹⁾ u. s. w. greifen wir nur folgende Vergleichszahlen heraus. Bei einer anodischen Stromdichte von 0,16 Amp./cm² wurden mit 120 Amp.-Min. entwickelt.

Aus p-Nitrotoluol, in 2-n. Schwefelsäure suspendiert	0,2124 gr CO ₂
Aus p-Nitrobenzylalkohol	0,3354 gr ²⁾ „
Aus p-Nitrobenzaldehyd	0,1184 gr „
Aus p-Nitrobenzoesäure	0,0388 gr „

Wenn man dabei berücksichtigt, dass das p-Nitrotoluol nicht gelöst, sondern nur suspendiert war, so wird man den wahren, vergleichbaren Wert der Kohlendioxydausbeute bei gleich guter Ausnützung des anodischen Sauerstoffs höher ansetzen müssen, und diese Zahlenreihe bekräftigt dann von neuem das Ergebnis unserer direkten Oxydationsversuche mit den 4 Stufen

¹⁾ Bezüglich aller Einzelheiten vergl. *Gérald Bonhôte*, Thèse, Neuchâtel 1920.

²⁾ An einer Bleidioxydanode wurden schon mit 0,08 Amp./cm² nach 102 Amp.-Min. 0,3163 gr CO₂ erhalten; die Zerstörung ist also an dieser Anode viel grösser, was die oben geäußerten Zweifel über die günstige Rolle des Bleidioxyds bestätigt. Uebereinstimmend damit ergaben vergleichende Messungen des Sauerstoffverbrauchs bei der elektrochemischen Oxydation des p-Nitrobenzylalkohols, dass unter sonst gleichen Umständen an einer Bleidioxydanode mindestens fünfmal soviel Sauerstoff ausgenützt wird, als an einer Platinanode.

der normalen Seitenketten-Oxydationsreihe. Je weiter wir in der Reihe fortschreiten, desto mehr konzentriert sich der Angriff des anodischen Sauerstoffs auf die Seitenkette und desto geringer ist der zerstörende Abbau durch Angriff des Kerns.

Aber auch die p-Nitrobenzoësäure selbst ist noch zerstörbar, reichlich allerdings erst bei höherer Stromdichte. Wir erhielten aus ihr bei fortgesetzter Oxydation in Eisessig-Schwefelsäure-Mischung mit 0,6 Amp./cm² anodischer Stromdichte bei Wasserbadtemperatur schliesslich Oxalsäure; in wässriger Schwefelsäure suspendiert, gab sie ausser Kohlendioxyd und Salpetersäure kein nachweisbares Produkt.

Die übrigen Nebenprodukte. Wir erwogen auch die Möglichkeit, dass die Rolle des Eisessig darin bestehe, den p-Nitrobenzylalkohol in Form seines Acetats vor weiterer Zerstörung zu schützen. Aber diese Erklärung ist kaum annehmbar, denn man findet am Ende der Elektrolyse eben den Alkohol, der Hauptmenge nach, in freiem Zustand. Ein Versuch zeigte ferner, dass das p-Nitrobenzylacetat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kaum verseifbar ist, sodass die Gegenwart des freien Alkohols nicht durch eine im Verlauf der Elektrolyse eintretende Verseifung erklärt werden darf. Die Schutzwirkung des Eisessigs durch Veresterung betrifft nur den Anteil des Alkohols, der tatsächlich am Ende noch als Ester vorliegt.

Noch durch einen andern Versuch liess sich die Richtigkeit dieser Anschauung beweisen. Man kann nämlich p-Nitrotoluol (15 gr) auch in einer Mischung von 80 gr Aceton, 7 gr konzentrierter Schwefelsäure und 7 gr Wasser elektrolysieren; in Rücksicht auf den niedrigen Siedepunkt des Acetons wurde bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet. Neben 3 gr unangegriffenem Ausgangsmaterial liessen sich 0,13 gr p-Nitrobenzylalkohol vom richtigen Schmelzpunkt isolieren; die Menge des Harzes, 2,5 gr, war grösser als in Eisessiglösung. Die Reaktion verläuft also unter diesen Umständen allerdings ungünstiger als in Eisessiglösung, aber immer noch viel günstiger als in wässrig-schwefelsaurer Suspension.

Häufig beobachtet man bei Elektrolysen in schwefelsaurer Lösung die Bildung von Sulfosäuren an der Anode. Wir haben auch darauf gefahndet, aber nichts dergleichen finden können.

5. Oxydation des *o*-Nitrotoluols.

Um ein abschliessendes Urteil über den Verlauf der elektrochemischen Oxydation des *p*-Nitrotoluols zu gewinnen, ist es notwendig, auch das Verhalten seiner beiden Isomeren zum Vergleich heranzuziehen.

15 gr *o*-Nitrotoluol, gelöst in einem Gemisch von 80 gr Eisessig, 15 gr konzentrierte Schwefelsäure und 10 gr Wasser wurde bei der anodischen Stromdichte von 0,02 Amp./cm² an Platin mit 900 Amp.-Min. bei Wasserbadtemperatur oxydiert, und gab neben 3 gr unverändertem *o*-Nitrotoluol 1,5 gr alkalilösliches Harz, 1 gr *o*-Nitrobenzylalkohol und 0,4 gr *o*-Nitrobenzaldehyd, identifiziert als Phenylhydrazon (Smp. 152°).

Wir erhielten also in Uebereinstimmung mit *Pierron* eine geringere Ausbeute an Alkohol als aus dem *p*-Nitrotoluol unter denselben Umständen.

Bei weiterer Oxydation des *o*-Nitrobenzylalkohols in Eisessig-Schwefelsäure entsteht in guter Ausbeute der *o*-Nitrobenzaldehyd, und aus diesem ebenfalls in guter Ausbeute die Säure; die letztere gibt bei genügender Stromdichte und Strommenge schliesslich Oxalsäure. Entsprechend dem weitem normalen Oxydationsverlauf am Alkohol und am Aldehyd ist es auch möglich, direkt vom *o*-Nitrotoluol aus bei genügender Elektrizitätsmenge (das Doppelte der theoretischen) einige Dezigramme *o*-Nitrobenzoësäure zu erhalten.

In wässrig-schwefelsaurer Suspension gab *o*-Nitrotoluol ausschliesslich Abbauprodukte, unter denen Salpetersäure leicht nachzuweisen war. Die Zerstörung verläuft hier viel rascher als beim *p*-Nitrotoluol, was ohne weiteres verständlich wird, wenn man die unbesetzten Parastellen als Angriffsorte des anodischen Sauerstoffs ins Auge fasst.

Abschliessend lässt sich also aus dem Vergleich von *o*- und *p*-Nitrotoluol feststellen, dass unter der Schutzwirkung des Eisessigs auch bei *o*-Nitrotoluol der Alkohol darstellbar ist, aber in schlechterer Ausbeute; er ist dann seinerseits an der Seitenkette ziemlich glatt oxydierbar.

6. Oxydation des *m*-Nitrotoluols.

10 gr *m*-Nitrotoluol, gelöst in einem Gemisch von 60 gr Eisessig, 15 gr konzentrierte Schwefelsäure und 10 gr Wasser, gaben an einer Platinanode mit 0,02 Amp./cm² nach 780 Amp.-Min. (das Dreifache der für die Bildung des

Alkohols nötigen Strommenge) neben 3 gr unverändertem Ausgangsmaterial 1,5 gr m-Nitrobenzaldehyd vom Smp. 58⁰, identifiziert durch sein Phenylhydrazon vom Smp. 120⁰; ausserdem entstanden 0,15 gr alkalilösliches Harz, das mit Ferrichlorid eine Braunfärbung gab. Der m-Nitrobenzylalkohol wurde unter den Produkten nicht aufgefunden.

Das m-Nitrotoluol verhält sich demnach genau wie das Toluol, das ebenfalls Benzaldehyd und nicht Benzylalkohol liefert. Die Metastellung der Nitrogruppe lässt die so auffallende, in o- und p-Stellung ausgeübte Wirkung auf die Beständigkeit des Alkohols nicht in Erscheinung treten.

Der m-Nitrobenzylalkohol und der m-Nitrobenzaldehyd lassen sich elektrochemisch in Eisessig-Schwefelsäuremischung recht glatt in m-Nitrobenzoësäure überführen; ebenso lässt sich die Säure aus m-Nitrotoluol darstellen, wenn man eine genügende Strommenge anwendet.

Bei Versuchen mit Suspension in verdünnter Schwefelsäure trat immer völliger Abbau ein; in diesem Punkt verhält sich also das m-Nitrotoluol wie seine Isomeren. Die durch das Auftreten freier Salpetersäure stark beschleunigte Zerstörung lässt sich nur in Eisessiglösung verhindern.

Es war noch zu prüfen, ob das Toluol, das in wässrig-schwefelsaurer Suspension als Produkt der Oxydation in der Seitenkette Benzaldehyd liefert, bei Gegenwart von Eisessig gleich reagiert. *F. M. Perkin*¹⁾ hat in Aceton-Schwefelsäuremischung neben Benzaldehyd Benzylalkohol nachgewiesen (bei Anwendung grosser Toluolmengen).

Wir oxydierten 10 gr Toluol in einer Mischung von 40 gr Eisessig, 5 gr konzentrierter Schwefelsäure und 5 gr Wasser an einer Platinanode mit 0,025 Amp./cm² ohne Diaphragma und unter Kühlung, mit der Hälfte der zur Bildung von Benzylalkohol erforderlichen Strommenge. Aber wir fanden wie sonst nur Benzaldehyd, und ausser Oxalsäure noch etwas alkalilösliches „Harz“; Benzylalkohol oder Benzylacetat in irgend erheblicher Menge liessen sich nicht nachweisen. Die Oxalsäure dürfte auf dem Weg über Benzoësäure entstanden sein, die in der Tat in Eisessig-Schwefelsäuremischung an der Anode reichlich Oxalsäure bildet.

7. Theoretisches.

Aus dem geschilderten Versuchsmaterial ergibt sich folgende Erklärung des Verlaufs der Oxydation des p-Nitrotoluols.

¹⁾ Practical methods of Electrochemistry, p. 297, New-York (1905).

p-Nitrotoluol wird gleichzeitig in der Seitenkette und im Kern oxydiert; der Angriff der Seitenkette erzeugt in normaler Reaktionsfolge den Alkohol, den Aldehyd und endlich die Säure; der Angriff des Kerns ergibt unter Verdrängung der Nitrogruppe durch eine Hydroxylgruppe phenolartige Kondensationsprodukte, die bisher nur in Form von Harzen gefasst worden sind, freie Salpetersäure, und schliesslich völligen Abbau zu Oxalsäure, Kohlendioxyd und Wasser. Da die Salpetersäure in wässriger Lösung die destruktive elektrochemische Oxydation aromatischer Stoffe ausserordentlich beschleunigt, so muss Eisessig als Lösungsmittel angewandt werden; unter diesen Umständen ist die schädliche Wirkung der Salpetersäure zu vernachlässigen, und die Oxydation der Seitenkette liefert brauchbare Ausbeuten.

Wie bei jeder elektrochemischen, in Stufen sich abwickelnden Oxydationsreihe wird zunächst die erste Stufe gebildet und erst wenn sich diese in einer gewissen Konzentration angesammelt hat, unterliegt sie der Oxydation zur zweiten Stufe. Sie kann umso sicherer festgehalten werden, wenn das Ausgangsmaterial selbst noch in hoher Konzentration vorhanden ist, was der Eisessig durch sein Lösungsvermögen gewährleistet. Da aber das p-Nitrotoluol, sowie der Alkohol, der Aldehyd und die Säure, allerdings in immer abnehmender Masse, gleichzeitig auch im Kern angegriffen und abgebaut werden, so nehmen die Ausbeuten an den Oxydationsprodukten bei Fortsetzung der Elektrolyse von Stufe zu Stufe ab.

Eine Ausnahme macht hier das (von uns nicht nachgeprüfte) 2,4-Dinitrotoluol; während eine Nitrogruppe im Toluol die Oxydation des Kerns nur so lange erschwert, bis sie selbst angegriffen und durch Hydroxyl verdrängt ist, worauf sie im Gegenteil in Form von Salpetersäure sehr verderblich wirkt, sind offenbar zwei Nitrogruppen im Stande, den Kern nachhaltiger zu schützen, sodass dann die Oxydation in der Seitenkette ungehindert bis zur Endstufe, zur Carbonsäure mit 25% Stoffausbeute verläuft.

Gerade die Gegenwart von viel p-Nitrotoluol bietet ausserdem die Möglichkeit zur Bildung der phenolartigen Harze, die ihrerseits leicht weiter oxydierbar sind, deshalb depolarisierend auf die Anode einwirken, ihr so die Kraft zu allzu energischer

Oxydation rauben, und damit zur Bewahrung der niedern Oxydationsstufen beitragen.

Alle diese Ueberlegungen vermögen indes noch nicht zu erklären, weshalb die drei isomeren Nitrotoluole sich verschieden verhalten, obschon alles von der Salpetersäure und vom Kernangriff Gesagte für alle drei gleich gilt. Während m-Nitrotoluol reagiert wie Toluol und somit als erstes greifbares Oxydationsprodukt den Aldehyd (und daneben allerdings weniger Harz als die Isomeren) gibt, liefert o-Nitrotoluol viel Alkohol neben wenig Aldehyd, und p-Nitrotoluol bei nicht zulanger Elektrolysendauer sozusagen ausschliesslich den Alkohol. Es muss also noch eine besondere Ursache existieren, welche die Alkohole mit der Nitrogruppe in o- und p-Stellung speziell beständig macht.

Es lag nun nahe, die Erklärung auf demselben Weg zu suchen wie beim Toluol; dort entsteht ja auch wider Erwarten nicht Benzoësäure, sondern auffallenderweise der leicht oxydable Benzaldehyd. Wir konnten vor kurzem zeigen¹⁾, dass die anodische Bildung von Peroxyden des Benzaldehyds dies erklärt. Durch das Peroxyd wird das Anodenpotential so weit positiv polarisiert, dass die im weiteren Verlauf entstehende Benzoësäure sofort ihrerseits weiter oxydiert und abgebaut wird.

Beim p-Nitrotoluol nun muss der p-Nitrobenzylalkohol eine ganz ähnliche Rolle spielen, sind doch schon verschiedene Peroxyde von Alkoholen bekannt geworden²⁾. Leider sind wir nun hier nicht in der glücklichen Lage, wie beim Benzaldehyd, auf bereits beschriebene, existierende Peroxyde hinweisen zu können. Auch ist es uns bisher noch nicht gelungen, ein derartiges Peroxyd in Substanz darzustellen. Man weiss von vornherein nicht, ob es sich um ein eigentliches Peroxyd $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, oder um ein Hydroperoxyd $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ handelt. Ein Körper vom ersteren Typus könnte vermutlich dargestellt werden aus dem neutralen Sulfat des p-Nitrobenzylalkohols durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. Aber das neutrale Sulfat ist nicht bekannt; mit Schwefelsäure erhält man das saure Sulfat $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, vom

¹⁾ *Fr. Fichter und Eldor Uhl*, *Helv.* **3**, 22 (1920).

²⁾ Vergl. insbesondere *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*, *B.* **33**, 3388 (1900); **34**, 738 (1901).

Entdecker *Hantzsch*¹⁾ irrtümlich als Sulfosäure aufgefasst; *Beilstein's* Handbuch²⁾ gibt die richtige Formel. Diese Säure oder vielmehr ihr Kaliumsalz wird von Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung unter starker Sauerstoffentwicklung lediglich zu p-Nitrobenzoësäure oxydiert. Genau so verhalten sich p-Nitrobenzylchlorid und p-Nitrobenzylalkohol. Ohne Alkalizusatz sind sowohl p-Nitrobenzylalkohol als sein saurer Schwefelsäureester in 100-prozentigem Wasserstoffsperoxyd unverändert löslich.

Der Nachweis der Peroxydbildung lässt sich darum einstweilen nur auf indirektem Weg, durch Potentialmessungen erbringen; für die Durchführung derselben bedienen wir uns der von *Fichter* und *Uhl* ausführlich beschriebenen Methodik und Apparatur. Wir fanden dabei in 0,2-n. Schwefelsäure nach Zusatz von 0,1 Mol. des betreffenden organischen Präparats bei einer Anodenstromdichte des Arbeitsstroms von 0,003 Amp./cm² und unter Wiederholung der Messungen in geeigneten Zeitabständen bis zur Erreichung eines konstanten Wertes folgende Polarisationen in Volt:

	p-Nitro- toluol	p-Nitro- benzyl- alkohol	p-Nitro- benzyl- acetat	p-Nitro- benzal- dehyd	p-Nitro- benzoë- säure
in wässriger Schwefelsäure	+ 0,033	+ 0,206	—	+ 0,062	+ 0,070
in Eisessig- Schwefelsäure	+ 0,062	+ 0,247	+ 0,226	+ 0,082	+ 0,083

Im Gegensatz zu der Reihe Toluol—Benzylalkohol—Benzaldehyd—Benzoësäure zeigt also bei den p-Nitroderivaten der Alkohol den höchsten Polarisationswert, womit die Annahme eines Alkohol-peroxyds eine brauchbare Stütze findet. Der hohe Polarisationswert beim p-Nitrobenzylacetat ist wohl so zu erklären, dass der Ester gleichzeitig peroxydiert und zum Alkoholperoxyd verseift wird. *A. v. Baeyer* fand³⁾, dass der Aethylester der Terephtaldipersäure ausserordentlich leicht in Terephtalsäure und Aethylhydroperoxyd zerfällt.

1) B. 31, 184 (1898).

2) 2, Splt. 643.

3) B. 34, 746 (1901).

Vergleichende Potentialmessungen mit o- und m-Nitrobenzylalkohol ergaben nur unbedeutende Polarisationen, für das o-Isomere + 0,041, für das m-Isomere nur + 0,030 Volt; dieses Ergebnis steht in bester Uebereinstimmung mit der abnehmenden Fähigkeit zur Bildung des Alkohols aus den beiden Isomeren.

Die durch die Peroxydbildung erreichte positive Polarisation der Anode steigert deren Oxydationskraft, sodass die normalen weiteren Oxydationsprodukte des p-Nitrobenzylalkohols stark angegriffen und zerstört werden. So konnte der Eindruck entstehen, p-Nitrobenzylalkohol werde elektrochemisch nicht weiter oxydiert; gerade das Gegenteil ist der Fall, er wird so tiefgreifend weiter oxydiert, dass seine charakterlosen Trümmer, die weit jenseits der normalen Oxydationsreihe liegen, bisher gar nicht beachtet wurden.

In Uebereinstimmung mit der Peroxydhypothese steht ferner die Tatsache, dass nur an Platinanoden p-Nitrobenzylalkohol erhalten wird, während an Bleidioxidanoden, die sich zur Darstellung von Superoxyden weniger eignen, das Alkoholstadium der Seitenkette übersprungen wird und die Kernoxydation bald die Uebermacht gewinnt.

Ist an der Platinanode ein Häutchen von p-Nitrobenzylalkohol-peroxyd entstanden, so wird weiterer Sauerstoff wirkungslos an ihm abprallen und unverbraucht entweichen, während bei Ausschluss von organischen Peroxyden der Sauerstoff viel besser ausgenützt wird. Daher die relativ schlechte Sauerstoffausnützung an Platinanoden gegenüber Bleidioxidanoden, die für die Erhaltung des p-Nitrobenzylalkohols natürlich auch wesentlich ist.

Geht man, statt vom p-Nitrotoluol, von fertigem p-Nitrobenzylalkohol aus, so wird auch an Platinanoden die potentialsteigernde Wirkung des Peroxyds durch den grossen Ueberschuss an Alkohol abgeschwächt, indem Alkohol und Peroxyd zusammen Aldehyd geben. Wählt man endlich den Aldehyd selbst als Ausgangsstoff, so vollzieht sich seine Oxydation zur Säure ganz normal und ziemlich glatt, weil ihm die Neigung zur Bildung eines Peroxyds abgeht.

Bildung und Zerstörung aromatischer Sulfosäuren durch elektrochemische Oxydation

von

Fr. Fichter, Robert Brändlin und Ernst R. Hallauer.

(26. III. 20.)

1. Einleitung.

In einer Reihe früherer Arbeiten¹⁾ wurde gezeigt, dass organische Schwefelverbindungen sich unter Umständen in dem Sinne glatt elektrochemisch oxydieren lassen, als die Wirkung des Sauerstoffs sich auf den Schwefel beschränkt und das Kohlenstoffgerüst unberührt lässt. Wir erinnern an die Oxydation von Benzylsulfid zu Benzylsulfoxyd, zu Benzyldisulfoxyd und zu Tribenzyl-sulfoniumsulfat, von Phenylsulfid zu Diphenyl-sulfoxyd und Diphenyl-sulfon, von Thioharnstoff zu Formamidin-disulfidsalzen usw., um zu zeigen, dass hier sogar gelegentlich präparativ interessante Methoden vorliegen.

Wenn man die grosse Beständigkeit der organischen Sulfosäuren gegen die üblichen rein chemischen Oxydationsmittel berücksichtigt, so kommt man zur Vermutung, dass eine Reaktion, deren Endziel z. B. eine aromatische Sulfosäure wäre, elektrochemisch in guter Ausbeute zu verwirklichen sein müsste. Allerdings sind ja auch die Sulfosäuren nicht gegen den anodischen Sauerstoff gefeit²⁾; bezüglich der aromatischen Sulfosäuren findet sich bereits in der Literatur eine Angabe von *R. Tonoli*³⁾, wonach Benzolsulfosäure bei andauernder Elektrolyse unter Bildung von Phenol und Schwefelsäure zerstört wird; der Autor erörtert die Möglichkeit, dass zunächst eine Persäure entsteht, aus der sich durch Umlagerung Phenol oder Phenolsulfosäure bildet. *Tonoli*

¹⁾ *Fr. Fichter* und *Philippe Sjöstedt*, B. **43**, 3422 (1910); *Fr. Fichter* und *Walter Wenk*, B. **45**, 1373 (1912); *Fr. Fichter* und *Fritz Braum*, B. **47**, 1526 (1914).

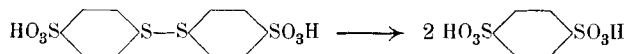
²⁾ *Fr. Fichter* und *Theodor Lichtenhahn*, B. **48**, 1949 (1915).

³⁾ *Rendic. Soc. Chim. Ital. Fasc. II* (1912); *Ch. Z.* **36**, 939 (1912); wir verdanken den Nachweis dieser schwer auffindbaren Stelle Hrtn. Prof. Dr. *G. Carrara*.

hat mit sehr hoher Stromdichte (5 Amp./cm²) gearbeitet und es war zu hoffen, dass bei mässiger Stromdichte die Zerstörung unterbleibt.

2. *Elektrochemische Oxydation der Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure.*

Von diesen Überlegungen ausgehend versuchten wir die elektrolytische Oxydation der Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure zu Benzol-p-disulfosäure



in der Meinung, die bereits vorhandene Sulfogruppe mache den Kohlenwasserstoffrest des als Ausgangspunkt gewählten Disulfids seinerseits gegen den anodischen Sauerstoff so beständig, dass die Oxydation ausschliesslich an der Disulfidgruppe eingreife.

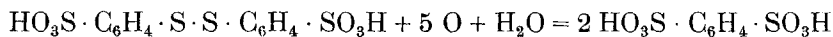
Das Kaliumsalz der Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure wurde nach *Th. Zincke*¹⁾ aus diazotierter Sulfanilsäure mit Kaliumxanthogenat²⁾ dargestellt, und daraus durch Fällung mit Bariumhydroxyd das schwerlösliche Bariumsalz gewonnen. Es ist nicht leicht, dieses Salz mit konstantem Krystallwassergehalt zu bekommen; es enthält unmittelbar nach der Krystallisation etwa 12 0/0 (entsprechend 4 Mol.) Wasser, nimmt aber beim Liegen an der Luft mehr Wasser auf, während es im Exsikkator rasch verwittert. Bei 200⁰ wird es völlig wasserfrei.

0,2229 gr Subst. (bei 200⁰ getrocknet) gaben 0,1003 gr BaSO₄

C₁₂H₈O₆S₄Ba Ber. Ba 26,47 0/0
Gef. „ 26,48 0/0

Das Bariumsalz wurde durch Erwärmen mit überschüssigem Ammoniumcarbonat zersetzt, das Filtrat eingedampft, und der Rückstand zur Elektrolyse verwendet. Ammoniumsalze sind für diesen Zweck besonders gut geeignet, weil sich aus ihnen jedes andere Salz nachher leicht bereiten lässt.

20 cm³ einer normalen Lösung des Ammoniumsalzes der Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure wurde mit 0,067 Amp./cm² Stromdichte an einer Platindrahtnetzanode mit dem Anderthalbfachen der nach der Gleichung



berechneten Strommenge oxydiert. Alles Ausgangsmaterial ist dann verschwunden, was man leicht daran erkennt, dass eine

¹⁾ B. **42**, 2726 (1909).

²⁾ *Leuckart'sche* Reaktion, J. pr. [2] **41**, 179 (1890).

Probe, mit Zink und Salzsäure reduziert, mit Bleiacetat keine Mercaptanreaktion mehr gibt. Als Kathode diente ein Bleiblechstreifen; ein Diaphragma wurde nicht angewandt.

Leider verläuft die Oxydation nicht ohne Nebenreaktionen; der Elektrolyt färbt sich zuerst braunrot, und wird dann wieder heller, aber gleichzeitig stark sauer, indem freie Schwefelsäure entsteht. Ausserdem lassen sich Kohlendioxyd und Formaldehyd nachweisen, sowie eine phenolartige, mit Ferrichlorid sich braun färbende gelöste Verbindung. Arbeitet man zur Vermeidung der Nebenreaktionen nur mit der berechneten Strommenge, so bleibt ein Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen.

Zur Isolierung des Hauptproduktes der Reaktion wurden durch Eindampfen mit überschüssigem Bariumhydroxyd die Sulfationen und die Ammoniumionen weggeschafft, und, nach Entfernung des noch vorhandenen Bariumhydroxydüberschusses mit Kohlendioxyd, ein gelbbraun gefärbtes, krystallisiertes Bariumsalz in ziemlich guter Ausbeute (ca. 88% der theoretischen) erhalten, dessen Bariumgehalt mit demjenigen des benzol-p-disulfosauren Bariums übereinstimmte:

0,2354 gr Subst. gaben 0,1455 gr BaSO ₄	
C ₆ H ₄ O ₆ S ₂ Ba	Ber. Ba 36,78%
	Gef. „ 36,38%

Doch ist das Präparat nicht rein, wie die trotz vielfachem Umkrystallisieren hartnäckig ihm anhaftende Farbe beweist.

Über das Natriumsalz wurde das Chlorid erhalten, das aus Ligroin in schönen Nadeln vom Smp. 139° herauskommt¹⁾.

I. 0,2093 gr Subst. gaben nach Carius 0,2158 gr AgCl	
II. 0,2022 gr Subst. gaben nach Carius 0,3409 gr BaSO ₄	
C ₆ H ₄ O ₄ Cl ₂ S ₂	Ber. Cl 25,78 S 23,31%
	Gef. „ 25,51 „ 23,16%

Durch Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade wurde das Amid dargestellt, das in Uebereinstimmung mit *Koerner* und *Monselise* aus heissem Wasser in feinen langen Nadeln vom Smp. 288° herauskommt. Das zum Vergleich auf analoge Weise dargestellte Amid der Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Smp. 253°.

¹⁾ *Koerner* und *Monselise*, B. **9**, 583 (1876); das zum Vergleich dargestellte, bereits von *Zincke* beschriebene Chlorid der Phenyldisulfid-4,4'-disulfosäure krystallisiert in würfelförmlichen Krystallen vom Smp. 142°.

I. 0,2874 gr Subst. gaben 18,80 cm³ N₂ (20^o, 738 mm)
 II. 0,1293 gr Subst. gaben nach Carius 0,3192 gr BaSO₄

$C_{12}H_{12}O_4N_2S_4$	Ber. N 7,44	S 34,07 0/0
	Gef. „ 7,50	„ 33,92 0/0

Aus dem reinen farblosen, umkrystallisierten nadligen Chlorid vom Smp. 139^o stellten wir endlich durch Erhitzen mit Wasser während 4–5 Stunden im Schüttel-Bombenofen auf 140^o die stark saure Benzol-p-disulfosäure dar, die, nach völligem Verjagen der Salzsäure auf dem Wasserbad, mit Ammoniak neutralisiert wurde und so das benzol-p-disulfosaure Ammonium lieferte, das aus Wasser in grossen gerippten Blättern krystallisiert.

I. 1,3264 gr Subst., mit Natronlauge destilliert, verbrauchten 9,50 cm³ n. HCl
 II. 0,2230 gr Subst. gaben 0,3796 gr BaSO₄

$C_6H_4O_6S_2(NH_4)_2$	Ber. NH ₄ 13,25	S 23,55 0/0
	Gef. „ 12,92	„ 23,44 0/0

Diese Versuche zeigten also, dass es möglich ist, aus dem Ammoniumsalz der Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure durch elektrochemische Oxydation Benzol-p-disulfosäure darzustellen, dass aber die Reaktion nicht glatt verläuft. Messungen über Sauerstoffverbrauch, Kohlendioxydausbeute und Schwefelsäurebildung in ihrer Abhängigkeit von Stromdichte und Strommenge¹⁾ (wobei noch der Umstand berücksichtigt werden muss, dass am Anfang der Elektrolyse ein Teil der Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure zu Phenylmercaptan-p-sulfosäure reduziert wird, deren Rückoxydation wieder Sauerstoff verbraucht) zeigten uns, dass zwar zunächst neben Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure nur Benzol-p-disulfosäure auftritt, dass aber diese ihrerseits über Zwischenprodukte weiter bis zu den einfachsten Spaltstücken abgebaut wird. Die Zerstörung setzt schon ein, bevor alles Disulfid oxydiert ist; eines der Zwischenprodukte, vermutlich eine Phenolsulfosäure, vereitelt die genaue Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure durch die Bildung eines schwerlöslichen Salzes mit Bariumhydroxyd.

3. Elektrochemische Oxydation der Benzol-p-disulfosäure.

Die Erkenntnis von der Angreifbarkeit der Benzol-p-disulfosäure durch den anodischen Sauerstoff veranlasste uns nun zu direkten Versuchen mit dieser Säure, um den Verlauf des Abbaus näher kennen zu lernen.

¹⁾ Einzelheiten siehe bei Robert Brändlin, Diss. Basel 1917.

Benzol wurde nach den Angaben von *Behrend* und *Mertelsmann*¹⁾ unter Zusatz von Quecksilber mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert, und das Gemisch der Natriumsalze von p- und m-Disulfosäure durch Umwandlung in die Chloride, Reinigung derselben durch Destillation im Vakuum, und Krystallisation aus Petroläther²⁾ getrennt, wobei das verschiedene Aussehen der Krystalle des p-Chlorids (schöne Nadeln, Smp. 139^o) und des m-Chlorids (dünne durchsichtige Blättchen, Smp. 61^o) wesentlich mithilft.

Oxydiert man das (aus dem Chlorid wie oben beschrieben dargestellte) Ammoniumsalz der Benzol-p-disulfosäure an Platinanoden mit 0,066 Amp./cm², so färbt sich der Elektrolyt bald braun, gibt dann mit Ferrichlorid eine grüne Farbreaktion (Brenzcatechinsulfosäure?) und wird gegen Kongopapier stark sauer. Nach und nach hellt sich die Farbe der Lösung wieder auf, und die anfänglich leicht messbare Kohlendioxydentwicklung lässt nach, um schliesslich ganz aufzuhören; schon vorher verschwindet die Farbreaktion mit Ferrichlorid. Es ist dann aber noch durchaus nicht alle organische Substanz verschwunden; sowohl der Umstand, dass die entstandene Menge von Kohlendioxyd und Schwefelsäure nur einen Bruchteil der möglichen Gesamtmenge ausmacht, als der andere, dass nach Entfernung der vorhandenen Sulfat- und Ammoniumionen durch überschüssiges Bariumhydroxyd sich ein neues krystallisiertes Bariumsalz isolieren lässt, beweisen, dass ein Zwischenprodukt entstanden war, das wenigstens unter den angewandten Verhältnissen der weitem Oxydation Widerstand leistet.

Es sei gleich hier schon darauf hingewiesen, dass die Erhöhung der anodischen Stromdichte auf 0,25 Amp./cm² genügt, um auch das relativ beständige Zwischenprodukt völlig zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure abzubauen.

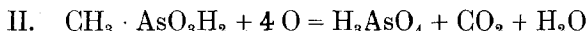
0,6335 gr des Ammoniumsalzes der neuen Säure, das etwa der Formel³⁾ C₁₂H₄O₁₆S₅(NH₄)₄ entspricht, lieferten dabei 0,4347 gr CO₂ (= 94,6% des Gesamtkohlenstoffs) und 0,9833 gr BaSO₄ (= 97,02% des Gesamtschwefels), wobei allerdings infolge von schlechter Stromausnutzung ein grosser Stromüberschuss angewandt werden muss.

1) A. 378, 352 (1911); *Mohrmann*, A. 410, 373 (1915).

2) Wobei nur die unter 100^o siedenden Fraktionen und auch diese nur bei Ausschluss von Wasser brauchbar sind, ansonst sich durch Zersetzung ein schwarzes Oel bildet

3) Wir kommen weiter unten auf die Zusammensetzung zurück.

Es liegt also ein Fall vor, analog dem von *Fr. Fichter* und *Ephraim Elkind*¹⁾ beobachteten, wo Kakodylsäure über Methylarsinsäure zu Kohlendioxyd und Arsensäure abgebaut wird, indem bei einer Anodenstromdichte von 0,285 Amp./cm² Reaktion II bereits neben Reaktion I,



aber mit viel schlechterer Stromausnutzung verläuft. Im jetzt vorliegenden Beispiel werden von der Phenyldisulfid-4,4'-disulfosäure aus zwei Zwischenprodukte von zunehmender Beständigkeit vor dem endgültigen Abbau durchlaufen. Gerade solche Fälle elektrochemischer Oxydation sind am interessantesten, indem sie uns Zwischenprodukte von grösster Sauerstoffbeständigkeit liefern und damit auch Licht auf andere oxydative Abbaureihen werfen.

Das oben erwähnte, aus der oxydierten Lösung isolierte Bariumsalz wurde mehrfach analysiert; es zeigte anfänglich, wohl infolge eines Rückhaltes von Bariumbikarbonat (von der Entfernung des Bariumhydroxydüberschusses her) keinen ganz konstanten Bariumgehalt. Wir fanden, dass dieser Übelstand am sichersten vermieden wird durch Ansäuern der Lösung des Bariumsalzes mit einer kleinen Menge von aus dem Bariumsalz selbst dargestellter Säure (im Maximum 10% der Gesamtmenge als freie Säure). Eine andere noch nicht behobene Unsicherheit betrifft den Krystallwassergehalt; wir geben darum einstweilen nur Zahlen für das bei 200° zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz.

I. 0,1890 gr Subst. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1054 gr BaSO₄
 II. 0,2064 gr Subst. gaben nach *Pringsheim*²⁾ 0,2834 gr BaSO₄

C ₁₂ H ₄ O ₁₆ S ₆ Ba ₂	Ber. Ba 32,77	S 19,12%
	Gef. „ 32,82	„ 18,86%

Das Auffallendste an der Zusammensetzung dieses Salzes, die wir mit grossem Vorbehalt in die Formel C₁₂H₄O₁₆S₆Ba₄ fassen, ist das Verhältnis von Barium zu Schwefel; auf 4 Äquivalente Barium kommen fünf Atome Schwefel, während im Ausgangsmaterial die Zahl der Bariumäquivalente mit der Anzahl der Schwefelatome und der Sulfogruppen übereinstimmt.

¹⁾ B. **49**, 239 (1916).

²⁾ B. **41**, 4267 (1908).

Wir möchten speziell noch betonen, dass das neue Salz in seinem Krystallhabitus (grosse durchsichtige Platten) und in seiner Krystallform sich als durchaus verschieden erweist vom Bariumsalz der Benzol-p-disulfosäure, und dass das letztere, auch aus mit Benzol-p-disulfosäure angesäuerter Lösung krystallisiert, seine Zusammensetzung und sein Aussehen nicht ändert.

Das eigentümliche Verhältnis von Metall und Schwefel zeigt sich übrigens auch beim Ammoniumsalz, bei dem aber auch der Krystallwassergehalt noch nicht feststeht.

Ein Anhaltspunkt dafür, dass tatsächlich im Verlauf der Elektrolyse die Zahl der Schwefelatome resp. die S-haltigen Gruppen im Verhältnis zum Kohlenwasserstoffrest zunimmt, ergibt sich aus der Beobachtung der entwickelten Kohlendioxidmenge und Schwefelsäuremenge während der Elektrolyse.

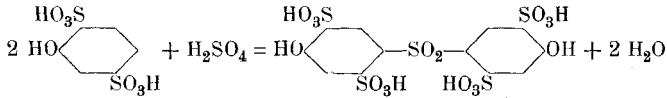
In einem Reagensglas mit angesetztem Gasentwicklungsrohr wurde eine Lösung von 2,7225 gr benzol-p-disulfosaurem Ammonium ($\approx 0,01$ Mol.) in 20 cm³ Wasser zwischen Platinelektroden von je 10 cm² Oberfläche mit 0,067 Amp./cm² unter äusserer Kühlung mit fliessendem Wasser elektrolysiert und der Versuch nach dem Durchsenden von 2,2 Farad unterbrochen. Dann wurde einerseits der *Liebig'sche* Kaliapparat gewogen, durch den die Gase aus der Zelle durchpassiert waren, und andererseits die Sulfationen aus dem Elektrolyten gefällt und gewogen; es ergaben sich 0,8433 gr CO₂ oder 31,94 % der maximalen Menge, aber nur 0,7651 gr BaSO₄ oder 16,39 % der maximalen Menge.

Versucht man, sich ein Bild von der Natur dieses Zwischenproduktes der Oxydation zu machen, so bietet sich natürlich zuerst der Vergleich zwischen dem Verhalten des Benzols und dem der Benzol-p-disulfosäure. Benzol liefert zuerst Phenol, und dieses, wenigstens bei niedriger Stromdichte, o-p'- und p,p'-Diphenol, sowie Brenzcatechin und Hydrochinon¹⁾. So gelangt man zu der Hypothese, Benzol-p-disulfosäure gebe in erster Linie Phenol-p-disulfosäure, und diese erleide dann eine weitere Kondensation zu dem fraglichen Produkt. Ohne über die Formel des Oxydationszwischenproduktes, für das viele Möglichkeiten offen sind, abschliessend zu urteilen, wurden wir so zu der Ueberzeugung gedrängt, die Substanz müsste sich müheloser und reichlicher als bisher darstellen lassen, wenn wir von der Phenol-2,5-disulfosäure ausgehen könnten.

¹⁾ *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*, B. **47**, 2004, 2012 (1914); *Fr. Fichter* et *Emile Brunner*, Bl. [4] **19**, 281 (1916); *Fr. Fichter* und *Franz Ackermann*, Helv. **2**, 583 (1919).

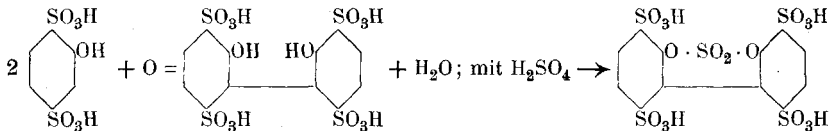
Es sind verschiedene Wege denkbar, auf denen Phenol-2,5-disulfosäure in ein schwefelreicheres Kondensationsprodukt übergehen kann, ohne dass die Säureäquivalente des organischen Stoffes zunehmen.

Entweder, in Analogie mit der Ueberführung von Phenol durch rauchende Schwefelsäure in „Oxysulfobenzid“, Eintritt einer zwei Kerne verbindenden Sulfogruppe je in p-Stellung zu den beiden Phenylhydroxylen :



Orientierende elektrochemische Oxydationsversuche mit dem Oxysulfobenzid von *Annaheim*¹⁾ ergaben, dass es bei 0,065 Amp./cm² kaum angegriffen, bei 0,25 Amp./cm² aber völlig abgebaut wird.

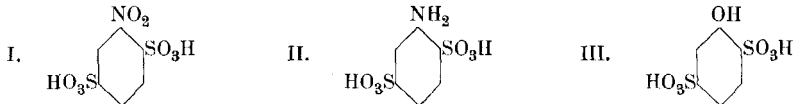
Oder in Analogie mit der Diphenolbildung, Oxydation der Phenol-disulfosäure zu einer Diphenol-tetrasulfosäure, die dann — vielleicht unterstützt durch die o-Stellung von Phenolhydroxyl und Diphenylbindung — mit Schwefelsäure unter Bildung eines ringförmigen Esters reagieren könnte:



Die letztere Säure hätte die Formel C₁₂H₈O₁₆S₅, welche der Berechnung des Bariumsalzes zu Grunde gelegt ist. Für eine derartige Struktur spricht der Umstand, dass durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure sich Schwefelsäure abspalten lässt unter Bedingungen, unter denen Benzol-p-disulfosäure völlig unangegriffen bleibt,

4. Darstellung und Elektrolyse der Phenol-2,5-disulfosäure²⁾.

Um zur Phenol-2,5-disulfosäure III zu gelangen, lag es nahe, den Weg über die Nitrobenzol-2,5-disulfosäure I und die Anilin-2,5-disulfosäure II und deren Diazoderivat zu suchen



Nach dem DRP. 77 192³⁾ der Badischen Anilin- und Sodafabrik soll die Nitrobenzol-2,5-disulfosäure aus der von *P. Fischer*⁴⁾ beschriebenen

¹⁾ A. 172, 36 (1874).

²⁾ Bez. experimenteller Einzelheiten der folgenden Abschnitte vergleiche *E. R. Hallauer*, Diss. Basel 1920.

³⁾ Frdl. 4, 37 (1892).

⁴⁾ B. 24, 3188 (1891).

1-Nitro-2-chlorbenzol-5-sulfosäure durch Austausch von Chlor gegen die Sulfo-
gruppe mit Hilfe von Natriumsulfit dargestellt werden. Wir haben uns nicht
überzeugen können, dass die Reaktion in der im Patent beschriebenen Weise
verläuft. Wir erhielten wohl Austausch des beweglichen Chloratoms, aber an
seine Stelle trat bei der heftigen Reaktion mit neutralem Ammoniumsulfit¹⁾
einfach Hydroxyl, und es entstand das Ammoniumsalz der bekannten 2-Nitro-
phenol-4-sulfosäure.

I. 1,0292 gr Subst. verbrauchten nach dem Abdestillieren mit Natronlauge
4,2 cm³ n. HCl.

II. 0,2133 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,2090 gr BaSO₄

C ₆ H ₄ O ₆ NS · NH ₄	Ber. NH ₄ 7,64	S 13,58 %
	Gef. „ 7,36	„ 13,47 %

Mit Natriumbisulfit trat ausser dem Austausch von Chlor gegen -SO₃H
noch Reduktion der Nitrogruppe ein, und wir erhielten das Natriumsalz der
1-Amino-2-phenol-5-sulfosäure.

Metanilsäure gibt bei der Sulfonierung mit rauchender
Schwefelsäure Anilin-2,5-disulfosäure. Die Konstitution der er-
haltenen Säure ist von *Drebes*²⁾ ursprünglich falsch angegeben
worden, weil er glaubte, durch Diazotieren und Verkochen mit
Alkohol Benzol-o-disulfosäure daraus erhalten zu haben. Dagegen
wies *Zander*³⁾ nach, dass nicht Rücksubstitution durch Wasser-
stoff, sondern Eintritt einer Oxäthylgruppe stattgefunden hatte.
Erst *Schultz*⁴⁾ hat dann die Konstitution der Anilin-2,5-disulfosäure
aus Metanilsäure richtig erkannt.

Die durch dreistündiges Erhitzen von Metanilsäure mit
rauchender Schwefelsäure (45% Anhydridgehalt) auf 200° darge-
stellte Anilin-2,5-disulfosäure wurde mit Bariumhydroxyd neu-
tralisiert und vom Sulfat befreit. Die erhaltene Lösung wurde
halbiert, aus der einen Hälfte durch genaues Fällen mit ver-
dünnter Schwefelsäure die freie Anilin-2,5-disulfosäure dargestellt,
und durch Vereinigung mit der andern Hälfte das gut krystalli-
sierte saure Bariumsalz gewonnen. Die daraus dargestellte reine
Säure wurde mit gasförmigem Stickstofftrioxyd diazotiert (um
keine fremden Kationen hineinzubringen) und durch Verkochen

1) Im Hinblick auf die später auszuführenden Elektrolysen wurden die
Ammoniumsalze bevorzugt.

2) B. 9, 552 (1876).

3) A. 198, 2525 (1879).

4) B. 39, 3345 (1906); auffallenderweise erwähnt *Schultz* nicht, dass sie
mit der angeblichen Anilindisulfosäure des DRP. 77 192 identisch sein müsste.

daraus die Phenol-2,5-disulfosäure als zerfliessliche Krystallmasse gewonnen und deren Bariumsalz und Ammoniumsalz dargestellt. Die Säure sowohl als ihre Salze, letztere etwas schwächer, geben mit Ferrichlorid schöne Rotfärbung.

I. 0,2730 gr Subst. gaben 0,2819 gr CO₂ ¹⁾

II. 0,2000 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,3671 gr BaSO₄

C ₆ H ₆ O ₇ S ₂	Ber. C	28,33	S	25,23 %
	Gef. „	28,14	„	25,21 %

Bariumsalz.

I. 0,1986 gr Subst. gaben beim Abrauchen mit H₂SO₄ 0,1190 gr BaSO₄

II. 0,2018 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,2410 gr BaSO₄

C ₆ H ₄ O ₇ S ₂ Ba	Ber. Ba	35,27	S	16,46 %
	Gef. „	35,25	„	16,47 %

Ammoniumsalz.

I. 1,1208 gr Subst. verbrauchten nach dem Abdestillieren mit NaOH 7,7 cm³ n. HCl

II. 0,1996 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,3198 gr BaSO₄

C ₆ H ₄ O ₇ S ₂ (NH ₄) ₂	Ber. NH ₄	12,52	S	22,25 %
	Gef. „	12,39	„	22,01 %

Die Phenol-2,5-disulfosäure wird von mässig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Schwefeldioxydentwicklung verkohlt und reagiert mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure in gleichem Sinne schon beim Stehen.

Die elektrochemische Oxydation der Phenol-2,5-disulfosäure wurde mit dem Ammoniumsalz in neutraler oder in schwefelsaurer Lösung unter möglichst denselben Bedingungen durchgeführt, wie die Elektrolyse der Benzol-p-disulfosäure. Äusserlich trat eine ähnliche, sogar tiefere Färbung am Anfang ein, die später wieder abblasste. Aber trotz Anwendung verschiedener Stromdichten von 0,06 bis zu 0,01 Amp./cm² herunter, verfiel das Salz, soweit es angegriffen wurde, jedesmal der völligen Oxydation bis zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure; der Rest war unverändert.

Die im Anhang zu Abschnitt 3 erörterte Möglichkeit der Bildung eines Sulfons aus der Phenol-2,5-disulfosäure durch Sulfurierung oder unter Mithilfe der Anode ist somit von der Hand zu weisen.

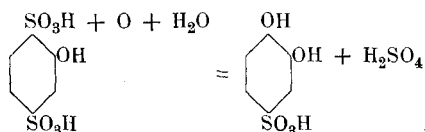
Aber auch die zweite dort angeführte Hypothese ist in dieser Form unbrauchbar; denn wir dürfen jenen Weg, Umwandlung der Phenol-2,5-disulfosäure in eine Diphenol-tetrasulfosäure, doch nicht ernstlich diskutieren, wenn diese Reaktion mit der Phenol-2,5-disulfosäure selbst nicht geht.

Aus diesen Gründen muss heute die Formel des Zwischenprodukts der Oxydation der Benzol-p-disulfosäure noch offen bleiben; durch die Salzanalysen

¹⁾ Die Wasserstoffbestimmung fiel zu hoch aus.

ist ja nicht einmal die empirische Formel mit Sicherheit zu ermitteln. Abschliessend lässt sich das Problem erst behandeln, wenn es gelungen sein wird, den Stoff in so reichlicher Menge darzustellen, dass seine Zusammensetzung mit aller Genauigkeit festgestellt werden kann, und wenn ausserdem durch eine unabhängige rein chemische Synthese die Strukturformel einwandfrei bewiesen sein wird.

Die elektrochemische Oxydation der Phenol-2,5-disulfosäure entbehrt trotzdem nicht eines grossen Interesses für die Beurteilung des Verhaltens der Sulfosäuren gegen den anodischen Sauerstoff; denn zweifellos ist ein Teil der mit Benzol-p-disulfosäure beobachteten Erscheinungen auf Rechnung der Phenol-2,5-disulfosäure zu setzen. Am Anfang tritt bei beiden ein Stoff auf, der selbst sich leicht dunkel färbt und der mit Ferrichlorid Grünfärbung gibt und somit wohl dem Brenzcatechintypus angehört. Es scheint uns demnach am wahrscheinlichsten, dass die Oxydation — nach Einführung des ersten Hydroxyls in der Benzol-p-disulfosäure — im Sinne des Ersatzes einer Sulfogruppe durch ein zweites Hydroxyl verläuft.



Eine derartige Reaktion, nach welcher also die Sulfogruppe geradezu das Eingangstor für den Sauerstoff bildet, lässt es verständlich erscheinen, dass bei der Elektrolyse der Phenol-2,5-disulfosäure, im Gegensatz zu den Beobachtungen an der Benzol-p-disulfosäure, die Bildung der Schwefelsäure stets die Oberhand behält über die Bildung von Kohlendioxyd, wie folgende Messungen zeigen.

0,01 Mol. = 2,8872 gr $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4)_2$
 Maximale Ausbeute 2,6403 gr CO_2 und 4,6686 gr BaSO_4

No.	Strom- dichte Amp./cm ²	Strom- menge Amp.-Min.	CO ₂		BaSO ₄	
			gr	Proz. der Max.-Ausbeute	gr	Proz. der Max.-Ausbeute
1	0,06	580	1,1934	45,2	4,0896	87,6
2	0,06	585	1,2620	47,8	4,3043	92,2
3	0,03	582	0,7894	29,9	2,8291	60,6
4	0,01	586	0,7604	28,8	2,8057	60,1

5. *Elektrolyse der Benzol-m-disulfosäure.*

Das reichliche Material an krystallisiertem Chlorid der Benzol-m-disulfosäure, das sich im Verlauf der Darstellung und Trennung der Benzol-p-disulfosäure angesammelt hatte, benützten wir dazu, um auch das Verhalten dieser Säure bei der elektrochemischen Oxydation kennen zu lernen.

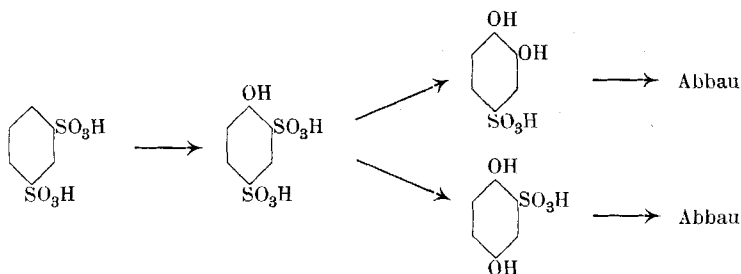
Benzol-m-disulfosaures Ammonium wurde durch Verseifen des Chlorids mit Wasser durch zweistündiges Schütteln bei 120°, Abdampfen der Salzsäure und Neutralisation mit Ammoniak dargestellt. Es ist sehr leicht löslich.

I. 1,4978 gr Subst. verbrauchten nach dem Abdestillieren mit NaOH
11,08 cm³ n. HCl

II. 0,2508 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,3941 gr BaSO₄

$C_6H_4O_6S_2(NH_4)_2$	Ber.	NH ₄	13,25	S	23,55 %
-	Gef.	„	13,34	„	23,45 %

Die elektrochemische Oxydation dieses Ammoniumsalzes führt ebenfalls wieder ausschliesslich und direkt zu völligem Abbau ohne die Möglichkeit der Isolierung eines krystallinischen, charakterisierbaren Zwischenprodukts. Der Elektrolyt wurde sofort gelb und gab durch zunehmendes Leitvermögen die Bildung von Schwefelsäure zu erkennen; die Lösung zeigte mit Ferrichlorid Brenzcatechinreaktion und wies Chinongeruch auf. Wir halten es für wahrscheinlich, dass der Verlauf der Oxydation über die Phenol-2,4-disulfosäure zu Brenzcatechin- und zu Hydrochinon-sulfosäure und dann zum Abbau führt, wobei wieder der Ersatz von Sulfogruppen durch Hydroxyl angenommen werden muss:



Ein Versuch mit phenol-2,4-disulfosaurem Ammonium nahm in der Tat einen ganz ähnlichen Verlauf.

6. Zusammenfassung.

- a. Phenyldisulfid-4,4'-disulfosäure lässt sich an einer Platinanode zu Benzol-p-disulfosäure oxydieren.
- b. Die Reaktion verläuft nicht glatt, weil unter denselben Umständen auch Benzol-p-disulfosäure anodisch angegriffen wird.
- c. Die anodische Oxydation von Benzol-p-disulfosäure gibt an Platinanoden mit $0,06 \text{ Amp./cm}^2$ ein wenig angreifbares Zwischenprodukt, das erst bei höherer Stromdichte zerstört wird.
- d. Die Bildung des Zwischenproduktes erfolgt nicht über Phenol-2,5-disulfosäure, denn diese, aus sulfurierter Metanilsäure durch Diazotieren und Verkochen dargestellt, erleidet bei der elektrochemischen Oxydation sofort Abbau, indem vermutlich zuerst Brenzcatechin-sulfosäure entsteht.
- e. Benzol-m-disulfosäure wird, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Phenol-2,4-disulfosäure, an einer Platinanode ohne charakteristische isolierbare Zwischenprodukte abgebaut.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, März 1920.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1919.

Septembre.

145. *Abegg (Edwin)*. Zur Konstitution des 3-Methyl-Menthadiëns. Diss. Basel (Prof. Rupe).
146. *Akermann (Arthur)*. Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers. Diss. Basel (Prof. Rupe).
147. *Amann*. Contribution à l'étude de l'édaphisme physico-chimique. Lausanne. Bull. Soc. vaud. Sc. nat. **52**, 363.
148. *Aptekmann (Pallja)*. Die Affinitätsabsättigung der Metallsalze der Xanthogensäuren. Diss. Zürich (Dr. Dubsy).
149. *Fritsch (R.)*. Versuche zur Darstellung von Phosphatiden aus gefärbten Pflanzenorganen. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **107**, 165.
150. *Jacob (Kurt Richard)*. Beiträge zur Kenntnis der Flavone. Diss. Bern (Prof. Tambor).
151. *Kloppenburger (Karl Albert)*. Ueber optisch aktive Ketone des Tetramethylcyclopentans. Diss. Basel (Prof. Rupe).
152. *Sackheim*. Ueber anorganische Säurehydrazide. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
153. *Schudel (Georg)*. Ueber Alkalischemelzen. Prom.-Arb. Techn. Hochschule Zürich (Prof. Fierz).
154. *Tschirch (A.)*. Der Anbau der officinellen Rhabarberarten in Europa. Die Chemie des Rhabarbers. Bern. — Heil- und Gewürzpflanzen **3**, 10.
155. *Vogel (Rudolf)*. Beiträge zur Kenntnis hetero-zyklischer Ringbildungen. Diss. Bern (Prof. Tambor).
156. *Weinmann (Emil)*. Diammidverbindungen mit besonderer Rücksichtnahme auf die Tetrarhodanato-diammido-chromi-Salze. Diss. Zürich (Prof. Werner).
157. *Weiss (Leopold)*. Beitrag zur Analyse des Wolframits. Prom.-Arb. Techn. Hochschule Zürich (Prof. Treadwell).
158. *Winterstein (E.)*. Ueber die Konstitution des Surinamins. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **107**, 314.
159. *Woker (Gertrud)*. Zum Assimilationsproblem. Bern. Univ.-Lab. für physikal.-chem. Biologie. — Pflügers Archiv **176**, 11.
160. *Woker (G.)* und *Maggi (H.)*. Zur Frage der Diastase-modell-Eigenschaften des Formaldehyds. Bern. Inst. für physikal.-chem. Biol. der Univ. — B. **52**, 1594.

Octobre.

161. *Abelin (J.)* Ueber einige neue wasserlösliche Coffein- und Theophyllinverbindungen. Bern. Apotheker-Zeitung **34**, 316.
162. *Bamberger (Eug.)* und *Landau (Alex.)*. Ueber die Einwirkung salpetriger Säure auf β -Phenylhydroxylamin. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — B. **52**, 1837.
163. *Bernoulli (A. L.)* und *Wege (W.)*. Reaktionskinetische Studien an substituierten Malonsäuren. Basel. Physik.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **2**, 511.
164. *Bürgi (Emil)* und *Traczewski (C. F. v.)*. Ueber die biologischen und pharmakologischen Eigenschaften des Chlorophylls. Bern. Pharmakol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **98**, 256.
165. *Fichter (Fr.)* und *Ackermann (Franz)*. Zur Kenntnis der elektrochemischen Oxydation des Phenols und der Kresole. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **2**, 583.
166. *Gassmann (Th.)*. Zum Nachweis des Selens im Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus. Zürich. — H. **108**, 38.
167. *Goudet (Henry)*. Quelques applications de la distillation sous pression réduite à l'étude de certains composés organiques naturels. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
168. *Grigoriew (R.)*. Ueber die blutbildenden Eigenschaften des Chlorophylls. Bern. Pharmakol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **98**, 284.
169. *Jantsch (G.)* und *Urbach (W.)*. Ueber Verbindungen des Thoriums. Ueber Additions- und Substitutionsverbindungen des Thoriumchlorids. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 490.
170. *Karrer (P.)*. Ueber Oxycarbonylverbindungen. Synthetische Versuche in der Filixgruppe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 466.
171. *Karrer (P.)*. Ueber Oxycarbonylverbindungen. Synthese des Isocotoins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 486.
172. *Karrer (P.)* und *Kaase (W.)*. Beiträge zur Walden'schen Umkehrung. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 436.
173. *Karrer (P.)*, *Nägeli (C.)* und *Weidmann (H.)*. Mitteilungen über die Glucoside der Mandelsäuren, Milchsäure und Salicylsäure. Eine neue chemische Spaltung der Mandelsäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 425.
174. *Karrer (P.)* und *Widmer (Fr.)*. Synthesen in der Catechingruppe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 454.
175. *Karrer (P.)* und *Zeller (E.)*. Einwirkung von Bromcyan auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter der Wirkung von Aluminiumchlorid. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 482.
176. *Kohlschütter (V.)*. Ueber Entladungselektrolyse. Zur Kenntnis der elektrischen Kolloidsynthesen. Bern. Anorg.-chem. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **25**, 309.
177. *Kreis (Hans)*. Ueber lösliche Metazinnsäure. Basel. Lab. des Kantonschemikers. — Schw. Ch. Z. **1919**, 389.

178. *Lifschitz (J.)*. Photochemische Umlagerungen in der Triphenyl-methan-Reihe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — B. **52**, 1919.
179. *Löffler (W.)* und *Spiro (K.)*. Ueber Wasserstoff- und Hydroxylionen-Gleichgewicht in Lösungen. Basel. Lab. der med. Univ.-Klinik. — Helv. **2**, 533.
180. *Pictet (Amé)* et *Potok (Jacques)*. Sur la distillation du stéarate et de l'oléate de soude sous pression réduite et sur l'origine du pétrole. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **2**, 501.
181. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäurefrage. In welcher Form kommt Blausäure im Pflanzenreich vor? Bern. — Schweiz. Apotheker-Zeitung. **57**, 571.
182. *Rothlin (E.)*. Ueber die Methodik der Viscositätsbestimmungen bei organischen Kolloiden. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **98**, 34.
183. *Staudinger (H.)* und *Miescher (Karl)*. Ueber Nitrone und Nitrene. Zürich. Chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 554.
184. *Waelle (Carl)*. Contribution à l'étude des styrolènes et de leur pouvoir additif pour le brome. Thèse. Genève (Dr. Reich).
185. *Wenger (P.)* et *Vogelson (H.)*. Sur une nouvelle séparation de l'aluminium et du vanadium. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **2**, 550.
186. *Wulkan (Eugen)*. Ueber die Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf Azoverbindungen. Prom.-Arb. Techn. Hochschule Zürich (Prof. Staudinger).

November.

187. *Bau (Adolf)*. Studien über Derivate des 1,3-Dinitrophenoxäzins. Diss. Zürich (Dr. Misslin).
188. *Baur (Eduard)*. Studien über die Bedeutung der Alkaloide in pharmakognostisch wichtigen Solanaceen, besonders in Atropa Belladonna und Datura Stramonium. Diss. Bern (Dr. Tunmann).
189. *Berthoud (A.)*. La structure des atomes. Neuchâtel. — Arch. Gen. [5] **1**, 473, et Revue générale des Sciences **30**, 578.
190. *Bühler (Reinhold)*. Beitrag zur Kenntnis der Sulfatokobaltiake. Diss. Zürich (Prof. Werner).
191. *Früfel (Paul)*. Ueber das Verhältnis der Ausscheidung von Kochsalz zu Aminosäuren im normalen und pathologischen Harn. Diss. Zürich. (Dr. Herzfeld).
192. *Hagenbach (A.)* und *Schumacher (H.)*. Das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodenlosen Ringentladung. Basel. — Z. wiss. Phot. **19**, 129.
193. *Hagenbach (A.)* und *Schumacher (H.)*. Das Zinkbandenspektrum in der elektrodenlosen Ringentladung. Basel. — Z. wiss. Phot. **19**, 142.
194. *Herzfeld (E.)* und *Klinger (R.)*. Studien zur Chemie der Eiweisskörper. Ueber den artspezifischen Bau des Eiweisses. Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygiene-Inst. der Univ. — Bio. Z. **99**, 204.
195. *Karrer (Walter)*. Ueber optisch inaktive und aktive Diaethyldiamin-kobaltpropionylacetonatosalze. Diss. Zürich (Prof. Werner).

196. *Manavian (Gr.)*. Contribution à l'étude d'un dispositif de laboratoire destiné à la récupération des oxydes d'azote par le froid. Thèse. Genève (Prof. Briner).
197. *Müller (Jacques)*. Recherches sur la lipase des champignons. Thèse. Genève (Prof. Chodat).
198. *Orékhoﬀ (A.)*. Sur un nouveau mode de synthèse de cétones indéniques. Genève. Lab. de ch. techn. du Prof. Ph. Guye. — Bl. [4] **25**, 597.
199. *Orékhoﬀ (A.)*. Sur les deux diphénylindènes isomères. Genève. Bl. [4] **25**, 598.
200. *Probst (Theodor)*. Kreatin- und Kreatinin-Untersuchungen bei der Verdauung verschiedener Eiweisskörper. Diss. Zürich (Dr. Herzfeld).
201. *Rosenthaler (L.)*. Ueber Mikrochemie und ihre Anwendung in der praktischen Pharmazie. Bern. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 663, 679.
202. *Schattner (Fred.)*. Zur Kenntnis der Indogenide. Diss. Bern (Prof. Tambor).
203. *Schölly (Christoph)*. Ueber Magnesiumnitrid und über Cercarbid. Diss. Basel (Prof. Fichter).
204. *Schumacher (H.)*. Messungen im Bogenspektrum des Eisens nach dem internationalen System unterhalb λ 2373. Basel. Physikal. Anstalt. — Z. wiss. Phot. **19**, 149.
205. *Schwyzler (Jeanne E.)*. Ueber Acetylacetonatodiaethylendiaminkobaltisalze. Diss. Zürich (Prof. Werner).
206. *Stettbacher (Alfred)*. Die Schiess- und Sprengstoffe. (Leipzig) Zürich.
207. *Stettbacher (Alfred)*. Nitro-Gelatinedynamite. Schwamendingen. — Schw. Ch.-Z. **1919**, 441.
208. *Uhl (Eldor)*. Elektrochemische Oxydation von Benzaldehyd und Benzoesäure. Diss. Basel (Prof. Fichter).
209. *Vautier (E.)*. Remarques sur quelques procédés d'analyse des levures. Berne. Lab. du serv. féd. de l'hygiène publique. — Annales ch. anal. [2] **1**, 345.
210. *Walther (Gottfried W.)*. Zur Kenntnis des Kalkmörtels. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
211. *Wenger (P.) et Lubomirski (A.)*. Essais de réduction du nitrate de baryum par le courant alternatif. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Annales ch. anal. [2] **1**, 339.
212. *Wenger (P.) et Wuhrmann (J.)*. Séparation du fer, de l'aluminium, du chrome, du glucinium, du titane et du zirconium par la méthode au carbonate de sodium. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Annales ch. anal. [2] **1**, 337.
213. *Woker (Gertrud)*. Zur Theorie der Diastasewirkung. Bern. Inst. für physikal.-chem. Biol. der Univ. — Bio. Z. **99**, 307.

Procès-verbal de l'assemblée générale d'hiver de la Société suisse de Chimie

tenue le 28 février 1920 à l'Auditoire de Zoologie
de l'Université de Berne.

M. le Prof. *Ph.-A. Guye*, président, ouvre la séance à 11 h.

Il rappelle les noms des membres décédés : M. le Prof. Dr. *Goppelsröder*, M. le Prof. Dr. *A. Werner*, M. le Dr. *Reich*, M. le Dr. *F. Rohner*, M. *Fr. Senglet* ; l'assemblée se lève pour honorer leur mémoire.

Rapport du Comité. M. le président fait un court exposé de l'activité de la société durant l'année écoulée. Le rapport du comité est publié dans ce même numéro des *Helvetica*.

Rapport du Comité de Rédaction des Helvetica Chimica Acta. M. le Prof. *Fichter*, président du Comité de Rédaction, donne quelques renseignements généraux sur l'état de cette publication et il termine par un vibrant appel invitant tous les chimistes suisses à entrer dans la Société pour concourir à son succès et à celui des *Helvetica*.

L'Assemblée ratifie la désignation de M. le Prof. *P. Karrer*, en remplacement du regretté Prof. *Werner*, au Comité de Rédaction des *Helvetica*.

Après lecture du rapport du trésorier, M. le Dr. *Engi* (un extrait de ce rapport sera publié dans les *Helv.*), et du rapport des vérificateurs des comptes, MM. les Prof. *Rupe* et *Fichter*, l'assemblée approuve à l'unanimité les comptes et en donne décharge au trésorier.

Sur la proposition du président, l'assemblée vote des remerciements chaleureux à M. le Prof. *Fichter*, président du Comité de Rédaction des *Helv.* et à M. le Dr. *Engi*, trésorier de la société, pour la façon distinguée dont ils se sont acquittés de leurs fonctions ; de vifs remerciements sont aussi adressés à la Société pour l'Industrie chimique à Bâle qui a alloué une nouvelle subvention destinée à l'exercice de 1919 des *Helvetica*.

On passe ensuite à l'élection du nouveau comité qui est composé comme suit :

- M. le Prof. Dr. *A. Bernoulli* (Bâle), Président
- M. le Prof. Dr. *P. Dutoit* (Lausanne), Vice-Président
- M. le Prof. Dr. *O. Billeter* (Neuchâtel), Membre adjoint
- M. le Prof. *F. Fichter* (Bâle), Représentant du Comité de Rédact. des *Helv.*

M. le Dr. *Engi* reste en fonction, son mandat expirant à la fin de 1923.

MM. les Prof. *Rupe* et *Fichter* sont nommés vérificateurs des comptes pour le prochain exercice.

M. le Prof. *Fierz* exprime au nom de l'assemblée les remerciements les plus vifs au comité sortant et particulièrement à M. le Prof. *Ph.-A. Guye* pour la tâche accomplie.

Propositions individuelles. Une proposition de M. le Prof. *Staudinger*, relative à des échanges d'abonnements entre les Helvetica et les autres publications chimiques est transmise pour étude au nouveau comité.

On passe ensuite à la partie scientifique qui débute par une très intéressante conférence de M. le Prof. Dr. *H. Fierz* (Zurich) intitulée: „Farbe und Farbstoffe“.

La séance est interrompue à midi et 1/2 et reprise à 2 h. 1/2.

Elle est consacrée aux communications scientifiques dont voici la liste:

- | | |
|---|--|
| 1. Dr. <i>E. Misslin</i> (Zurich) | Diazotierung von Polynitro-anilinen. |
| 2. Prof. Dr. <i>O. Billeter</i> (Neuchâtel) | Sur la recherche de l'arsenic. |
| 3. Dr. <i>F. Zetsche</i> (Berne) | Katalytische Oxydation von Alkoholen. |
| 4. Prof. Dr. <i>F. Ephraïm</i> (Berne) | Beiträge zur Beziehung zwischen Volumen und Verbindungsfähigkeit. |
| 5. Dr. <i>K. Schweizer</i> (Berne) | Ueber ein neues Zymophosphat. |
| 6. Prof. Dr. <i>H. Staudinger</i> (Zurich) | 1. Ueber Polymerisationsprozesse.
2. Polymerisation der Ketene. |
| 7. Prof. Dr. <i>E. Briner</i> et <i>R. Jonas</i> ,
Ing. ch. (Genève) | Sur la stabilisation de l'acide nitreux;
applications à la diazotation. |
| 8. Prof. Dr. <i>E. Baur</i> (Zurich) | Depolarisation durch Licht. |
| 9. Dr. <i>P. Ruggli</i> (Bâle) | Ueber Versuche zur Darstellung von Derivaten des Diamido-acetyls. |
| 10. Prof. Dr. <i>M. Duboux</i> et Dr.
<i>L. Cattat</i> (Lausanne) | Solubilité de quelques tartrates et malates actifs et racémiques. Application à l'analyse. |

Un court résumé de ces communications paraîtra dans la Schweizerische Chemiker-Zeitung.

Séance levée à 5 h. 1/2.

Le Secrétaire: *E. Briner*.

Rapport du Comité pour l'exercice annuel 1^{er} avril 1919 — 31 mars 1920.

Pendant l'année 1919 l'état nominatif de nos membres arrêté au 1^{er} janvier a subi les fluctuations suivantes :

Nombre de membres au 1^{er} janvier 1919: 467; pendant l'année, il faut enregistrer: 5 décès, 5 démissions, 5 radiations, et 115 nouvelles admissions. Le nombre des membres au 1^{er} janvier 1920 est donc de 567, dont: 2 membres honoraires, 467 membres ordinaires et 98 membres extraordinaires. Un supplément à notre dernier annuaire paraîtra prochainement.

Aucune proposition n'a été faite cette année pour des prix et récompenses à décerner à des travaux scientifiques.

A notre réunion tenue en septembre 1919 à Lugano, nous avons adhéré aux nouveaux statuts de la Société Helvétique des Sciences Naturelles; nous avons désigné, pour nous représenter au Sénat de cette Société, M. le Prof. *Fichter*, de Bâle, et comme suppléant M. le Prof. *Billeter*, de Neuchâtel.

La publication des *Helvetica Chimica Acta* a continué en 1919 d'une façon normale; le succès scientifique de notre journal s'affirme par l'accueil toujours plus favorable qui lui est fait dans les milieux compétents.

Le comité a jugé qu'il était nécessaire, dans les circonstances actuelles, qu'un contact régulier s'établisse entre nos trois Sociétés Suisses de Chimie. Il a pris l'initiative de convoquer à Berne le 23 février une conférence de délégués de ces sociétés. Cette initiative a reçu le meilleur accueil de nos deux sociétés sœurs, la Société Suisse des Industries chimiques et la Société Suisse des Chimistes analystes; notre Société était représentée à cette réunion par son vice-président et son président; M. le Prof. *Bernoulli* qui devait aussi y prendre part en a été empêché au dernier moment par une indisposition.

Cette conférence a émis des vœux qui ont pour objet l'établissement de rapports réguliers entre les trois sociétés, l'étude des avantages réciproques que celles-ci pourraient accorder à leurs membres, la publication régulière de bons résumés de tous les brevets suisses concernant la chimie, enfin la question des rapports internationaux. Ces vœux seront étudiés par les comités des trois sociétés qui décideront s'il y a lieu d'y donner suite; les résultats de ces études seront soumis à l'examen de notre prochaine réunion d'été.

Ces détails vous démontrent qu'il ne s'agit pour le moment que d'une prise de contact.

Dans un autre ordre d'idées, notre comité a chargé une commission spéciale de lui présenter un rapport sur la question des poids atomiques; par suite de la guerre, le Comité International des poids atomiques s'est séparé en deux tronçons et, depuis deux ans déjà, on se trouve en présence de deux tables de poids atomiques. Notre commission étudiera les moyens de remédier à ces inconvénients, notamment dans le domaine des analyses officielles.

Par suite de la création des Helvetica Chimica Acta, et aussi du fait des circonstances, l'activité incombant au comité s'est considérablement accrue; le moment est venu d'étudier si notre société ne devrait pas organiser à son siège un organe chargé de l'expédition des affaires courantes. Cette question sera l'objet des études de notre prochain comité.

Arrivé prochainement au terme de ses fonctions, qui prennent fin le 31 mars 1920, notre comité est heureux de constater que, grâce à la bonne volonté et à l'excellent esprit qui règnent chez tous nos membres, la vitalité de notre société s'affirme de plus en plus; le succès très encourageant des Helvetica Chimica Acta et le nombre régulièrement croissant de nos membres en sont de sûres garanties pour l'avenir.

Genève, le 27 février 1920.

Pour le Comité:

Ph.-A. Guye, Président.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1919.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1919 beträgt **Fr. 34,946.65** und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften laut Inventar	Fr.	7,930.—
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1919	„	118.90
Bar in der Kasse	„	1,253.85
Guthaben auf Postcheck-Konto	„	728.—
Guthaben bei der Basler Handelsbank	„	22,638.90
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1919	„	2,277.—
	<u>Fr.</u>	<u>34,946.65</u>

Der fortwährende Kursrückgang an der Effekten-Börse bedang auch dieses Jahr eine Abschreibung auf dem Wertschriften-Bestand. Der Bestand ist zum Börsenkurse per 31. Dezember 1919 bewertet und wies einen Kursverlust von Fr. 760.— auf, welcher zu Lasten des Allgemeinen Fonds verbucht wurde. Das Gesamtvermögen hat um Fr. 143.85 zugenommen.

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds zusammensetzen, weisen per 31. Dezember 1919 folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 24,477. 30
Stamm-Fonds	„ 3,788. 75
Spezial-Fonds	„ 4,848. 90
Werner-Fonds	„ 1,831. 70
	<u>Fr. 34,946. 65</u>

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1919 hat mit einem Saldo von . . . Fr. 24,316. 95 begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen für Beiträge und Abonnements	Fr. 12,453. —
An Zuwendung der Tit. Gesellschaft für Chem. Industrie in Basel	„ 1,300. —
An Konto-Korrent-Zinsen per 1919 bei der Basler Handelsbank	„ 1,138. 90
An Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1919	„ 1,880. — „ 16,771. 90
	<u>Fr. 41,088. 85</u>
Die Ausgaben erforderten	„ 16,611. 55
sodass per 31. Dezember 1919 ein Saldo von	Fr. 24,477. 30
	<u>Fr. 24,477. 30</u>

Der Bestand per 31. Dezember 1919 weist eine Zunahme von **Fr. 160.35** auf. Zu erwähnen ist, das die Druckkosten der Zeitschrift für das II. Geschäftsjahr Fr. 3,097.60 mehr erforderten als im Vorjahre. Dagegen verringerten sich die Propagandaspesen der Verlags-Buchhandlung um ca. Fr. 1,550.— und vermehrten sich die abgerechneten Abonnements von 150 auf 235 Stück = 85 Abonnements mehr als im Vorjahre à Fr. 25.— = Fr. 2,125.—. Der erhöhte Absatz erforderte an Buchhändler-Rabatt und Provision Fr. 743.75 mehr wie im Jahre 1918.

Stamm-Fonds.

Am 31. Dezember 1918 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf	Fr. 4,100. 45
Die Einnahmen betragen	Fr. 1,893. 90
Zuwendung der Tit. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel per 1919	„ 900. — „ 2,793. 90
	<u>Fr. 6,894. 35</u>
Die Ausgaben beliefen sich auf	„ 3,105. 60
	<u>Fr. 3,788. 75</u>

Wie schon erwähnt, musste auch dieses Jahr eine Abschreibung auf Wertschriften erfolgen. Laut Inventar-Aufstellung beträgt der Kursverlust Fr. 760.—, welcher Betrag diesem Fonds belastet wurde. Die Drucksachen erforderten dieses Jahr Fr. 1.200.— mehr als 1918, was auf den Bestand dieses Fonds ebenfalls ungünstig einwirkte. Die Abnahme per 31. Dezember 1919 beträgt **Fr. 311. 70.**

Spezial-Fonds.

Per 31. Dezember 1918 betrug der Bestand dieses Fonds Fr. 4,640. 90
und hat im Jahre 1919 auf Anteil an Beiträgen um „ 208. —
zugenommen, sodass per 31. Dezember 1919 ein Saldo von . Fr. 4,848. 90
zur Verfügung steht.

Werner-Fonds.

Der Saldo weist per 31. Dezember 1918 Fr. 1,744. 50
auf und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a. „ 87. 20
per 31. Dezember 1919 auf Fr. 1,831. 70

Dieser Betrag von Fr. 87. 20 wurde zu Lasten des Stamm-Fonds verbucht.

23. II. 1920.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

Errata.

Helv. **3**, 202, Zeile 12 v. o. statt „verachtetes Baumstück“
lies „verachaltetes Baumstück“

Helv. **3**, 203, Zeile 3 v. o. lies „als Ausdruck des Dankes
für seine wissenschaftlichen Leistungen“.

Zur Titration mit der Wasserstoffelektrode

von

W. D. Treadwell und L. Weiss.

(16. IV. 20.)

Das Elektrometer hat sich bei zahlreichen Beispielen der Oxydations- und Fällungtitration als ein hochempfindlicher Indikator erwiesen, der mit Vorteil auch in der praktischen Analyse Verwendung findet. Zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration dürfte die Potentialmessung mit der Wasserstoffelektrode zur Zeit das zuverlässigste Verfahren sein.

Die gewöhnliche Wasserstoffelektrode aus platinierem Platin braucht indessen längere Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtspotentials. In der Literatur wird stets vorgeschlagen, das Potential der Wasserstoffelektrode wegen ihrer leichten Polarisierbarkeit nach dem Kompensationsverfahren zu messen. Es fehlt daher für gewöhnliche Titrationsen eine genügend praktische Anwendungsform der Wasserstoffelektrode.

Auf Veranlassung des einen von uns wurde nun versucht, die Wasserstoffelektrode in ihrer aktiven Schicht möglichst scharf begrenzt und so reaktionsfähig herzustellen, dass ihr Potential sich möglichst rasch einstellte und für die Zwecke der acidimetrischen Titration genügend genau durch Anschluss an ein empfindliches Millivoltmeter in seiner Änderung verfolgt werden konnte.

Zur Herstellung einer möglichst rasch sich einstellenden Elektrode schien es zweckmässig, die aktive Masse in hauchdünner Schicht auf einen ganz indifferenten Stromableiter aufzutragen und zwar derart, dass der Wasserstoff überall leichten Zutritt zur aktiven Masse hat. Zu dem Zweck wurden 6 mm starke Röhren aus unglasiertem Porzellan aussen mit einer dünnen Schicht von Gold überzogen durch Tränken mit Goldchlorid und nachheriges schwaches Erhitzen über der Flamme. Durch elektrolytische Vergoldung in einem Cyanidbad wurde die Schicht hierauf verstärkt. Hierbei konnte die Stromdichte leicht so bemessen werden, dass ein guthaftender aber mattgelber Niederschlag entstand. Unter dem Mikroskop zeigte derselbe die gewünschte rauhe Oberfläche. Die so vergoldeten Röhren wurden nun an

ihren untern Enden etwa 7 cm hoch mit einer hauchdünnen Schicht von Palladiumschwarz elektrolytisch überzogen. Der Edelmetallwert einer solchen Elektrode blieb unter 1 Fr.

Für die Titration wurden jeweils zwei Elektroden von gleichen Abmessungen zu einem Element vereinigt. Die eine bildete in einem passenden Puffergemisch die Vergleichselektrode, die zweite tauchte etwa 2 cm tief in die zu titrierende Flüssigkeit ein. Die beiden Elektroden waren mit ihren oberen Enden durch kleine Glasglocken geführt, sodass sie sehr leicht mittels eines Wasserabschlusses gasdicht auf die Flüssigkeitsbehälter aufgesetzt werden konnten. Durch die Vergleichselektrode wurde gewöhnlicher Wasserstoff, nach Befeuchtung mit Wasser, in einem Tempo von 2—3 Blasen pro Sekunde, eingeleitet. Aus dem Gasraum dieser Elektrode gelangte der Wasserstoff in die Titrations-elektrode und schliesslich aus dem Gasraum dieser letztern durch eine abwärts gebogene Kapillare ins Freie. Die elektrolytische Verbindung der beiden Elektroden besorgte eine kurze, mit Kaliumsulfat gefüllte Kapillare, welche durch einen Hahn verschlossen werden konnte und an ihren Enden zur Verhinderung der Diffusion die üblichen Papierpföpfchen trug. Um den Gang der Potentialänderung an der Titrations-elektrode zu erfahren, wurde die Klemmenspannung der Kette durch direkten Anschluss an ein Millivoltmeter verfolgt. Die Ausschläge des Instruments konnten leicht durch passende Drehung des Hahns in der Verbindungskapillare innerhalb der Skala gehalten werden.

Die Titration erfolgte durch eine enge Öffnung in der erwähnten Glasglocke der Titrations-elektrode. Diese war so gewählt, dass sie von der Kapillare des Bürettenhahns gut ausgefüllt wurde. Die Verwendung der Wasserstoffelektrode als Vergleichspotential erwies sich als vorteilhaft wegen der beliebigen Variationsmöglichkeit dieser Elektrode.

Bequemer, aber nicht so genau, führt man die Titration im offenen Gefäss aus und lässt nur die Elektrode innerhalb eines von Wasserstoff durchströmten Rohres in die Lösung tauchen oder verwendet ein innen palladiertes Rohr. Die Elektrode dient dann gleichzeitig zum Umrühren der Flüssigkeit. Hierbei zeigt es sich allerdings, dass beim kräftigen Rühren der in die Lösung gewirbelte Luftsauerstoff die Elektrode merklich depolarisiert; beim Aufhören der Rührung erholt sie sich aber rasch wieder.

Die Elektroden zeigen sich sogar in einer stationären Wasserstoffatmosphäre genügend reaktionsfähig. Die Einstellung der Gleichgewichtspotentiale erfolgt dann allerdings merklich langsamer. Die Elektrode mit strömendem Wasserstoff ist also vorzuziehen.

Die Haltbarkeit der Elektroden war recht befriedigend. Ein ständig in Gebrauch befindliches Elektrodenpaar blieb sechs Wochen wirksam, und verlor dann erst allmählich seine Reaktionsfähigkeit, die sich durch kurzes Palladieren leicht wieder herstellte.

Die Titration von verdünnter Salzsäure zeigte zunächst, dass die beschriebene Versuchseinrichtung eine sehr genaue Bestimmung des Titrationsendpunktes erlaubt. Beim Arbeiten mit hochverdünnten Lösungen schien es zweckmässig, die Leitfähigkeit der Lösung durch Zusatz von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid oder Natriumsulfat zu erhöhen. (Nitrate sind weniger geeignet, da sie an der Wasserstoffelektrode reduziert werden können.) Hierbei hat man aber eine, unter Umständen sehr erhebliche Beeinflussung der Acidität zu gewärtigen, wie z. B. die Untersuchungen von *H. S. Harned*¹⁾ ergeben haben und wie neuerdings wieder von *A. W. Thomas* und *M. E. Baldwin*²⁾ gezeigt worden ist. Von den genannten Autoren wurde beobachtet, dass Zusätze von Magnesiumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid zu verdünnter Salz- und Schwefelsäure die mit der Wasserstoffelektrode gemessene Acidität dieser Lösungen stark vermehren. So soll z. B. in 0,1-n. Schwefelsäure und 0,1-n. Salzsäure die Acidität auf das Zehnfache steigen, wenn man die Lösung gleichzeitig zweifach molar in bezug auf Magnesiumchlorid oder vierfach molar in bezug auf Lithiumchlorid³⁾ macht. Diese merkwürdige Erscheinung, welche in der Neutralsalzwirkung bei der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker und bei der Esterkatalyse ihr Analogon besitzen, lässt sich aus den bestehenden Grundlagen der Ionen-theorie nicht ohne besondere Hilfshypothesen erklären⁴⁾. Auf

¹⁾ Am. Soc. **37**, 2460 (1915).

²⁾ Am. Soc. **41**, 1986 (1919). Vergl. dagegen *Ming Chow*, Am. Soc. **42**, 497 (1920).

³⁾ ist nur in Bezug auf die Salzsäure geprüft.

⁴⁾ Siehe *N. Bjerrum*, Z. El. Ch. **24**, 321 (1918).

den Laugeverbrauch der Säure bei der Titration bleibt die Aciditätsvermehrung durch das Neutralsalz jedoch ohne Einfluss. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Angabe von *Harned*¹⁾, wonach sowohl Säuren wie Basen in ihrer resp. Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration erhöht werden, gerade so, als ob das Neutralsalz das Lösungsvolumen vermindere. Es liegt hier also eine Erscheinung vor, welche grundsätzlich verschieden sein muss von der Beeinflussung, welche Neutralsalze z. B. auf die Ionisation von Silbernitrat auszuüben vermögen. In diesem letztern Falle kann, wie kürzlich in dieser Zeitschrift gezeigt wurde, der Einfluss des Neutralsalzes durch eine geringe Komplexsalzbildung mit dem Silberion erklärt werden²⁾. Dementsprechend vermindert dann auch das Neutralsalz das Titrationsresultat in einem Betrage, der sich aus dem Verlauf des Potentialabfalls berechnen lässt.

Da zunächst nur die Absicht bestand, ein praktisches, acidimetrisches Titrationsverfahren auszuarbeiten, konnten die Neutralsalzwirkungen, da sie sich ohne Einfluss auf den Endpunkt erwiesen haben, ausser Acht gelassen werden.

Das beschriebene Titrationsverfahren zeigt sich besonders bei der Titration von schwachen Säuren der gewöhnlichen Indikatormethode überlegen, indem es eine wesentlich schärfere Bestimmung des Endpunktes gestattet. Ferner kann aus dem Potentialabfall im Verlauf der Titration auf die Stärke der titrierten Säure geschlossen werden. In verdünnter Lösung ist nämlich die Acidität (H) einer schwachen Säure vollständig bestimmt durch die Gleichgewichtskonstante K der Säure und das Verhältnis des gebildeten Salzes S_a zu der noch vorhandenen Säure S. Indem man das Salz als total dissoziiert annimmt, erhält man nach dem Massenwirkungsgesetz die einfache Beziehung

$$(H) = K \frac{S}{S_a} \dots \dots \dots 1)$$

¹⁾ l. c.

²⁾ *Helv.* **2**, 672 ff. (1919). Die angegebenen Zahlenwerte scheinen durch einen geringen Chlorgehalt der angewandten Reagenzien beeinflusst zu sein. Die theoretischen Ausführungen erfahren aber dadurch keine Aenderung.

Bei der Titration mit einem Puffergemisch von der Acidität H_0 erhält man für den Ausschlag π am Voltmeter die Beziehung .

$$\pi = k \log \frac{K \frac{S}{S_a}}{H_0} \dots \dots \dots 2)$$

woraus man für die Gleichgewichtskonstante K der titrierten Säure den Wert

$$K = H_0 \frac{S_a}{S} \cdot 10^{\pi/k} \dots \dots \dots 3)$$

findet.

Die Berechnung ist aber auch noch möglich, wenn nur die Acidität des Puffers H_0 bekannt ist. Betrachtet man zwei Punkte der Titrationskurve π_1 und π_2 mit den zugehörigen Säure- und Salzkonzentrationen in der Lösung S_1 ; S_{a_1} und S_2 ; S_{a_2} und bestimmt das Verhältnis $\pi_1 : \pi_2 = n$ der beiden Ausschläge zu einander, so erhält man leicht mit Benützung von Gleichung 2)

$$n \log \frac{K \frac{S_2}{S_{a_2}}}{H_0} = \log \frac{K \frac{S_1}{S_{a_1}}}{H_0} \dots \dots \dots 4)$$

woraus

$$K = H_0 \sqrt[n-1]{\left(\frac{S_1}{S_{a_1}}\right) \left(\frac{S_{a_2}}{S_2}\right)^n} \dots \dots \dots 5)$$

Die Brauchbarkeit des beschriebenen Titrationsverfahrens wurde durch eine grosse Zahl von Versuchen geprüft. Davon sollen im Folgenden einige Beispiele mitgeteilt werden.

1. Salzsäure. Verwendet wurde eine Salzsäure, welche bei der Titration mit 0,1-n. Lauge und Phenolphthaleïn als Indikator 1,155 cm³ pro 1 cm³ Säure verbrauchte. Als Endpunkt der Titration wurde jeweils die Stelle des steilsten Potentialabfalles in der Titrationskurve gewählt. Der Vergleichselektrode wurde jeweils eine Acidität gegeben, welche nicht allzuweit vom Neutralpunkt entfernt war.

- a) 1 cm³ der Salzsäure wurde in 100 cm³ Wasser gegeben und mit 0,1-n. Lauge, die aus einer feinen Stabpipette zugesetzt wurde, titriert. Die Vergleichselektrode war mit 0,1-n. Natriumbicarbonat beschickt. Ausschlag des Millivoltmeters am Anfang 50 Skalenteile. Im mittlern Verlauf der Titration betrug der Potentialabfall am Millivoltmeter 1 Skalenteil pro 0,1 cm³ 0,1-n. Lauge und an der steilsten Stelle für dieselbe Lauge menge 33 Skalenteile. Laugeverbrauch: 1,155 cm³.

- b) 1 cm³ der Salzsäure wurde in 100 cm³ Wasser gegeben. Die Vergleichselektrode war mit einer Zitratpufferlösung vom Wasserstoffexponenten $p = 5$ beschickt. Ausschlag des Millivoltmeters: 92 Skalenteile. Durch Zusatz von 10 gr krystallwasserhaltigem Natriumsulfat ging der Ausschlag auf 52 Skalenteile zurück. Im mittlern Verlauf der Titration betrug der Potentialabfall 2,5 Skalenteile pro 0,1 cm³ 0,1-n. Lauge und an der steilsten Stelle für dieselbe Lauge menge 104 Skalenteile. Laugeverbrauch: 1,150 statt 1,155 cm³.
- c) 1 cm³ der Salzsäure wurde mit 100 cm³ Wasser versetzt. Die Vergleichselektrode enthielt ein Zitratpuffergemisch vom Wasserstoffexponenten $p = 5$. Ausschlag des Millivoltmeters 33 Skalenteile. Durch Zusatz von 10 gr Kaliumnitrat ging der Ausschlag auf 28 Skalenteile zurück. Im mittlern Verlauf der Titration betrug der Potentialabfall 1 Skalenteil pro 0,1 cm³ 0,1-n. Lauge und an der steilsten Stelle für dieselbe Lauge menge 24 Skalenteile. Laugeverbrauch: 1,150 statt 1,155 cm³. Die wesentlich kleineren Ausschläge bei dieser Titration waren bedingt durch einen grössern Widerstand in der Verbindungskapillare zwischen den beiden Elektroden.

2. Oxalsäure. 1 cm³ 0,1-n. Oxalsäure wurde mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt und zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit 3 gr Natriumchlorid versetzt. Die Vergleichselektrode enthielt ein Zitratpuffergemisch vom Wasserstoffexponenten $p = 5$. Ausschlag des Millivoltmeters: 40 Skalenteile. Im mittlern Verlauf der Titration betrug der Potentialabfall 2 Skalenteile pro 1 cm³ 0,01-n. Lauge und an der steilsten Stelle 22 Skalenteile. Laugeverbrauch: 10,0 cm³.

3. Essigsäure konnte in 0,01-n. Lösung mit 0,1-n. Lauge noch sehr scharf titriert werden. So betrug z. B. der Potentialabfall im mittlern Verlauf der Titration 1 Skalenteil pro 1 cm³ 0,1-n. Lauge und 80 Skalenteile für dieselbe Lauge menge an der steilsten Stelle.

Von besonderem Interesse war die Beobachtung, dass sich der ganze Potentialverlauf der Titration mit der oben erwähnten Gleichung 2)

$$\pi = k \log \frac{K \frac{S}{S_a}}{H_0}$$

bis in die Nähe des steilsten Abfalls auf einen Skalenteil des Millivoltmeters genau berechnen liess.

In der folgenden Tabelle sind Beobachtungen angeführt, die bei der Titration von 0,1-n. Essigsäure mit 0,1-n. Lauge erhalten wurden. Die Vergleichselektrode war mit einem Zitratpuffergemisch von der Acidität $H_0 = 2,1 \cdot 10^{-6}$ beschickt. Da die Essigsäure und die Lauge von derselben Stärke waren, stellte der Quotient: cm^3 unveränderte Essigsäure in der Lösung zu cm^3 zugesetzte Lauge hinreichend genau die Grösse S/Sa dar. K bedeutet die Gleichgewichtskonstante der Essigsäure $= 1,8 \cdot 10^{-5}$; für den Proportionalitätsfaktor k wurde der Wert 34 verwendet, entsprechend der Grösse des Ausschlages, den ein Unterschied in der Konzentration des Wasserstoffions von einer Zehnerpotenz hervorrief.

50 cm^3 0,1-n. Essigsäure titriert mit 0,1-n. Natronlauge
 $H_0 = 2,1 \cdot 10^{-6}$; $k = 34$.

cm ³ 0,1-n. NaOH zugesetzt	Ausschlag am Millivoltmeter		Bemerkungen
	beobachtet	berechnet	
2,5	71,5	71,6	
5,0	63,5	64,0	
10,0	52,0	52,2	
15,0	43,5	44,8	
20,0	37,5	37,7	
25,0	32,5	31,6	
30,0	26,5	25,7	
35,0	29,0	30,2	
40,0	11,5	11,3	
45,0	3,0	2,5	CH ₃ · CO ₂ Na zu 80% dissoziiert angen.
47,5	-7,0	-8,5	" " " " "

Wenn für die reine 0,1-n. Essigsäure mit dem Dissoziationsgrad $\alpha = 1,33 \cdot 10^{-2}$ gerechnet wird, erhält man für den anfänglichen Ausschlag des Millivoltmeters 95,2 Skalenteile, statt der beobachteten 94,5. Für den Umschlagspunkt von Phenolphthalein entsprechend $p = 7,9$ berechnet sich ein Ausschlag des Millivoltmeters von -75,5 Skalenteilen, während -71 beobachtet wurden.

Die mitgeteilten Zahlen zeigen, dass der Neutralisationsverlauf der Essigsäure von dem Millivoltmeter mit erheblicher Genauigkeit dargestellt wird.

4. Borsäure ist an sich zu schwach, um mit Indikatoren titriert zu werden. Die elektrometrische Titration liefert dagegen noch einen recht deutlich erkennbaren, wenn auch nicht sehr scharfen Umschlag, der allerdings erheblich durch die Hydrolyse des gebildeten Borats beeinflusst wird. Durch Zusatz von Glycerin und mehr noch durch Mannit¹⁾ wird aber die Acidität der Borsäure bekanntlich so weit verstärkt, dass ihre Titration sehr genau möglich wird.

50 cm³ 0,1-n. Borsäure + 50 cm³ Wasser + 5 gr Mannit wurden mit 0,1-n. Lauge titriert. Die Vergleichselektrode enthielt ein Zitratpuffergemisch vom Wasserstoffexponenten $p = 6$. Anfänglicher Ausschlag des Millivoltmeters 33,5 Skalenteile. Im mittleren Verlauf der Titration betrug der Potentialabfall 1,9 Skalenteile pro 1 cm³ 0,1-n. Lauge und an der steilsten Stelle 75 Skalenteile für dieselbe Laugemenge. Laugeverbrauch: 16,50 cm³ statt 16,66 cm³ 0,1-n. Natronlauge.

Ein Parallelversuch, bei welchem an Stelle von Mannit Glycerin verwendet wurde, zeigte sehr deutlich durch den weniger schroffen Potentialabfall am Endpunkt der Titration, dass die Acidität der Borsäure durch Glycerin erheblich weniger als durch Mannit verstärkt wird.

Von besonderem Interesse war es nun weiter, eine orientierende Vorstellung über die Acidität der durch Mannit verstärkten Borsäure aus dem Verlauf der Titrationskurve zu gewinnen durch Anwendung von Gleichung 3) resp. 5).

Nachdem die Hälfte der Borsäure neutralisiert war, zeigte das Millivoltmeter noch 16 Skalenteile, der Proportionalitätsfaktor k betrug 20, der Wasserstoffexponent des Puffergemisches $p = 6$. Somit erhält man für die Gleichgewichtskonstante der gebildeten Mannitborsäure den Wert

$$K = 10^{-6} \cdot 10^{16/20} = 6,3 \cdot 10^{-6}$$

Nachdem die Borsäure bis auf 3,1 cm³ neutralisiert worden war (zugesetzte Lauge 12,9 cm³), betrug der Ausschlag des Millivoltmeters noch 4 Skalenteile. Mit Berücksichtigung des Ausschlages 16 bei hälftiger Neutralisation, erhält man für den Faktor n in Gleichung 5) $16 : 4 = 4 = n$; ferner

1) G. Magnanini, B. 23, Ref. 484, 542 (1890).

$S_1 : Sa_1 = 1$; $Sa_2 : S_2 = 4,16$, somit folgt für K aus Gleichung 5) der Wert

$$K = 10^{-6} \sqrt[3]{4,16^4} = 8,4 \cdot 10^{-6}$$

nicht weit von dem obigen Wert entfernt. Da die Gleichgewichtskonstante der reinen Borsäure $6 \cdot 10^{-10}$ beträgt, hat der Zusatz des Mannits die Gleichgewichtskonstante der Borsäure um mehr als 4 Zehnerpotenzen erhöht. Die Leitfähigkeit der Borsäure muss also um die Quadratwurzel aus diesem Betrag gestiegen sein, also um mehr als das hundertfache. In Übereinstimmung damit gelingt es leicht, 0,1-molare Borsäure, welche eine H^+ -Konzentration von $0,8 \cdot 10^{-5}$ besitzt, durch Zusatz des praktisch neutralen Mannits, gegen Methylorange deutlich rot zu machen, was einer H^+ -Konzentration von mindestens $0,5 \cdot 10^{-3}$ entspricht.

Als Beispiel für die Titration einer schwachen, nicht flüchtigen Base sei die Neutralisation von Dinatriumphosphat mit Salzsäure angeführt.

5. Dinatriumphosphat. 20 cm³ 0,1-n. Lösung + 80 cm³ Wasser wurden mit 0,1-n. Salzsäure titriert. Die Vergleichselektrode enthielt ein Zitratpuffergemisch vom Wasserstoffexponenten $p = 5$. Ausschlag des Millivoltmeters 22,5 Skalenteile. Im mittleren Verlauf der Titration betrug der Potentialabfall 1,8 Skalenteile pro cm³ 0,1-n. Salzsäure und an der steilsten Stelle 26 Skalenteile für dieselbe Säuremenge, also noch eine recht scharfe Titration. Säureverbrauch bis zur steilsten Stelle der Potentialkurve 9,80 cm³, während der Umschlag von Methylorange bei 10,0 cm³ begann. Bei der angewandten Verdünnung ist der Umschlag von Methylorange schon recht unscharf. So begann im obigen Beispiel die Änderung von gelb nach braun bei 10,0, während die rote Farbe erst bei 10,5 deutlich hervortrat. Dagegen zeigt sich die steilste Stelle des Potentialabfalles bei der elektrometrischen Titration innerhalb von 0,1 cm³ 0,1-n. Säure genau. Aber abgesehen von der grössern Genauigkeit des elektrometrischen Endpunktes ist auch seine Lage richtiger als der von Methylorange gezeigte Umschlagspunkt von gelb in braun. Nach *Abbott und Bray*¹⁾ betragen nämlich die beiden ersten Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure resp. $10^{-1,96}$ und $10^{-9,7}$. Den

1) Am. Soc. 31, 760 (1909).

besten Wasserstoffexponenten P_t für den Titrationsendpunkt erhält man also zu

$$P_t = (1,96 + 6,7) \cdot 0,5 = 4,33.$$

Bei der Acidität $p = 4,33$ ist aber Methylorange noch fast rein gelb, sodass also die Titration bis zu seinem Umschlag in braunrot bei Dinatriumphosphat etwas zu viel Säure verbrauchen muss.

Titration von Säuregemischen.

Liegt ein Gemisch einer starken und einer schwachen Säure vor von solcher Zusammensetzung, dass die Wasserstoffionenkonzentration der starken Säure diejenige der schwachen um etwa das Zehnfache übertrifft, so lässt sich die starke Säure neben der schwächern elektrometrisch noch recht genau titrieren.

Die Titrationskurve der starken Säure beginnt mit konvexer Krümmung nach oben, fällt mit fortschreitender Neutralisation der starken Säure immer steiler ab und geht dann kontinuierlich in die nach oben konkav beginnende Titrationskurve der schwachen Säure über. Der Wendepunkt in der Kurve, der je nach der Natur des angewandten Säuregemisches mehr oder weniger deutlich hervortritt, kann gewöhnlich mit genügender Annäherung als Titrationsendpunkt der starken Säure angesehen werden. Die Feststellung der genauen Lage des Wendepunktes wird häufig dadurch sehr erleichtert, dass man vor und hinter demselben die Tangenten an die Titrationskurve zeichnet. Auf die genaue rechnerische Ermittlung des Titrationsendpunktes der starken Säure, die nicht immer ganz einfach ist, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die rasche Erkennung des Resultates aus dem Verlauf der Titrationskurve macht die Methode praktisch sehr wertvoll, da eine ähnliche Leistungsfähigkeit mit Indikatoren nicht annähernd erreicht wird. Aber auch der Leitfähigkeitsmessung ist die Methode überlegen, so wie die Lösung ausser den Säuren noch grössere Mengen von Salzen enthält, oder wenn die zu titrierende Säure nur mittelstark ist¹⁾. Im Folgenden soll an einigen Beispielen die Leistungsfähigkeit der Methode gezeigt werden.

¹⁾ Helv. 1, 97 (1919).

1. Salzsäure neben Essigsäure.

- a) 10 cm^3 0,1-n. Salzsäure + 10 cm^3 0,1-n. Essigsäure + 80 cm^3 Wasser titriert mit 0,1-n. Natronlauge. Wendepunkt der Titrationskurve bei Zusatz von $10,0 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Lauge; sehr deutlich ausgeprägt. In der anfänglichen Mischung berechnet sich die Acidität der Salzsäure als ca. 33 mal so gross wie diejenige der Essigsäure, wenn man die beiden Säuren, ohne Wirkung aufeinander, für sich betrachtet. Bei der angewandten Versuchsanordnung bedingte ein Aciditätsunterschied von einer Zehnerpotenz eine Potentialdifferenz von 8 Skalenteilen des Millivoltmeters.
- b) 5 cm^3 0,1-n. Salzsäure + 50 cm^3 0,1-n. Essigsäure titriert mit 0,1-n. Natronlauge. Wendepunkt der Titrationskurve bei Zusatz von $4,6 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Lauge; sehr deutlich ausgeprägt. Die Vergleichselektrode war ebenfalls mit dem Säuregemisch beschickt worden. Auf diese Weise wurde eine grössere Strombelastung der Elektroden vor dem Titrationsendpunkt vermieden. In der anfänglichen Mischung berechnet sich die Acidität der Salzsäure als ca. 7,7 mal so gross wie diejenige der Essigsäure, wenn man die beiden Säuren, ohne Wirkung aufeinander, für sich betrachtet. Bei der angewandten Versuchsanordnung bedingte ein Aciditätsunterschied von einer Zehnerpotenz eine Potentialdifferenz von 48 Skalenteilen des Millivoltmeters.
- c) 5 cm^3 0,1-n. Salzsäure + 45 cm^3 0,1-n. Essigsäure titriert mit 0,1-n. Lauge wie unter b), nur mit dem Unterschied, dass die Vergleichselektrode ein Zitratpuffergemisch vom Wasserstoffexponenten $p = 6$ enthielt. Es wurde genau derselbe Kurvenverlauf wie unter b) beobachtet. Wendepunkt der Titrationskurve bei Zusatz von $4,7 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Lauge; sehr deutlich ausgeprägt.
- d) $2,38 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Salzsäure + 47 cm^3 0,1-n. Essigsäure titriert mit 0,1-n. Lauge wie unter c), nur mit dem Unterschied, dass der Wasserstoffexponent des Zitratpuffergemisches $p = 3$ betrug. Dadurch wurde der Wendepunkt der Titrationskurve im Bereich der kleinen Ausschläge des Millivoltmeters erhalten. Es wurde ein noch sehr deutlich markierter Wendepunkt bei Zusatz von $2,2 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Lauge beobachtet. In

der anfänglichen Mischung berechnet sich die Acidität der Salzsäure als ca. 3,6 mal so gross wie diejenige der Essigsäure, wenn man die beiden Säuren, ohne Wirkung aufeinander, für sich betrachtet. Bei der angewandten Versuchsanordnung bedingte ein Aciditätsunterschied von einer Zehnerpotenz eine Potentialdifferenz von 33 Skalenteilen des Millivoltmeters.

- e) $0,5 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Salzsäure + 50 cm^3 0,1-n. Essigsäure titriert mit 0,1-n. Lauge. Die Vergleichselektrode enthielt ein Zitratpuffergemisch von Wasserstoffexponenten $p = \text{ca. } 6$. Bei Zusatz der ersten 3—4 Zehntel cm^3 Lauge zeigte die Titrationskurve einen auffallend schroffen Abfall ohne Andeutung eines Wendepunktes und ging dann sofort in die normale Essigsäurekurve über. Dieser Kurvenverlauf könnte vermuten lassen, dass auch in dem vorliegenden Beispiel zunächst die Salzsäure im wesentlichen neutralisiert wurde, trotzdem sich für die anfängliche Mischung die Acidität der Essigsäure zu ca. 1,3 mal so gross wie diejenige der Salzsäure berechnet, wenn die beiden Säuren, ohne Wirkung aufeinander, für sich betrachtet werden. Bei der angewandten Versuchsanordnung bedingte ein Aciditätsunterschied von einer Zehnerpotenz eine Potentialdifferenz von 34 Skalenteilen des Millivoltmeters. Über dieses auffallende Resultat, das vielleicht in der ungleichen Dissoziation der gebildeten Salze seine Erklärung finden dürfte, müssen weitere Versuche Aufschluss geben.

2. Salzsäure neben Ameisensäure.

- a) 10 cm^3 0,1-n. Salzsäure + 20 cm^3 0,1-n. Ameisensäure gegen Zitratpuffer mit Wasserstoffexponent $p = 5$ geschaltet. Titration mit 0,1-n. Natronlauge. Nicht sehr scharf markierter Wendepunkt der Titrationskurve bei Zusatz von $10,3 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Lauge. In der anfänglichen Mischung berechnet sich die Acidität der Salzsäure zu ca. 8 mal so gross wie diejenige der Ameisensäure, wenn die beiden Säuren, ohne Wirkung aufeinander, für sich betrachtet werden. Bei der angewandten Versuchsanordnung bedingte ein Aciditätsunterschied von einer Zehnerpotenz eine Potentialdifferenz von 33 Skalenteilen des Millivoltmeters.

3. Ameisensäure neben Essigsäure.

a) 20 cm³ 0,1-n. Ameisensäure + 20 cm³ 0,1-n. Essigsäure gegen Zitratpuffer mit Wasserstoffexponent $p = 5$ geschaltet. Titration mit 0,1-n. Lauge. Unscharfer Wendepunkt der Titrationskurve bei Zusatz von 20,4 cm³ 0,1-n. Lauge. In der anfänglichen Mischung berechnet sich die Acidität der Ameisensäure zu ca. 3,3 mal so gross wie diejenige der Essigsäure, wenn die beiden Säuren, ohne Wirkung aufeinander, für sich betrachtet werden. Bei der angewandten Versuchsanordnung bedingte ein Aciditätsunterschied von einer Zehnerpotenz eine Potentialdifferenz von 20 Skalenteilen des Millivoltmeters.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zur Übersicht zusammengestellt.

Säuregemisch $H_1 + H_2$	Aciditäts- verhältnis $(H_1) : (H_2)$	Dem Verhältnis $(H_1) : (H_2)$ entspr. Skalenteile Sk	Skalenteile einer Zehner- potenz Sk ₀	Sk : Sk ₀	Säure		Be- merkungen
					angew.	gef.	
$H_1 = 10 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ + 80 cm ³ H ₂ O $H_2 = 10 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	33	12,1	8	1,5	10,0	10,0	Endpunkt sehr deutlich
$H_1 = 5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ $H_2 = 50 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	7,7	44	50	0,88	5	4,6	Endpunkt sehr deutlich
$H_1 = 2,38 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ $H_2 = 47 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	3,6	18,4	33	0,56	2,38	2,2	Endpunkt noch deutlich er- kennbar
$H_1 = 50 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $H_2 = 0,5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$	1,34	4,3	34	0,126	0,5	—	Kein Endpunkt erkennbar
$H_1 = 10 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ $H_2 = 20 \text{ cm}^3 \text{ H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	8	30	33	0,91	10,0	10,3	Endpunkt noch deutlich er- kennbar
$H_1 = 20 \text{ cm}^3 \text{ H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ $H_2 = 20 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	3,3	10,4	20	0,52	20	20,4	Endpunkt undeutlich

Der Vergleich obiger Tabelle mit den beobachteten Titrationskurven ergibt, dass der Titrationsendpunkt vom Wert $\text{Sk} : \text{Sk}_0 = 1$ an aufwärts sehr deutlich ist und andererseits bis herab zu $\text{Sk} : \text{Sk}_0 = 0,56$ erkennbar bleibt.

Die mitgeteilten Versuche lassen erkennen, dass man die Wertigkeit von mehrbasischen mittelstarken Säuren in vielen Fällen mit dem beschriebenen einfachen Titrationsverfahren wird bestimmen können. So konnte Herr *L. G. Voyazides* in diesem Laboratorium z. B. die Dreiwertigkeit der Zitronensäure durch Titration ihrer 0,02-normalen Lösung mit 0,1-n. Lauge noch erkennen.

Zusammenfassung.

Es wird die Herstellung einer Wasserstoffelektrode beschrieben, deren Potentialänderung bei acidimetrischen Titrations hinreichend genau durch direkten Anschluss an ein Millivoltmeter gemessen werden kann. An Beispielen wird die Brauchbarkeit der Elektrode zur Titration von starken und schwachen Säuren gezeigt. Von schwachen Säuren wird gezeigt, dass sich ihre Gleichgewichtskonstante aus dem Potentialabfall im Verlaufe der Titration in sehr einfacher Weise berechnen lässt. An der Titration von Säuregemischen wird die Verwendbarkeit der beschriebenen Wasserstoffelektrode in Verbindung mit einem Millivoltmeter zur Bestimmung starker Säuren neben schwachen Säuren gezeigt.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium der
Eidgen. Technischen Hochschule.

Synthese von Abkömmlingen des 1,3-Oxthiophans

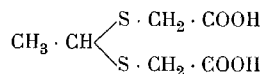
von

A. Bistrzycki und Bruno Brenken.

(4. V. 20.)

Die Einwirkung von Alkoholen auf Aldehyde erfolgt bekanntlich in zwei Stufen. Zunächst bildet sich aus gleich vielen Molekeln der Komponenten durch Addition ein sehr unbeständiges, meist nicht isolierbares Alkoholat, das dann mit einer weiteren Molekel Alkohol unter Austritt von Wasser ein Acetal bildet. Ganz Ähnliches gilt für die Mercaptane. Auch sie können sich additionell mit einem Aldehyd verbinden, wie dies *Baumann*¹⁾ beim Chloral nachgewiesen hat, das mit Phenylmercaptan (Thiophenol) ein fassbares Thio-alkoholat liefert, während *Posner*²⁾ es wahrscheinlich gemacht hat, dass auch andere Aldehyde mit Mercaptanen analoge Additionsprodukte zu bilden vermögen. Diese isolierte er allerdings nicht, sondern führte sie durch Einwirkung einer zweiten Molekel des gleichen oder eines andern Mercaptans unter Wasserabspaltung in die den Acetalen entsprechende Form über. Solche geschwefelten Acetale hat *Baumann* (loc. cit.) zuerst dargestellt und sie Mercaptale genannt. Er war es auch, der die analogen Mercaptanderivate der Ketone zuerst erhielt und unter dem Namen Mercaptole beschrieb.

Wie die einfachen aliphatischen und aromatischen Mercaptane mit Aldehyden oder Ketonen reagieren, tun dies auch die carboxylierten Mercaptane der Fettreihe, wie *Bongartz*³⁾ dies zuerst an der Thioglykolsäure gezeigt hat. Beim blossen Vermischen von Acetaldehyd mit Thioglykolsäure erhielt er das entsprechende Mercaptal, die Aethylidendithioglykolsäure,

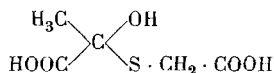


¹⁾ B. 18, 884 (1885).

²⁾ B. 36, 296 (1903).

³⁾ B. 19, 1933 (1886); 21, 478 (1888).

Ein additionelles Produkt (ein Thioalkoholat) konnte er einzig aus Brenztraubensäure erhalten:



Es zerfiel wieder, wie zu erwarten war, sehr leicht in die Komponenten. *Bongartz* prüfte die Reaktionsfähigkeit folgender Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren gegenüber der Thioglykolsäure: Acetaldehyd, Benzaldehyd, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Brenztraubensäure, Acetessigester und Lävulinsäure.

Holmberg und *Mattison*¹⁾ übertrugen die Reaktion auf die α -Thiomilchsäure und erweiterten die Versuche von *Bongartz* bezüglich der Thioglykolsäure. Weitere Mercaptosäuren sind in dieser Richtung bisher nicht untersucht worden. Es ist ja überhaupt nur eine geringe Zahl von ihnen bekannt.

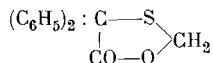
Von arylierten α -Mercaptosäuren kannte man zur Zeit, als die vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, nur eine, die α -Mercapto-diphenyl-essigsäure oder Thiobenzilsäure,



von *Becker* und *Bistrzycki*²⁾, die leicht zugänglich ist. Wir haben nun diese Säure in ihrem Verhalten gegen eine Anzahl von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren näher studiert in der Annahme, dass sie als ein tertiäres, hochmolekulares Mercaptan sich anders verhalten könnte, als die genannten einfachen Mercaptosäuren, eine Mutmassung, die sich in der Tat bestätigt hat.

I. Thiobenzilsäure und Aldehyde.

Thiobenzilsäure und Formaldehyd: 4,4-Diphenyl-1,3-oxthiophanon-5,



Die Reaktion zwischen Formaldehyd und Thiobenzilsäure lässt sich sowohl mit der käuflichen Lösung des monomolekularen Formaldehyds als auch mit dem polymeren Paraformaldehyd vor-

¹⁾ A. 353, 123 (1907).

²⁾ B. 47, 3149 (1914). Seither hat *Andreasc* einige α -Mercaptosäuren vom Typus der α -Sulphydryl-zimtsäure beschrieben: M. 39, 419 ff. (1918).

nehmen. Meist verwandten wir den letztern, weil er eine bessere Ausbeute und ein leichter zu reinigendes Produkt ergab.

In eine Lösung von 9,8 gr Thiobenzilsäure (1 Mol.) und 1,2 gr Paraformaldehyd (entspr. 1 Mol. Formaldehyd) in 20 cm³ Eisessig, die am Rückflusskühler bis zum schwachen Sieden erhitzt worden war, leitete man 3 bis 3¹/₂ Stunden lang einen starken Strom trockenen Salzsäuregases ein, indem man während des Einleitens nur gelinde weiter erwärmte. Nun wurde die gelblich gefärbte Flüssigkeit unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen und die anfänglich milchig getrübbte Mischung über Nacht stehen gelassen. Die dann völlig geklärte Mutterlauge wurde von dem entstandenen Niederschlage abgesaugt und dieser zur Entfernung von Spuren unveränderter Thiobenzilsäure mit 2-prozentiger Sodalösung verrieben. Die Ausbeute an so gereinigtem Produkt beträgt 8,3 gr = 81 % der theoretisch möglichen Menge. Es scheidet sich aus Methylalkohol + Wasser als blättriges, schimmerndes Krystallpulver aus und erweist sich unter dem Mikroskop als aus flachen Prismen oder rhombenförmigen, bisweilen auch eigentümlichen dreiseitigen Täfelchen bestehend. Sie schmelzen bei 99—100°, kurz vorher schwach erweichend.

Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform oder Aceton schon in der Kälte, in Methylalkohol oder Eisessig in der Hitze leicht löslich, schwer in Petroläther.

$C_{15}H_{12}O_2S$	Ber. C 70,27	H 4,72	S 12,52 % ¹⁾
	Gef. „ 70,21	„ 5,11	„ 12,45 %

Die Analysen beweisen, dass die Reaktion anders verlaufen ist als bei der Thioglykolsäure (s. o.), indem nämlich nicht zwei, sondern nur eine Molekel Thiobenzilsäure auf eine Molekel des Aldehyds eingewirkt hat unter Austritt einer Molekel Wasser. Besondere Versuche ergaben, dass auch die Verwendung von zwei Molekeln Thiobenzilsäure auf eine Molekel Aldehyd zur gleichen Verbindung führt. Da das Produkt weder Säure- noch Mercaptancharakter besitzt, müssen die Carboxyl- und die Mercaptogruppe der Thiobenzilsäure sich an der Reaktion beteiligt haben. Mit Rücksicht auf das über die Addition von Mercaptanen

¹⁾ Die Schwefelbestimmungen in dieser und in den nachfolgend beschriebenen Substanzen wurden nach *Carius* ausgeführt. Sie erforderten ein 20- bis 30-stündiges Erhitzen auf 320 bis 340° unter erneutem Zusatz von Salpetersäure.

ständig und etwas rascher erfolgt die Lösung dieses Oxthiophanon beim Kochen mit 10-prozentiger Kalilauge. In diesem Falle konnte als Spaltungsprodukt reine Thiobenzilsäure in fast quantitativer Menge isoliert werden. Viel schneller, fast augenblicklich tritt diese Spaltung ein, wenn eine siedende alkoholische Lösung des Diphenyl-oxthiophanon mit 30-prozentiger Kalilauge versetzt wird.

II. Gegen Ammoniak. Erhitzt man 3,8 gr Diphenyl-oxthiophanon mit 6 cm³ 25-prozentigem Ammoniakwasser im Rohr 10 Std. auf 100°, so findet man den Inhalt des erkalteten Rohres fast ganz zu Krystallen (2,1 gr) erstarrt. Sie wurden zunächst aus Wasser, hierauf aus Chloroform + Petroläther und schliesslich aus Aceton + Wasser umkrystallisiert, schmolzen dann bei 166—168° und erwiesen sich als Diphenyl-acetamid¹⁾.

C ₁₄ H ₁₃ ON	Ber. C 79,58	H 6,21	N 6,63 %
	Gef. „ 79,39	„ 6,48	„ 6,68 %

Aus der ammoniakalischen Mutterlauge des rohen Diphenyl-acetamids entwich beim Ansäuern mit Salzsäure reichlich Schwefelwasserstoff, während Diphenylessigsäure flockig ausfiel. Sie schmolz, aus Alkohol + Wasser umkrystallisiert, bei 144 bis 145,5° statt bei 146°²⁾.

C ₁₄ H ₁₂ O ₂	Ber. C 79,20	H 5,70 %
	Gef. „ 79,04	„ 5,99 %

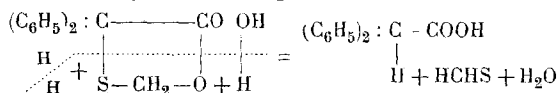
III. Gegen Mineralsäuren. Bei 3-stündigem Erhitzen von Diphenyl-oxthiophanon mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° blieb es unverändert. In konz. Schwefelsäure löst es sich allmählich mit gelber Farbe, die nach einigen Minuten oder schneller beim Erwärmen in ein tiefes Violett übergeht. In kaltes Wasser gegossen, lässt diese Lösung einen blauen Niederschlag ausfallen, der beim Übersättigen mit Ammoniakwasser schmutzig gelb wird und bisher nicht näher charakterisiert werden konnte.

IV. Gegen Brom. Kocht man das Oxthiophanon, in Chloroform gelöst, mit der bimolekularen Menge Brom 3 Stunden unter Rückfluss, so bleibt es unverändert, desgleichen, wenn die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird.

¹⁾ Smp. nach *R. Japp* und *J. Knox*, 167,5—168°. *Soc.* **87**, 685 (1905).

²⁾ *Symons* und *Zincke*, *A.* **177**, 125 (1875).

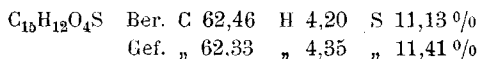
V. Gegen Reduktionsmittel. Wird das Diphenyl-oxthiophanon, in Eisessig gelöst, 2 Stunden mit Zinkstaub gekocht, so entweicht aus dem Kühler ein übelriechendes Gas (Thioformaldehyd?). Aus der heiss vom Zinkstaub abfiltrierten Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle ab. Sie wurden abfiltriert und in Sodalösung aufgenommen, in der sie sich fast klar lösten. Das alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt und der ausfallende Niederschlag (0,8 gr) aus Alkohol + Wasser krystallisiert. Er bestand aus Diphenyl-essigsäure. Man kann die Spaltung des Diphenyl-oxthiophanons folgendermassen deuten:



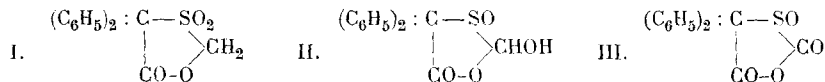
VI. Gegen Oxydationsmittel:

4,4-Diphenyl-1,3-oxthiophanon-5-dioxyd-3.

Als eine Lösung von 2,5 gr Diphenyl-oxthiophanon (1 Mol.) in 6 cm³ Eisessig bei 50 bis 60° mit 3 gr Chromsäureanhydrid (= 2 1/4 Mol. O₂), gelöst in einigen Tropfen Wasser und 5 cm³ Eisessig, tropfenweise versetzt wurde, trat unter Selbsterwärmung und starkem Aufbrausen Reaktion ein. Als diese beendet war, wurde das Gemisch 5 Minuten zum Sieden erhitzt, über Nacht stehen gelassen und dann in kaltes Wasser gegossen. Die dabei ausgeschiedene klebrige, weisse Masse erstarrte erst nach 2 bis 3 Tagen. Abgesaugt, ausgewaschen und aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, liefert sie schimmernde, vierseitige Blättchen oder auch flache Prismen, die bei 92—94° schmelzen (kurz vorher ein wenig erweichend). Leicht löslich in kaltem Aceton oder Chloroform sowie in siedendem Alkohol, Eisessig oder Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung beim Anwärmen mit der Farbe des Cupriions, die sich bei stärkerem Erwärmen erheblich vertieft.

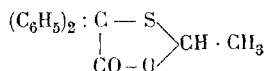


Den Analysen zufolge hat das Oxthiophanon zwei Sauerstoffatome aufgenommen, indem offenbar das Schwefelatom zur Sulfongruppe oxydiert wurde (Formel I).



Würde ein Sulfoxydcarbinol von der Formel II entstanden sein, so sollte ein solches acetylierbar sein, was tatsächlich, wie ein Versuch nach *Franchimont*¹⁾ ergab, nicht der Fall ist. Ein Dioxyd von der Formel III = C₁₅H₁₀O₄S müsste enthalten 62,90% C, 3,52% H, 11,21% S, ist also nach der Wasserstoffzahl gleichfalls ausgeschlossen. Von kochender, verdünnter Kalilauge wird dieses Sulfon sofort aufgenommen. Die Lösung lässt beim Übersättigen mit Salzsäure Schwefeldioxyd entweichen, indem ein weisser flockiger Niederschlag ausfällt.

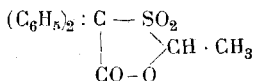
Thiobenzilsäure und Acetaldehyd: 2-Methyl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5,



Die Vereinigung von Thiobenzilsäure mit Acetaldehyd erfolgte in ganz analoger Weise wie mit Formaldehyd. Es genügt, zwei Stunden trockenes Salzsäuregas in die Eisessiglösung der Komponenten einzuleiten. Giesst man die trübe Flüssigkeit in kaltes Wasser, so fällt das Reaktionsprodukt in quantitativer Ausbeute aus. Aus Methylalkohol + Wasser krystallisiert es in farblosen, mikroskopischen, oft zu Büscheln vereinigten, vierseitigen Täfelchen vom Smp. 89—91°. Leicht löslich in kaltem Aceton oder bei Siedehitze in Äther, Alkohol, Eisessig oder Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure ganz ähnlich dem des Formaldehydproduktes.

C ₁₆ H ₁₄ O ₂ S	Ber. C	71,07	H	5,22	S	11,87%
	Gef. „	70,95	„	5,57	„	11,81%

2-Methyl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5-dioxyd-3 (α-Form),



In der gleichen Weise wie das Diphenyl-oxthiophanon lässt sich auch das Acetaldehydderivat mit guter Ausbeute zu einem Sulfon oxydieren, das, zweimal aus Methylalkohol + Wasser umkrystallisiert, farblose Täfelchen bildet, die bei 79—81° schmelzen.

¹⁾ B. 12, 1941 (1879); Rec. 18, 474 (1899).

Leicht löslich in kaltem Benzol oder Aceton, wie auch in siedendem Alkohol oder Eisessig, sehr wenig in Petroläther. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rotbrauner, violett schimmernder Farbe.

$C_{16}H_{14}O_4S$	Ber. C	63,54	H	4,67	S	10,61 %
	Gef. „	63,78	„	4,85	„	10,89 %

β -Form. In der Hoffnung, durch Anwendung eines Überschusses von Chromsäureanhydrid nicht allein das Schwefelatom des Methylphenyl-oxthiophanons zum Sulfon, sondern auch die Methylgruppe zu Carboxyl oxydieren zu können, wurden jetzt 2,7 gr des ersteren (1 Mol.) mit 4 gr Chromsäureanhydrid (= 3 Mol. O_2) in Eisessig zusammengebracht und zwar zunächst in der Kälte, bis die heftige Anfangsreaktion vorüber war; dann wurde das Gemisch unter Rückfluss so lange gekocht, bis es eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Das durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Reaktionsprodukt krystallisiert aus Eisessig + Wasser in farblosen, mikroskopischen Rhomboëdern vom Smp. 97 bis 98°. In verdünnter Sodalösung ist es selbst bei kurzem Aufkochen unlöslich, stellt also nicht die erwartete Carbonsäure vor. Es besitzt vielmehr die gleiche Zusammensetzung wie das Sulfon:

$C_{16}H_{14}O_4S$	Ber. C	63,54	H	4,67 %
	Gef. „	63,22	„	4,77 %

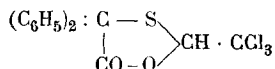
Die Verbindung möge vorläufig als β -Form des Sulfons bezeichnet werden, das erstbeschriebene Isomere vom Smp. 79—81° als α -Form. Die Reduktion des überschüssigen Chromsäureanhydrids dürfte auf eine spaltende Oxydation eines Teiles des Oxthiophanons zurückzuführen sein. Jedenfalls ist das Chromsäureanhydrid nicht die Ursache der Umwandlung der α - in die β -Form. Denn diese Isomerisierung tritt auch ein, wenn die α -Form mit Eisessig allein zwei Stunden lang gekocht wird.

Die Art der hier vorliegenden Isomerie bleibt noch aufzuklären. Möglicherweise sind beide Formen als Stereomere aufzufassen im Sinne der höchst bemerkenswerten Ausführungen *Hinsbergs*¹⁾ über „Schwefelisomerie“.

¹⁾ J. pr. [2] 93, 302; 94, 176 (1916).

Thiobenzilsäure und Chloral:

2-Trichlormethyl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5,



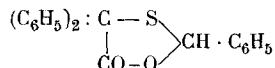
Auch diese Verbindung wurde analog dem Diphenyl-oxthiophanon hergestellt unter Verwendung von 4,9 gr Thiobenzilsäure (1 Mol.), 5 gr Chloralhydrat (1,5 Mol.) und 10 cm³ Eisessig. Nach ³/₄stündigem Einleiten von Chlorwasserstoff hatte sich das Gemisch in zwei Schichten geteilt. Es wurde in kaltes Wasser eingetragen, wobei sich ein zäher, halbester Niederschlag abschied. Er wurde erst mit kaltem Wasser, dann mit Sodalösung verrieben und ging dabei in ein krystallinisches, weisses Pulver über. Aus Methylalkohol + Wasser krystallisiert dieses in farblosen, prismatischen Tafelchen, Smp. 107°. Leicht löslich in kaltem Aceton oder Benzol, mässig in heissem Methylalkohol, schwer in Petroläther.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SCl}_3$	Ber. C 51,40	H 2,97	Cl 28,48	S 8,58 %
	Gef. " 51,41	" 3,06	" 28,36	" 8,70 %

Wird die Verbindung mit konz. Schwefelsäure schwach erwärmt, so schmilzt sie und löst sich dann allmählich, indem ein intensiver, lauchartiger Geruch auftritt. Die anfänglich trübe Lösung färbt sich zuerst violett, dann blau, schliesslich missfarbig grün.

Thiobenzilsäure und Benzaldehyd:

2,4,4-Triphenyl-1,3-oxthiophanon-5,



Noch leichter als die genannten acyclischen Aldehyde vereinigt sich der Benzaldehyd mit Thiobenzilsäure. Verwendet wurden 9,8 gr der letzteren (1 Mol.)¹⁾, 4,5 gr des ersteren und 20 cm³ Eisessig. Es genügt schon ein halbstündiges Einleiten von trockenem Salzsäuregas²⁾ in die ungefähr 35° warme Lösung, die hierbei fast vollkommen erstarrt. Die weitere Verarbeitung war die gleiche, wie bei dem Formaldehydderivat. Die Ausbeute an mit Soda gereinigtem Produkt betrug 13 gr. Es krystallisiert aus Aceton + Wasser oder aus Methylalkohol + Wasser in farb-

¹⁾ Verwendet man unter den gleichen Bedingungen die bimolekulare Menge Thiobenzilsäure, so erhält man das gleiche Produkt, indem die Hälfte der Thiobenzilsäure unverändert bleibt.

²⁾ Die Reaktion lässt sich, wie ein besonderer Versuch ergab, auch mit Eisessig-Schwefelsäure ausführen.

losen, meist sechsseitigen Tafelchen. Smp. 94 bis 96°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung beim Erhitzen leicht löslich, in Chloroform schon in der Kälte, dagegen in siedendem Petroläther sehr schwer.

$C_{21}H_{16}O_2S$	Ber. C 75,86	H 4,87	S 9,64 %
	Gef. „ 75,86; 75,93	„ 5,08; 5,21	„ 9,58; 9,72 %

Was das chemische Verhalten des 2,4,4-Triphenyl-1,3-oxthiophanons-5 betrifft, so ähnelt es dem des eingangs beschriebenen Diphenyl-oxthiophanons, doch erweist sich der Triphenylkörper, wie zu erwarten, im allgemeinen noch reaktionsträger. So war von einer Substanzprobe nach sechsständigem Kochen mit 10- bis 20-prozentiger Kalilauge nur ein kleiner Teil (unter Spaltung in Thiobenzilsäure und Benzaldehyd) in Lösung gegangen. Dagegen erfolgt die Spaltung beim Aufkochen mit alkoholischer Kalilauge fast augenblicklich und quantitativ.

Bei zweistündigem Erhitzen des Triphenylproduktes mit konz. Ammoniakwasser im Rohr auf 100° trat keine Reaktion ein, wohl aber bei 125°, wobei in sehr geringer Ausbeute eine Substanz vom Smp. 163—165° erhalten wurde, deren Natur noch nicht ermittelt werden konnte.

Verrührt man 1,7 gr des Triphenylkörpers mit 0,5 gr Anilin, so erstarrt das anfangs breiige Gemisch unter schwacher Wärmenentwicklung. Die so erhaltene Masse wurde im Mörser mit kaltem Wasser verrieben, auf Ton getrocknet und aus kaltem Tetrachlormethan unter Zusatz von Petroläther kristallisiert: Farblose, zu Büscheln vereinigte Blättchen. Sie beginnen bei 67° zu erweichen und schmelzen dann allmählich. Erst bei 77,5° wird die Schmelze klar. Analyse einer im Vakuum über Calciumchlorid getrockneten Probe:

$C_{27}H_{23}O_2SN$	Ber. C 76,19	H 5,44 %
	Gef. „ 76,06	„ 5,38 %

Es liegt also ein Additionsprodukt, $C_{21}H_{16}O_2S \cdot C_6H_5NH_2$, vor. Schon bei schwachem Erwärmen mit Alkohol oder beim Verreiben mit kalter verdünnter Salzsäure zerfällt es in seine Komponenten.

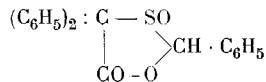
Bei mehrständigem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° blieb das Triphenyl-oxthiophanon unverändert.

Mit konz. Schwefelsäure übergossen, löst es sich mit anfangs gelber Farbe, die schnell in ein violettstichiges Rot übergeht; dabei ist eine schwache Gasentwicklung bemerkbar. Wir werden auf diese Reaktion, die wir bereits näher, jedoch noch nicht abschliessend studiert haben, später zurückkommen.

Kocht man das Triphenyl-oxthiophanon in Chloroformlösung mit Brom, so erleidet es eine tiefgreifende Zersetzung.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° unter oder ohne Zusatz von Methylalkohol blieb das Triphenyl-oxthiophanon unverändert.

2,4,4-Triphenyl-1,3-oxthiophanon-5-oxyd-3,



Eine unerwartete Abweichung vom Verhalten des Diphenyl-derivates zeigte das Triphenyl-oxthiophanon bei der Oxydation. Als 3,3 gr des letzteren, in 6 cm³ warmem Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 3 gr Chromsäureanhydrid in 10 cm³ Eisessig versetzt wurden, trat allmählich unter starker Selbsterwärmung und Aufschäumen des Gemisches Reaktion ein; nach deren Aufhören wurde die Mischung aufgeköcht. Sie blieb dann über Nacht stehen und wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen. Dabei schieden sich gelblich-weiße Flocken aus, die sich zu einer zähen Masse zusammenballten. Diese wurde mit einer stark verdünnten Sodalösung bis zum schwachen Sieden erhitzt, wobei sie eine Emulsion bildete, welche beim Erkalten einen körnigen, grünlich-weißen Niederschlag absetzte. Er krystallisiert aus Methylalkohol + Wasser in mikroskopischen, oft zu Büscheln vereinigten, eingekerbten Prismen. Sie schmelzen bei 158,5—160,5°, erweichen jedoch schon vier bis fünf Grade vorher. In siedendem Benzol ist die Substanz leicht löslich, weniger in Chloroform, Aceton oder Eisessig, schwer in Methylalkohol und noch schwerer in Ligroin. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit grünlich-gelber Farbe aufgenommen, die beim Erwärmen in ein violettstichiges Braun übergeht.

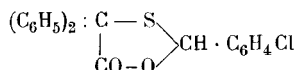
$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$	Ber. C 72,37	H 4,64	S 9,21%
	Gef. „ 71,99; 72,18	„ 4,85; 4,84	„ 9,32%

Den Analysen zufolge hat das Triphenyl-oxthiophanon nur ein Sauerstoffatom aufgenommen, offenbar unter Bildung einer Sulfoxydes, während der analoge Diphenylkörper ein Sulfon geliefert hatte. Versuche, dieses Sulfoxyd zu einem Sulfon weiter zu oxydieren, lieferten unentwirrbare Gemische. Kocht man eine alkoholische Lösung des Sulfoxydes mit normaler Kalilauge, so tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf.

Wir haben nun eine Reihe substituierter Benzaldehyde mit Thiobenzilsäure gepaart, um festzustellen, ob die Art oder Stellung der Substituenten einen Einfluss auf die Reaktion ausübe. Es hat sich gezeigt, dass von den untersuchten Aldehyden nur die o-Phtalaldehydsäure anders als der Benzaldehyd zu reagieren scheint.

Die Vereinigung dieser Aldehyde mit der Thiobenzilsäure wurde in der gleichen Weise wie die mit Benzaldehyd durchgeführt. Nur beim Salicylaldehyd war eine Abweichung erforderlich.

2-(4'-Chlorphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5,



(aus p-Chlorbenzaldehyd) krystallisiert aus Ligroin in farblosen, meist zu konzentrischen Büscheln vereinigten, vielseitigen Prismen oder aus Methylalkohol + Wasser in seidenglänzenden, feinen Prismen vom Smp. 125—126°. In der Hitze schwer löslich in Methylalkohol, mässig in Ligroin, leicht in Benzol. Verhalten gegen konz. Schwefelsäure ähnlich dem der chlorfreien Verbindung.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{S Cl}$	Ber. C 68,73	H 4,12	S 8,75	Cl 9,67 %
	Gef. „ 68,53	„ 4,33	„ 8,77	„ 9,78 %

2-(2'-Nitrophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5,

aus o-Nitrobenzaldehyd in theoretischer Ausbeute erhalten. Farblose, vielseitige Tafelchen (aus Alkohol), Smp. 116,5—117,5°. Beim Kochen leicht löslich in Aceton, Eisessig oder Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Wird von konz. Schwefelsäure mit violettstichig-braunroter Farbe langsam aufgenommen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SN}$	Ber. C 66,81	H 4,01	S 8,50	N 3,71 %
	Gef. „ 66,75	„ 4,45	„ 8,57	„ 3,75 %

2-(3'-Nitrophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5,

aus m-Nitrobenzaldehyd, Ausbeute gleichfalls fast theoretisch. Vierseitige, weisse, stark irisierende Blättchen, die oft zu Büscheln vereinigt sind (aus Alkohol + Wasser). Smp. 132—133°, einige Grade vorher schwaches Erweichen. Leicht löslich in siedendem Aceton, Eisessig oder Benzol, sehr schwer in Alkohol oder Ligroin.

$C_{21}H_{15}O_4SN$	Ber. C	66,81	H	4,01	S	8,50	N	3,71 %
	Gef. „	66,81	„	4,46	„	8,52	„	3,90 %

2-(2'-Oxyphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5.

Die Paarung von Salicylaldehyd mit Thiobenzilsäure liefert in Eisessiglösung ein unreines, nicht krystallisierbares Produkt. Sie führt dagegen zu einer reinen Verbindung, wenn sie in benzolischer Lösung und zwar ohne Erwärmen vorgenommen wird. Man leite in diese nur solange Salzsäuregas ein, als die allmählich sich dunkelrot färbende und zähflüssig werdende Lösung noch gut durchsichtig bleibt. Dann giesst man sie in eine flache Schale und lässt Benzol und Chlorwasserstoff über Paraffin und Natronkalk im Vakuum abdunsten. Der rote, harzige Rückstand verwandelt sich, mit 2-prozentiger Sodalösung verrieben, in ein weisses Pulver; Ausbeute 92 % der theoretischen. Krystallisiert aus Alkohol + Wasser in farblosen, mikroskopischen, rhombenförmigen Täfelchen, die bei 147° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig oder Benzol, sehr wenig in Ligroin. Kalte, konz. Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit grünstichiger Orangefarbe auf, die beim Erwärmen in ein violettes Braunrot übergeht. Die grünlich-braunrote Lösung des Körpers in normaler Kalilauge entfärbt sich bei kurzem Stehen. Auch in Ammoniakwasser löst sich die Substanz und zwar mit grünlichgelber Farbe.

$C_{21}H_{16}O_3S$	Ber. C	72,37	H	4,63	S	9,21 %
	Gef. „	72,39	„	4,81	„	9,12 %

Acetylderivat. Das Hydroxyl des Salicylaldehydabkömmlings lässt sich leicht acetylieren, indem man die Verbindung mit Essigsäureanhydrid zunächst auf 35° erwärmt, 1 bis 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zusetzt, sodann kurz aufkocht und über Nacht stehen lässt. Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich ein Oel aus, das bald zu einer körnigen Masse erstarrt. Farblose, mikroskopische, zu konzentrischen Büscheln vereinigte, rhombenförmige Täfelchen aus Alkohol + Wasser oder flache Prismen aus Eisessig + Wasser. Smp. 104—105°. Leicht löslich beim Erhitzen in Alkohol, Eisessig oder Benzol, sehr wenig in Petroläther.

$C_{23}H_{18}O_4S$	Ber. C	70,75	H	4,65 %
	Gef. „	70,60	„	4,80 %

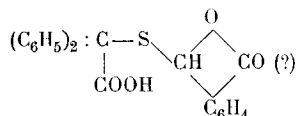
2-(4'-Methoxyphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5

wurde aus Anisaldehyd mit einer Ausbeute von 90 % erhalten. Farblose, mikroskopische Täfelchen aus Eisessig + Wasser oder mehrere Millimeter lange,

derbe, tafelförmige Krystalle aus Aceton + Wasser. Smp. 103—104°. Leicht löslich in heissem Eisessig oder Benzol, ziemlich schwer in Methylalkohol. Die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs grünstichig-gelb, geht aber bald in Orangebraun über.

$C_{22}H_{18}O_3S$	Ber.	C 72,90	H 5,00	S 8,85 %
	Gef.	„ 72,74	„ 5,30	„ 8,93 %

S-(Phthalidyl)-α-mercapto-diphenyllessigsäure,



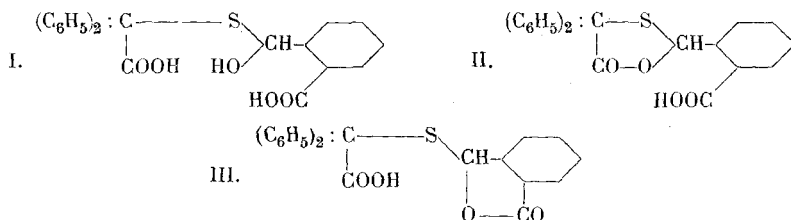
Die o-Phthalaldehydsäure lässt sich zwar mit Thiobenzilsäure auch in Eisessig kondensieren. Reiner und in besserer Ausbeute erhält man aber das Reaktionsprodukt bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel. In die Lösung von 3,7 gr Thiobenzilsäure (1 Mol.) und 2,25 gr o-Phthalaldehydsäure (1 Mol.) in 20 cm³ Benzol wurde unter schwachem Erwärmen zwei Stunden lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Abdunsten des Benzols im Vakuum über Paraffin und Natronkalk wurde der gelbliche, harzige Rückstand mit sehr verdünnter Sodalösung verrieben, wobei er in Lösung ging. Sie wurde filtriert und mit Salzsäure übersättigt. Der weisse Niederschlag wurde abgesaugt und in gleicher Weise nochmals umgefällt. Ausbeute 5,2 gr, also fast theoretisch.

Aus 96-prozentigem Alkohol krystallisiert die Verbindung in mikroskopischen, vierseitigen Täfelchen, die sich im wesentlichen bei 168° zersetzen. Die Substanz färbt sich aber schon von 150° an bläulich und lässt bald darauf den Beginn der Zersetzung erkennen. Aus Alkohol unter Wasserzusatz krystallisiert, bildet sie vierseitige Prismen, die eine Mol. Wasser enthalten. Sie erweicht dann bei 115°, wird, höher erhitzt, wieder fest und zersetzt sich schliesslich wie die wasserfreie Verbindung. Auch schon bei mehrtägigem Stehen an der Luft wird das Hydratwasser abgegeben. Bei Siedetemperatur ist die wasserfreie Säure in Alkohol leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit anfangs gelbbrauner Farbe, die schnell in ein violettstichiges Braunrot übergeht. 0,5-n. Kalilauge nimmt die Verbindung fast augenblicklich

auf, normale dagegen bedeutend langsamer. Die Reaktion auf die Mercaptogruppe nach *Andreasch*¹⁾ zeigt die Säure nicht.

$C_{22}H_{16}O_4S$	Ber.	C 70,17	H 4,29	S 8,53 %
	Gef.	„ 69,90	„ 4,49	„ 8,39; 8,70 %
$C_{22}H_{16}O_4S \cdot H_2O$	Ber.	C 66,97	H 4,60	H ₂ O 4,57 %
	Gef.	„ 67,53	„ 4,76	„ 4,86 %

Für das vorliegende Produkt kommen zwei Konstitutionsformeln in Betracht. Wenn nämlich in der ersten Phase der Reaktion ein Additionsprodukt (I.) entsteht (vergleiche die Einleitung), so kann sich dieses in zweierlei Art anhydrieren, entsprechend II oder III.

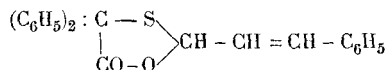


In beiden Fällen entstehen carboxylierte γ -Lactone von Alkoholsäuren. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, war bisher nicht möglich. Es zeigte sich, dass die Verbindung schon durch viertelstündiges Erwärmen mit der bimolekularen Menge 0,5-n. Kalilauge auf 60° unter Bildung von Thiobenzilsäure gespalten wurde, während das Triphenyl-oxthiophanon unter diesen Bedingungen unangegriffen bleibt. Wir sind daher geneigt, der Phthalidylformel III den Vorzug zu geben, ohne sie als bewiesen zu betrachten.

Bariumsalz. Auf Zusatz von Bariumchlorid zu einer neutralen Lösung der vorstehenden Säure in Ammoniakwasser fällt ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der vakuumtrocken kein Hydratwasser enthält.

$C_{22}H_{15}O_4Sba$	Ber.	Ba 15,47 %	Gef.	Ba 15,59 %
----------------------	------	------------	------	------------

2-Cinnameryl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5.



Schliesslich wurde noch der Zimtaldehyd mit Thiobenzilsäure gepaart und zwar bei Zimmertemperatur in Eisessig, in welchen man das Salzsäuregas

¹⁾ B. 12, 1391 (1879).

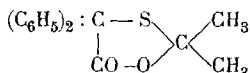
nur ganz langsam und nicht allzulange einleiten darf, um eine klumpige Ausscheidung des Produktes zu vermeiden. Dabei färbt sich die Flüssigkeit allmählich violettbraun, während sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ausscheidet. In kaltem Chloroform gelöst, fällt das Produkt auf Zusatz von Methylalkohol in Form von farblosen, mikroskopischen, sehr spitzen, rhombenförmigen Täfelchen aus. Es kann auch aus Eisessig + Wasser krystallisiert werden. Es schmilzt, schnell erhitzt, unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung bei 156—157°. Bei Siedetemperatur ist die Verbindung in Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich, mässig in Eisessig, ziemlich schwer in Aceton, sehr wenig in Methylalkohol. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure zeigt Orangefarbe, die langsam in Braun und beim Erwärmen in Braunrot übergeht. Das Produkt ist chlorfrei, es vermag, in Chloroform gelöst, Brom zu addieren.

$C_{23}H_{18}O_2S$	Ber. C 77,05	H 5,06	S 8,95 %
	Gef. „ 76,49	„ 5,25	„ 9,11 %

II. Thiobenzilsäure und Ketone oder Ketonsäuren.

Thiobenzilsäure und Aceton:

2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5,



Die Vereinigung von Thiobenzilsäure mit Ketonen oder Ketonsäuren oder Ketonestern erweist sich, soweit überhaupt durchführbar, schwieriger als mit Aldehyden. Bei Verwendung äquimolekularer Mengen von Aceton und Säure wurden nur sehr schlechte Ausbeuten erhalten, bessere bei Anwendung eines Überschusses von Aceton.

In eine erkaltete Lösung von 3 gr Thiobenzilsäure (1 Mol.) und 1,8 gr Aceton (2 Mol.) in 15 cm³ Eisessig wurde vier Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet. Das durch Eingiessen in Wasser ausgeschiedene Produkt wurde mit Sodalösung zerrieben, welche beträchtliche Mengen von Thiobenzilsäure aufnahm. Die Ausbeute an dem Kondensationsprodukt betrug nur 2,5 gr gleich 62 % der theoretischen und wurde durch Anwendung eines grösseren Überschusses von Aceton nicht erhöht. Aus Alkohol + Wasser krystallisiert das Acetonderivat in flachen, weissen, bisweilen vier bis fünf cm langen Prismen vom Smp. 119,5—120,5°. Leicht löslich in kochendem Aceton oder Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, mässig in Ligroin. Wird von konz. Schwefelsäure mit braunroter, violettstichiger Farbe aufgenommen. In alkoholischer Lösung mit

Kaliumhydroxyd versetzt und gekocht, wird die Verbindung in die Komponenten gespalten.

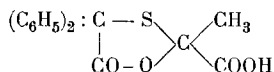
$C_{17}H_{16}O_2S$	Ber. C	71,78	H	5,68	S	11,28 %
	Gef. „	71,87	„	6,04	„	11,34 %

Ohne Zweifel liegt in dem Produkt gleichfalls ein Oxthiophanon vor, indem Aceton wie die früher genannten Aldehyde reagiert hat.

Nun wurde versucht, andere Ketone mit Thiobenzilsäure zu paaren, nämlich: Acetophenon, Benzophenon, *Michlers* Keton, Dibenzylketon und Benzil, aber stets vergeblich. Salzsäuregas blieb ohne Einwirkung auf die Lösung der Komponenten in Eisessig. Einige andere Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxyd oder Zinkchlorid, führten eine Entschwefelung der Thiobenzilsäure herbei. Die Paarungsfähigkeit dieser Säure scheint also nur auf die Vereinigung mit aliphatischen Ketonen beschränkt zu sein. Sie wurde auch für Brenztraubensäure und den Acetessigester festgestellt.

Thiobenzilsäure und Brenztraubensäure:

2-Methyl-2-carboxy-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5,



Zur Darstellung dieses Produktes wurden verwandt: 4,9 gr Thiobenzilsäure (1 Mol.), 3 gr Brenztraubensäure (2 Mol.) und 10 cm³ Eisessig. In diese am Rückflusskühler schwach erwärmte Mischung wurde, nachdem alles in Lösung gegangen war, 1½ bis 2 Stunden Salzsäuregas eingeleitet, wobei sie sich allmählich orangebraun färbte. Das durch Eingiessen in kaltes Wasser ausgeschiedene halb feste Produkt erstarrte langsam zu einer körnigen Masse, die wiederholt mit Wasser von 35—40° verrieben wurde. Ausbeute 5,3 gr. Die Verbindung krystallisiert, in siedendem Eisessig gelöst und vorsichtig mit einigen Tropfen heissen Wassers versetzt, beim Erkalten in mikroskopischen, farblosen, vierseitigen Täfelchen, während ohne Wasserzusatz vierseitige Doppelpyramiden erhalten werden, die oben und unten abgestumpft sind. Sie beginnen bei 156° zu erweichen und schmelzen bei 160,5 bis

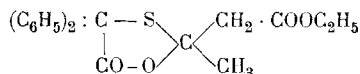
162°. Leicht löslich in kaltem Aceton, sowie in siedendem Alkohol oder Eisessig, sehr wenig in Ligroin. Verhalten gegen konz. Schwefelsäure wie das des Acetonproduktes.

$C_{17}H_{14}O_4S$	Ber. C 64,93	H 4,49	S 10,21 %
	Gef. „ 64,93; 64,76	„ 4,75; 4,65	„ 10,24 %

Von kalter, verdünnter Sodalösung wird die Verbindung leicht aufgenommen. Die Lösung trübt sich schon nach kurzem Stehen. Das Silber- wie das Bariumsalz der Säure fallen als weisse, amorphe Niederschläge aus, die sich schnell zersetzen.

Thiobenzilsäure und Acetessigester:

2-Methyl-2-carbäthoxymethyl-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5,



Beim Versuche, Thiobenzilsäure mit Acetessigester in Eisessig durch Chlorwasserstoff zu vereinigen, wurde das gleiche Produkt erhalten, wie aus Aceton (siehe oben). Der Acetessigester hatte also dabei eine Ketonspaltung erfahren. Dagegen gelang die Paarung in folgender Weise: 2,5 gr Thiobenzilsäure (1 Mol.) wurden in 13 gr Acetessigester (10 Mol.) unter gelindem Erwärmen gelöst. In die wieder erkaltete Lösung wurde vier Stunden lang bei Zimmertemperatur ein lebhafter Salzsäuregasstrom eingeleitet. Das nun schwach gelb gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit je 300 cm³ Wasser mehrmals kräftig durchgerührt, wobei ein gelbliches Öl hinterblieb, in das zur Befreiung von noch beigemengtem Acetessigester Wasserdampf eingeleitet wurde. Nach völliger Vertreibung des Esters erstarrte das jetzt bläulich gefärbte Öl zu einer wachweichen Masse. Sie wurde mit sehr verdünnter Sodalösung so oft verrieben, bis Salzsäure das alkalische Filtrat nicht mehr trübte. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wog nur 2 gr. Ausbeute also gleich 56 % der theoretischen. Er krystallisiert aus Alkohol + Wasser nach längerem Stehen in farblosen, vierseitigen, zu drusenförmigen Aggregaten vereinigten Prismen. Smp. 65—66,5°. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich, in Petroläther dagegen ziemlich schwer. Kalte, konzentrierte

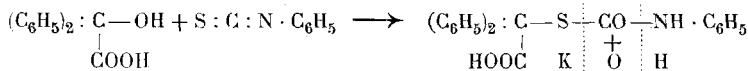
Schwefelsäure nimmt sie mit Orangefarbe auf. In Kalilauge löst sich die Verbindung selbst bei schwachem Anwärmen nicht.

$C_{20}H_{20}O_4S$	Ber. C 67,37	H 5,66	S 9,00 %
	Gef. „ 67,33	„ 5,94	„ 9,08 %

A n h a n g.

Versuche zur vereinfachten Darstellung der Thiobenzilsäure.

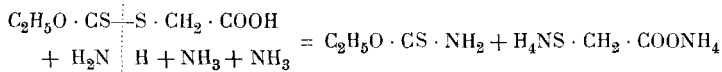
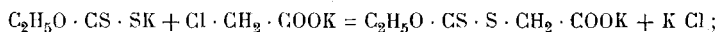
Die für die vorstehende Arbeit verwendete Thiobenzilsäure liess sich un-
schwer auf dem von *Becker* und *Bistrzycki*¹⁾ angegebenen Wege erhalten, d. h.
durch alkalische Spaltung des Additionsproduktes von Benzilsäure an Phenyl-
senföl, der N-Phenyl-S-benzhydryl-thiocarbamat- α -carbonsäure:



Dennoch erschien es erwünscht, festzustellen, ob die Thiobenzilsäure
nicht in (theoretisch) einfacherer Weise zugänglich wäre, analog der Thiogly-
kolsäure. Letztere kann man bekanntlich²⁾ aus Chloressigsäure und Kalium-
hydrosulfid mit fast quantitativer Ausbeute darstellen, wenn man die Reaktion
in genügend verdünnter Lösung vor sich gehen lässt.

Wir haben daher auf Diphenylchloressigsäure³⁾ wässrige 5- bis 50-pro-
zentige Lösungen von Kalium- oder Natriumhydrosulfid einwirken lassen und
zwar unter verschiedenen Bedingungen, jedoch immer nur Benzilsäure er-
halten, ebenso, wenn die Diphenylchloressigsäure als Natriumsalz angewandt
wurde, auch wenn die Säure nicht in Wasser, sondern in Aceton gelöst zur
Reaktion gebracht wurde. Dieser Misserfolg dürfte darauf beruhen, dass das
Chlor der Diphenylchloressigsäure schon bei längerem Stehen der kalten
wässrigen Lösung durch Hydroxyl ausgetauscht wird.

Eine zweite Methode zur Darstellung der Thioglykolsäure rührt von
*Büllmann*⁴⁾ her, der auch von der Chloressigsäure ausgeht, diese zunächst in
Aethylxanthogenessigsäure überführt und letztere mit alkoholischem oder
wässrigem Ammoniak spaltet:



¹⁾ B. **47**, 3151 und 3152 (1914).

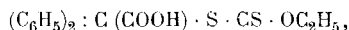
²⁾ *Carius*, A. **124**, 46 (1862); *Wislicenus*, A. **146**, 145 (1868); *Klason*,
A. **187**, 113 (1877); B. **39**, 732 (1906).

³⁾ B. **35**, 145 (1903).

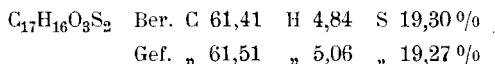
⁴⁾ A. **339**, 351 (1905) und **348**, 120 (1906); vergl. *Holmberg*, J. pr. [2] **71**,
271 (1905); ferner *Cech* und *Steiner*, B. **8**, 902 (1875).

Bei der Übertragung dieses Verfahrens auf die Diphenylchloroessigsäure gelangten wir zur

Diphenyl-äthylxanthogen-essigsäure,



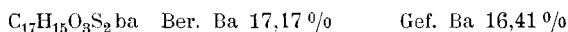
auf folgende Weise: 9,9 gr Diphenylchloroessigsäure (1 Mol.) wurden mit 9,6 gr Kaliumxanthogenat (1,5 Mol.) innig verrieben, sofort in eine starkwandige Flasche gebracht und mit einer Lösung von 5,7 gr krystallisierter Soda (1 Mol.) in 200 bis 300 cm³ Wasser versetzt. Die Flasche wurde verstopft und kräftig geschüttelt. Nach 5 Minuten wurde das freigewordene Kohlendioxyd herausgelassen, die Flasche wiederum verschlossen und solange auf einer Maschine geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war. War dieses nach 1 bis 1 1/2 Stunden nicht der Fall, so setzte man noch etwas Sodalösung hinzu. Liess man nun die Lösung zwei Tage in der Kälte stehen, so krystallisierte das Natriumsalz in langen Nadeln aus. Sie wurden durch gelindes Anwärmen (nicht über 30°) gelöst und die filtrierte Lösung mit 10-prozentiger Salzsäure angesäuert. Unter Entwicklung eines erstickend und ausserordentlich übel riechenden Gases schied sich ein gelbes Öl aus, das nach kurzem Umrühren zu einer krystallinischen Masse (12,2 gr) erstarrte. Sie wurde abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol + Wasser krystallisiert. Glänzende, farblose, zu Büscheln vereinigte Prismen. Ihr Smp. schwankt zwischen einigen Graden. Meist wurde er bei 167° gefunden, doch scheint sich die Substanz schon bei 140° unter geringer Sinterung zu verändern. Sie stellt die gewünschte Diphenyl-äthylxanthogen-essigsäure [oder S-(Thioncarbäthoxyl-) α -mercapto-diphenyl-essigsäure] vor.



Die Säure ist bei Siedehitze in Alkohol oder Aceton leicht löslich, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit violettstichig hellroter Farbe. Beim Erwärmen trübt sich diese Lösung und wird orangebraun.

Leider scheiterten auch hier alle Versuche, durch Spaltung der Säure zur Thiobenzilsäure zu gelangen. Soweit dabei überhaupt fassbare Produkte erhalten wurden, stellten sie nicht die gewünschte Thiobenzilsäure vor.

Bariumsalz. Aus einer verdünnten, neutralen Lösung der Säure in Ammoniakwasser fällt auf Zusatz von Bariumchlorid das Bariumsalz als weisser, voluminöser, amorpher Niederschlag aus. Im Vakuum und sodann bei 65 bis 70° getrocknet, ist er krystallwasserfrei und sehr hygroskopisch.



Bei der oft wiederholten Darstellung der Thiobenzilsäure nach *Becker* und *Bistrzycki*, erwiesen sich folgende kleine Abänderungen als zweckmässig: Statt bei der Vereinigung von Benzilsäure und Phenylsenföl einen Überschuss desselben zu verwenden, liessen wir nur äquimolekulare Mengen der Komponenten aufeinander einwirken und zwar 45,6 gr der Säure und 27 gr des Senföls. Im übrigen verfahren wir nach den Angaben der genannten Autoren. Das gut ausgewaschene Rohprodukt kann direkt zur Darstellung der Thiobenzilsäure verwendet werden. Ausbeute 71,3 gr = 98 % der Theorie.

Dieses Rohprodukt wird in Anteilen von je 20 gr mit 700 cm³ 1-prozentiger Kalilauge unter Rückfluss zum Kochen erhitzt, sodass die Gesamtdauer des Erhitzens $\frac{1}{2}$ Stunde nicht übersteigt, weil sich sonst harzige Nebenprodukte bilden. Wird die unter dem Strahl der Wasserleitung abgekühlte, filtrierte alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt, so scheidet sich die Thiobenzilsäure fast immer als milchige Trübung aus. Lässt man aber diese Suspension ohne sie umzurühren etwa 20 Minuten ruhig stehen, so verwandelt sich die Trübung ohne jede Verharzung in weisse, verfilzte Nadelchen, die ohne weiteres abgesaugt werden können und schon ein fast reines Produkt vorstellen.

Verwendet man zur Gewinnung der Thiobenzilsäure das Produkt der Addition von Benzilsäure an Allylsenföl, so gestaltet sich die Darstellung zwar billiger, wie *Bettschart* und *Bistrzycki*¹⁾ bereits bemerkt haben; doch neigt sie in diesem Falle mehr zur Verharzung, ist auch nicht ganz so rein wie die aus Phenylsenföl erhaltene und muss daher vor der Weiterverarbeitung umkrystallisiert werden. Wahrscheinlich liegt der Grund hierfür in der geringeren Reinheit des käuflichen Allylsenföls.

Freiburg i. Uechtland, I. Chem. Laboratorium
der Universität.

¹⁾ Helv. **2**, 121 (1919).

Benzilsäure und Aldehyde

von

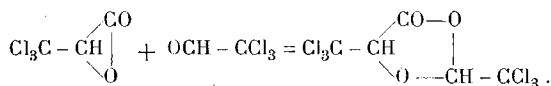
A. Bistrzycki und Bruno Brenken.

(4. V. 20.)

Wie in der vorstehenden Abhandlung gezeigt wurde, verhält sich die Thiobenzilsäure (Diphenylthioglykolsäure) Aldehyden gegenüber anders als die Thioglykolsäure. Während letztere sich mit der bimolekularen Menge eines Aldehyds zu vereinigen vermag, reagiert erstere nur mit der monomolekularen Menge¹⁾ (in beiden Fällen unter Wasseraustritt).

Diese Beobachtungen legten die Frage nahe: Verhalten sich vielleicht auch die entsprechenden Alkoholsäuren, also die Benzilsäure und die Glykolsäure, in dieser Hinsicht verschieden voneinander?

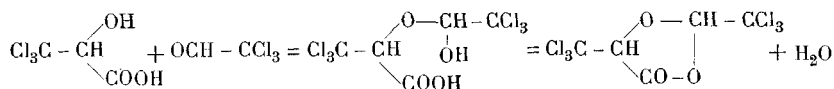
Die Reaktion zwischen Alkoholsäuren und Aldehyden ist schon ziemlich eingehend studiert worden, zuerst von *Wallach*²⁾, der Trichlormilchsäure mit einem Überschuss von wasserfreiem Chloral im Rohr einige Stunden auf 150° (oder besser „längere Zeit auf niedrigere Temperatur“) erhitzte und dabei zum Chloralid gelangte. Er nahm damals an, dass die Säure hierbei zunächst zu Trichlorlactid anhydriert werde und als solches weiter reagiere:



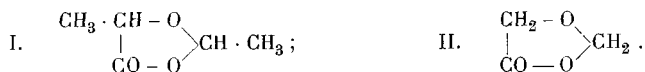
Näherliegend erscheint uns die Annahme, dass durch Addition der Komponenten ein dem Chloralalkoholat vergleichbares Zwischenprodukt entsteht, das sofort Wasser abspaltet:

¹⁾ Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dass diese Verschiedenheit auch bestehen bleibt, wenn die Reaktionsbedingungen völlig gleich gewählt werden, nämlich wenn man die Säuren, in Eisessig gelöst, unter Zusatz von konz. Schwefelsäure auf äquimolekulare Mengen Benzaldehyd einwirken lässt; Thiobenzilsäure liefert dabei 2,4,4-Triphenyl-1,3-Oxthiophanon-5, Thioglykolsäure die „Benzylidendithioglykolsäure“ von *Bongartz*, B. 21, 479 (1888).

²⁾ A. 193, 11 ff. (1878).



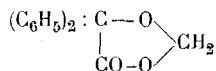
Die Muttersubstanz des Chloralids, der Milchsäure-äthyliden-ätherester (I.), wurde von *Leipen*¹⁾ dargestellt, die einfachste Verbindung dieser Art, der Glykolsäure-methylen-ätherester (II.), von *Lobry de Bruyn* und *Alberda van Ekenstein*²⁾.



Nach letzteren beiden Autoren reagieren die Oxysäuren bereits, wenn sie mit einer wässrigen 40-prozentigen Lösung des Formaldehyds zehn- bis zwanzigmal auf dem Wasserbade eingedampft werden. Statt die Oxysäure (Zitronensäure) mit Formaldehydlösung mehrfach abzdampfen, genügt nach *Sternberg*³⁾, wenn rauchende Salzsäure zugesetzt wird, ein einmaliges Abdampfen auf dem Wasserbade.

Lobry de Bruyn und *Alberda van Ekenstein* haben für ihre Untersuchungen vorzugsweise den Formaldehyd benutzt, weil Acet- und Benzaldehyd nur schlechte Ausbeuten oder sirupöse Produkte ergaben. Ausser einer grösseren Anzahl aliphatischer Oxysäuren verwendeten sie auch eine aromatische Alkoholsäure, nämlich die Mandelsäure, die sie mit Trioxymethylen 1¹/₂ Stunden lang zusammenschmolzen; die Schmelze wurde dann mit Benzol extrahiert, dieses abdestilliert und der Rückstand unter stark vermindertem Druck destilliert. — Wir benutzten zur Vereinigung des Formaldehyds mit der Benzilsäure die gleiche Methode wie bei der Thiobenzilsäure.

Benzilsäure-methylenätherester,



In eine unter Rückfluss schwach siedende Lösung von 9,1 gr Benzilsäure (1 Mol.) und 1,2 gr Paraformaldehyd (= 1 Mol. Formaldehyd) in 20 cm³ Eisessig wird trockenes Salzsäuregas drei Stunden lang eingeleitet. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser scheidet sich ein öliges Produkt aus, das anfänglich zum Teil in der Flüssigkeit suspendiert bleibt, sich jedoch über Nacht als krystallinischer Niederschlag absetzt. Dieser wird

¹⁾ M. **9**, 45 (1888).

²⁾ R. **20**, 340 (1901); **21**, 310 (1902).

³⁾ C. **1902**, I, 299.

mit kalter Sodalösung mehrmals verrieben, dann abgesaugt, ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute betrug nur 4,5 gr = 47 % der theoretischen und liess sich durch Verwendung eines Überschusses von Paraformaldehyd nicht verbessern.

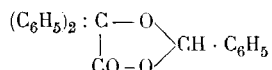
Zur Krystallisation löst man die Substanz in kaltem Eisessig und gibt nun solange kaltes Wasser tropfenweise hinzu, als die dabei sich ausscheidenden Öltröpfchen beim Umschwenken noch verschwinden. Dann impft man die Lösung mit einem Kryställchen, das man durch Verdunsten von einigen Tropfen der Eisessiglösung erhalten hat. Das Produkt scheidet sich nun als wasserklare, rhombenförmige Täfelchen aus, die oft auch durch mehr oder weniger abgestumpfte Ecken als sechsseitig erscheinen. Sie schmelzen von 43—44°, erweichen aber schon einige Grade vorher. In Benzol, Aceton oder Eisessig ist die Verbindung schon in der Kälte leicht löslich, desgleichen in siedendem Alkohol oder Chloroform, dagegen ziemlich schwer in Petroläther. Übergiesst man die staubfein gepulverte Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, so verwandelt sie sich alsbald in tiefblaue Flocken. Die Säure selbst erscheint dabei anfänglich grün gefärbt, ist jedoch nach Vollendung der Reaktion farblos und nimmt die in ihr schwimmenden Flocken selbst bei mässigem Erwärmen nicht auf.

0,1543 gr vakuumtrockene Subst. gaben 0,4237 gr CO₂ und 0,0728 gr H₂O

C ₁₅ H ₁₂ O ₃	Ber. C	74,97	H	5,04 %
	Gef. „	74,89	„	5,28 %

Die Analyse lässt erkennen, dass die Benzilsäure sich wie die andern α -Oxysäuren unter Wasseraustritt mit dem Formaldehyd zu gleich vielen Molekeln vereinigt hat, wobei aller Wahrscheinlichkeit nach wiederum die Zwischenbildung eines Additionsproduktes angenommen werden kann (wie bei der Chloralidbildung s. o.). Der Grundkörper dieser Ätherester (Formel II) und einfachere Derivate desselben sind nach ihren Entdeckern ziemlich unbeständig. Schon durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, Alkohol oder Wasser allein werden sie zerlegt. Das vorliegende Benzilsäureprodukt ist dagegen wesentlich beständiger. Bei einigem Kochen mit Wasser oder Sodalösung verändert es sich nicht; durch n. Kalilauge wird es erst bei längerem Kochen gespalten.

Benzilsäure-benzylidenätherester,



wurde ganz analog dem vorstehend beschriebenen Ätherester dargestellt aus 9,1 gr Benzilsäure (1 Mol.), 4,3 gr Benzaldehyd (1 Mol.) und 20 cm³ Eisessig durch einstündiges Einleiten von trockenem Salzsäuregas. Ausbeute 7 gr = 55⁰/₀ der theoretischen. Das Produkt krystallisiert aus Alkohol + Wasser in farblosen, mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten, flachen Prismen. Smp. 94—95⁰. In der Hitze leicht löslich in Benzol, Alkohol oder Eisessig, sehr schwer in Petroläther. Mit konz. Schwefelsäure verrieben, geht die Verbindung in Lösung und zwar mit etwas braunstichiger, violetter Farbe, die der Färbung, welche Benzilsäure unter den gleichen Umständen hervorruft, ähnlich, aber deutlich von ihr verschieden ist. Die Lösung zeigt eine schwache grünlich-braune Fluorescenz.

0,1874 gr Subst. gaben 0,5475 gr CO₂ und 0,0911 gr H₂O

C ₂₁ H ₁₆ O ₃	Ber. C	79,71	H	5,10 %
Gef. „	„	79,68	„	5,44 %

Nach zehn Minuten langem Kochen mit n. oder 2-n. Kalilauge war bei dieser Verbindung noch keine Spaltung erkennbar. Setzte man noch Alkohol hinzu, so trat zwar der Geruch nach Benzaldehyd auf, jedoch nur sehr schwach. Bei kurzem Erhitzen mit 10-prozentiger Salzsäure erwies sich die Verbindung als beständig.

Vergleicht man dieses Verhalten mit dem des Glykolsäuremethylen-ätheresters (s. o.), so springt in die Augen, wie sehr die Beständigkeit des vorliegenden Ringsystems durch die drei Phenylgruppen, welche daran haften, erhöht wird. Man sieht wieder einmal, dass die Beständigkeit eines Atomringes nicht allein von der Natur, der Bindungsart und der Zahl der Ringglieder abhängt, sondern auch in hohem Grade von der Natur und Zahl (event. auch der räumlichen Anordnung) der daran gebundenen Substituenten bedingt wird. Diese Tatsache ist längst bekannt¹⁾, wird aber, wie uns scheint, zumal in Lehrbüchern, nur selten hervorgehoben.

Bei Versuchen, Aceton unter den gleichen Bedingungen wie die Aldehyde mit Benzilsäure zu paaren, blieb diese unverändert. Es ist dies nicht verwunderlich, da, soweit uns be-

¹⁾ Vergl. *Werner*, Lehrbuch der Stereochemie S. 367, Jena (1904).

kannt, eine Vereinigung von Ketonen mit α -Oxysäuren überhaupt noch nicht gelungen ist.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die Benzilsäure auf Aldehyde ebenso reagiert, wie aliphatische α -Oxysäuren und zwar in gleicher Weise wie die Thiobenzilsäure, nämlich zu äquimolekularen Mengen der Komponenten, unter Bildung cyclischer Ätherester. Auffällig ist, dass sich aliphatische α -Mercaptosäuren unter den gleichen Bedingungen anders verhalten, indem (wie bereits bekannt) je zwei Molekeln dieser Säuren mit nur einer Molekel der Aldehyde mercaptalartige, additionelle Verbindungen bilden.

Freiburg i. Uechtland, I. Chem. Laboratorium
der Universität.

Über optisch-aktive Iridiumverbindungen

von

A. Werner † und Al. P. Smirnow¹⁾.

(4. V. 20.)

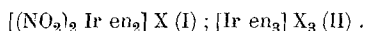
Die Stereochemie des Iridiumatoms blieb bis in die neuere Zeit hinein ein unerforschtes Gebiet. Im Gegensatz zu Platin und Palladium wurden hier keine Isomerieerscheinungen beobachtet; seit geraumer Zeit konnte jedoch als feststehend betrachtet werden, dass die Koordinationszahl sowohl des drei- als des vierwertigen Iridiumatoms gleich sechs ist, wie dies bekanntlich bei den meisten Elementen der Fall ist.

Es war naheliegend, aus Analogiegründen anzunehmen, dass koordinativ gesättigte Iridiumkomplexe die räumliche Gestaltung

¹⁾ Einem freundlichen Vorschlag des Herrn Prof. *Karrer* folgend, habe ich die Ehre, einige Ergebnisse der letzten Untersuchungen zu veröffentlichen, mit deren Ausführung ich von Herrn Prof. *A. Werner* als dessen wissenschaftlicher Assistent s. Z. betraut worden war. A. S.

eines Oktaeders besitzen. Der Nachweis dafür wurde zuerst von *M. Delépine* erbracht, welchem es gelungen ist, Salze der Trioxaloiridisäure in optisch-aktiven Formen zu erhalten¹⁾, wie dies der aus dem oktaedrischen Schema sich ableitenden Molekularasymmetrie II²⁾ entspricht.

Wir beabsichtigten, denselben Beweis mit einem anderen Material zu führen, indem wir im obigen Sinne asymmetrische Iridiumkomplexe von Kationcharakter zu spalten suchten, analog wie beim Kobalt; der Erfolg schien uns wahrscheinlich, besonders auf Grund der weitgehenden Analogie zwischen komplexen Verbindungen des Iridiums einerseits und des Kobalts andererseits³⁾. Ein dazu geeignetes Material musste erst geschaffen werden, denn bis dahin waren Iridiumkomplexe mit brückenbildenden Diaminen nicht bekannt. Wiederholte Versuche haben uns belehrt, dass die Einwirkung von Äthylendiamin auf Hexahalogenkomplexe des vierwertigen Iridiums nicht zum Ziele führt: man erhält nur dunkle, nicht krystallisierende Schmierer, aus welchen sich auf keine Weise einheitliche Substanzen isolieren lassen. Behandelt man hingegen mit Äthylendiamin solche Komplexe, welche einige Nitrogruppen oder Ammoniak in Bindung mit dem dreiwertigen Iridiumatom enthalten, so erhält man ohne grosse Schwierigkeit Verbindungen mit zwei bis drei Molekeln Äthylendiamin im Komplex. Wir isolierten so eine Dinitrodiäthylendiamin-iridireihe (I) und die Triäthylendiamin-iridireihe (II):



Die beiden Reihe bilden farblose, sehr beständige Salze; die der ersten Reihen sind schwer löslich, die der zweiten ca. zehnmal leichter löslich.

Die Nitrogruppen der ersten Reihe befinden sich in so fester Bindung mit dem Metallatom, dass es nur nach stundenlangem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure gelingt, eine Abspaltung von salpetriger Säure festzustellen; daher geben die Salze dieser Reihe bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Diphenylamin nicht die bekannte blaue, sondern eine schön morgenrote Färbung, welche aber schon durch Schwefelsäure allein hervorgerufen wird.

¹⁾ *M. Delépine*, C. R. **159**, 239 (1914).

²⁾ *A. Werner*, B. **45**, 122 (1912).

³⁾ *A. Werner* und *O. de Vries*, A. **364**, 77, 78 (1909).

Im übrigen verhalten sich die neuen Reihen sehr ähnlich der Dinitro-tetrammin-iridireihe von *Werner* und *de Vries*¹⁾ resp. der Hexammin-iridireihe von *Palmaer*²⁾; sie zeigen auch dieselben Fällungsreaktionen. Wir haben nur eine Dinitroreihe aufgefunden, während theoretisch zwei solche möglich sind, nämlich die cis- und die trans-Reihe. Da es uns gelungen ist, unsere Dinitroreihe mittelst ihrer α -Camphersulfonate in optisch-aktive Komponenten zu spalten, so ist sie als die cis- oder 1,2-Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe erkannt.

Die Spaltung der Triäthylendiamin-iridireihe glückte uns ebenfalls, wie dies von der Theorie für ein oktaëdrisches Schema gefordert wird. Als Spaltungsmittel leistete hier vorzügliche Dienste der Nitrocampher, wie dies schon früher für analoge Chrom- und Rhodiumverbindungen der Fall war³⁾.

Was das Drehungsvermögen der beiden Reihen anbetrifft, so ist dieses bei der Triäthylendiaminreihe höher als bei der Dinitroreihe (s. Tabelle 1) und von ungefähr derselben Grössenordnung wie bei den analogen Rhodium- und Platinverbindungen⁴⁾.

Tabelle I.

	d-[(NO ₂) ₂ Ir en ₂]NO ₃			d-[Ir en ₃](NO ₃) ₃		
	C	D	E	C	D	E
[α]	18°	27,2°	41,2°	41,2°	57,2°	75,2°
[M] ⁵⁾	84°	127°	194°	230°	320°	420°

Die beiden Reihen weisen im sichtbaren Teil des Spektrums normale Rotationsdispersion auf.

Im übrigen verweisen wir auf die Einzelheiten im experimentellen Teil.

¹⁾ A. *Werner* und O. *de Vries*, A. **364**, 95 (1909).

²⁾ W. *Palmaer*, Z. an. Ch. **10**, 376 (1895).

³⁾ A. *Werner*, B. **44**, 867 (1911); **45**, 1231 (1912).

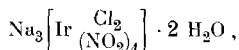
⁴⁾ A. *Werner*, B. **45**, 1228 (1912); Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich, **62**, 563 (1917).

⁵⁾ Runde Zahlen; vgl. den experim. Teil.

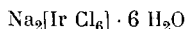
Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Als solches diente uns das Natrium-dichloro-tetranitro-iridiat

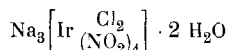


welches leicht aus dem Natrium-hexachloro-irideat



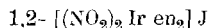
durch Einwirkung von Natriumnitrit gewonnen wird, wobei zugleich das vierwertige Iridiumatom in das dreiwertige übergeht¹⁾.

Einwirkung von Aethylendiamin auf



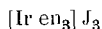
In vier Einschlussröhren wurden je 5 gr von obigem Natriumsalz in 8 cm³ warmem Wasser gelöst, mit je 8 cm³ Äthylendiamin-Monohydrat versetzt, und die Röhren nach dem Zuschmelzen zehn Stunden lang auf 170° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entwich eine erhebliche Menge von stark stickstoffhaltigem Gas. Der Rohrinhalt bestand aus einer krystallisierten Substanz (prismatischen Nadeln), und — in der Hauptsache — aus einer braunen Flüssigkeit. Diese wurde von den Krystallen abgesaugt und mit 20 gr Kaliumjodid verrieben, wobei eine weisse pulverige Fällung eines Jodids (I) erhalten wurde. Das scharf abgesaugte Salz wurde mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet; seine Menge betrug 9,9 gr. Nach einigen Tagen wurden aus der Mutterlauge dieses Jodids noch 1,6 gr davon gewonnen (II).

Die früher isolierten Krystalle wurden in 50 cm³ Wasser heiss gelöst, mit Salzsäure angesäuert und ebenfalls mit Kaliumjodid gefällt. In gleicher Weise isoliert, bildete dieses Jodid (III) ein weisses, beträchtlich schwerer als I und II lösliches Krystallpulver; es wog 3 gr. Es stellte das Jodid der racemischen 1,2-Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe



¹⁾ A. Werner und O. de Vries, A. 364, 81—2 (1909).

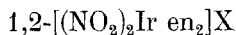
vor, während II das Jodid der racemischen Triäthylendiamin-
iridireihe



ist.

Das Salz I erwies sich als ein Gemisch von II und III. Zur Trennung in die beiden Reihen durch Krystallisation war es infolge seiner geringen Löslichkeit weniger geeignet, als etwa ein Gemisch der beiden Bromide, wie wir es später in Händen hatten. Diese Trennung kann indessen vollkommen durchgeführt werden mit Salzen aus den beiden Reihen mit den optisch-aktiven α -Camphersulfonsäuren bezw. mit aci-Nitrocampher (s. d.).

Salze der racemischen Reihe



Jodid $1,2\text{-}[(\text{NO}_2)_2\text{Ir en}_2]\text{J}$.

0,5 gr Rohjodid wurden in 10 cm³ heissem Wasser gelöst, bis auf ca. 5 cm³ eingengt und stehen gelassen; das Jodid krystallisierte in schönen, derben, glasglänzenden Prismen aus (0,4 gr). Zur Analyse wurde dieses Salz sowohl wie die anderen an der Luft auf Ton getrocknet.

0,0703 gr Subst. gaben	0,0256 gr Ir
35,12 mgr Subst. gaben	15,40 mgr AgJ
8,12 mgr Subst. gaben	1,176 cm ³ N ₂ (19 ^o 718 mm)
C ₄ H ₁₆ O ₄ N ₆ JIr Ber.	Ir 36,30 N 15,80 J 23,86 %
Gef. „	36,42 „ 15,99 „ 23,70 %

Das Salz ist schwer löslich in heissem Wasser.

Bromid $1,2\text{-}[(\text{NO}_2)_2\text{Ir en}_2]\text{Br}$

Das gelegentlich der Spaltungsversuche (s. d.) dargestellte glasige d-(α -Brom)- π -camphersulfonat der Reihe (aus 1,2 gr Jodid) wurde mit 4 cm³ Bromwasserstoffsäure ($d = 1,48$) behandelt; auf Zusatz von etwas Alkohol begann das racemische Bromid zu krystallisieren. Es wurde in Form von feinen Nadeln erhalten (0,9 gr), welche in heissem Wasser leichter löslich sind, als das Jodid.

0,0712 gr Subst. gaben	0,0283 gr Ir
C ₄ H ₁₆ O ₄ N ₆ BrIr Ber.	Ir 39,81 % Gef. Ir 39,70 %

Nitrat 1,2-[(NO₂)₂Ir en₂]NO₃

0,4 gr rac. Bromid wurde in 6 cm³ heissem Wasser gelöst, mit der Lösung von 0,14 gr Silbernitrat in 4 cm³ Wasser versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Aus der vom Bromsilber heiss abfiltrierten und auf ca. 5 cm³ eingeeengten Lösung krystallisierten in einigen Stunden schöne, dünne Prismen des Nitrats aus (0,3 gr).

0,0708 gr Subst. gaben 0,0292 gr Ir

C₄H₁₆O₇N₇Ir Ber. Ir 41,32 % Gef. Ir 41,34 %

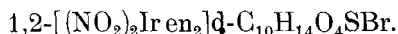
Perchlorat 1,2-[(NO₂)₂Ir en₂]ClO₄

0,3 gr racemisches Bromid wurden in 5 cm³ heissem Wasser gelöst und noch heiss mit 2 cm³ 70-prozentiger Perchlorsäure versetzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene, sehr schwer lösliche Perchlorat stellt ein weisses Krystallpulver vor.

0,0828 gr Subst. gaben 0,0317 gr Ir

C₄H₁₆O₈N₆ClIr Ber. Ir 38,26 % Gef. Ir 38,28 %

d-(α-Brom)-π-camphersulfonat:



Zwecks Spaltung der Reihe in optisch-aktive Komponenten wurden zuerst 1,2 gr racem. Jodid in 30 cm³ heissem Wasser gelöst, mit 0,99 gr bromcamphersulfonsaurem Silber versetzt und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade digeriert. Die vom Silberjodid abfiltrierte Lösung wurde bis zur Bildung von Häutchen eingeeengt und über Schwefelsäure in den Exsikkator gestellt. Die Lösung erstarrte glasartig; in wenig Wasser aufgenommen zeigte die Substanz keine Neigung zur Krystallisation, weswegen sie auf Bromid (s. d.) verarbeitet wurde. Von einer Analyse musste abgesehen werden.

Spaltung der racemischen Dinitro-diäthylendiamin-iridreihe in optisch-aktive Komponenten; Trennung von der Triäthylendiamin-iridreihe.

Wir haben sowohl die reine Reihe, als namentlich das schon erwähnte Gemisch dieser mit der Triäthylendiaminreihe gespalten; die Methode und die Ergebnisse waren in beiden Fällen die gleichen. Hier soll die Behandlung des Gemisches beschrieben

werden, weil diese zugleich zur Trennung der beiden Reihen dient. 9,9 gr Jodidgemisch wurde mit der Lösung von 6,3 gr α -d-camphersulfonsäure¹⁾ Silber (berechnet auf 9,9 gr reines $[(\text{NO}_2)_2\text{Ir en}_2]\text{J}$) in 50 cm³ Wasser übergossen und eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung über dem zusammengeballten Silberjodid klar wurde. Da sie noch stark jodhaltig war, wurde solange eine 10-prozentige wässrige Lösung von Silber-d-camphersulfonat zugesetzt, bis alles Jodion als Silberjodid gefällt war. Man digerierte noch eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade, saugte die Lösung vom Silberjodid ab, wusch dieses mit heissem Wasser aus, und engte die vereinigten Filtrate auf ca. 20 cm³ ein. Über Nacht krystallisierte ein Salz in Form von weissen, fettglänzenden Täfelchen aus, die ähnlich wie Stearinsäure aussahen. Die Verbindung erwies sich als das d-Camphersulfonat der d-Dinitro-diäthylendiamin-iridreihe (s. d.). Eine kleine Probe davon wurde mittelst konzentrierter Bromwasserstoffsäure ins Bromid verwandelt; dieses zeigte in 0,25-prozentiger Lösung im 10 cm-Rohr:

$$\alpha_D = +0,064^\circ; [\alpha]_D = +25,6^\circ.$$

Das Salz wurde scharf abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet (1,6 gr). Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingengt, worauf beim Abkühlen äusserst feine, faserige Nadelchen eines zweiten Salzes krystallisierten; dieses Salz ist das d-Camphersulfonat der racem. Triäthylendiamin-iridreihe, da es mit Bromwasserstoffsäure das inaktive Bromid dieser Reihe liefert.

Diese watteähnliche Krystallisation wurde nun durch Erwärmen in der Mutterlauge zur Lösung gebracht, worauf die Flüssigkeit mit 10 gr Natriumbromid verrieben wurde; dadurch wurde ein weisses Krystallmehl der Bromide der beiden Reihen ausgefällt. Es wog lufttrocken 4,4 gr. Seine wässrige Lösung war schwach linksdrehend (infolge des Gehaltes an l-Dinitroreihe).

Dieses Bromidgemisch wurde mit der Lösung von 3,2 gr Silber- α -l-camphersulfonat²⁾ (ber. auf 4,4 gr reines Dinitrobromid) in 25 cm³ Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung über dem Silberbromidniederschlag klar wurde. Da sie noch stark bromhaltig war, wurde soviel 10-prozentige Lösung von

¹⁾ A. Reychler, Bl. [3] 19, 121 (1898).

²⁾ W. J. Pope und A. W. Harvey, Soc. 79, 80 (1901).

Silber-l-camphersulfonat zugegeben, als zur vollständigen Ausfällung des gesamten Bromions benötigt wurde (man brauchte dazu 4,2 gr Silbersalz). Man digerierte noch eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade, filtrierte das Silberbromid ab und engte das Filtrat auf ca. 15 cm³ ein. Aus der abgekühlten Lösung krystallisierte nach einiger Zeit das l-Camphersulfonat der l-Dinitroreihe aus.

Das Salz hatte das gleiche Aussehen, wie sein Antipode; in gleicher Weise isoliert, wog es 1,6 gr. Eine Probe davon wurde ins Bromid übergeführt; dessen 0,25-prozentige wässrige Lösung zeigte im 10 cm-Rohr:

$$\alpha_D = -0,065^\circ; [\alpha]_D = -26^\circ.$$

Das Filtrat lieferte bei weiterem Einengen auf ca. 8 cm³ nur wieder das schon erwähnte watteähnliche Salz, welches ein inaktives Bromid gab. Daher wurde die Ausscheidung durch Erhitzen der Mutterlauge zur Lösung gebracht, und die Flüssigkeit mit 6 gr Natriumbromid versetzt; sofort fiel ein weisses Krystallmehl aus, dessen Menge beim Reiben mit dem Spatel grösser wurde. Abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen, wog es lufttrocken 3 gr. Es wurde in 10 cm³ Wasser von 70° gelöst, die Lösung filtriert, auf ca. 5 cm³ eingengt und erkalten gelassen. Bald schossen prächtige, lange, meistens zu Büscheln vereinigte Prismen an. Das Salz wurde nach einer Stunde abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet (2,8 gr). Es stellt das Bromid der racemischen Triäthylendiamin-iridireihe dar und ist analysenrein (s. d.). Weitere 1,4 gr vom gleichen Bromid konnten aus dem Jodid III (s. die Darstellung der Reihen) durch Umsatz mit Silberbromid und Umkrystallisieren gewonnen werden.

Salze der d-Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe

d-Camphersulfonat d-[(NO₂)₂Ir en₂] · d-C₁₀H₁₆O₄S.

Die Darstellung dieses Salzes und sein Aussehen sind bereits im vorangehenden Abschnitt beschrieben worden.

0,0982 gr Subst. gaben 0,0297 gr Ir

C₁₄H₃₁O₈N₆Si_r Ber. Ir 30,39 % Gef. Ir 30,25 %

Dieses Salz diente zur Herstellung des Bromids, Perchlorats und Nitrats der Reihe.

Bromid, d-[(NO₂)₂Ir en]Br.

Zur Überführung ins Bromid wurden 0,8 gr d-Camphersulfonat der d-Reihe mit 1 cm³ Bromwasserstoffsäure (d = 1,48) überschichtet, gut verrieben und mit 3 cm³ Alkohol verrührt. Der gebildete weisse Krystallbrei wurde dann abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, in 20 cm³ Wasser von 80° gelöst, und bis auf 5 cm³ langsam eingeengt, wobei das d-Bromid in Form von farblosen, glänzenden Polyedern erhalten wurde; der Rest krystallisierte beim Erkalten aus (0,57 gr).

0,0730 gr Subst. gaben 0,0290 gr Ir

C₄H₁₆O₄N₆BrIr Ber. Ir 39,81 % Gef. Ir 39,73 %

Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = +0,043$; $[\alpha]_C = +17,2^\circ$; $[M]_C = +83,45^\circ$

$\alpha_D = +0,065$; $[\alpha]_D = +26^\circ$; $[M]_D = +126,15^\circ$

$\alpha_E = +0,100$; $[\alpha]_E = +40^\circ$; $[M]_E = +194,07^\circ$

Perchlorat, d-[(NO₂)₂Ir en₂]ClO₄.

0,5 gr d-Camphersulfonat der d-Reihe wurden mit 2 cm³ 70-prozentiger Perchlorsäure verrieben und mit 3 cm³ Alkohol verrührt. Das erhaltene d-Perchlorat wurde aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Es stellt ein weisses Krystallmehl dar (0,37 gr).

0,0796 gr Subst. gaben 0,0304 gr Ir

C₄H₁₆O₈N₆ClIr Ber. Ir 38,36 % Gef. Ir 38,19 %

Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = +0,041$; $[\alpha]_C = +16,4^\circ$; $[M]_C = +82,77^\circ$

$\alpha_D = +0,062$; $[\alpha]_D = +24,8^\circ$; $[M]_D = +125,07^\circ$

$\alpha_E = +0,096$; $[\alpha]_E = +38,4^\circ$; $[M]_E = +193,81^\circ$

Nitrat, d-[(NO₂)₂Ir en₂]NO₃.

Dieses Salz wurde durch Verreiben von 0,5 gr d-Camphersulfonat der d-Reihe mit 1 cm³ 50-prozentiger Salpetersäure und Verrühren mit 3 cm³ Alkohol als weisses Krystallmehl erhalten. Dieses wurde in der eben nötigen Menge Wasser von 80° gelöst, wobei nach einigen Stunden das d-Nitrat in sehr schönen, flachen, glänzenden Nadeln krystallisierte (0,35 gr). Es ist gut löslich in Wasser.

0,0728 gr Subst. gaben 0,0301 gr Ir
 $C_4H_{16}O_7N_7Ir$ Ber. Ir 41,32 % Gef. Ir 41,35 %
 Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm
 $\alpha_C = +0,045$; $[\alpha]_C = +18^\circ$; $[M]_C = +84,11^\circ$
 $\alpha_D = +0,068$; $[\alpha]_D = +27,2^\circ$; $[M]_D = +127,10^\circ$
 $\alpha_E = +0,103$; $[\alpha]_E = +41,2^\circ$; $[M]_E = +194,75^\circ$

Salze der l-Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe.

Diese wurden aus dem l-Camphersulfonat der l-Reihe in gleicher Weise gewonnen, wie ihre Antipoden aus dem d-Camphersulfonat der d-Reihe. Da die Darstellung des l-Camphersulfonats bereits beschrieben ist, so mögen hier nur die Analysen und die Polarisationsergebnisse mitgeteilt werden.

l-Camphersulfonat, $l-[(NO_2)_2Ir en_2] \cdot l-C_{10}H_{15}O_4S$

0,0912 gr Subst. gaben 0,0267 gr Ir
 $C_{14}H_{31}O_8N_6S_2Ir$ Ber. Ir 30,39 % Gef. Ir. 30,26 %

Bromid, $l-[(NO_2)_2Ir en_2]Br$.

0,0686 gr Subst. gaben 0,0272 gr Ir
 $C_4H_{16}O_4N_6BrIr$ Ber. Ir 39,81 % Gef. Ir 39,65 %
 Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm
 $\alpha_C = -0,044$; $[\alpha]_C = -17,6^\circ$; $[M]_C = -85,39^\circ$
 $\alpha_D = -0,065$; $[\alpha]_D = -26^\circ$; $[M]_D = -126,15^\circ$
 $\alpha_E = -1,100$; $[\alpha]_E = -40^\circ$; $[M]_E = -194,07^\circ$

Perchlorat, $l-[(NO_2)_2Ir en_2]ClO_4$.

0,0803 gr Subst. gaben 0,0307 gr Ir
 $C_4H_{16}O_8N_6ClIr$ Ber. Ir 38,26 % Gef. Ir 38,23 %
 Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm
 $\alpha_C = -0,042$; $[\alpha]_C = -16,8^\circ$; $[M]_C = -84,79^\circ$
 $\alpha_D = -0,064$; $[\alpha]_D = -25,6^\circ$; $[M]_D = -129,20^\circ$
 $\alpha_E = -0,098$; $[\alpha]_E = -39,2^\circ$; $[M]_E = -197,85^\circ$

Nitrat, $l-[(NO_2)_2Ir en_2]NO_3$.

0,0688 gr Subst. gaben 0,0284 gr Ir
 $C_4H_{16}O_7N_7Ir$ Ber. Ir 41,32 % Gef. Ir 41,28 %

Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = -0,044$; $[\alpha]_C = -17,6^\circ$; $[M]_C = -82,24^\circ$

$\alpha_D = -0,067$; $[\alpha]_D = -26,8^\circ$; $[M]_D = -125,23^\circ$

$\alpha_E = -0,104$; $[\alpha]_E = -41,6^\circ$; $[M]_E = -194,40^\circ$

Salze der racemischen Triäthylendiamin-iridireihe.

Bromid, $[\text{Ir en}_3]\text{Br}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Das Salz, dessen Darstellung bereits beschrieben worden ist, krystallisiert aus Wasser in prachtvollen, bis zu 2 cm langen Prismen, welche meistens büschel- oder rosettenförmig angeordnet sind und infolge von Streifung undurchsichtig erscheinen. Es ist etwa zehnmal leichter löslich in Wasser von 80° , als das Bromid der racemischen Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe.

0,0746 gr Subst. gaben 0,0216 gr Ir

0,3481 gr Subst. gaben 0,0278 gr H_2O (105°)

31,16 mgr Subst. gaben 25,82 mgr AgBr

10,29 mgr Subst. gaben $1,1762 \text{ cm}^3$ (korr.) N_2 (20° , 722 mm)

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Br}_3\text{Ir} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Ber. Ir 28,94	H_2O 8,09	Br 35,95	N 12,60 %
	Gef. „ 28,95	„ 7,99	„ 35,76	„ 12,65 %

Nitrat, $[\text{Ir en}_3](\text{NO}_3)_3$.

0,5 gr rac. Bromid wurden in 5 cm^3 Wasser gelöst, mit 0,3821 gr Silbernitrat versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die hierauf vom Silberbromid abfiltrierte Lösung wurde auf ca. 2 cm^3 eingeeengt und über Schwefelsäure stehen gelassen. Das Nitrat schied sich allmählich in Form von kleinen glänzenden Kryställchen aus (0,25 gr), welche an der Luft getrocknet wurden.

0,0695 gr Subst. gaben 0,0239 gr Ir

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_3\text{Ir}$	Ber. Ir 34,52 %	Gef. Ir 34,39 %
--	-----------------	-----------------

Perchlorat, $[\text{Ir en}_3](\text{ClO}_4)_3$.

0,5 gr rac. Bromid wurden in 3 cm^3 Wasser gelöst und allmählich unter Reiben mit dem Spatel mit Natriumperchlorat versetzt, so lange dabei noch eine Fällung erfolgte. Hierauf wurde diese abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Schwer lösliches Krystallpulver (0,3 gr).

0,0802 gr Subst. gaben 0,0230 gr Ir

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{Ir}$	Ber. Ir 28,75 %	Gef. Ir 28,66 %
--	-----------------	-----------------

Spaltung der racemischen Triäthylendiamin-iridreihe in optisch-aktive Komponenten.

2,6 gr rac. Bromid wurden in 15 cm³ Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit ca. 7 gr Natrium-d-camphernitrat unter Reiben mit dem Spatel versetzt, wobei zuerst eine flockige Fällung entstand, welche sich aber rasch in ein schweres Krystallpulver verwandelte. Dieses wurde abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet; es stellt das d-Camphernitrat der l-Triäthylendiamin-iridreihe vor.

Das Filtrat versetzte man mit Kaliumjodid, wodurch das d-Jodid als weisses Pulver ausgefällt wurde (lufttrocken 1,3 gr).

Eine Probe des obigen Camphernitronates lieferte durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure ein Bromid, dessen 0,25-prozentige Lösung folgende Drehung im 10 cm-Rohr zeigte:

$$\alpha_D = -0,117^\circ; [\alpha]_D = -46,8^\circ$$

Unter den gleichen Bedingungen polarisiert, ergab das d-Jodid:

$$\alpha_D = +0,104^\circ; [\alpha]_D = +41,6^\circ$$

Salze der d-Triäthylendiamin-iridreihe.

Jodid, d-[Ir en₃]J₃.

Das Rohjodid der d-Reihe wurde aus warmem Wasser, in welchem es sich leicht löst, umkrystallisiert, und so in kleinen farblosen Kryställchen erhalten.

0,0881 gr Subst. gaben 0,0224 gr Ir

C₆H₂₄N₆J₃Ir Ber. Ir 25,61 % Gef. Ir 25,43 %

Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm

$$\alpha_C = +0,075^\circ; [\alpha]_C = +30^\circ; [M]_C = +226,20^\circ$$

$$\alpha_D = +0,105^\circ; [\alpha]_D = +42^\circ; [M]_D = +316,72^\circ$$

$$\alpha_E = +0,140^\circ; [\alpha]_E = +56^\circ; [M]_E = +422,30^\circ$$

Nitrat, d-[Ir en₃](NO₃)₃.

0,75 gr d-Jodid wurden mit 0,5667 gr Silbernitrat in 5 cm³ Wasser unter Erhitzen auf dem Wasserbade umgesetzt; die vom Silberjodid abfiltrierte Lösung wurde bis auf ca. 2 cm³ eingeeengt, mit einigen Tropfen Alkohol versetzt und stehen gelassen. Das

d-Nitrat schied sich in kleinen, farblosen Kryställchen (0,47 gr) aus; es ist leicht löslich in Wasser.

0,0684 gr Subst. gaben 0,0236 gr Ir
 $C_6H_{24}O_9N_9Ir$ Ber. Ir 34,52% Gef. Ir 34,50%
 Polarisation: 0,25-prozentige Lösung, L = 10 cm
 $\alpha_C = + 0,103^0$; $[\alpha]_C = + 41,2^0$; $[M]_C = + 230,46^0$
 $\alpha_D = + 0,143^0$; $[\alpha]_D = + 57,2^0$; $[M]_D = + 319,97^0$
 $\alpha_E = + 0,188^0$; $[\alpha]_E = + 75,2^0$; $[M]_E = + 420,65^0$

Perchlorat, d-[Ir en₃](ClO₄)₃.

0,27 gr d-Nitrat wurden in 3 cm³ Wasser gelöst und mit festem Natriumperchlorat gefällt. Die abgesaugte Fällung des d-Perchlorates wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene d-Perchlorat ist ein weisses Krystallmehl, schwerer löslich in Wasser als Jodid und Nitrat (0,18 gr).

0,0772 gr Subst. gaben 0,0221 gr Ir
 $C_6H_{24}O_{12}N_6Cl_3Ir$ Ber. Ir 28,75% Gef. Ir 28,63%
 Polarisation: 0,2-prozentige Lösung, L = 10 cm
 $\alpha_C = + 0,069^0$; $[\alpha]_C = + 34,5^0$; $[M]_C = + 231,75^0$
 $\alpha_D = + 0,097^0$; $[\alpha]_D = + 48,5^0$; $[M]_D = + 325,8^0$
 $\alpha_E = + 0,128^0$; $[\alpha]_E = + 64^0$; $[M]_E = + 429^0$

Salze der l-Triäthylendiamin-iridireihe.

d-Camphernitronat, l-[Ir en₃](d-C₁₀H₁₅O₃N)₃.

Die Darstellung dieses Salzes ist bei der Spaltung der Reihe besprochen worden. Es stellt ein grob krystallines Pulver dar und ist schwer löslich in Wasser.

0,1246 gr Subst. gaben 0,0248 gr Ir
 $C_{36}H_{69}O_9N_9Ir$ Ber. Ir 20,02% Gef. Ir 19,91%

Bromid, l-[Ir en₃]Br₃ · 2 H₂O.

0,8 gr d-Camphernitronat der l-Reihe wurden mit Bromwasserstoffsäure (d = 1,48) überschichtet, gut verrieben und die durch Ausscheidung von Nitrocampher gelblich und harzig gewordene Masse mit 5 cm³ absolutem Alkohol durchgerührt, wodurch die organische Substanz zur Lösung gebracht wurde. Der

nunmehr weisse Brei wurde abgesaugt und aus 1,5 cm warmem Wasser umkrystallisiert (0,3 gr). Das l-Bromid bildet kleine farblose prismatische Krystalle und ist sehr leicht löslich in Wasser.

0,0734 gr Subst. gaben 0,0218 gr Ir

$C_6H_{24}N_6Br_3Ir + 2 H_2O$ Ber. Ir 29,71 % Gef. Ir 29,70 %

Polarisation: 0,2-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = -0,072^\circ$; $[\alpha]_C = -36^\circ$; $[M]_C = -240,16^\circ$

$\alpha_D = -0,100^\circ$; $[\alpha]_D = -50^\circ$; $[M]_D = -333,55^\circ$

$\alpha_E = -0,133^\circ$; $[\alpha]_E = -66,5^\circ$; $[M]_E = -443,63^\circ$

Nitrat, l- $[Ir en_3](NO_3)_3$.

0,5 gr d-Camphernitronat der l-Reihe wurden mit 1 cm³ 50-prozentiger Salpetersäure verrieben und mit 3 cm³ absolutem Alkohol verrührt. Das gebildete l-Nitrat wurde abgesaugt, in ca. 2 cm³ Wasser gelöst und durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol zur Krystallisation gebracht: sehr leicht lösliches, krystallinisches Pulver (0,28 gr).

0,0698 gr Subst. gaben 0,0240 gr Ir

$C_6H_{24}O_9N_9Ir$ Ber. Ir 34,52 % Gef. Ir 34,38 %

Polarisation: 0,2-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = -0,083^\circ$; $[\alpha]_C = -41,5^\circ$; $[M]_C = -232,14^\circ$

$\alpha_D = -0,115^\circ$; $[\alpha]_D = -57,5^\circ$; $[M]_D = -321,64^\circ$

$\alpha_E = -0,152^\circ$; $[\alpha]_E = -76^\circ$; $[M]_E = -425,12^\circ$

Perchlorat, l- $[Ir en_3](ClO_4)_3$.

Der aus 0,5 gr d-Camphernitronat der l-Reihe durch Verreiben mit ca. 1,5 cm³ 70-prozentiger Überchlorsäure gebildete feinkrystallinische Brei wurde mit 3 cm³ absolutem Alkohol verrührt, abgesaugt und aus 3,5 cm³ heissem Wasser umkrystallisiert. Bei langsamem Verdunsten wurde das l-Perchlorat in Form von schönen flachen Nadeln erhalten (0,25 gr).

0,0787 gr Subst. gaben 0,0225 gr Ir

$C_6H_{24}O_{12}N_6Cl_3Ir$ Ber. Ir 28,75 % Gef. Ir 28,59 %

Polarisation: 0,2-prozentige Lösung, L = 10 cm

$\alpha_C = -0,068^\circ$; $[\alpha]_C = -34^\circ$; $[M]_C = -228,39^\circ$

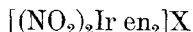
$\alpha_D = -0,095^\circ$; $[\alpha]_D = -47,5^\circ$; $[M]_D = -319,07^\circ$

$\alpha_E = -0,126^\circ$; $[\alpha]_E = -63^\circ$; $[M]_E = -423,19^\circ$

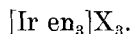
Zusammenfassung.

1. Es werden zwei neue komplexe Iridiumreihen beschrieben, welche die ersten Vertreter der Iridiumkomplexe mit organischen Basen sind,

die Dinitro-diäthylendiamin-iridireihe



und die Triäthylendiamin-iridireihe



2. Auf Grund der gelungenen Spaltung der beiden neuen Reihen in ihre optisch-aktive Komponenten wird die oktaëdrische Gestaltung der betreffenden Komplexe und im speziellen die cis-Stellung der Nitrogruppen in der Dinitroreihe bewiesen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität,

29. April 1920.

Sur quelques dérivés de la sulfone de l'o-crésol (o-oxytolylsulfone)

par

Frédéric Reverdin et André Roethlisberger.

(5. V. 20.)

L'*o*-oxytolylsulfone, soit la sulfone de l'*o*-crésol,



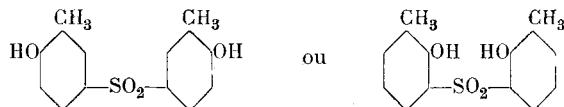
a été préparée en premier lieu par *Tassinari*¹⁾, qui l'obtint par oxydation, puis saponification du dérivé acétylé de l'*o*-dioxyméthyl-thiobenzène et qui l'a décrite sous le nom d'*o*-diméthyl-oxy-sulfobenzide, fondant à 263° avec décomposition.

*J. Zehenter*²⁾ l'a préparée plus tard en faisant réagir l'acide sulfurique à 8% de SO₃ sur l'*o*-crésol et l'a soumise à une étude

¹⁾ G. 19, 343 (1889).

²⁾ M. 33, 333 (1912).

plus approfondie. Il a cherché à établir la constitution de cette sulfone qui d'après *Tassinari* devait correspondre à l'une des deux formules suivantes et de préférence à la première :



Zehenter n'est pas cependant arrivé à une autre conclusion à cet égard. Il a étudié sur ce produit l'action du brome, qui lui a fourni un dérivé *dibromé*, fondant à 254—256° ou en présence d'un excès le *tétrabromo-o-crésol*, de point de fusion 207—208°, avec scission de la molécule. L'action de l'acide nitrique lui a donné un dérivé *dinitré* fondant à 243° et il a expérimenté enfin celle de l'acide sulfurique à 8% de SO₃ ou de l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, ainsi qu'à 100—110° et à 160—170°. Il se forme, dans le premier cas et dans les conditions indiquées par l'auteur, par scission de la molécule, un acide monosulfonique de l'*o-crésol*, soit l'acide *o-crésolmonosulfonique 3* ou *5*, dans le second cas un mélange de ce même acide et d'un acide disulfonique semblable à celui qui se forme dans le troisième cas, soit l'acide *o-crésoldisulfonique-3,5*.

Comme d'après *Zehenter* la sulfone de l'*o-crésol* se forme avec un rendement de 85% du poids du crésol employé et que d'autre part l'*o-crésol* constitue un produit technique, facilement accessible et relativement bon marché, nous l'avons soumise à quelques expériences¹⁾ dans le but de son emploi dans la pratique industrielle; ces recherches nous ont conduits à quelques observations d'intérêt plutôt scientifique que nous relevons dans cette note.

Préparation et propriétés de la sulfone de l'o-crésol.

Nous avons opéré d'après le procédé de *Zehenter*, soit en chauffant pendant 3 à 4 heures, 2 parties d'*o-crésol* avec 1 partie d'acide sulfurique à 8% de SO₃ à 160—180°; le mélange s'épaissit peu à peu, avec formation d'une croûte cristalline, puis prise à peu près complète de la masse; on obtient après lavage à l'eau une masse cristalline grenue de couleur brun-rouge, qui, après

¹⁾ Ces expériences avaient été faites antérieurement avec la collaboration de *M. Lang*.

lavage à l'alcool, devient blanche. Le rendement obtenu par nous a été toutefois inférieur à celui qui avait été indiqué par l'auteur en suivant ses conditions; on peut cependant l'améliorer et se rapprocher davantage du rendement théorique en prenant les dispositions nécessaires pour que de l'o-crésol ne soit pas éliminé avec les vapeurs qui se dégagent et échappe ainsi à la réaction¹⁾.

Nos observations sur les propriétés de cette sulfone confirment entièrement celles de *Zehenter*; nous en avons préparé encore, pour la caractériser, les dérivés acétylé et benzoylé.

Le dérivé *acétylé* $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})]_2\text{SO}_2$ a été obtenu en faisant réagir l'anhydride acétique en léger excès sur la sulfone, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et en chauffant au bain-marie jusqu'à complète dissolution, soit environ $\frac{1}{2}$ heure. Le produit de la réaction se concrète par le refroidissement en une masse cristalline, qui après avoir été filtrée à la trompe, lavée à l'acide acétique, puis à l'eau, cristallise dans l'alcool étendu en beaux feuillets blancs et transparents, fondant à 130—131°.

Tassinari qui a analysé antérieurement ce produit par une détermination du soufre indique, de même que *Zehenter*, un point de fusion de 131°.

0,1516 gr. subst. ont donné	0,3360 CO ₂	et	0,0684 H ₂ O
Calculé pour C ₁₈ H ₁₈ O ₆ S	C 59,66	H	4,97 %
Trouvé	„ 60,44	„	5,01 %

Le dérivé *benzoylé* $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})]_2\text{SO}_2$ préparé soit par la méthode de *Schotten* et *Baumann*, soit par celle de l'un de nous²⁾, puis purifié par cristallisation dans l'acide acétique est en petits cristaux prismatiques, incolores, très peu solubles dans la ligroïne, très solubles dans le chloroforme, même à froid, assez solubles à chaud dans le benzène et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther; il fond à 183—184°.

0,1620 gr. subst. ont donné	0,4086 CO ₂	et	0,0696 H ₂ O
Calculé pour C ₂₈ H ₂₂ O ₆ S	C 69,13	H	4,50 %
Trouvé	„ 68,81	„	4,80 %

¹⁾ *Reverdin*, *Helv.* 1, 205 (1918).

²⁾ *Reverdin*, *Helv.* 1, 205 (1918).

Zehenter a préparé et décrit un dérivé *nitré* de la sulfone, correspondant à la formule $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})\text{NO}_2]_2\text{SO}_2$, de point de fusion 243° ; ce produit se forme, selon les indications de l'auteur, par l'action de l'acide nitrique de densité 1,2 à la température du bain-marie; nous l'avons obtenu également dans de bonnes conditions de pureté en faisant réagir l'acide nitrique de densité 1,46 sur la solution acétique de la sulfone entre 40° et 50° ; nos expériences confirment les observations faites par l'auteur sur les propriétés de ce composé. Nous en avons préparé en outre les dérivés acétylé et benzoylé.

Le dérivé *acétylé* $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}_2]_2\text{SO}_2$ a été obtenu en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré à la dissolution du produit nitré dans l'anhydride acétique, dissolution qui ne s'effectue qu'après chauffage de $\frac{1}{2}$ heure au bain-marie. Ce dérivé cristallise par refroidissement; on l'obtient après recristallisation dans l'acide acétique en jolis cristaux, jaune très peu intense, fondant à $204-205^\circ$.

0,2036 gr. subst. ont donné $11,1 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (10° , 735 mm)

Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}$ N 6,15 %

Trouvé „ 6,31 %

Le dérivé *benzoylé* $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{NO}_2]_2\text{SO}_2$ préparé par la méthode de *Schotten* et *Baumann*, cristallise dans l'alcool ainsi que dans l'acétone étendue d'eau; il fond à $179-180^\circ$.

En nous basant sur le fait que *Zehenter* avait obtenu par l'action du brome en excès sur la sulfone un dérivé tétrabromé de l'o-crésol initial, tandis que l'action plus modérée du brome lui avait fourni un dérivé dibromé de la sulfone, nous avons supposé que l'acide nitrique pourrait aussi scinder la molécule, ce qui permettrait peut-être d'établir la constitution de la sulfone. Nous avons donc dans ce but fait réagir un grand excès d'acide nitrique, de diverses concentrations, sur le dérivé dinitré de la sulfone, qui, à notre étonnement et dans les conditions où nous nous sommes placés (action à chaud) n'a pas subi de modification.

Nous avons alors essayé de faire réagir le nitrate de soude sur la solution de la sulfone dinitrée dans l'acide sulfurique concentré à la température du bain-marie, ce dérivé dinitré étant peu soluble à froid, et nous avons constaté que le produit de la

réaction était devenu complètement soluble dans l'eau, par le fait sans doute de la formation d'un acide nitrocrésolsulfonique avec scission de la molécule.

En revanche en dissolvant le dérivé dinitré dans de l'acide sulfurique à 20% de SO₃, à froid, puis introduisant peu à peu dans cette solution la quantité calculée de nitrate de soude en poudre fine, ce qui fait monter la température à 35° environ, on obtient, après avoir laissé en réaction 1/2 heure et coulant dans l'eau, un précipité en flocons jaunes; ce précipité fournit par cristallisation dans l'acide acétique de jolis cristaux jaunes, bien différents du produit primitif par leur forme cristalline et leur point de fusion de 209—210°. Son dérivé *acétylé* est en paillettes cristallines, jaune très clair (alcool), et fond à 200—201°.

Le rendement étant loin d'être satisfaisant, nous avons cherché à l'améliorer et dans nos expériences, faites p. ex. avec de l'acide sulfurique à 8% de SO₃, nous avons constaté que l'infériorité de ce rendement provenait d'une rupture de la molécule avec formation du *dinitro-3,5-o-crésol*. Cette observation corrobore le résultat des recherches de *Zehenter* sur la constitution de la sulfone de l'o-crésol, mais elle ne permet pas de la déterminer autrement que ne l'ont fait *Tassinari* et *Zehenter*.

L'analyse du nouveau composé, qui fond à 209—210°, a montré qu'il s'agissait en réalité d'un dérivé dinitré *isomère*.

0,1084 gr. subst. ont donné 7,9 cm³ N₂ (18°, 715 mm)

0,1072 gr. subst. ont donné 7,5 cm³ N₂ (17°, 723 mm)

Calculé pour C₁₄H₁₂O₈N₂S N 7,62 %

Trouvé „ 7,93; 7,73 %

Le résultat inattendu de l'analyse nous a conduits à supposer que le nouveau produit se formait par migration du groupe „nitro“, que la présence de l'agent de nitration (NaNO₃), devait être inutile et que l'action de l'acide sulfurique avait été la cause de ce changement de position.

Dans 5 cm³ d'acide sulfurique à 10% de SO₃, refroidi à -10°, nous avons donc introduit 0,5 gr. du dérivé dinitré, fondant à 243°, puis laissé monter la température à 20—21° et coulé sur de la glace, après 1/4 d'heure environ. Le produit brut ainsi obtenu fondait déjà à 178—180°; après purification par cristallisation dans l'acide acétique et dans l'acétone, il nous a fourni

le composé fondant à 209—210°, identique à celui qui avait été analysé.

Les rendements en dérivé dinitré isomère sont également inférieurs lorsqu'on le produit par transposition et la réaction est aussi accompagnée de rupture de la molécule pour une partie de la substance mise en oeuvre, car on retrouve dans les eaux-mères de la cristallisation du dinitro-3,5-o-crésol.

Il resterait à déterminer la position des groupes „nitro“ dans l'un et l'autre des dérivés dinitrés, les recherches à ce sujet ont été ajournées vu les faibles rendements du dérivé isomère.

Nous avons voulu examiner encore la nitration des dérivés acétylé et benzoylé de la sulfone de l'o-crésol, dont il a été question plus haut, dans le but de voir lequel des deux isomères prendrait naissance et si l'on obtiendrait peut être le second dérivé décrit avec un meilleur rendement.

Les essais de nitration du dérivé acétylé effectués dans des conditions variées ne nous ont pas conduits à une combinaison homogène, le produit obtenu fondait déjà à 144—146° et nous a donné à la saponification une substance fondant mal de 210° à 226°, après suintement à 201° et constituée sans doute par un mélange des isomères ou d'autres produits.

Cependant dans un essai fait en introduisant l'acétylsulfone dans l'acide nitrique de densité 1,51 en excès et pendant lequel la température est montée à 22°, puis a été portée peu de temps à 35°, nous avons retiré par cristallisation dans l'alcool un produit constitué de paillettes blanches et jaunes qui ont pu être séparées mécaniquement; les premières étaient de l'acétylsulfone non attaquée, tandis que les secondes fondant à 190° nous ont fourni par saponification au moyen de l'acide sulfurique, le dérivé dinitré fondant à 243°. La nitration du dérivé acétylé de la sulfone est donc incomplète et si l'on fait réagir l'acide nitrique d'une manière plus intense elle est accompagnée d'une scission partielle de la molécule.

La nitration de la benzoylsulfone, opérée soit avec de l'acide nitrique de densité 1,2 (comme pour la sulfone elle-même), soit en solution acétique avec de l'acide nitrique de densité 1,51, à chaud, a donné un résultat négatif. En employant en revanche, l'acide nitrique seul de densité 1,51 à diverses températures, il

se forme un produit nitré, non homogène, qui après saponification nous a fourni principalement, d'une part la sulfone régénérée et d'autre part de l'acide m-nitrobenzoïque. Il s'était donc dans ce cas formé spécialement une m-nitrobenzoyl-o-crésolsulfone, par introduction du groupe nitro dans le reste „benzoylé“ et non dans le noyau de la sulfone de l'o-crésol.

Produits de réduction. — Le dérivé dinitré fondant à 243° a été réduit en portant à l'ébullition sa solution acétique additionnée d'étain et en ajoutant peu à peu à la solution bouillante de l'acide chlorhydrique; le liquide obtenu a été filtré après $\frac{3}{4}$ d'heure et fortement concentré par évaporation; il se dépose par le refroidissement de très beaux cristaux qui se résolvent en une poudre cristalline beige, très soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool et presque insoluble dans l'acide acétique; ce produit constitue un *sel double de l'aminosulfone et d'étain*.

En éliminant l'étain on obtient le chlorhydrate qui est très soluble dans l'eau et se présente en petits cristaux légèrement colorés; la *base* correspondante précipite en flocons blancs de la solution du chlorhydrate par addition d'une solution d'acétate de soude et en présence de bisulfite de soude; elle cristallise dans un mélange d'acétone et d'eau en aiguilles très légèrement colorées en brun, fondant à 212° (déc.). Cette base, de même que son chlorhydrate, est très facilement oxydable; leurs solutions se colorent facilement à l'air et donnent par addition de la solution de perchlorure de fer une forte coloration brune. Enfin l'aminosulfone fournit un dérivé *diazoïque* très stable, cristallisant en très belles aiguilles jaunes.

Le produit de réduction du dérivé dinitré isomère, fondant à 209—210°, se distingue de celui dont nous venons de parler en ce qu'il ne s'oxyde pas en solution, sous l'influence de l'oxygène de l'air et que d'autre part, il fournit un dérivé diazoïque moins stable.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Über Abbauprobieren mit Dibrommaleinsäure und Chlorfumarsäure

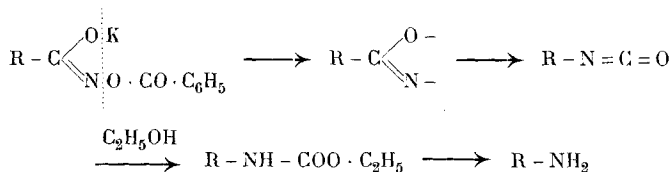
von

Paul Ruggli und Carl Hartmann.

(8. V. 20.)

Der vorliegenden Arbeit lag der Gedanke zu Grunde, auf die Dibrommaleinsäure HOOC-CBr=CBr-COOH diejenigen Abbaumethoden anzuwenden, welche in der Regel eine Säure in ein Amin mit einem Kohlenstoffatom weniger verwandeln. Es war formal möglich, dass hier durch beiderseitigen Abbau gebromte Aminoäthylenderivate, etwa $\text{NH}_2\text{-CBr=CBr-NH}_2$, erhalten würden, welche präparativ von Interesse wären.

Zum Abbau von Säuren zum „nächstniederer“ Amin stehen uns drei Methoden zur Verfügung, der Abbau der Säureamide mit Brom und Alkali nach *A. W. v. Hofmann*, die Verwandlung der Säurehydrazide in Azide und Verkochen derselben mit Alkohol nach *Curtius*, und endlich die relativ weniger bekannte, von *Lossen* gefundene und von *Hantzsch*¹⁾ sowie *Thiele* und *Pickard*²⁾ näher untersuchte Abbaumethode, nach welcher die Kaliumsalze benzoilylierter Hydroxamsäuren beim Erhitzen benzoösaures Kalium abspalten, worauf der Rest der Molekel nach Umlagerung in einen Isocyansäureester mit Alkohol in bekannter Weise den entsprechenden Carbaminsäureester liefert



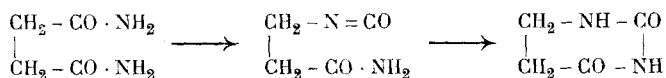
Was zunächst den *Hofmann*'schen Abbau der Säureamide betrifft, so gibt er bei ungesättigten Säuren meist schlechte Resultate. Die Literatur hierüber sowie eine Reihe neuer eigener Versuche hat *Weerman*³⁾ vor einigen Jahren mitgeteilt. Bei der Dibrommaleinsäure war der Verlauf insofern nicht vorauszusehen,

¹⁾ B. 27, 1256 (1894).

²⁾ A. 309, 189 (1899).

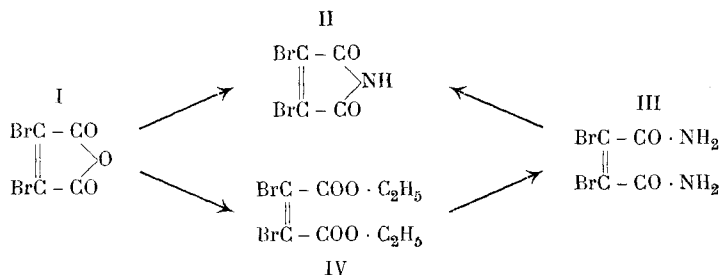
³⁾ A. 401, 1 (1913).

als sie sich gegen Halogen resp. negative Addenden gesättigt verhält. Am ehesten war bei ihr als einer zweibasischen Säure die Bildung eines ringförmigen Harnstoffs möglich, wie es *Weidel* und *Roithner*¹⁾ an der Bernsteinsäure festgestellt haben. Hier tritt offenbar Abbau der einen Amidgruppe bis zur Stufe des Isocyansäureesters ein, worauf sich die andere Amidgruppe an diesen addiert:



Die zu diesen Versuchen erforderliche Dibrommaleinsäure bzw. ihr Anhydrid (Formel I) wurde nach dem Verfahren von *Thiele* und *Peter*²⁾ gewonnen. Zunächst wurden Versuche mit dem ringförmigen Imid (Formel II) angestellt, welches durch Erhitzen des Anhydrids mit Harnstoff nach *Dunlap*³⁾ mit etwas veränderter Art der Aufarbeitung dargestellt wurde. Eine Reihe von Versuchen, das Dibrommaleinsäure-imid unter den verschiedensten Bedingungen mit Brom und Alkali bzw. dem zuweilen wirksameren Kaliumhypochlorit abzubauen, führten nur zu einer Verseifung des Imids. Offenbar setzt der stark bromhaltige Körper dem Eintritt von Halogen in die Imidgruppe grossen Widerstand entgegen, andererseits ist das Imid recht leicht verseifbar. Ein Versuch mit Brom und eiskalter konzentrierter Kalilauge gab das unveränderte Imid zurück.

Weitere Versuche wurden mit dem Diamid (Formel III) angestellt, welches sich auf dem Wege über den Ester (Formel IV) gewinnen liess.

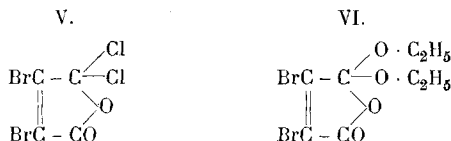


1) M. 17, 174 (1896).

2) Vgl. *Willi Peter*, Diss. Strassburg 1907, S. 25.

3) Am. 18, 335 (1896).

Was zunächst die Darstellung des Dibrommaleinsäurediäthylesters (IV) betrifft, so verläuft die Reaktion zwischen Dibrommaleinsäure-anhydrid und alkoholischer Salzsäure auch im kochenden Wasserbad äusserst langsam. Ein Grund hierfür mag vielleicht in dem Fehlen des normalen Säurechlorids zu suchen sein. Wie *E. Ott*¹⁾ nachgewiesen hat, kommt dem auffallend reaktionsträgen Dibrommaleinsäure-chlorid eine laktonartige Struktur (Formel V) zu, welche seine relative Beständigkeit gegen Wasser und Alkohol begreiflich macht. Es ist übrigens nicht zu befürchten, dass der Ester eine ähnliche lactonartige Struktur (VI) besitze,



da er mit dem aus dem Silbersalz und Äthyljodid erhältlichen Produkt identisch ist.

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der schweren Esterifizierbarkeit der Dibrommaleinsäure liegt in der soeben von *E. Preiswerk*²⁾ festgestellten Tatsache, dass das Fehlen von Wasserstoff an dem zum Carboxyl α -ständigen Kohlenstoff die Veresterung mit Salzsäure-Alkohol ausserordentlich erschwert; die Ursache liegt nach *Preiswerk* darin, dass ein solches Carboxyl nicht enolisierbar ist.

Durch Umsetzung des Diäthylesters mit Ammoniak erhält man leicht das Dibrommaleinsäure-diamid (Formel III). Auch dieses blieb bei den verschiedenartigsten Versuchen, es mit der für eine oder für beide Amidgruppen berechneten Menge Brom und Kalilauge abzubauen, bei kürzerer Einwirkung unverändert oder wurde bei längerem Stehen in der Kälte zu Dibrommaleinsäure verseift, was man auch an der allmählichen Stickstoffentwicklung infolge der Oxydation des Ammoniaks durch Hypobromit erkennen konnte. Hier wirkt, neben den beim Imid angegebenen Gründen, auch die Schwerlöslichkeit des Diamids störend³⁾. Ein Versuch, mit Brom und stark gekühlter konzentrierter Kalilauge ein Bromamid zu fassen, ergab in geringer

¹⁾ A. **392**, 250 (1912).

²⁾ Helv. **2**, 647 (1919). Vergl. anschliessend auch *H. Scheibler* und *J. Voss*, B. **53**, 388 (1920).

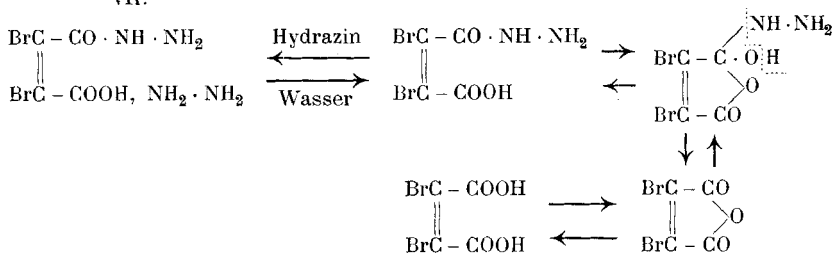
³⁾ Vgl. *Weerman*, A. **401**, 3 (1913).

Menge einen andern Körper; derselbe entstand in reichlicher Menge, wenn man Brom allein in der Wärme einwirken liess. Doch erwies sich diese Substanz einfach als das ringförmige Imid (II); es war also eine Abspaltung von Ammoniak eingetreten. Immerhin ist eine primäre Bromierung hiebei doch anzunehmen, da sonst das Diamid bei dieser Temperatur beständig ist.

Nun wurde das Abbauverfahren über die Hydrazide und Azide nach *Curtius* untersucht und in üblicher Weise der Diäthylester mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung umgesetzt. Auch bei tropfenweisem Zusammengeben entsteht sofort eine prachtvolle, intensiv blauviolette Färbung, und es krystallisiert alsbald bromwasserstoffsäures Hydrazin aus. An und für sich sollte das an der Doppelbindung stehende Brom nicht reaktionsfähig sein, doch hat sich offenbar Hydrazin in erster Linie an die Doppelbindung angelagert und sich dann nachträglich Bromwasserstoff abgespalten, eine Reaktion, die sich auch durch Kühlen mit Kältemischung nicht vermeiden liess. Die organische Substanz wird beim Eindunsten der Lösung in Form eines violetten, nicht krystallisierenden Harzes erhalten, das seine Entstehung in anbetracht der drei kondensationsfähigen Gruppen der Molekel wahrscheinlich einer polymolekularen Reaktion verdankt. (Phenylhydrazin wirkt ähnlich, aber ohne die charakteristische Färbung hervorzurufen.)

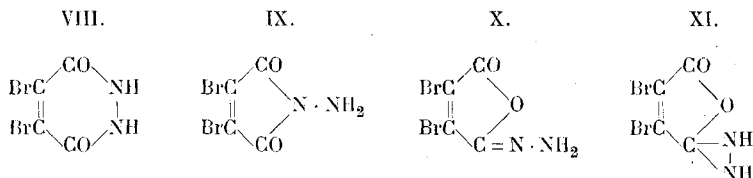
Ein klareres Resultat erhält man bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Anhydrid der Dibrommaleinsäure. Dieses gibt mit alkoholischer Hydrazinlösung zwei krystallisierte Produkte. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich farblose Nadeln ab, welche nach ihrer Analyse und leichten Löslichkeit in Wasser das Hydrazinsalz einer Hydrazidsäure sind (Formel VII). Es ist ja auch zu erwarten, dass das Anhydrid durch ein Mol. Hydrazin zunächst zur Hydrazidsäure aufgespalten wird, welche dann mit einem zweiten Mol. Hydrazin ein Salz bildet.

VII.



Beim Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol wird es teilweise zu Dibrommaleinsäure (resp. ihrem Hydrazinsalz) hydrolysiert. Es besteht hier ein Gleichgewicht im Sinne obiger Formeln, welches natürlich auch von der andern Seite aus erreicht werden kann. Mit Benzaldehyd werden beide Molekeln Hydrazin als Benzalazin gefällt.

Wenn man Dibrommaleinsäure-anhydrid mit Hydrazin in Alkohol zum Kochen erhitzt, so scheidet sich ein sehr schwer löslicher, hochschmelzender krystallisierter Körper ab, in welchem das ringförmige Hydrazid der Dibrommaleinsäure (Formel VIII) vorliegt.



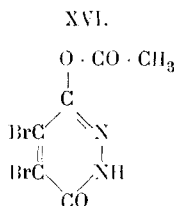
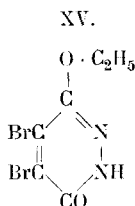
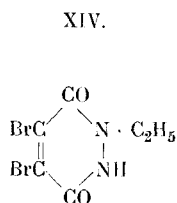
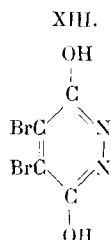
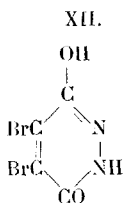
Dass isomere Formeln wie IX oder X hier nicht zutreffen, zeigt die Tatsache, dass der Körper mit Benzaldehyd nicht zu einer Benzalverbindung kondensierbar ist, ferner die Existenz eines Disilbersalzes, die Beständigkeit gegen Säuren und das ganze übrige Verhalten¹⁾. Formel XI wäre nach den Arbeiten von *Staudinger* und *Kupfer*²⁾ sowie *Thiele*³⁾ nicht existenzfähig resp. identisch mit Formel X. Es liegt also ein Sechsring der Formel VIII vor, ähnlich wie dies auch bei den Hydraziden der Maleinsäure und Phtalsäure⁴⁾ der Fall ist. Die Verbindung zeigt, wie diese, keine reduzierenden Wirkungen, im Gegensatz zu offenen Säurehydraziden. Das Dibrommaleinsäure-hydrazid zeigt starken Säurecharakter und löst sich in Alkalien und Ammoniak zu neutral reagierenden Salzen, die sich wahrscheinlich von einer Enolform XII oder XIII ableiten.

1) Bekanntlich gehen zwei Acyle bei freier Konkurrenz stets an verschiedene Stickstoffatome des Hydrazins.

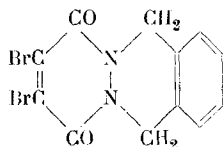
2) B. 44, 2197 (1911).

3) B. 44, 2522 (1911).

4) *Curlius* und *Försterling*, J. pr. [2] 51, 371, 374, 392 (1895).

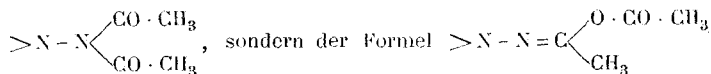


Analysiert wurde das Monoammonium-, Monobarium-, Mono- und Disilbersalz. Letzteres gibt mit Äthyljodid ein Äthylderivat (Formel XIV oder wahrscheinlicher XV); dieses vermag wieder ein Silbersalz zu bilden, das aber leicht zersetzlich ist. Für die Enolform des Äthylderivates spricht neben Analogieschlüssen auch die Tatsache, dass es nicht gelang, aus Dibrommaleinsäure-hydrazid und ω - ω' -Dibrom-o-xylol ein Kondensationsprodukt der Formel



zu erhalten. Während eine Mischung der trockenen Stoffe bei gelindem Erwärmen sich unter Verkohlungs zersetzt, verläuft die Reaktion in Gegenwart eines Lösungsmittels äusserst träge und gibt schliesslich neben Bromsilber fast nur amorphe Körper.

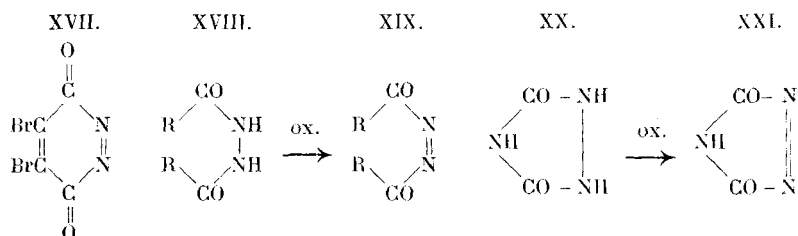
Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibrommaleinsäure-hydrazid entsteht eine Acetylverbindung (Formel XVI), welche wir ebenfalls als Derivat der Enolform formulieren, nachdem *Thiele* und *v. Sinner*¹⁾ gezeigt haben, dass zwei Säurereste an ein und demselben Stickstoffatom des Hydrazins nicht der Formel



¹⁾ *v. Sinner*, Diss. Strassburg 1916.

entsprechen. Im Einklang damit steht die leichte Verseifbarkeit (schon durch Kochen mit Eisessig), da es sich bei der Acetylverbindung des Dibrommaleinsäure-hydrazids gewissermassen um ein Säureanhydrid handelt. Für die säureanhydridartige Struktur spricht auch die Tatsache, dass die Acetylverbindung einen weit niedrigeren Smp. zeigt als das gewöhnliche Hydrazid, indem Säureanhydride fast stets niedriger schmelzen als die freien Säuren.

Bei dem ringförmigen Dibrommaleinsäure-hydrazid erschienen uns besonders zwei Punkte von Interesse: zunächst die Frage, ob es sich zu einer cyclischen Azoverbindung (Formel XVII) von chinoïdem Charakter oxydieren liesse.



Das Hydrazid in Form seines Ammonsalzes reduziert auch in der Wärme ammoniakalische Silberlösung nicht, ist also gegen gelinde Oxydationsmittel beständig. Auch kann man das Disilbersalz des Hydrazids mit ätherischer Jodlösung mehrere Tage kochen, ohne eine nennenswerte Reaktion zu erzielen. Neben unverändertem Ausgangsmaterial erhält man eine kleine Menge eines amorphen Körpers. Stärkere Oxydationsmittel, z. B. Permanganat in neutraler Lösung (d. h. in Gegenwart von Magnesiumsulfat) spalten schon bei 0° gasförmigen Stickstoff ab. Das Dibrommaleinsäure-hydrazid (und ebenso das Phtalsäurehydrazid¹⁾ verhält sich also anders als die offenen Diacylhydrazine vom Typus der Formel XVIII, welche letztere sich durch Behandlung ihrer Silber-salze mit Jodlösung glatt zu den entsprechenden Azokörpern der Formel XIX oxydieren lassen²⁾. Die leichte Oxydierbarkeit der offenen Diacylhydrazine zeigt sich ja auch bereits in ihrem Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silberlösung. Dass an

¹⁾ Vgl. *Mohr und Klaiber*, J. pr. [2] **70**, 281 (1904) und Diss. *Klaiber*, Heidelberg, 1912.

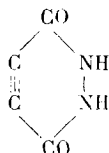
²⁾ *Stollé*, J. pr. [2] **70**, 264 (1904).

³⁾ *Stollé*, B. **45**, 275, 286 (1912).

diesem Unterschied nicht die Ringbildung allein schuld ist, geht aus der Tatsache hervor, dass z. B. das ringförmige Urazol (XX) nach der gleichen Methode zu dem violetten (allerdings recht empfindlichen) Azodicarbonimid (XXI) oxydierbar ist. Es kommt also hier offenbar auf die ganz spezielle Struktur des Ringes an.

Mit Phosphorpentachlorid gibt das Dibrommaleinsäurehydrazid kein Hydrazidchlorid; es reagiert mit ihm erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung, indem sich Bromdämpfe entwickeln. Die Reaktion verläuft also ähnlich wie bei dem Dibrommaleinsäureanhydrid selber¹⁾.

Weiterhin schien uns die Frage beachtenswert, wie sich das ringförmige Dibrommaleinsäurehydrazid bei der Bromentziehung durch Zinkstaub verhalten werde. Dass hier ein Sechsring mit Acetylenbindung



entstehen würde, war nach unseren theoretischen Anschauungen²⁾ unwahrscheinlich³⁾. Da sich die Substanz nur in Alkalien genügend leicht löst, andererseits aber die Anwesenheit von Wasser vermieden werden sollte, wurde sie in sorgfältig getrocknetem Pyridin gelöst und mit getrockneten Zinkstaub geschüttelt. Alsbald tritt hiebei unter Selbsterwärmung lebhaftere Reaktion ein, indem das Brom herausgespalten wird und eine intensiv dunkelgrüne Lösung entsteht. Wir halten es für denkbar, dass in diesem labilen dunkelgrünen Produkt eine Verbindung mit stark ungesättigtem, vielleicht dreiwertigen Kohlenstoff vorliegt, da derselbe ja durch zahlreiche Beobachtungen als starker Chromophor erwiesen ist. Immerhin erscheint eine Beteiligung des Pyridins nicht ausgeschlossen, da die Farbe schon durch Zusatz indifferenten Lösungsmittel (trockner Äther, Petroläther, Aceton) verschwindet. Am weitesten kommt man noch

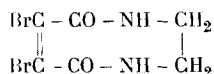
¹⁾ E. Ott, A. **392**, 269 (1912).

²⁾ P. Ruggli, A. **392**, 92 (1912); **399**, 174 (1913); **412**, 1 (1916). Vgl. indes auch Dupont, A. Ch. (8) **30**, 546 (1914).

³⁾ Auch aus Dibrommaleinsäureanhydrid und Zinkstaub lässt sich nichts Definierbares gewinnen. Diss. W. Peter, Strassburg 1907.

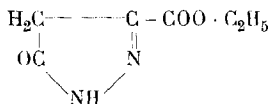
durch vorsichtiges Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure, wobei ein grünes Öl resp. Harz zurückbleibt, das auch bei wochenlangem Stehen im Exsikkator nicht krystallisiert, und das von den Begleitkörpern nicht getrennt werden konnte. Durch Behandeln mit Aceton wurden Krystalle vom Smp. za. 220° erhalten, die sich als ein Zinkbromid-Pyridin-Komplexsalz erwiesen.

Ähnlich der Bildung des Sechsring-hydrazids wäre bei Einwirkung von Äthylendiamin auf Dibrommaleinsäureanhydrid die Bildung eines achtlgliedrigen Ringes



denkbar. Arbeitet man in der Wärme, so tritt unter Abspaltung von Brom resp. Bromwasserstoff Verharzung ein; bei längerem Stehen in der Kälte krystallisierte schliesslich das Äthylendiaminsalz der Dibrommaleinsäure. —

Es wurden nun noch einige Versuche mit einer fumaroiden Säure angestellt, um die Bildung von ringförmigen Verbindungen möglichst zu vermeiden. Am leichtesten zugänglich ist unter den in Betracht kommenden Verbindungen die Monochlorfumarsäure, welche in Form ihres Säurechlorides $\text{Cl} \cdot \text{CO} - \text{COCl} = \text{CH} - \text{COCl}$ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäure nach *Perkin*¹⁾, wenn auch nur in mässiger Ausbeute, gewonnen wird. Das Verhalten des zugehörigen Esters $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OCO} - \text{CCl} = \text{CH} - \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ gegen Hydrazin wurde schon von *S. Ruhemann*²⁾ untersucht, welcher dabei den bereits bekannten Pyrazolon-3-carbonsäureester



erhielt. Wir wiederholten den Versuch unter guter Kühlung, erhielten aber stets das gleiche Produkt und kein Dihydrazid. Die leichte Bildung des Pyrazolonringes ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, wie leicht in diesem Falle das an der Äthylenbindung sitzende Chlor durch andere Reste ersetzt wird. So beobachteten schon *Claus*³⁾ und *Perkin*⁴⁾, dass beim Behandeln des

¹⁾ Soc. **53**, 695 (1888).

²⁾ Soc. **69**, 1395 (1896).

³⁾ B. **14**, 150 (1880).

⁴⁾ Soc. **53**, 702 (1888).

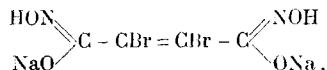
Chlorfumarsäure-äthylesters mit trockenem kaltem Ammoniak das Chlor durch die Aminogruppe ersetzt wird.

Anders verläuft die Reaktion, wenn man das Säurechlorid der Chlorfumarsäure auf Hydrazinhydrat einwirken lässt. Die Reaktion verläuft bei den reinen Substanzen naturgemäss heftig und muss durch Lösungsmittel und Kühlung gedämpft werden. Unsere bisherigen Versuche ergaben als Reaktionsprodukt gelbe, schwer filtrierbare, nicht krystallinische Produkte, die in Alkali mit gelber Farbe löslich waren und durch Säure amorph wieder ausfielen. Ein Versuch, der zufällig mit wasserhaltigem Eisessig ausgeführt wurde, ergab schöne gelbe Krystalle, welche aber nur entstehen, wenn von Anfang an das Säurechlorid im Überschuss ist. Sie sind durch teilweise Verseifung entstanden und sind nach Analyse und Eigenschaften das Hydrazinsalz einer Hydrazidsäure, des Bis-monochlorfumaryl-hydrazins



welches auch in freier Form gewonnen wurde. — Die Versuche mit Chlorfumarsäure werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

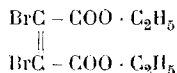
Erwähnt sei schliesslich, dass die eingangs genannte dritte Abbaumethode, welche nach *Lossen* über die benzoylierten Hydroxamsäuren führt, bei der Dibrommaleinsäure keinen Erfolg hatte¹⁾. Wohl erhält man aus Dibrommaleinsäure-ester und Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumalkoholat das Natriumsalz einer Dihydroxamsäure



welches die typischen Hydroxamsäure-reaktionen gibt, doch zersetzt sich die freie Hydroxamsäure beim Versuch, sie zu isolieren. Ebensowenig gelang eine Benzoylierung des Kupfersalzes.

Experimentelles.

Dibrommaleinsäure-diäthylester.



Dieser Ester wurde bisher auf umständlichem Wege durch Addition von Brom an Acetylen-dicarbon säureester (wobei gleich-

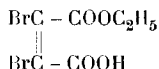
¹⁾ Ueber das Verhalten ungesättigter Dicarbon säuren gegen Hydroxylamin vergl. auch *Posner*, B. **36**, 4306 (1903).

zeitig Dibromfumarsäure-ester entsteht¹⁾ oder aus dem explosiven Silbersalz der Dibrommaleinsäure mit Äthyljodid²⁾ erhalten. Am einfachsten ist folgende Herstellungsweise: In eine Sodawasserflasche gibt man 50 gr Dibrommaleinsäure-anhydrid und 100 cm³ absoluten Alkohol und leitet unter öfterem Umschwenken trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Dann gibt man nochmals 100 cm³ absoluten Alkohol hinzu. Nun erhitzt man die verschlossene Flasche etwa vierundzwanzig Stunden im kochenden Wasserbad, destilliert dann den Alkohol an der Pumpe bis auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens ab und schüttelt die zurückbleibende Lösung, aus welcher sich zuweilen der Ester schon teilweise abscheidet, mit kaltgesättigter wässriger Natriumbicarbonatlösung und Äther aus, wobei der als Nebenprodukt entstehende saure Ester in die wässrige Lösung geht. Wenn weiterer Bicarbonatzusatz keine Kohlendioxydentwicklung mehr hervorruft, wird die ätherische Lösung des neutralen Esters nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum rektifiziert. Sdp. bei 16 mm 158—160° (*Ruhemann* und *Cunnington* Sdp. 11 mm 155—157°, *Michael* Sdp. 20 mm 162—164°). Die Ausbeute beträgt 40 gr; der daneben entstehende saure Ester kann mit der nächsten Portion verarbeitet werden.

0,2101 gr Subst. gaben 0,2403 gr AgBr
 $C_8H_{10}O_4Br_2$ Ber. Br 48,48% Gef. Br 48,66%

Es wurden einige Versuche angestellt, den Ester mit *Grignard*'schen Magnesiumverbindungen (Magnesiumbrombenzol, -äthyljodid, -naphtylbromid) umzusetzen, wobei ditertiäre Glykole resp. durch Wasserabspaltung Dihydrofuranerivate zu erwarten wären. Die Reaktion erfolgte in der Kälte unter Zischen und führte bei der Aufarbeitung zu dicken Oelen, die weder im Vakuum destilliert noch krystallisiert werden konnten; auch Acetylierungsversuche gaben keine definierbaren Produkte. Immerhin wurde festgestellt, dass das Brom aus dem Dibrommaleinsäureester bei dieser Reaktion nicht herausgenommen wird.

Saurer Dibrommaleinsäure-äthylester.



Aus der oben genannten, zum Ausschütteln verwendeten Natriumbicarbonatlösung fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure

¹⁾ *Michael*, J. pr. [2] 46, 227 (1892); *Pum*, M. 9, 449 (1888).

²⁾ *Ruhemann* und *Cunnington*, Soc. 75, 962 (1899).

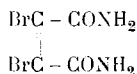
ein Öl aus, welches, mit wenig Wasser gewaschen, nach längerem Stehen im Exsikkator krystallinisch erstarrt. Es ist aus Petroläther (30 cm³: 1 gr) unter Ausschluss von Feuchtigkeit umzukrystallisieren, wobei man es in strahlig angeordneten langen, schwach gelblichen Nadeln erhält. Smp. 65—67°. In Wasser ziemlich löslich mit saurer Reaktion. Bei kürzerer Dauer der Esterifizierung entsteht dieser saure Ester als Hauptprodukt.

0,1848 gr Subst. gaben 0,1624 gr CO₂ und 0,0345 gr H₂O
 • 0,1702 gr Subst. gaben 0,2136 gr AgBr
 0,2262 gr Subst. gaben 0,2825 gr AgBr

C ₆ H ₆ O ₄ Br ₂	Ber. C	23,84	H	1,99	Br	52,95 %
	Gef. „	23,95	„	2,12	„	53,20; 53,15 %

Der saure Dibrommaleinsäure-äthylester ist von *Salmony* und *Simonis*¹⁾ als Substanz vom Smp. 100° beschrieben, doch zeigte uns ein nach ihren Angaben heritetes Produkt den Smp. 61° und erwies sich durch Mischprobe und sonstige Eigenschaften als identisch mit unserm Produkt. Für eine eigentliche Isomerie (Lactonform) wurden keine Anzeichen gefunden; wahrscheinlich liegt Tautomerie mit der Lactonform vor.

Dibrommaleinsäure-diamid.



Man schüttelt 15 gr Dibrommaleinsäure-ester vier Stunden lang mit etwa dem vierfachen Volumen ganz konzentrierten wässrigen Ammoniaks auf der Maschine. Die zunächst gebildete Emulsion löst sich allmählich klar auf, und nach einiger Zeit, eventuell beim Reiben, scheidet sich das Diamid in feinen farblosen Nadelchen ab, die nach mehrfachem Waschen mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther weiss und analysenrein sind. Die Ausbeute beträgt etwa 50% der Theorie; der Rest ist im Filtrat als Ammoniumsalz vorhanden. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen gegen 200° unter Bromentwicklung, nachdem sie sich von 120° an gebräunt hat.

0,2919 gr Subst. gaben 0,4030 gr AgBr
 0,2751 gr Subst. gaben 25,5 cm³ N₂ (18,3°, 755 mm)

C ₄ H ₄ O ₂ N ₂ Br ₂	Ber. Br	58,82	N	10,29 %
	Gef. „	58,75	„	10,62 %

1) B. **38**, 2580 (1905).

In kaltem Wasser schwer löslich, von heissem unter Verseifung gelöst; ebenso im Alkohol, doch kann die Substanz bei raschem Arbeiten aus Alkohol umkrystallisiert werden. In warmem Aceton und Äther ziemlich schwer löslich.

Bromierungsversuch: 5 gr Diamid wurden mit 2 cm³ Brom im Einschmelzrohr zwanzig Minuten auf 90° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach Verdunsten des überschüssigen Broms aus Xylol umkrystallisiert; 3,6 gr. Aus Benzol wiederholt umkrystallisiert schwach gelbliche Nadeln vom Smp. 221°. Sie erwiesen sich durch Analyse und Mischprobe als identisch mit Dibrommaleinsäureimid¹⁾, für welches der Smp. 225° resp. 218° angegeben ist. Durch eine Molekulargewichtsbestimmung wurde der monomolekulare Charakter bestätigt.

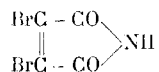
0,4435 gr gelöst in 9,94 gr Aceton gaben 0,287° Siedepunktserhöhung

0,6849 gr gelöst in 8,66 gr Aceton gaben 0,558° Siedepunktserhöhung

Konstante: 16.7.

C₄H₂O₂NBr₂ Molekulargewicht Ber. 255. Gef. 260; 237.

Dibrommaleinsäure-imid.

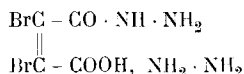


Äquivalente Mengen Dibrommaleinsäure-anhydrid und Harnstoff werden nach *Dunlap*¹⁾ bei 135° umgesetzt. Die Ausbeute wird nicht unwesentlich verbessert, wenn man das feingepulverte Reaktionsprodukt statt mit Alkohol mit Aceton auszieht. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Acetylentetrachlorid unter Zusatz von Tierkohle erhält man es für präparative Zwecke genügend rein. Gelbe Nadeln vom Smp. 227°. Durch Alkohol wird es teilweise aufgespalten, so dass das Umkrystallisieren hieraus mit grossen Verlusten verbunden ist. Auch gut umkrystallisierbar aus heissem Xylol, Chloroform, Anisol, Eisessig; am leichtesten löslich in Aceton.

Die Abbauversuche wurden mit Hypochlorit in Acetonlösung ausgeführt; sie verliefen wie beim Diamid.

¹⁾ *Dunlap*, Am. **18**, 335 (1896).

Hydrazinsalz der Dibrommaleinhydrizidsäure.



Ein Mol. Dibrommaleinsäure-anhydrid und zwei Mol. Hydrazinhydrat werden in der sechsfachen Menge absoluten Methyl- oder Äthylalkohols gelöst und unter Umschütteln und Kühlung mit Wasser zusammengegossen. Nach etwa einer Stunde setzt sich eine reichliche Menge feiner weisser Nadeln ab. Dieselben sind im Wasser leicht löslich und durch Alkohol wieder fällbar, können daher aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert werden. Über die hierbei auftretenden Gleichgewichte vergl. den theoretischen Teil. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei ca. 130°, nachdem sie sich vorher gebräunt hat.

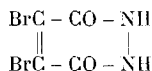
0,1983 gr Subst. gaben 29,1 cm³ N₂ (17,5°; 738,1 mm)

0,2474 gr Subst. gaben 0,2740 gr AgBr

C₄H₈O₃N₄Br₂ Ber. N 16,55 Br 47,4 %
Gef. „ 16,78 „ 47,2 %

Die wässrige Lösung reagiert natürlich mit ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte. Lässt man mit neutralem Silbernitrat stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit infolge von Hydrolyse dibrommaleinsaures Silber ab. Mit verd. Schwefelsäure fällt Hydrazinsulfat. Beim Schütteln mit Benzaldehyd lieferten 1,1 gr Substanz 1,2 gr Benzalazin; es sind also beide Hydrazinmolekeln gefällt worden. — Bei längerem Kochen mit Dibrommaleinsäure-anhydrid in Alkohol scheidet sich quantitativ das unten beschriebene ringförmige Hydrazid aus.

Dibrommaleinsäure-hydrazid.



20 gr Dibrommaleinsäure-anhydrid werden in 60 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst, unter Umschwenken eine Mischung von 4,8 gr Hydrazinhydrat mit 60 cm³ Methylalkohol zugegeben und sechs Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Bald scheidet sich das Hydrazid als unreiner brauner Niederschlag ab, der bei starkem Stossen zeitweilig abfiltriert werden kann. Schliesslich wird abgesaugt, das Filtrat im offenen Kolben zur Trockne eingekocht und der Rückstand mit Methylalkohol verrieben. Dadurch gewinnt man einen weiteren Anteil

Hydrazid, welches abgeseugt und auf Ton gepresst wird, worauf man das Filtrat wieder einkocht u. s. w., bis der Rückstand zu sehr verharzt ist. Die Rohausbeute beträgt 14 bis 16 gr; der Rest ist Harz. Man kocht nun das rohe Hydrazid einmal mit Wasser aus, wodurch Verunreinigungen in Lösung gehen. Der ungelöste Teil wird unter Erwärmen in starkem Ammoniak gelöst, eine halbe Stunde mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Eiswasser gekühlt. Es krystallisieren etwa 10 gr Ammoniumsals des Hydrazids aus, welche durch Umkrystallisieren aus Ammoniakhaltigem Wasser (8 cm³ auf 1 gr Salz) unter Zusatz von Tierkohle rein und fast farblos erhalten werden.

0,3133 gr mit Natronlauge destilliert, verbrauchten 10,70 cm³ 0,1 - n. H₂SO₄
 0,3632 gr mit Natronlauge destilliert, verbrauchten 12,45 cm³ 0,1 - n. H₂SO₄

C₄H₂O₂N₂Br₂ · NH₃ Ber. NH₃ 5,92 %
 Gef. „ 5,81; 5,83 %

Aus dem Ammoniumsals erhält man das freie Dibrommaleinsäurehydrazid direkt in reiner Form, wenn man die wässrige Lösung mit verdünnter Säure fällt und gut auswäscht. Gelbliche Nadelchen, die auf dem Wasserbad getrocknet werden.

0,1630 gr Subst. gaben 0,1050 gr CO₂ und 0,0147 gr H₂O
 0,3149 gr Subst. gaben 28,2 cm³ N₂ (18,7°; 744 mm)
 0,2086 gr Subst. gaben 0,2895 gr AgBr
 0,1208 gr Subst. gaben 0,1673 gr AgBr
 C₄H₂O₂N₂Br₂ Ber. C 17,78 H 0,74 N 10,37 Br 59,26 %
 Gef. „ 17,60 „ 0,90 „ 10,26 „ 59,06; 58,97 %

Das Dibrommaleinsäurehydrazid ist ein sehr beständiger Körper, der sich bei langsamem Erhitzen über 300° allmählich bräunt und zersetzt; eigentliches Schmelzen unter Zersetzung erfolgt beim Eintauchen in ein Bad von 340°. In den meisten Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich, doch kann es aus sehr viel absolutem Alkohol oder Amylalkohol in harten Krystallen erhalten werden. Leicht löslich in Alkalien, auch in warmer Sodalösung unter Kohlendioxydentwicklung. In konzentrierter Schwefelsäure ist es gleichfalls löslich und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt.

Salze.

Das oben beschriebene Ammoniumsals ist in Wasser mit neutraler Reaktion vollständig löslich; es reduziert ammoniakalische

Silberlösung auch in der Wärme nicht. Beim trocknen Erhitzen verliert es Ammoniak und geht in das freie Hydrazid über. Durch doppelte Umsetzung erhält man aus ihm die andern Metallsalze.

Primäres Silbersalz: Man fällt die verdünnte wässrige Lösung des Ammoniums Salzes mit Silbernitrat in der Kälte, wobei das gelbe Salz amorph und schleimig ausfällt. Es liess sich nur schwer auswaschen und trocknen und war infolgedessen nicht rein.

0,2910 gr Subst. gaben 0,1193 gr AgCl
 $C_4H_{10}N_2Br_2Ag$ Ber. Ag 28,6 % Gef. Ag 30,9 %

Sekundäres Silbersalz. Dasselbe hat bessere Eigenschaften als das primäre und bildet sich aus ihm beim Kochen mit überschüssiger Silbernitratlösung. Die Darstellung erfolgt besser so, dass man eine schwach ammoniakhaltige Lösung des Ammoniums Salzes mit einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung erwärmt, bis die Fällung dunkelgelb, feinpulvrig und dicht wird und sich gut absetzt. Der leicht filtrierbare Niederschlag wird nach dem Auswaschen auf dem Wasserbad getrocknet und ist rein. Löslich in viel Ammoniak; durch Salpetersäure unter Abscheidung des Hydrazids zerlegt. Über der Flamme verpufft es harmlos unter Hinterlassung eines voluminösen schwarzen Rückstandes.

0,2539 gr Subst. gaben 0,1507 gr AgCl
 $C_4O_2N_2Br_2Ag_2$ Ber. Ag 44,60 % Gef. Ag 44,67 %

Primäres Bariumsalz. Es wird aus der Lösung des Ammoniums Salzes durch Bariumchlorid krystallin gefällt. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisiert beim Erkalten mit 6 Mol. Krystallwasser aus.

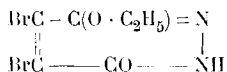
0,2055 gr Subst. gaben, auf 130° erhitzt, 0,1785 gr wasserfreies Salz
 0,3090 gr Subst. gaben, auf 130° erhitzt, 0,2660 gr wasserfreies Salz
 $(C_4HO_2Br_2N_2)Ba, 6 H_2O$ Ber. H_2O 13,7 %
 Gef. „ 13,1; 13,9 %

Das wasserfreie Salz ist gelb und gab folgende Werte:

0,2660 gr Subst. gaben 0,0904 gr $BaSO_4$
 0,3081 gr Subst. gaben 0,1043 gr $BaSO_4$
 $(C_4HO_2N_2Br_2)_2Ba$ Ber. Ba 20,30 %
 Gef. „ 19,95; 19,90 %

Weitere Salze lassen sich aus dem Ammoniumsalz mit ammoniakalischen oder cyankalischen Metallsalzlösungen erhalten; das Zinksalz hat gute Eigenschaften.

Dibrommaleinsäure-äthylhydrazid.



2 gr Dibrommaleinsäure-hydrazid-Disilbersalz werden mit 12 cm³ Äthyljodid und 5 cm³ Äthylalkohol sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus der vom gebildeten Silberjodid abfiltrierten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten das Äthyl-derivat aus. Durch einmaliges Auskochen des Silberjodids mit Alkohol wird die Ausbeute fast quantitativ. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man rein weisse, blättrige Krystalle, die bei 206° schmelzen. Leicht löslich ist die Substanz auch in Methylalkohol und durch Wasser daraus fällbar. Etwas löslich in heissem Wasser; in heissem wässrigem Ammoniak unter Salzbildung gut löslich, beim Erkalten in freier Form wieder abgeschieden.

0,1227 gr Subst. gaben 0,1069 gr CO₂ und 0,0260 gr H₂O

0,1086 gr Subst. gaben 0,1365 gr AgBr

C ₆ H ₆ O ₂ N ₂ Br ₂	Ber. C 24,10	H 2,15	Br 53,65 %
	Gef. „ 23,81	„ 2,37	„ 53,50 %

Silbersalz. Das Dibrommaleinsäure-äthylhydrazid wird in der Hitze mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Ammoniak digeriert und durch ein Filter direkt in überschüssige Silbernitratlösung hineingegeben. Es entsteht ein feiner weisser Niederschlag von Silbersalz, der scheinbar krystallin ist, sich aber unter dem Mikroskop als amorph erweist. Er ist schwer filtrierbar und wird beim Auswaschen mit Wasser teilweise verändert; der Silbergehalt wurde daher zu niedrig gefunden. Beim Trocknen im Exsikkator wird es dunkel.

0,1132 gr Subst. gaben 0,0367 gr AgCl

0,2242 gr Subst. gaben 0,0719 gr AgCl

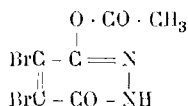
C ₆ H ₅ O ₂ N ₂ Br ₂ Ag	Ber. Ag 26,65 %
	Gef. „ 24,38; 24,15 %

Verhalten von Dibrommaleinsäure-hydrazid gegen ωω'-Dibrom-ortho-xylol.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt:

- a) 2 gr Disilbersalz des Hydrazids wurden mit 1,9 gr Dibromxylol fein verrieben und auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt; die plötzlich einsetzende Reaktion führte zu völliger Verkohlung.
- b) Dieselben Mengen der Komponenten wurden mit 15 cm³ Alkohol auf dem Wasserbade sechs Stunden erwärmt, abfiltriert und der Rückstand nochmals mit Alkohol ausgekocht. Verdunstungsrückstand 1 gr Subst., löslich in wässrigem Ammoniak und teilweise in Benzol. Aus der Benzollösung wurden beim Abkühlen rein weisse Krystalle vom Smp. 156° erhalten, welche, aus Benzol umkrystallisiert, keinen Stickstoff enthielten, also durch Reaktion des Dibromxylols mit dem Alkohol entstanden sind. Der in Benzol unlösliche Teil war freies Dibrommaleinsäure-hydrazid, welches auch durch Ueberführen in die charakteristische Acetylverbindung identifiziert wurde. Aus dem gebildeten Silberbromid wurde durch Aether oder Aceton nichts mehr herausgelöst.
- c) Da bei der langsamen Umsetzung offenbar nur das Dibromxylol mit dem Alkohol reagiert hatte, wurde als Lösungsmittel Benzol gewählt. Nach sechsständigem Kochen hinterliess die Benzollösung beim Verdunsten eine sirupöse Masse, welche beim Verreiben mit Aether pulvrig, aber nicht krystallin wurde. Die Substanz ist offenbar nicht einheitlich; sie ist in Benzol teilweise löslich, der andere Teil wird verharzt. Aus dem Benzol fällt Benzin eine krystalline Masse von sehr unscharfem Smp.; dieselbe enthielt keinen Stickstoff.
- d) Ein Versuch mit Xylol als Lösungsmittel verlief ähnlich wie mit Benzol.

Dibrommaleinsäure-acetylhydrazid.



Kocht man das freie Dibrommaleinsäure-hydrazid oder sein Ammoniumsalz mit Essigsäureanhydrid, so krystallisiert beim Erkalten die Monoacetylverbindung aus. Sie ist farblos, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Aceton leicht löslich. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie. Sie wird aus kochendem Eisessig unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid umkrystallisiert; letzteres ist erforderlich, um teilweise Spaltung unter Abscheidung des schwerlöslichen Hydrazids zu vermeiden. Die Acetylverbindung sintert bei 225° und schmilzt bei 228°.

0,1793 gr Subst. gaben 0,1498 gr CO₂ und 0,0251 gr H₂O
 0,2727 gr Subst. gaben 0,2264 gr CO₂ und 0,0348 gr H₂O
 0,1927 gr Subst. gaben 14,5 cm³ N₂ (12°, 756,7 mm)
 C₆H₄O₃N₂Br₂ Ber. C 23,10 H 1,28 N 9,00 %
 Gef. „ 22,80; 22,70 „ 1,56; 1,42 „ 9,04 %

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Alkohol (möglichst rasch ausgeführt, da bei längerem Kochen allmähliche Spaltung eintritt); Konstante 12.

0,073 gr Subst. gelöst in 10,4 gr Alkohol gaben 0,025⁰ Siedepunktserhöhung
 0,163 gr Subst. gelöst in 10,4 gr Alkohol gaben 0,049⁰ Siedepunktserhöhung
 Molekulargewicht Ber. 312. Gef. 335; 384.

Dibrommaleinsaures Äthylendiamin.

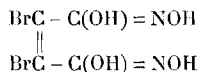
2,8 gr Äthylendiamin und 10 gr Dibrommaleinsäure-anhydrid wurden in je 20 cm³ Methylalkohol gelöst und zusammengegeben. Nach einigem Stehen krystallisierten feine Nadeln aus, welche abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die so erhaltenen rein weissen Krystalle haben keinen scharfen Smp.; bei ca. 170° werden sie braun und zersetzen sich weiterhin.

0,1283 gr Subst. gaben 0,0995 gr CO₂ und 0,0360 gr H₂O
 0,1617 gr Subst. gaben 11,0 cm³ N₂ (13°; 756,7 mm).
 C₄H₂O₄Br₂, C₂H₈N₂ Ber. C 21,56 H 2,99 N 8,37 %
 Gef. „ 21,13 „ 3,14 „ 8,25 %

Dibrommaleinsäure-anhydrid und Glykol.

Ein Versuch, diese beiden Substanzen durch Salzsäure zu einem ringförmigen Ester (Acht-Ring) zu vereinigen, gab in der Hitze nach schwer eintretender Reaktion nur Zersetzungsprodukte. Hier ist wohl die schwere Esterifizierbarkeit schuld, denn von der leichter veresterbaren Bernsteinsäure ist ein Glykolester bekannt¹⁾.

Dibrommalein-dihydroxamsäure.



1,4 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 15 cm³ Methylalkohol werden mit einer Lösung von 0,5 gr Natrium in 12 cm³ absolutem Äthylalkohol versetzt, vom Kochsalz abfiltriert und das Filtrat vorsichtig mit einer Lösung von 3,3 gr Dibrommaleinsäure-

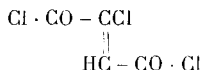
¹⁾ Lourenço, A. Ch. [3] 67, 296 (1863).

diäthylester in 10 cm³ Methylalkohol versetzt. Es tritt Gelbfärbung und gelinde Erwärmung ein. Nach einiger Zeit gibt man eine Lösung von weiteren 0,5 gr Natrium in 15 cm³ Alkohol hinzu. Nun scheidet sich in dichten Flocken das amorphe Natriumsalz der Dihydroxamsäure aus. Man lässt über Nacht unter Calciumchloridverschluss stehen, saugt dann ab, was recht schwer geht, wäscht mit Alkohol und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Das Produkt ist nicht ganz rein. Es ist sehr hygroskopisch.

0,1114 gr Subst. gaben 0,0492 gr Na₂SO₄
 C₄H₂O₄N₂Br₂Na₂ Ber. Na 13,2% Gef. Na 14,3%

Aus dem Natriumsalz erhält man durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Fällen mit Kupferacetat das Kupfersalz, das mit Methylalkohol gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet wird. Es wurde versucht, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das in Methylalkohol suspendierte Kupfersalz nach dem für empfindliche Säuren üblichen Verfahren die freie Hydroxamsäure zu gewinnen. Es entstand eine Lösung, welche die charakteristischen Reaktionen der Hydroxamsäuren zeigte, aber beim Eindunsten infolge von Zersetzung nur eine hygroskopische, zähe, nicht krystallisierende Masse hinterliess. — Um eine direkte Benzoylierung des Kupfersalzes zu versuchen, wurde dasselbe in Alkali resp. Pyridin suspendiert und unter Eiskühlung vorsichtig mit Benzoylchlorid behandelt; doch ergab die Aufarbeitung nur Benzoësäureanhydrid.

Chlorfumarsäure-chlorid.



Dasselbe wurde nach *Perkin*¹⁾ aus Weinsäure und Phosphor-pentachlorid dargestellt. Dabei zeigte es sich, dass das Produkt stark mit Phosphorchloriden verunreinigt war, welche auch durch wiederholte Vakuumdestillation nicht ganz zu entfernen waren. Doch gelang es, dieselben durch Ausschütteln des Säurechlorids mit Wasser zu beseitigen, wenn dafür gesorgt wurde, dass keine Erwärmung eintrat. Da das Chlorfumarsäure-chlorid mit Wasser nicht mischbar ist, so ist der Verlust durch Verseifung gering. Das gewaschene Säurechlorid wurde einige Minuten mit Calcium-

¹⁾ Soc. 53, 696 (1888).

und 4 Raumteilen Eisessig gelöst und langsam unter Rühren in eine Lösung von 2 gr Chlorfumarsäure-chlorid in 10 cm³ derselben Essigsäure eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich gelblich und erwärmte sich. Es wurde noch einige Minuten bis zum Kochen erhitzt und die Lösung dann an einen kühlen Ort gestellt. Es schieden sich allmählich, durch Reiben beschleunigt, dunkelgelbe sehr schöne Krystalle aus; Ausbeute 1 gr. Dieselben wurden abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet; Smp. 218°. Sie sind in heissem Methylalkohol oder Wasser teilweise unter Veränderung (offenbar Hydrolyse) löslich, indem die Farbe heller wird und der Smp. über 360° steigt. Der 218°-Körper ist das Hydrazinsalz einer Halbhydrazidsäure, des unten beschriebenen Bis-monochlorfumarylhydrazins, und reduziert als solches *Fehlingsche* Lösung oder ammoniakalische Silberlösung sofort. Die Analyse des ziemlich veränderlichen Körpers gab nur annähernde Werte.

0,1313 gr Subst. gaben 0,1136 gr CO₂ und 0,0507 gr H₂O
 0,1454 gr Subst. gaben 26,3 cm³ N₂ (16°, 732 mm)
 C₈H₁₄O₆N₆Cl₂ · 2 H₂O Ber. C 24,10 H 4,54 N 21,15 %
 Gef. „ 23,60 „ 4,30 „ 20,60 %

Löslich in Alkali oder Ammoniak mit dunkelgelber Farbe. Aus dieser Lösung fallen Säuren einen nahezu farblosen Körper von Smp. über 360°, das freie Bis-monochlorfumarylhydrazin. Letzteres gab, mehrfach mit Wasser und Alkohol gewaschen, folgende, auf die Formel



annähernd stimmenden Werte:

0,1160 gr Subst. gaben 0,1354 gr CO₂ und 0,0350 gr H₂O
 0,2064 gr Subst. gaben 18,5 cm³ N₂ (21°, 730 mm)
 0,2711 gr Subst. gaben 0,2581 gr AgCl
 C₈H₆O₆N₂Cl₂ Ber. C 32,32 H 2,02 N 9,43 Cl 23,85 %
 Gef. „ 31,90 „ 3,37 „ 10,02 „ 23,58 %

Die freie Säure reduziert *Fehlingsche* Lösung nicht und ammoniakalische Silberlösung erst in der Wärme. Sie ist nur in Alkalien löslich mit dunkelgelber Farbe.

Basel, Anstalt für organische Chemie, April 1920.

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylenecamphers

von

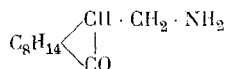
Hans Rupe und Walter Kussmaul.

Vierte Abhandlung ¹⁾:

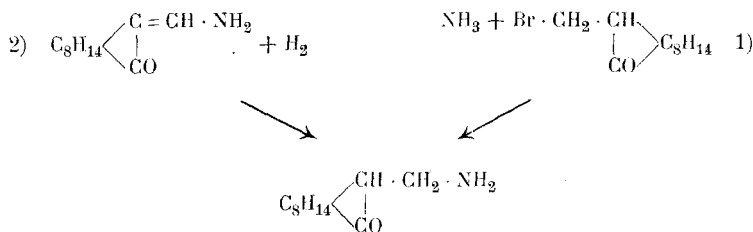
Anlagerung von Basen an Methylencampher.

(20. V. 20.)

In zwei vorhergehenden Arbeiten wurde über die Kondensation des Oxymethylenecamphers mit verschiedenen Basen berichtet, diese Reaktionen führten zu stereoisomeren Abkömmlingen des Aminomethylenecamphers ²⁾. Von besonderem Interesse blieb noch die Darstellung des reduzierten Aminomethylenecamphers, des Methylcampher-amines von der Formel:



Für seine synthetische Darstellung boten sich zunächst zwei Wege: 1. die Umsetzung des Camphylbrommethans mit Ammoniak oder 2. die Reduktion des Aminomethylenecamphers.



Beide Methoden wurden versucht und beide führten nicht zum Ziele, sondern liessen ganz andere Verbindungen entstehen.

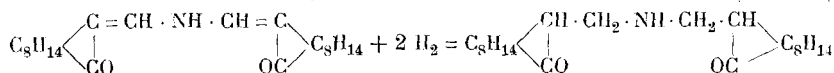
Bei der Einwirkung von Camphylbrommethan auf Ammoniak wird eine basische Verbindung gebildet, welche sich durch schwer in Wasser lösliche Salze (Oxalat, Chlor- und Brom-hydrat) auszeichnet. Aber sie leitet sich nicht von der einfachen Formel

¹⁾ Dritte Abh. Helv. **2**, 221 (1919).

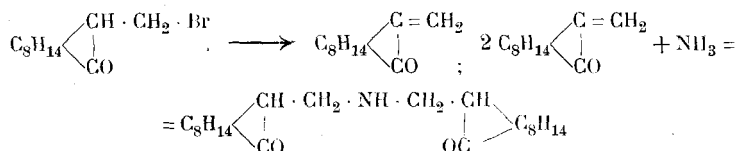
²⁾ Helv. **3**, 50, 71 (1920).

des Methylenamphers ab, sondern es ist eine sekundäre Base, da sich zwei Camphomethylreste mit einem NH vereinigten zum Di(camphomethyl)amin.

Der Körper liefert ein Nitrosamin, ein Benzoylderivat, ferner ein Diphenylthioharnstoff-Derivat, seine Konstitution konnte bewiesen werden durch seine Darstellung aus dem von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair*¹⁾ schon beschriebenen Imid, das bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in neutraler Lösung neben anderen Produkten hauptsächlich diese Base lieferte.

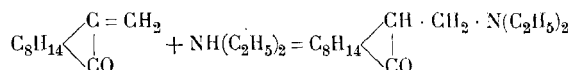


Die Entstehung dieser eigentümlichen Substanz ist folgendermassen zu erklären: Aus Camphylbrommethan spaltet Ammoniak zuerst Bromwasserstoff ab, was zur Bildung von Methylenampher führt, dann lagert sich ein Mol. NH₃ an zwei Molekel dieses letzteren an:



Es wurden viele Versuche ausgeführt, Ammoniak direkt an Methylenampher anzulagern in der Hoffnung, auf diese Weise zu der gesuchten primären Base zu gelangen. Eine Anlagerung erfolgt tatsächlich auch, aber es entsteht in einer Ausbeute von 67 % der Theorie die gleiche sekundäre Base, welche auf diesem Wege am bequemsten dargestellt werden kann. Auch aus Camphylcarbinol mit Ammoniak unter Druck konnte diese Substanz erhalten werden; zuerst entsteht hier vermutlich ebenfalls Methylenampher.

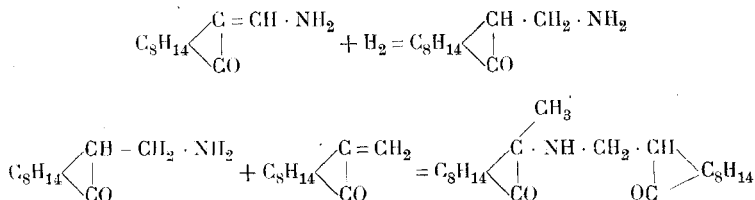
Immerhin gelang die Darstellung eines Abkömmlings des gesuchten Amines. Wird nämlich Methylenampher mit Diäthylamin in Reaktion gebracht, so kann natürlich kein Körper vom Typus des Dicamphomethylamins entstehen, sondern man erhält Diäthyl-camphomethylamin:



¹⁾ A. 281, 314 (1894)

Derselbe Körper entsteht natürlich auch aus Camphylbrommethan und Diäthylamin, da durch die Base zuerst unter Bromwasserstoffabspaltung Methylencampher gebildet wird.

Wird Aminomethylencampher mit Aluminiumamalgam reduziert, so erhält man eine sekundäre Base; sie ist aber mit der oben beschriebenen nicht identisch, sondern isomer. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht genau aufgeklärt worden, doch dürfte folgende Deutung viel Wahrscheinlichkeit besitzen: Zuerst entsteht das gesättigte primäre Amin, unter Abspaltung von Ammoniak geht es teilweise in Methylencampher über, und an diesen lagert sich dann eine Molekel des bei der Reduktion entstandenen primären Amines an, so dass eine der oben beschriebenen sekundären Base isomere Substanz sich bildet:



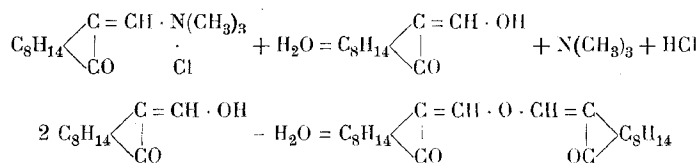
In ihrem ganzen Verhalten (sie gibt ein Nitrosamin, ein schwer lösliches Brom- und Chlorhydrat sowie oxalsaures Salz) gleicht sie dem früher beschriebenen sekundären Amin sehr. Leider sind die Ausbeuten an diesem Körper sehr mangelhaft, so dass eine genauere Bestimmung der Konstitution unterbleiben musste.

Eine grössere Reihe von Versuchen, das gesuchte Camphomethylamin durch Reduktion von Methylencampheramid mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel darzustellen oder aus Camphylbrommethan mit Hilfe von Phtalimid, oder aus dem Amid der Camphorylessigsäure¹⁾ nach *Hoffmanns* Methode zu diesem Körper zu gelangen, schlugen alle fehl. Das *Curtius'sche* Verfahren (mit Hydrazin) wurde noch nicht versucht.

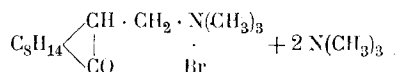
Schliesslich werden noch einige quaternäre Ammoniumverbindungen, Abkömmlinge des Methyl- und Methylencamphers beschrieben, bemerkenswert ist die Entstehung des von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair* schon aufgefundenen Anhydrides

¹⁾ *Rupe*, *Werder* und *Takagi*, *Helv.* 1, 325 (1918).

des Oxymethylencamphers beim Behandeln der aus Trimethylamin und Methylencampherchlorid erhaltenen quaternären Base mit Natronlauge:



indem hier Trimethylamin als wasserabspaltendes Mittel wirkt. Ferner sei auf die Zusammensetzung des aus Camphylbrommethan und Trimethylamin entstehenden Salzes hingewiesen,



es enthält noch zwei Molekel Trimethylamin gebunden, beim Destillieren mit Natronlauge werden im Ganzen drei Molekel Trimethylamin abgespalten. Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Di (Camphomethyl)-amin.

a) Camphylbrommethan und Ammoniak.

10 gr Camphylbrommethan¹⁾ werden in einer kleinen Druckflasche in 10 cm³ Benzol + 50 cm³ Alkohol gelöst (der Benzolzusatz ist notwendig, da das Bromid in kaltem Alkohol schwer löslich ist). Unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzkältemischung wird gasförmiges Ammoniak eingeleitet bis zur Sättigung. Die gut verschlossene Flasche wird 5 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das überschüssige Ammoniak verjagt man dann durch Kochen am Rückflusskühler während kurzer Zeit; nach dem Erkalten setzt man soviel wässrigen Bromwasserstoff zu, dass blaues Lackmuspapier schwach gerötet wird. Dann wird mit Wasserdampf behandelt. Zuerst geht Benzol über, dann Alkohol; von den Alkoholdämpfen werden bereits geringe Mengen Methylencampher mitgerissen; die Hauptmenge geht jedoch über, wenn aller Alkohol abdestilliert ist. Es wird noch solange Wasser-

¹⁾ Dargestellt aus Methylencampher durch Addition von Bromwasserstoff in Eisessig; vergl. Helv. 1, 466 (1918).

dampf eingeleitet, bis das Destillat klar wird. Alkohol und wässriger Teil werden (nach Zusatz von Kochsalz) dreimal ausgeäthert, der Äther wird über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 12 mm Druck gehen bei 86—90° 3,3 gr Methylenampher über (= 50 % der angewendeten Menge berechnet auf Methylenampher).

Der krystalline Rückstand im Kolben wird in dreiviertel Liter siedenden Wassers gelöst, filtriert und das Filtrat stark eingeeengt; nach dem Erkalten wird die flockige Ausscheidung des Bromhydrates abgesogen, gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 3,7 gr (= 35,5 %, berechnet auf freie Base).

Das Bromhydrat ist löslich in Alkohol, in heissem Wasser ziemlich schwer (ungefähr in der fünfzigfachen Menge); beim Erkalten krystallisiert es daraus in feinen weissen Blättchen, die bei 285° unter Schwarzfärbung plötzlich zusammensintern, indessen bis 350° nicht schmelzen.

0,2359 gr Subst. gaben 7,4 cm³ N₂ (19°, 742 mm)
 (C₁₁H₁₇O)₂NH · HBr Ber. N 3,28 % Gef. N 3,44 %

Ein Pikrat bildet die Base nicht, hingegen kann ihr Oxalat als Charakteristikum dienen. Es wird dargestellt, indem man das Bromhydrat mit verdünnter Natronlauge schüttelt und die weissen Flocken der Base in Aether aufnimmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit kalt gesättigter Oxalsäurelösung in Alkohol versetzt (bis blaues Lackmuspapier geröthet wird); die Masse erstarrt zu einem dicken Krystallbrei. Zur Reinigung wird das Oxalat aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisiert (ungefähr der fünfhundertfachen Menge). Durch Einengen der Lösung erhält man mikroskopisch feine Blättchen, die bei sehr langsamem Erhitzen sich bei 190—191° zersetzen (plötzliches Aufkochen). Der Zersetzungspunkt kann jedoch um ± 2—3° differieren, je nachdem mehr oder weniger rasch erhitzt wird.

b) Camphylcarbinol und Ammoniak.

Die Umsetzung zwischen Camphylcarbinol und Ammoniak erfolgt erst bei höherer Temperatur.

5 gr Carbinol und 10 cm³ konzentriertes wässriges Ammoniak werden im Einschmelzrohr unter Kühlung mit Eis-Kochsalzkältemischung mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Nach dem Erhitzen während zehn Stunden auf 150° wird, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet. Regeneriert werden 0,6 gr Methylenampher und geringe Mengen unverändertes Carbinol. Die Ausbeute an Bromhydrat beträgt 2,8 gr (= 38,8 % berechnet auf freie Base).

Anstatt wässrigen Ammoniaks kann auch eine gesättigte alkoholische Lösung verwendet werden, die Ausbeute ist ungefähr dieselbe.

5,5 gr Carbinol werden in 10 cm³ absolutem Alkohol gelöst und bei -15° mit Ammoniak gesättigt. Nach dem Erhitzen auf 165° während elf Stunden werden 0,5 gr Methylencampher und 3 gr Bromhydrat gewonnen (= 38,1% der Theorie).

Dass die entstandene Base identisch ist mit der aus Camphylbrommethan geht daraus hervor, dass das auf gleiche Weise dargestellte Oxalat den Zersetzungspunkt 189—190° zeigt.

c) Methylencampher und Ammoniak.

Die Anlagerung erfolgt zum Teil schon in der Kälte. Lässt man 5 gr Methylencampher in 10 cm³ Alkohol gelöst und bei -15° mit Ammoniak gesättigt zwölf Stunden in verschlossener Flasche stehen, so erhält man bei gleicher Arbeitsweise wie bisher 2,8 gr Methylencampher unverändert zurück und 0,7 gr Bromhydrat = 4,4%. Wesentlich besser wird die Ausbeute durch längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur und darauffolgendes kurzes Erwärmen auf 85°; aus 6 gr Methylencampher werden so erhalten 4,2 gr Oxalat = 44,7%. Wird jedoch auf 100° erwärmt, so erhält man aus 5 gr Methylencampher nur 2,2 gr Oxalat = 31,7%. Aus einer Reihe solcher Vorversuche hat sich folgendes Verfahren als das brauchbarste erwiesen.

40 gr destillierter Methylencampher werden in einer Druckflasche¹⁾ in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung durch Eis-Kochsalzmischung mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Die gut verschlossene Flasche wird drei Tage sich selbst überlassen, bis sich ganz geringe Mengen eines krystallinen Niederschlages auszuschcheiden beginnen. Nun wird die Flasche in einem hohen Wasserbad (ganz eingetaucht) während fünfzehn Stunden auf ungefähr 80° erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man die Lösung in einen geräumigen, starken Rundkolben, versieht diesen mit einem *Reitmeyer*'schen Spritzaufsatz und evakuiert zur Entfernung des überschüssigen Ammoniak. Die letzten Reste werden ausgetrieben durch Eintauchen des Kolbens in Wasser von 40—50°; wenn der Alkohol ins Sieden kommt, zieht man den Kolben heraus und lässt kurze Zeit abkühlen; dies wird

¹⁾ Als solche dient vorteilhaft eine halbe Champagnerflasche, doch darf sie nicht zu oft benützt werden (5—6 mal maximal). Später wurde auch eine eiserne Röhre mit aufschraubbarem Verschluss und Kupferdichtung benützt.

einige Male wiederholt. Die jetzt nur noch sehr schwach nach Ammoniak riechende Lösung wird im Kolben mit konzentrierter Salzsäure versetzt bis zur sauren Reaktion; dabei erstarrt der Inhalt zu einem dicken Krystallbrei. Nach einigem Stehen wird Wasserdampf eingeleitet. Alkohol und Methylenampher destillieren über, der durch Ausschütteln mit Äther und nachfolgende Destillation zurückgewonnen und wieder zur Synthese benutzt werden kann: 4 gr = 10 % der angewandten Menge¹⁾. Wenn der Kolbeninhalt erkaltet ist, wird der aus feinen, weissen Blättchen bestehende Niederschlag abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 21,2 gr Chlorhydrat = 45,5 % der Theorie, berechnet auf freie Base. Das Filtrat wird im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und die flockige Ausscheidung der freien Base mit Äther ausgeschüttelt. Wird der Äther verjagt (die letzten Spuren im Vakuum), so bleibt eine schwach gelbgefärbte campherartige Masse von freier Base zurück. Ausbeute 6,7 gr = 15,9 %. Gesamtausbeute 61,4 %.

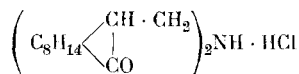
Die Ausbeute kann noch etwas erhöht und das Verfahren etwas vereinfacht werden, wenn man statt des Chlorhydrates die Base als schwer lösliches Oxalat isoliert.

40 gr Methylenampher werden in 125 cm³ absolutem Alkohol gelöst und wie oben mit Ammoniak gesättigt. Man lässt diesmal sechs Tage stehen (der krystalline Niederschlag²⁾ nimmt nicht wesentlich zu), und erwärmt während zehn Stunden auf 70°. Die Verarbeitung ist die gleiche wie oben, nur wird statt mit Salzsäure mit einer kaltgesättigten alkoholischen Oxalsäurelösung angesäuert. Nach der Behandlung mit Wasserdampf wird die mikrokrystalline Ausscheidung abgesogen, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 32,5 gr Oxalat, entspricht 66,9 % der Theorie an freier Base. Im Filtrat sind nur noch praktisch zu vernachlässigende Mengen gelöst.

1) 22 % gehen verloren infolge der eminenten Flüchtigkeit des Methylenamphers; nicht nur mit Wasser- und Alkoholdämpfen, schon mit dem Aetherdampf gehen nicht unbeträchtliche Mengen über. Durch besondere Vorsichtsmaßnahmen lassen sich allerdings die Verluste herabsetzen. Vergl. *Helv.* **1**, 468 (1918).

2) Aus Alkohol umkrystallisiert Blättchen vom Smp. 223—224°; wurde wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht.

Das Chlorhydrat bildet feine weisse Blättchen, oft auch



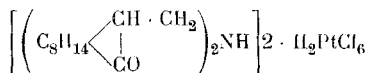
filzig verwachsene Nadelchen von intensiv bitterem, anhaftendem Geschmack. Um 270° sintert es unter Schwarzfärbung zusammen, schmilzt aber nicht bis 350°. In warmem Alkohol ist es leicht löslich, bedeutend schwerer in siedendem Wasser; sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

Zur Analyse wurde eine Probe dreimal aus heissem Wasser umkrystallisiert.

- I. 0,0978 gr Subst. gaben 0,2480 gr CO₂ und 0,0840 gr H₂O
 II. 0,2106 gr Subst. gaben 0,0798 gr AgCl
 III. 0,2251 gr Subst. gaben 8,0 cm³ N₂ (14°, 728 mm)

C ₂₂ H ₃₅ O ₂ N · HCl	Ber.	Gef. I	II	III
C	69,15	69,16 %		
H	9,43	9,61 %		
Cl	9,29		9,37 %	
N	3,67			3,98 %

Chloroplatinat.



Das Chlorhydrat wird in wenig warmem Alkohol gelöst, filtriert und mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (10 %) versetzt. Es fällt sofort ein gelboranger, harziger Niederschlag aus, der bald krystallinisch erstarrt; er wird abgesogen, mehrmals mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. Das Platindoppelsalz ist auch in heissem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heissem Alkohol, aus dem es in quadratischen Blättchen auskrystallisiert. Bei 240° kocht es unter Schwarzfärbung plötzlich auf.

Die Analysesubstanz wurde bei 80—100° während drei Stunden im Vakuum getrocknet.

0,4249 gr Subst. gaben 0,0747 gr Pt	
0,2900 gr Subst. gaben 0,0514 gr Pt	
(C ₂₂ H ₃₆ O ₂ N) ₂ PtCl ₆	Ber. Pt 17,73 %
	I. Gef. „ 17,58 %
	II. Gef. „ 17,72 %

Das Oxalat zeigt den Zersetzungspunkt 191—192°, ist also identisch mit dem aus Camphyl-brommethan und Carbinol dargestellten. Tatsächlich zeigen auch Mischungen keine Schmelzpunktsdepression. Es bildet weisse, mikroskopisch feine, rechteckige Blättchen, leicht löslich in warmem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Zur Analyse wurde eine Probe bei 80—100° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

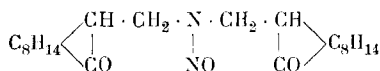
0,4602 gr Subst. gaben 15,1 cm³ N₂ (20°, 745 mm)
 (C₂₂H₃₆O₂N)₂ · C₂O₄ (neutrales Oxalat) Ber. N 3,52 %
 Gef. „ 3,66 %

Die freie Base kann aus dem Chlorhydrat oder Oxalat dargestellt werden: 21 gr Chlorhydrat werden im Scheidetrichter in wenig Wasser suspendiert und mit 2-n. Natronlauge versetzt bis zur stark alkalischen Reaktion. Die sich ausscheidenden weissen Flocken werden in Äther aufgenommen¹⁾, zweimaliges Ausschütteln genügt. Die ätherische Lösung wird über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Zur Entfernung der letzten Spuren wird der Kolben mit der zähflüssigen Masse evakuiert und in siedendes Wasser getaucht, dabei bläht sich der Inhalt stark auf. Ausbeute 18,1 gr = 93 % d. Th.

Die freie Base bildet eine amorphe, krümelige, weisse Masse von sehr schwach basischem Geruch; Smp. 124°. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich (auch in Benzin), widersteht daher allen Versuchen, sie zur Krystallisation zu bringen. Sie lässt sich auch nicht im Vakuum destillieren ohne Zersetzung; ein Versuch zeigte das Bild einer typischen Zersetzungsdestillation.

Derivate:

Nitrosamin



5 gr freie Base werden in 5 cm³ Eisessig gelöst, mit ca. 20 cm³ Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Unter Eiskühlung und Schütteln lässt man eine Lösung von 1,2 gr

¹⁾ Dabei geht manchmal ein geringer Teil wasserunlöslicher Flocken trotz mehrmaligem Ausschütteln mit Aether nicht in Lösung. Die Menge ist minim und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Natriumnitrit zutropfen; jeder Tropfen bewirkt eine weisse Fällung. Die Lösung soll Kaliumjodidstärkepapier sofort bläuen. Zur Vollendung der Umsetzung wird noch eine halbe Stunde auf etwa 50° erwärmt und die jetzt schmierige Masse zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische gelbe Lösung schüttelt man mit Bicarbonatlösung durch und verjagt den Äther. Der Rückstand (2 gr) wird in wenig warmem Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser versetzt. Da die Verbindung leicht schmierig ausfällt, muss die günstigste Verdünnung ausprobiert werden. Es scheiden sich Krusten aus, bestehend aus igelartig vereinigten feinen weissen Nadelchen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erweicht der Körper bei 100° und schmilzt bei 106°.

0,7457 gr Subst. gaben 52,65 cm³ N₂ (20°, 746 mm)

0,3218 gr Subst. gaben 21,65 cm³ N₂ (20°, 746 mm)

C₂₂H₃₄O₃N₂ Ber. N 7,48 %

I. Gef. „ 7,58 %

II. Gef. „ 7,51 %

Benzoylderivat. Da die Acetylierung keine brauchbaren Resultate lieferte (die schmierigen Reaktionsprodukte waren auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen), stellten wir das Benzoylderivat dar.

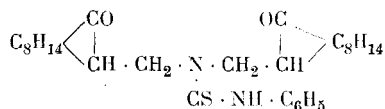
5 gr der freien Base werden in 3 gr reinem Pyridin gelöst; unter Kühlung lässt man langsam 3,2 gr Benzoylchlorid zutropfen. Die ganze Masse wird teigig; nach einer halben Stunde wird noch während zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das harzige Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt bis es körnig wird; nochmals wird kurz mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, dann abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 6,5 gr = 84,6 % der Theorie. Zur Reinigung wird in wenig warmem Alkohol gelöst und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich eine pilzmycelartige Masse aus, bestehend aus sehr feinen verfilzten Nadelchen, die sich sehr schlecht absaugen lässt. Besser krystallisiert die Verbindung aus heissem Ligroin; sie ist darin mässig löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen büschelförmig vereinigten Nadelchen aus. Smp. 132°.

0,3230 gr Subst. gaben 9,5 cm³ N₂ (17°, 743 mm)

C₂₉H₃₉O₃N Ber. N 3,12 % Gef. N 3,32 %

Das Benzoylderivat lässt sich auch nach *Schotten-Baumann* darstellen. Man schüttelt das Chlorhydrat mit 10 %iger Natronlauge; die Base fällt dann in sehr feinen Flocken aus. Schüttelt man nun mit Benzoylchlorid, so entsteht eine schmierige Masse, die jedoch nur schwer und mit grossen Verlusten zum Krystallisieren zu bringen ist.

Di(Camphomethyl)-phenyl-thioharnstoff.



4 gr freie Base werden mit 4 gr im Vakuum destilliertem Phenylsenföl versetzt. Die Base löst sich unter sehr starkem spontanem Erwärmen. Am nächsten Tage wird das überschüssige Senföl mit Wasserdampf abgeblasen; es bleibt eine feste, spröde Masse zurück, die abgesogen wird. Sie wird in ungefähr 40 cm³ heissem Alkohol gelöst (nur langsam und allmählich). Beim Erkalten scheiden sich drusig vereinigte Krystalle aus, die bei 158° erweichen und bei 160° schmelzen. Ausbeute 4,5 gr. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol bildet der Körper feine seidenglänzende, vereinigte Nadelchen vom Smp. 160—161°.

0,2214 gr Subst. gaben 11,8 cm³ N₂ (10°, 737 mm)
 C₂₉H₄₀O₂N₂S Ber. N 5,83 % Gef. N 6,01 %

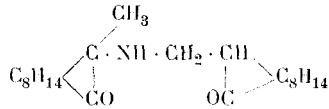
Einmal entstand gleichzeitig noch eine isomere Verbindung, die Trennung gelang durch fraktionierte Krystallisation. Das Rohprodukt wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten schieden sich Drusen aus, die bei 148—154° schmolzen; nach mehrmaligem Umkrystallisieren stieg ihr Smp auf 159—160°. Das heisse Filtrat wurde tropfenweise mit Wasser versetzt, beim Erkalten fiel eine Mischfraktion aus: Smp. 140—143°; sie wurde abgesogen und das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Rückstand schmolz bei 124°. Aus siedendem Benzin krystallisierte er in sehr feinen verfilzten Nadelchen aus: Smp. 129—130°. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren blieb der Smp. konstant. Der Körper schmolz jedoch nur kurze Zeit klar, bald schieden sich feine Krystallfilter aus, die sich ständig vermehrten; längere Zeit auf 135° erhitzt entstand eine undurchsichtige Krystallmasse, die erst bei 142° wieder klar schmolz.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Aether und Methylalkohol (krystallisiert daraus in derben, glasklaren Prismen), schwer löslich in Benzin, auch in siedendem.

0,1442 gr Subst. gaben 7,7 cm³ N₂ (21°, 735 mm)
 Gef. N 5,84 %

Später gelang es nicht mehr, den Körper nochmals darzustellen; es entstand immer der Thioharnstoff vom Smp. 160°. Ob es sich um stereoisomere Formen handelt, wagen wir nicht zu entscheiden.

Reduktionen mit Aluminiumamalgam.



Da das Methylcampheramin durch direkte Synthese nicht darzustellen war, versuchten wir, Amidomethylencampher zu reduzieren. Von den gebräuchlichsten Reduktionsmitteln zur Hydrierung von Doppelbindungen fällt Natriummetall in siedendem Alkohol ausser Betracht, da auch die Ketogruppe reduziert würde. Natriumamalgam führt auch nicht zum Ziel, weder in alkalischer noch essigsaurer Lösung, da Ammoniak abgespalten wird¹⁾. Als gelindes Reduktionsmittel wandten wir deshalb Aluminiumamalgam in neutraler Lösung an²⁾. Aus einer Reihe von Versuchen ergaben sich folgende Bedingungen als die günstigsten:

a) 20 gr Amidomethylencampher werden in 30 cm³ Methylalkohol und 150 cm³ Äther gelöst. Unter ständigem langsamem Rühren werden in Intervallen von zwei Stunden vier Portionen von je 10 gr Aluminiumamalgam zugegeben. Jede Stunde lässt man 5 Tropfen Wasser zufließen. Es entwickelt sich wenig Wasserstoff und die Flüssigkeit wird angefüllt von einem grauen Schlamm von Tonerde. Die Temperatur steigt auf 23°. Nach ungefähr sechs Stunden tritt schwacher Geruch nach Ammoniak auf. Am folgenden Tag wird vom Schlamm abgesogen und letzterer im Extraktionsapparat mit Äther ausgeschüttelt, er hält hartnäckig Substanz zurück. Der ätherische Extrakt und das Filtrat werden vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und der Äther nach einigem Stehen abdestilliert. Der Rückstand wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Zuerst geht noch etwas Alkohol über, dann wird das Destillat trübe (riecht intensiv campherartig); wenn es wieder klar wird, unterbricht man die Operation. Das Destillat wird mit Kochsalz versetzt und mit

¹⁾ *Seiberth*, Diss. Basel 1918, S. 31.

²⁾ Es sind nicht Späne jeder Qualität brauchbar; werden sie beim Anätzen mit Natronlauge zu schwarz, so ist das Amalgam nicht verwendbar.

Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Auszuges über geglühtem Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen.

11 mm Hg Sdp. 95—96° 3 gr farbloses Oel, aus dem derbe Tafeln auskrystallisieren, Smp. 36°. Sie wurden als Methylcampher erkannt. (Sdp. 89°, 8,5 mm; Smp. 37,5—38,5°¹⁾).

98—113° 1 gr Mischfraktion, weiss undurchsichtig, halbfest: besteht zum grössten Teil aus Oxymethylencampher.

114—115° 0,2 gr Oxymethylencampher, löst sich in Alkali, wird daraus durch Säuren gefällt. Smp. 80°. Gibt die Eisenchloridreaktion. Sein Kupfersatz schmilzt bei 125° (grüne Nadelchen).

Nach der Wasserdampfdestillation bleibt im Kolben eine krystalline Masse zurück; sie wird abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet = 6,5 gr. Sie besteht aus einem ebenso schwer löslichen Chlorhydrat wie das aus Methylencampher und Ammoniak erhaltene; erst in viel siedendem Wasser löst es sich klar auf.

Dass sich bei der Reduktion Oxymethylencampher gebildet haben soll (als solcher nachgewiesen), erschien merkwürdig, wurde doch Wasser nur tropfenweise zugefügt und dieses vom Amalgam sofort verbraucht. Wahrscheinlicher war, dass erst sekundär bei der Destillation mit Wasserdampf Oxymethylencampher gebildet wurde. Um dies zu untersuchen, wurde die Destillation mit Wasserdampf ausgeschaltet.

b) 10 gr Amidomethylencampher werden in einem halben Liter Äther gelöst und unter langsamem Rühren mit der Turbine wird Aluminiumamalgam aus 10 gr Aluminiumspänen zugefügt. Jede Stunde lässt man 5 Tropfen Wasser zufließen. Nach vier Stunden gibt man eine weitere gleichgrosse Portion Amalgam zu. Ein über die Flüssigkeit gehaltener feuchter Streifen roten Lackmuspapiers wird gebläut. Über Nacht läuft das Rührwerk weiter; am nächsten Morgen wird vom Schlamm abgesogen und dieser zweimal mit Äther eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann abgesogen. Um die letzten Spuren von Wasser zu

¹⁾ Helv. 1, 469 (1918).

entfernen, lässt man die vereinigten Filtrate über Aluminiumamalgam stehen; bis die Wasserstoffentwicklung aufhört (nach ca. sechs Stunden). In die filtrierte klare Lösung leitet man nun trockenen Chlorwasserstoff ein. Es fällt ein schwammiges Chlorhydrat aus; es wird einige Zeit stehen gelassen, dann abgesogen und mit Äther gewaschen; Ausbeute 6,1 gr; aus viel siedendem Wasser wird es umkrystallisiert. Im Filtrat sind noch die nicht basischen Bestandteile enthalten. Nach dem Abdestillieren des Äthers ist vermittelst der Destillation im Vakuum wieder Methylcampher, aber kein Oxymethylencampher nachzuweisen; primär entsteht also kein Oxymethylencampher. Das Chlorhydrat ist identisch mit dem nach a) erhaltenen (beide liefern das gleiche Oxalat). Es löst sich in der hundertfachen Menge siedenden Wassers und krystallisiert daraus beim Erkalten in feinen, rechteckigen Blättchen; diese zeigen weder einen Schmelzpunkt noch einen Zersetzungspunkt.

0,2029 gr Subst. gaben 6,8 cm³ N₂ (18°, 745 mm)

C₂₂H₃₅O₂N · HCl Ber. N 3,67 % Gef. N 3,77 %

Es sind also wieder zwei Campherkerne an ein Stickstoffatom gebunden, die Base ist der aus Methylencampher und Ammoniak erhaltenen isomer und soll deshalb Iso-Di(camphomethyl)imid genannt sein.

Chloroplatinat. Aus einer etwas angewärmten Lösung des reinen Chlorhydrates fällt die berechnete Menge Platinchlorwasserstoffsäure das Platindoppelsalz als fleischfarbenen Niederschlag aus. Beim Stehen verwandelt er sich in feine Nadelchen; sie werden abgesogen, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Das Salz ist in siedendem Wasser und Alkohol schwerlöslich. Zersetzungspunkt 230°.

0,3005 gr Subst. gaben 0,0528 gr Pt

(C₂₂H₃₆O₂N)₂PtCl₆ Ber. Pt 17,73 % Gef. Pt 17,58 %

Die freie Base (dargestellt aus dem Chlorhydrat durch Versetzen mit Alkali, vgl. S. 523) bildet eine krümelige Masse, die bei 130° erweicht und bei 145—146° klar schmilzt.

Das Oxalat wird dargestellt, indem man wie früher die freie Base in wenig Alkohol löst und eine alkoholische Lösung

von Oxalsäure zugibt, bis zur schwach-sauren Reaktion; die Lösung bleibt jedoch klar, während beim Versetzen der Base aus Methylenampher und Ammoniak ein dicker Krystallbrei entstand. Die Lösung wird in viel siedendes Wasser gegossen, filtriert und eingengt, bis sich eine Krystallhaut bildet. Beim Erkalten fallen feine glitzernde Blättchen aus, die bei 250° erweichen und bei 258° unter Zersetzung schmelzen. Das Oxalat ist in Alkohol leicht löslich, leichter auch in siedendem Wasser als das Oxalat der Base aus Methylenampher und Ammoniak; es unterscheidet sich also in wesentlichen Punkten von letzterem.

0,2806 gr Subst. gaben 9,0 cm³ N₂ (14°, 745 mm)

C₄₈H₇₂O₈N₂ Ber. N 3,52 % Gef. N 3,68 %

Es war nun wichtig zu entscheiden, ob dieses Isomere eine primäre oder eine sekundäre Base ist. Zu dem Zwecke wurde wieder die Darstellung eines Nitrosamines versucht.

Zu einer Lösung von 2,5 gr reinen Chlorhydrates in 15 cm³ Eisessig wird ein Tropfen konzentrierte Salzsäure gegeben. Unter Eiskühlung lässt man eine Lösung von 0,8 gr Natriumnitrit in 5 cm³ Wasser zutropfen, es scheidet sich eine harzige Masse aus. Sie wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Der harzige Rückstand wird in warmem Alkohol aufgenommen und sehr vorsichtig tropfenweise mit Wasser versetzt; sehr leicht fällt der Körper schmierig aus, die optimalen Bedingungen müssen daher oft lange ausprobiert werden. Ausbeute 2,1 gr eines drusigen Körpers. Nach der zweiten Krystallisation bildet er ein Krystallpulver, das bei 158° erweicht und bei 164° klar schmilzt.

0,2702 gr Subst. gaben 18,2 cm³ N₂ (19°, 745 mm)

C₂₂H₃₄O₃N₂ Ber. N 7,48 % Gef. N 7,55 %

Wie sich die beiden Isomeren unterscheiden, das geht deutlich hervor aus folgender Gegenüberstellung.

	Base durch Reduktion des Amidomethylenamphers.	Base aus Methylampher und Ammoniak.
Oxalat	250° Erw. 258° langsame Zersetzung	191 — 192° Aufkochen
Nitrosamin	158° Erw. 164° Smp.	100° Erw. 106° Smp.

Reduktion des Methylenecampherimides.

10 gr reines Methylenecampherimid¹⁾ werden in ungefähr 500 cm³ Äther gelöst und wie oben beschrieben mit zweimal 10 gr Aluminiumamalgam während zwölf Stunden reduziert. Ein über die Flüssigkeit gehaltener feuchter Streifen roten Lackmuspapiers wird nicht gebläut. Die Verarbeitung bleibt sich auch gleich. Um die primär gebildeten Produkte fassen zu können, wird die Destillation mit Wasserdampf umgangen und in die klare, trockene, ätherische Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet; es fällt ein pulveriges Chlorhydrat aus; 8,5 gr. Im Filtrat sind nur geringe Mengen nicht basischer Körper (Methylcampher) enthalten.

Beim Versuch, das Chlorhydrat aus viel Wasser umzukristallisieren, bilden sich beim Kochen plötzlich Schmierer, und der Geruch des Oxymethylenamphers tritt auf. Offenbar findet wieder eine sekundäre Zersetzung statt; nach einer halben Stunde lässt man erkalten, die spröde Masse kann abfiltriert werden. Das Filtrat, enthaltend das lösliche Chlorhydrat, wird alkalisch gemacht und die flockige Ausscheidung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand beim Versetzen mit alkoholischer Oxalsäurelösung fest. Aus viel heissem Wasser umkristallisiert beginnt das Oxalat bei 184° zu erweichen, schmilzt wie das Di(camphomethyl)-amin bei 191° zu einem trüben Fluss und zersetzt sich gleichzeitig unter langsamem Aufkochen. Das Bild der Zersetzung ist freilich etwas anders als beim Oxalat der aus Methylenecampher und Ammoniak erhaltenen Base (bei 191° plötzliches Aufkochen), der Zersetzungspunkt jedoch ist nicht sehr verschieden, und die beiden Körper dürfen als identisch bezeichnet werden. (Eine Mischung beider Körper zeigt auch keine wesentliche Depression des Zersetzungspunktes: bei

¹⁾ Dargestellt durch Verschmelzen von 16,5 gr reinem Amidomethylenecampher mit 17,5 gr destilliertem Oxymethylenecampher. Beide Substanzen werden fein pulverisiert und innig gemischt in einem Bechergläschen erhitzt (Oelbad). Bei 90° wird die Masse flüssig, dann zäh und allmählich ganz fest, erst bei 240° schmilzt sie wieder: man erhitzt bis zum ruhigen Fluss der Schmelze und giesst dann in ein Schälchen. Die heiss zitronengelbe Masse erblasst beim Abkühlen und ist kalt fast weiss. Die letzten Spuren eventuell nicht kondensierten Oxymethylenamphers werden durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entfernt. A. 281, 356 (1894).

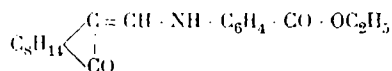
183° Erweichen, bei 189° trübe Schmelze unter Aufkochen.) Auch geben beide Körper das gleiche Nitrosamin.

Der wasserunlösliche Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge und Äther geschüttelt. Wird der wässrige Teil (nach dem Trennen im Scheidetrichter) angesäuert, so fällt Oxymethylencampher aus, Smp. 80—81°.

Die ätherische Lösung wird zur Trockne verdampft und ein Teil des harzigen Rückstandes mit alkoholischer Oxalsäure behandelt. Das entstandene Oxalat ist in siedendem Wasser schwer löslich; es wird umkrystallisiert aus warmem Alkohol, dem man vorsichtig (da sonst Schmierer!) Wasser zufügt. Es fällt dann ein schwerer, sandiger Niederschlag aus. Das Oxalat schmilzt bei 248° zum trüben Fluss und wird nur langsam bis 250° klar. Obgleich der Schmelzpunkt sehr nahe an dem des Oxalates der durch Reduktion des Amidomethylencamphers erhaltenen Base liegt, unterscheiden sich die Körper wesentlich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser, können also nicht identisch sein.

Wird der nicht in's Oxalat verwandelte Teil des Rückstandes als Chlorhydrat wieder mit Wasser gekocht, so zeigt sich wieder das gleiche Zersetzungsbild: wieder ist Oxymethylencampher nachzuweisen.

Es sollte noch versucht werden, ein Derivat des Aminomethylencamphers zu reduzieren; wir wählten dazu den Methylencampher-p-amidobenzoösäureäthylester



10 gr des Anästhesinderivates wurden in 50 cm³ Methylalkohol und 150 cm³ Aether gelöst und wie üblich mit zweimal 10 gr Amalgam reduziert. Der Rückstand des ätherischen Filtrates, eine harzige, schmierige Masse, wurde mit viel Wasser gekocht und noch heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich eine geringe Menge eines mycelartigen Körpers aus; der Smp. 89° zeigte, dass es abgespaltener p-Aminobenzoösäureester war (Smp. 89°). Der Rückstand, nunmehr eine spröde Masse, wurde in wenig Alkohol aufgenommen; dabei blieb ein schwerer sandiger Niederschlag zurück, 1,9 gr. Nach dem Umkrystallisieren aus 200 cm³ siedendem Alkohol, bildete er kleine Prismen, die bei 278—279° schmelzen.

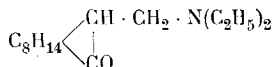
0,1682 gr Subst. gaben 7,4 cm³ N₂ (19°, 738 mm)

Gef. N 4,87 %

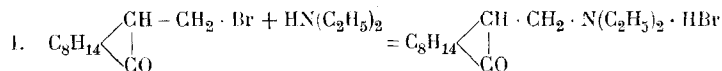
Der Wert liegt merkwürdig nahe bei dem des Ausgangsmateriales: für $C_{20}H_{25}O_3N$ berechnet sich $N = 4,21\%$. Unverändertes Ausgangsmaterial kann es aber nicht sein: der Smp. liegt 103° höher; eine solche Schmelzpunkterhöhung kann auch nicht bedingt werden durch einfache Hydrierung der Doppelbindung; vielmehr muss eine tiefgehende Veränderung der Molekel stattgefunden haben; vielleicht eine Wasserabspaltung. Für $C_{20}H_{23}O_2N$ Ber. $N = 4,53\%$.

Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt.

Diäthyl-camphomethyl-amin.



Während es nicht möglich war, die Umsetzung des Camphylbrommethans mit Ammoniak quantitativ zu verfolgen, gelang dies bei der Anwendung von Diäthylamin. Die Mengenverhältnisse wählten wir so, dass einer Mol. Camphylbrommethan eine Mol. Diäthylamin entsprach + 25 % Überschuss.



25 gr Camphylbrommethan werden in einer kleinen Druckflasche mit 10 gr Diäthylamin versetzt. Die anfangs klare Lösung wird während zwanzig Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten bildet der Inhalt eine feste Krystallmasse. Sie wird zerdrückt, mit trockenem Äther quantitativ auf eine Nutsche geschwemmt, abgesogen und mit trockenem Äther gewaschen. Es bleiben zurück 15,7 gr perlmutterglänzende Blättchen. Zur Reinigung wurden sie in wenig abs. Alkohol gelöst und mit trockenem Äther versetzt bis zur beginnenden Trübung. Die ausfallenden Blättchen haben den Smp. 210° . Dass es sich um Diäthylaminbromhydrat handelt, geht aus der Analyse hervor.

0,3986 gr Subst. gaben $32,5 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (24° , 742 mm)

$C_8H_{12}NBr$ Ber. $N = 9,09\%$ Gef. $N = 8,87\%$

Die Umsetzung verläuft quantitativ. Aus dem ätherischen Filtrat wird durch Destillation Methylencampher gewonnen. Bei 13,5 mm Hg gehen von $95-100^{\circ}$ 12,9 gr über = $78,7\%$ der Theorie; die folgende Fraktion $100-138^{\circ}$, 3,2 gr, besteht zum grössten Teil aus Methylencampher. Leitet man nämlich in die ätherische Lösung trockenen Bromwasserstoff, so fällt 1,1 gr Bromhydrat aus = 0,8 gr freier Base (d. h. $0,8\%$ der theoretisch

möglichen Menge). Wird diese Menge aus Fraktion II in Abzug gebracht, so bleibt für Methylenecampher 2,4 gr = 14,3 %. Gesamt-
ausbeute an Methylenecampher 93,0 %¹⁾.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die Reaktion nicht nach Gleichung I verläuft, vielmehr die Base als bromwasserstoff-
abspaltendes Mittel auf Camphylbrommethan wirkt (wie Alkalien).

Diäthylamin lässt sich aber an Methylenecampher anlagern nach der gleichen Methode wie Ammoniak, nur sind die Ausbeuten noch geringer.

27,9 gr von im Vakuum destilliertem Methylenecampher werden mit 30 gr Diäthylamin (ca. dreifacher Überschuss) in einer kleinen Druckflasche vierzehn Stunden auf 100° erhitzt. Die erkaltete Lösung wird in einen Destillierkolben gegossen, auf dem Wasserbad das überschüssige Diäthylamin abdestilliert (20 gr) und der Rückstand im Vakuum destilliert; bei

11,5 mm Hg gehen von 91—136° 19,8 gr über; hauptsächlich unveränderter Methylenecampher, mit nicht unbedeutlichen Mengen der gebildeten Base.

9 mm Hg von 140—141° 11,5 gr reine Base = 28,5 % der theoretischen Menge.

Längeres Erhitzen (bis zu achtundvierzig St.) erhöht die Ausbeute nicht. Praktisch ist diese unvollständige Anlagerung ohne grosse Bedeutung, da die nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien unverändert zurückgewonnen werden (Diäthylamin zu 80—90 %, Methylenecampher zu 90—95 %) und sofort wieder zur Synthese verwendet werden können. Das Diäthylamin²⁾ war ein technisches, stark rot gefärbtes Produkt von 98 bis 99 %, und wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Später verwendeten wir reines, farbloses, mehrmals über festem Kaliumhydroxyd destilliertes Diäthylamin und erhielten nur noch ganz unbefriedigende Ausbeuten (5—8 %), die sich durch höheres Erhitzen (150—200°) unwesentlich steigern liessen (12,5 %). Man muss also annehmen, dass in dem technischen Produkt von der Fabrikation herrührende Verunreinigungen waren, welche die Anlagerung katalytisch beschleunigten.

1) Vergl. Fussnote¹⁾ S. 521.

2) Das Diäthylamin verdanken wir der Freundlichkeit der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel.

Zur Reindarstellung der Base wird das Rohprodukt im Vakuum destilliert, aus einem *Claisen*-Kolben, dessen Schenkel ungefähr 5 cm hoch mit *Raschig*'schen Glasringen angefüllt ist, und so als Kolonne wirkt.

Bei 8,5 mm gehen über von 114—135° 8,3 gr Vorlauf
 136—137,5° 14,5 gr
 bei 137,5° konstant 11,3 gr reines Amin.

Die freie Base bildet eine schwachgelbliche Flüssigkeit von öligem Konsistenz und schwach basischem Geruch. Mit Wasser nicht mischbar, dagegen in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,3054 gr Subst. gaben 16,6 cm³ N₂ (21°, 736 mm)
 C₁₅H₂₇ON Ber. N 5,90 % Gef. N 6,06 %

Das Chlorhydrat wird dargestellt, indem man in eine Lösung der Base in trockenem Aether gasförmigen trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Es fällt sofort ein voluminöser Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abgeseigt und mit trockenem Aether gewaschen wird. Zur Reinigung wird das Salz in wenig warmem absolutem Alkohol gelöst und mit viel trockenem Aether versetzt. Lässt man im Eisschrank stehen, so scheiden sich feine, weisse Nadelchen aus. Smp. 167—168,5°. In Wasser leicht löslich mit bitterem Geschmack.

0,2186 gr Subst. gaben 10,3 cm³ N₂ (24°, 743 mm)
 C₁₅H₂₇ON · HCl Ber. N 5,11 % Gef. N 5,25 %

Das Chloroplatinat wird dargestellt durch Vermischen einer wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (10 % Pt). Sofort fällt ein zuerst harziger orangegefärbter Niederschlag aus, der jedoch bald krystallinisch fest wird. Aus heissem Wasser umkrystallisiert (ziemlich leicht löslich) bildet es feine lachsfarbene Nadelchen vom Smp. 194°; bei 212° tritt Zersetzung unter Aufkochen ein.

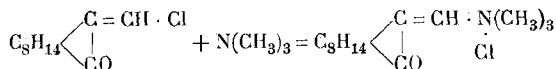
I. 0,2864 gr Subst. gaben 0,0627 gr Pt
 II. 0,3121 gr Subst. gaben 0,0685 gr Pt

C₃₀H₅₆O₂N₂Cl₆Pt Ber. Pt 22,07 %
 I. Gef. „ 21,90 %
 II. Gef. „ 21,95 %

Quaternäre Ammoniumverbindungen:

Methylenampher-trimethylammonium-chlorid.

Methylenampherchlorid lagert sich sehr leicht schon in der Kälte an Trimethylamin an unter Bildung des Chlorides einer quaternären Ammonium-Verbindung.



9 gr Methylencampherchlorid (1 Mol.) werden unter Kühlung mit kaltem Wasser in kleinen Portionen in 10 gr einer 33-prozentigen Lösung von Trimethylamin in absoluten Alkohol (1 Mol.) gegossen. Bald scheiden sich weisse, seidenglänzende Nadelchen aus, die sich mit der Zeit so vermehren, dass ein dicker Krystallbrei entsteht. Man lässt einige Stunden im gut verschlossenen Kolben stehen, fällt dann das Reaktionsprodukt völlig mit viel absolutem Äther und saugt nach etwa einer Stunde rasch ab. Sehr rasches Arbeiten ist nun notwendig, da das Salz extrem hygroskopisch ist. Um die letzten Spuren von eventuell unverändertem Methylencampherchlorid zu entfernen, bringt man das Produkt in einen Soxleth-Extraktionsapparat, der mit absolutem Äther beschickt wird (im Siedekolben befinden sich einige Stückchen metallisches Natrium, auf dem Kühler ist ein Chlorcalciumrohr). Nach etwa drei Stunden ist das Salz frei von unverändertem Ausgangsmaterial (riecht nur noch schwach nach Trimethylamin)¹⁾.

Das rein weisse Salz wird im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet; die Ausbeute ist quantitativ (11,5 gr). In Wasser ist es äusserst leicht löslich, die Lösung schmeckt intensiv bitter; beim Stehen in der Laboratoriums-atmosphäre zerfliesst es rasch. Auch in absolutem Alkohol ist es relativ leicht löslich, unlöslich dagegen in absolutem Äther.

Zur Analyse wird eine Probe (4,5 gr) in wenig warmem absolutem Alkohol gelöst, filtriert und mit absolutem Äther versetzt, so lange die Lösung noch klar bleibt. Beim Erkalten scheiden sich quadratische, glasglänzende Tafeln aus, die abgesogen, mit wenig abs. Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet werden (3,5 gr). Smp. 162°.

0,3817 gr Subst. gaben 23,6 cm³ N₂ (22°, 744 mm)

C₁₄H₂₁NOCl Ber. N 5,44% Gef. N 5,41%

Das Chloroplatinat wird dargestellt, indem man eine konzentrierte filtrierte Lösung des Salzes in Wasser mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt (10% Pt). Die zuerst entstehende opalisierende Fällung löst sich wieder beim Erwärmen. Nach dem Einengen scheiden sich braungelbe salmiakartige Krystalle aus; sie werden abgesogen und getrocknet. Das Platinsalz lässt sich

¹⁾ Der Aether ist schwach rot gefärbt und das Natrium von roten Krusten überzogen von Dicumpho-äthandiën, das sich aus unverändertem Methylencampherchlorid durch die Wirkung des Natriums gebildet hat. Helv. 2, 229 (1919).

gut aus heissem Wasser umkrystallisieren; es bildet dann 2—4 mm lange orangefarbene, spiegelnde Prismen, die bei sehr langsamem Erhitzen bei 169—170° schmelzen.

0,2975 gr Subst. gaben 0,0682 gr Pt

$C_{23}H_{48}O_2N_2Cl_6Pt$ Ber. Pt 22,90 % Gef. Pt 22,92 %

Reaktionen:

1. Längeres Kochen der salzsauren Lösung des Chlorides scheint es nicht zu zersetzen.

2. Wird die wässrige Lösung des Chlorids mit Natriumhydroxyd versetzt, so bleibt sie zunächst klar, trübt sich erst allmählich und riecht intensiv nach Trimethylamin. Der sich mit der Zeit bildende Niederschlag löst sich beim Erwärmen klar auf. Auf Säurezusatz fällt Oxymethylencampher flockig aus.

3. 8,5 gr Chlorid werden in 15—20 cm³ Wasser gelöst, mit dem gleichen Volum kaltgesättigter Sodalösung versetzt und auf dem siedenden Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Die zuerst klare Lösung trübt sich allmählich, und, während Trimethylamin in grosser Menge entweicht, scheidet sich ein dicker, weisser, krystalliner Niederschlag aus. Ungefähr eine Stunde wird noch erwärmt, dann der Niederschlag abgesogen und gewaschen; das Filtrat wird mit Sodalösung versetzt und nochmals erwärmt (zwei Stunden); es scheidet sich noch eine weitere Portion aus, die mit der ersten vereinigt wird. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper glänzende Täfelchen, die bei 186 bis 187° schmelzen. Der Schmelzpunkt liess vermuten, dass es sich um das Anhydrid des Oxymethylencamphers handelt (*Claisen* gibt dessen Smp. zu 188—189° an). Dies ist tatsächlich der Fall: das Anhydrid lässt sich durch Kochen mit Alkali zu Oxymethylencampher aufspalten.

Eine Probe des Anhydrides wird in siedendem Alkohol gelöst, mit konzentrierter Natronlauge versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Nach dreistündigem Kochen bewirkt Wasserzusatz keine Fällung mehr. Es wird nun mit Wasser verdünnt, das überschüssige Alkali durch Säurezusatz etwas abgestumpft und zur Entfernung des Alkohols eingeeengt. Nach dem Erkalten fällt beim Ansäuern flockiger Oxymethylencampher aus; aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert bildet er derbe Prismen vom Smp. 81—82°.

Eine Probe in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Kupferacetatlösung versetzt und eingeeengt, lieferte das Kupfersalz; aus Benzin umkrystallisiert zeisiggrüne Nadelchen vom Smp. 125—126°.

Methylcampher-trimethyl-ammonium-bromid.

Analog der Anlagerung von Methylencampher-chlorid an Trimethylamin versuchten wir, das gesättigte Methylcampher-trimethyl-ammoniumchlorid darzustellen, leider vergeblich.

6,7 gr reines Camphylchlormethan¹⁾ wurden mit 18 gr einer 33-prozentigen Lösung von Trimethylamin in absolutem Alkohol (Präparat *Kahlbaum*) im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit langen Nadeln angefüllt. Das gebildete Salz wird vollständig mit viel trockenem Aether gefällt, abgesogen und zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial im *Saxlet* extrahiert. Ausbeute 2,8 gr. Aus dem Filtrat werden durch Destillation im Vakuum 4,6 gr Methylencampher regeneriert = 84% bezogen auf das Ausgangsmaterial.

Die 2,8 gr Salz wurden in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt; die anfangs gelbe Lösung wird beim Einengen auf dem Wasserbad intensiv rubinrot. Beim Erkalten scheiden sich derbe Krystalle aus, Smp. 225° unter Aufkochen, die als das Chloroplatinat des Trimethylaminchlorhydrates erkannt wurden.

0,6149 gr Subst. gaben 0,2222 gr Pt

$[N(CH_3)_3 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ Ber. Pt 36,97% Gef. Pt 36,14%

Die Reaktion hat also nicht im gewollten Sinne stattgefunden, die Base spaltete bloss Chlorwasserstoff ab.

Von mehr Erfolg begleitet war auffallenderweise die Umsetzung des Camphylbrommethans mit Trimethylamin.

1. 10 gr Camphylbrommethan wurden mit 10 cm³ trockenem Aether versetzt und 10 gr einer 33-prozentigen Lösung von Trimethylamin in absolutem Alkohol zugefügt. Die klare Lösung wurde bei Zimmertemperatur in einer gut schliessenden Flasche sich selbst überlassen. Am folgenden Tag begann die Ausscheidung feiner glasklarer Kryställchen, die sich mit der Zeit zu derben Prismen auswuchsen. Nach sieben Tagen wurde das Salz mit viel trockenem Aether gefällt und nach einigem Stehen abgesogen. Ausbeute an Rohprodukt 3,0 gr = 24,1% der Theorie. Bei 186° erweicht die Masse und schmilzt klar bei 237°.

2. 11,7 gr Camphylbrommethan wurden mit 12 gr Trimethylaminlösung in einer kleinen Druckflasche während drei Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen war der Inhalt mit Krystallen durchsetzt. Das Salz wurde mit Aether völlig gefällt und abgesogen, Ausbeute 6,8 gr. Aus dem ätherischen Filtrat konnten durch Schütteln mit Wasser und Verdampfen desselben weitere 0,4 gr gewonnen werden. Gesamtausbeute an Rohprodukt: 7,2 gr = 49,5%.

3. 1 gr Camphylbrommethan wurde mit 2,5 cm³ Trimethylaminlösung während zwölf Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Fällen mit Aether ergaben sich 0,6 gr = 48,3% Rohprodukt.

¹⁾ Aus Camphylcarbinol + Thionylchlorid. *Helv.* 1, 459 (1918).

Das Optimum liegt also bei 100°. Die Ausbeute kann noch etwas erhöht werden durch Zusatz von Äther.

4. 28 gr Camphylbrommethan werden in einer Druckflasche in 50 cm³ trockenem Äther gelöst, mit 30 gr Trimethylaminlösung versetzt und während fünfzehn Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Noch warm ist der Flascheninhalt mit langen Prismen durchsetzt, beim Abkühlen scheiden sich allmählich feine Blättchen aus. Zur völligen Fällung wird wieder mit viel Äther versetzt und nach einigem Stehen abgesogen. Ausbeute an Rohprodukt 20,7 gr = 59,5 % der Theorie. Aus dem ätherischen Filtrat werden durch Destillation im Vakuum 14,0 gr Methylencampher regeneriert, der, wieder in Camphylbrommethan verwandelt, zur Synthese verwendet werden kann; praktisch erhöht sich also die Ausbeute noch beträchtlich.

Das Rohprodukt besteht aus zwei Körpern, die sich durch ihre Krystallform unterscheiden: lange, derbe Nadeln, welche zuerst ausfallen und feinglänzende Blättchen. Die Vermutung lag nun nahe, einer der beiden Körper könne Trimethylamin-bromhydrat sein. Es wurde daher ein Vergleichstyp dargestellt durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in Trimethylaminlösung. Das auf Zusatz von viel Aether ausfallende Produkt wurde zur Reinigung in wenig warmem Alkohol gelöst und solange mit Aether versetzt, als die Lösung noch klar bleibt, es krystallisieren derbe, glasklare Krystalle von Trimethylaminbromhydrat aus, die scharf bei 240—241° schmelzen. Sehr ähnlich mit diesen sind die groben Nadeln des Rohproduktes. Tatsächlich zeigen sie auch (mit der Pinzette herausgelesen) den gleichen Smp.: bei 235° Erweichen, bei 240° scharfer Smp. Eine Mischung mit dem Kontrolltyp zeigte keine Depression.

Einige Schwierigkeiten bot die Trennung des Trimethylamin-bromhydrates vom quaternären Ammoniumsalz; sie kann ausgeführt werden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol. Das Rohprodukt (13,9 gr) wird in wenig warmem Alkohol (45 cm³) gelöst, zuerst gehen die Blättchen in Lösung. Beim Erkalten fällt eine Mischfraktion beider Körper aus (11,5 gr); aus dem Filtrat wird durch Zusatz von viel Aether das quaternäre Ammoniumsalz gefällt (21 gr). Bei 173° erweicht es, schmilzt nur kurze Zeit klar bei 196°, trübt sich, wird fest und schmilzt zum zweiten Mal unter Zersetzung bei 278°. Die Mischfraktion wird nochmals in ca. 30 cm³ warmem Alkohol gelöst, daraus krystallisiert reines Trimethylaminbromhydrat, Smp. 238—239°. Aus dem Filtrat werden durch Fällen mit Aether weitere 4 gr Ammonsalz erhalten (171° Erweichen, 190° erstes Schmelzen, 281° Aufkochen). Gesamtausbeute an Ammoniumsalz: 6,1 gr. Diese Trennungsmethode ist natürlich sehr unvollständig.

Zur Trennung eignet sich besser die Verwendung von Chloroform. Trimethylamin-bromhydrat löst sich darin nur in verschwindenden Mengen, die Lösung bleibt auf Ätherzusatz klar.

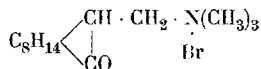
Das Ammonsalz dagegen löst sich in heissem Chloroform leicht und krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadelchen aus.

26,7 gr Rohprodukt werden mit 100 cm³ über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknetem Chloroform am Rückflusskühler gekocht. Die heisse Lösung wird von den ungelösten derben Krystallen abfiltriert, und diese werden noch zweimal mit je 20 cm³ Chloroform aufgekocht und abfiltriert. Der Rückstand, 13,7 gr, ist reines Trimethylamin-bromhydrat. Die vereinigten Filtrate werden bis zum Sieden erhitzt und mit trockenem Äther versetzt bis zur beginnenden Trübung (es ist nur wenig Äther nötig). Die sich beim Erkalten abscheidenden Blättchen werden abgesogen und mit wenig Äther gewaschen. Ausbeute 8,8 gr. Aus dem Filtrat werden durch Zusatz von viel Äther weitere 3,8 gr gewonnen. Aus 28 gr Camphylbrommethan werden so erhalten 10,0 gr Ammoniumsalz.

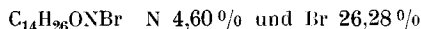
Das Salz bildet farblose feine Blättchen. Bei 183° erweichen sie, schmelzen nur kurze Zeit klar bei 192°, werden dann wieder fest und schmelzen zum zweiten Male unter Aufkochen bei 286°. Es ist leicht löslich in Wasser, jedoch nicht so hygroskopisch wie das entsprechende ungesättigte Salz, leicht löslich auch in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzin.

In dieser Verbindung liegt jedoch nicht das gesuchte Methylcampher-trimethylammonium-bromid vor.

Diesem Körper



entsprechen die Prozentzahlen.



Die Analysen ergaben aber:

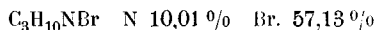
0,4728 gr Subst. gaben 34,0 cm³ N₂ (22°, 744 mm). Gef. N 7,93 %

0,2896 gr Subst. gaben 19,0 cm³ N₂ (17,5°, 744 mm). Gef. „ 7,39 %

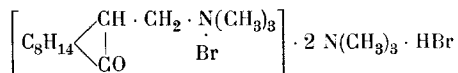
0,2270 gr Subst. gaben 0,2148 gr AgBr Gef. Br 40,27 %

0,1814 gr Subst. gaben 0,1756 gr AgBr Gef. „ 41,19 %

Trimethylaminbromhydrat N(CH₃)₃ · HBr dagegen verlangt die Werte:



Die gefundenen Zahlen stimmen für eine Verbindung von 1 Mol. quaternärem Ammonsalz und 2 Mol. Trimethylaminbromhydrat.



Ber. N 7,19 % und Br. 41,04 %

Bei einer Reihe von Versuchen, welche von Herrn Dr. H. Züstlin freundlichst ausgeführt wurden, die quaternäre Base mit Alkali quantitativ zu zerlegen, konnte tatsächlich die Abspaltung von 3 Mol. Trimethylamin mit Sicherheit festgestellt werden. In einem mit Tropftrichter, Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr versehenen Kolben wurde eine abgesogene Menge des Salzes durch Zutropfen von Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt, das Trimethylamin wurde durch einen Wasserstoffstrom in eine Vorlage (*Péligot*-Röhre) geführt, wie sie bei der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* benützt wird; sie war mit einer abgemessenen Menge 0,5-n. Salzsäure beschickt. Zurücktitriert wurde unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Daneben entstand reiner Methylenampher.

1,4493 gr Subst. verbrauchten 14,5 cm³ 0,5 - n. HCl

Für die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{ON}_3\text{Br}_2$ berechnet sich der Gehalt an $\text{N}(\text{CH}_3)_3 = 30,3 \%$ Gef. 29,5 %.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

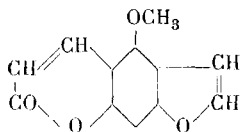
Synthesen in der Gruppe des Bergapten

von

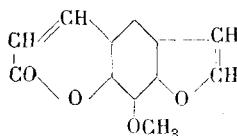
P. Karrer, A. Glattfelder und Fr. Widmer¹⁾.

(26. V. 20.)

Für das im rohen Bergamottöl vorkommende Bergapten und für das aus Fagara Xanthoxyloides stammende Xanthotoxin sind von Thoms auf Grund der Arbeiten von Pomeranz²⁾, Thoms³⁾, und Thoms und Baeteke⁴⁾ die folgenden Konstitutionsformeln aufgestellt worden:



Bergapten



Xanthotoxin

Es sind somit beides Cumaron-Cumarinderivate. Mit den Hilfsmitteln moderner Synthese schien es uns möglich, präparativ in diese interessante Gruppe vorzudringen; als letztes Ziel schwebt uns dabei vor, die beiden Natur-Produkte selber synthetisch aufzubauen. Wie wir im folgenden zeigen wollen, waren die bisher gewonnenen Resultate zum Teil unerwartet. Wenn wir vor Abschluss der ganzen Untersuchung heute die ersten Versuche mitteilen, so geschieht es, weil die Beschaffung der notwendigen Menge des schwer zugänglichen Ausgangsmaterials für die Synthese der beiden Naturprodukte selbst noch einige Zeit erfordern wird.

Um einerseits den Ausbau der Bergaptengruppe zu fördern, andererseits um in der Darstellung solcher Verbindungen Erfahrungen zu sammeln, haben wir zuerst möglichst einfache Cumaron-Cumarin-derivate aufzubauen versucht.

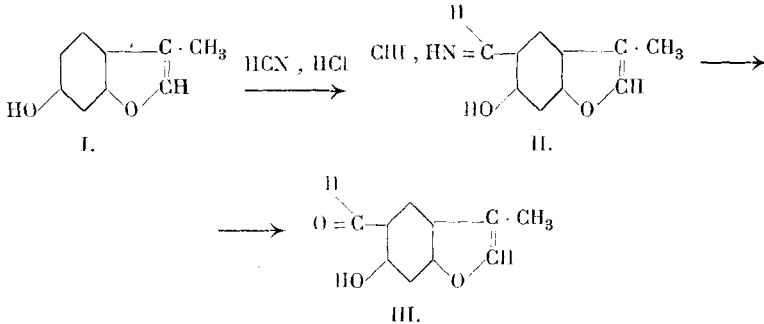
¹⁾ Die Anteile meiner beiden Mitarbeiter an vorliegender Untersuchung sind im experimentellen Teil durch die Buchstaben G. (Glattfelder) und W. (Widmer) wiedergegeben. P. Karrer.

²⁾ M. 12, 379 (1891). 14, 28 (1893).

³⁾ B. 44, 3325 (1911).

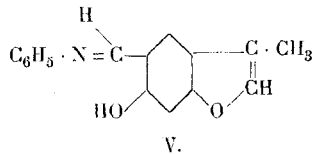
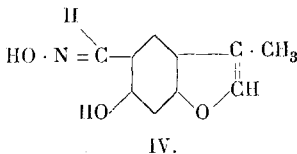
⁴⁾ B. 45, 3705 (1912).

Ein geeignetes Ausgangsmaterial hierfür schien uns das 2-Methyl-5-oxycumaron¹⁾ (I) zu sein, das wir früher schon für Synthesen benutzt haben. Wir kondensierten es mit Blausäure und Chlorwasserstoff zum 2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldimidchlorhydrat (II), das beim Verkochen mit Wasser den zugehörigen Aldehyd lieferte:

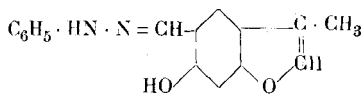


Nach allem, was bisher über die Substitution von Resorcinderivaten bekannt geworden ist, dürfte man diesem Aldehyd die obige Formel zuweisen, wonach also die Aldehydgruppe in Stellung 4 eingetreten ist. Trotzdem halten wir es aus Gründen, die nachher anzuführen sein werden, für nicht überflüssig, einen besonderen Beweis dafür zu erbringen; wir hoffen, diesen in Bälde durchführen zu können. Unter diesem Vorbehalt bezeichnen wir in dieser Arbeit den Aldehyd und die aus ihm gewonnenen Verbindungen so, dass die Aldehydgruppe als in 4-Stellung befindlich betrachtet wird.

Der 2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyd kristallisiert aus heissem Wasser in schönen, schwach gelblichen Nadelchen vom Smp. 181°. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid grün. Wir haben den Aldehyd weiter charakterisiert durch die Darstellung des Oxims (IV, Smp. 186°), des Anils (V, Smp. 160°) und des Phenylhydrazons (VI, Smp. 165°).

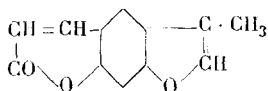


¹⁾ Helv. 2, 454 (1919).

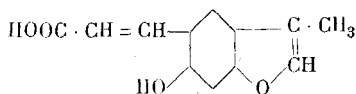


VI.

Wir beabsichtigten nun, den Aldehyd mittelst der *Perkin'schen* Cumarinsynthese in das zugehörige Cumarin (VII) umzuwandeln.

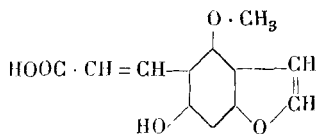


VII.

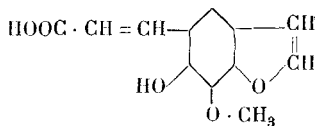


VIII.

Beim Erhitzen des 2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyds mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielten wir auch in vorzüglicher Ausbeute einen gut krystallisierenden, in Bicarbonat, Soda und Natronlauge unlöslichen Körper, der uns viel Kopferbrechen gemacht hat und dessen Natur uns auch heute noch nicht klar ist. Trotz der Alkaliunlöslichkeit ist er jedenfalls nicht das erwartete Cumarin, das beweisen die sehr stark abweichenden Analysendaten und das übrige Verhalten der Verbindung. Wenn man diesen „Zwischenkörper“ mit destilliertem Wasser verkocht, so geht er in kurzer Zeit quantitativ in die Säure VIII über, die wir als 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure bezeichnen wollen, und die mit den aus Bergapten und Xanthotoxin erhaltenen Säuren IX und X nahe verwandt ist:



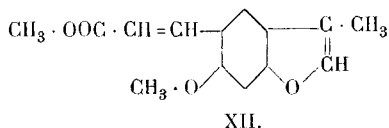
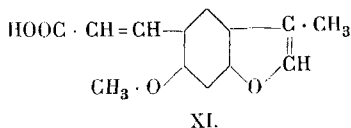
IX.



X.

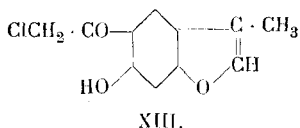
Wir legten Wert darauf, unsere 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure möglichst eingehend zu charakterisieren, um ihre Natur sicherzustellen, was angesichts der unaufgeklärten Konstitution des oben erwähnten „Zwischenkörpers“ notwendig war. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat in sehr stark alkalischer Lösung auf die Säure gewannen wir den Methyläther(2-Methyl-5-

methoxy-cumaron-4-acrylsäure XI); in schwach alkalischer Lösung entstand bei der Methylierung der 2-Methyl-5-methoxy-cumaron-4-acrylsäuremethyl-ester XII.



Beide Verbindungen krystallisieren gut; die erste (XI) ist sodalöslich, die letztere löst sich weder in Soda noch in Natronlauge.

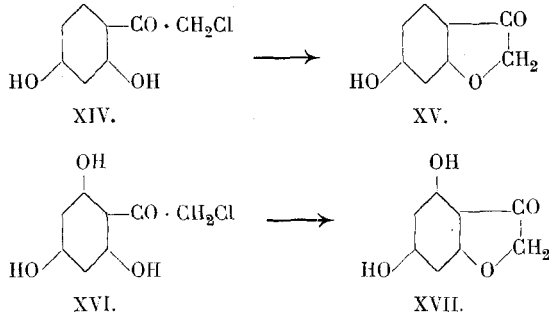
Es ist sehr eigentümlich, dass die 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure als solche beständig ist und nicht die geringste Neigung zeigt, unter Wasserabspaltung in das zugehörige Cumarin überzugehen. Wir haben es nicht an Versuchen fehlen lassen, diesen Ringschluss zu erzwingen, zunächst aber ohne Erfolg. Man wäre daher vielleicht versucht, dem Körper Cumarsäure-statt Cumarinsäure-konfiguration zuzuerkennen. Da bei *Perkin*'schen Cumarinsynthesen aus ortho-Oxyaldehyden aber Cumarine und keine Cumarsäuren erhalten werden, so müsste man hier einen Ausnahmefall annehmen. Andere Beobachtungen lassen eine solche Schlussfolgerung nicht unbedingt notwendig erscheinen. Als nämlich der eine von uns¹⁾ mit *A. Rüdlinger* das 2-Methyl-5-oxycumaron mit Chloracetonitril und Chlorwasserstoff kondensierte, bekam er zwar in ganz normaler Reaktion das Keton XIII, dessen Verhalten aber recht sonderbar ist:



*A. Sonn*²⁾ hat vor einiger Zeit gezeigt, dass die aus Resorcin bzw. Phloroglucin und Chloracetonitril gewonnenen Ketone Chloraceto-resorcin XIV und Chloraceto-phloroglucin XVI als solche kaum zu fassen sind, sondern unter Salzsäureabspaltung sehr leicht in die Cumarone XV und XVII übergehen.

¹⁾ *P. Karrer*.

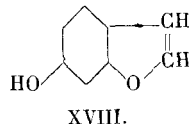
²⁾ *B.* 50, 1262 (1917).



Das 4-Chloraceto-2-methyl-5-oxycumaron XIII zeigt nun merkwürdigerweise nicht die geringste Neigung, Chlorwasserstoff abzuspalten und Ringbildung einzugehen. Es sieht also aus, wie wenn irgend eine sterische Hinderung solche Ringbildung verunmöglichen würde, und vielleicht ist auch dasselbe Moment die Ursache dafür, dass die 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure keine Tendenz zeigt, unter Ringschliessung das zugehörige Cumarin zu bilden.

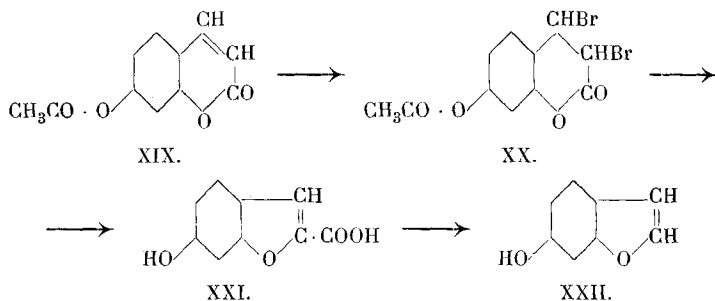
Wo der Grund der „Hinderung“ liegt, steht noch nicht fest. Eine andere Annahme wäre die, dass die Aldehydgruppe und der Chloracetyl-Rest im 2-Methyl-5-oxycumaron nicht in 4-, sondern in 3-Stellung eingetreten sind, wodurch dann die Unmöglichkeit des Ringschlusses eine Erklärung fände. Dies würde aber den bisher erprobten Regeln der Substitution so zuwider laufen, dass man sich nur nach exakter Beweisführung mit diesem Gedanken vertraut machen könnte. Wir hoffen, hierüber in einiger Zeit Näheres berichten zu können.

Um den Einfluss der am Furanring haftenden Methylgruppe auszuschalten und um den Naturprodukten noch näher zu kommen, versuchten wir nun, Cumaron-Cumarinderivate ohne Methylgruppe aufzubauen. Das hierfür geeignete Ausgangsmaterial musste das bisher noch unbekannte 5-Oxycumaron (XVIII) sein.



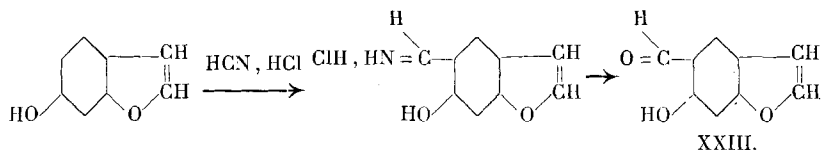
Die Bereitung solcher Verbindungen hat indessen sehr grosse Mühe erfordert, die experimentellen Schwierigkeiten erwiesen sich grösser als wir erwarteten. Es ist hier nicht der Ort, alle

die vielen Versuche zu schildern, die wir zur Gewinnung dieser relativ einfachen Körper, der Oxycumarone, durchführten. Sie verliefen meistens ganz resultatlos. Schliesslich ist uns die Darstellung des 5-Oxycumarons unter Innehaltung ganz bestimmter Bedingungen auf folgende Art geglückt: das 7-Acetoxy-cumarin¹⁾ XIX wurde durch vorsichtiges Bromieren in das 7-Acetoxy-cumarin-dibromid verwandelt (XX), dieses mit Alkali in absolutem Alkohol zur 5-Oxycumaron-1-carbonsäure (XXI) kondensiert und diese schliesslich durch schnell geleitete Kalkdestillation in das 5-Oxy-cumaron XXII übergeführt.



Aus 220 gr Resorcin gewinnt man so etwa 3 gr 5-Oxycumaron! Dieses ist eine farblose Substanz von sehr grossem Krystallisationsbestreben; man erhält aus Ligroin centimeterlange, flache Nadeln, Smp. 56°. Mit Eisenchlorid gibt die Substanz grüne Farbveränderung.

Wie das 2-Methyl-5-oxycumaron, reagiert auch das 5-Oxycumaron mit Cyanwasserstoff und Salzsäuregas unter Bildung des 5-Oxycumaron-4-aldimidchlorhydrats, das beim Verseifen mit heissem Wasser in den 5-Oxycumaron-4-aldehyd XXIII zerfällt:



Dass dieser die Aldehydgruppe in 4-Stellung enthält, halten wir nach all seinen Eigenschaften für feststehend. Er krystallisiert leicht, wenn auch weniger schön als das Methylhomologe; mit salzsaurem Anilin setzt er sich leicht zum Anil um. Erwähnenswert ist die charakteristische braunrote Eisenchloridreaktion,

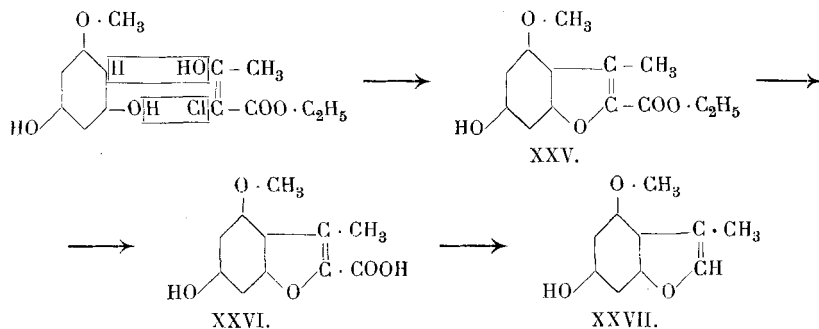
¹⁾ Pechmann, B. 17, 930 (1884).

während diese beim homologen 2-Methyl-5-oxycumaronaldehyd, wie wir oben ausführten, grün ausfällt. Dies könnte zu der Vermutung Veranlassung geben, dass zwischen den beiden Verbindungen ein tieferer konstitutioneller Unterschied besteht. Es ist indessen zu bedenken, dass die Eisenchloridreaktion auch bei sehr nahe verwandten Körpern ganz verschieden ausfallen kann¹⁾.

Die Anwendung der *Perkin'schen* Reaktion auf diesen Aldehyd führte ebensowenig wie beim oben beschriebenen Methylhomologen zum erwarteten Cumarin. Wir erhielten zwar eine in kaltem Alkali unlösliche Substanz, die sich in heisser Lauge zur Lösung bringen liess und durch Säuren daraus wieder ausgefällt wurde, die somit das Verhalten eines Cumarins aufwies. Es konnten aber bisher keine stimmenden Analysenzahlen erhalten werden, so dass die Frage nach der Natur dieses Körpers noch offen bleiben muss.

Es wird nun zu untersuchen sein, ob bei Phloroglucinderivaten Cumaron-Cumarin-Ringschluss bewirkt werden kann, oder ob er auch hier, wie bei den eben beschriebenen Resorcinderivaten, nicht gelingt. Einen Schritt haben wir in dieser Richtung bereits getan:

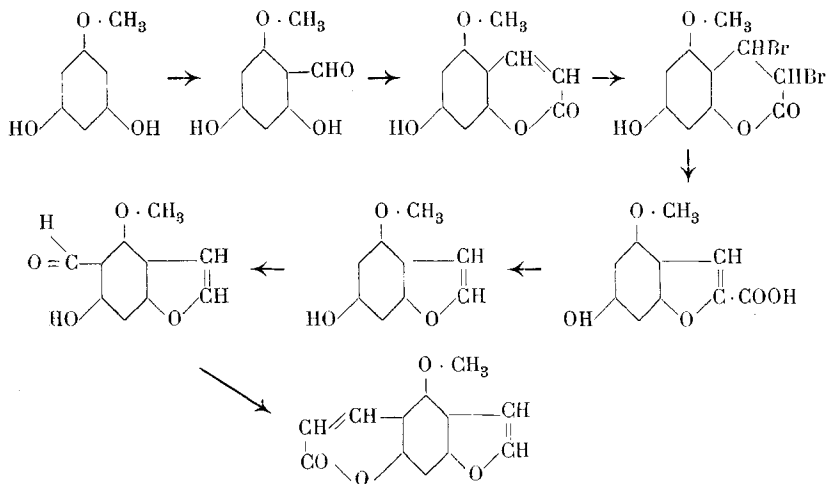
Der Phloroglucin-monomethyläther²⁾ liess sich mit Acetessigester und Natrium zu einem Methyl-methoxy-oxycumaron-carbonsäure-äthylester (XXV) kondensieren, dieser zur zugehörigen Carbonsäure (XXVI) verseifen, aus der bei vorsichtiger Sublimation das Methyl-methoxy-oxycumaron erhalten wird. In diesen Verbindungen kann der Cumaronring in ortho- oder para-Stellung zur Methoxygruppe an den Benzolkern angeschlossen sein. Im ersteren Fall sind die Körper in folgender Weise zu formulieren:



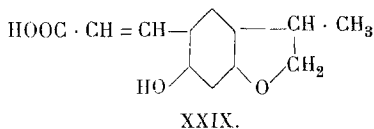
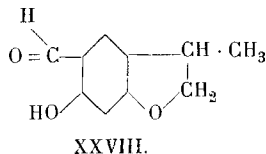
¹⁾ Siehe Aspidinol und Pseudo-Aspidinol. Helv. 3, 392 (1920).

²⁾ M. 21, 22, 437, 442 (1900). A. 329, 273 (1903).

Über die weiteren Umsetzungen des neuen Oxycumarons werden wir später berichten. Auch der Weg zur Bergapten-synthese, mit der wir zurzeit beschäftigt sind, ist vorgezeichnet. Wir wollen denselben Weg, den wir oben vom Resorcin aus einschlugen, bei dem Phloroglucinmonomethyläther gehen. Es wird der folgende sein:



Endlich bleibt noch zu erwähnen, dass wir zu einigen der oben beschriebenen Cumaronkörper auch die zugehörigen Cumarinverbindungen bereitet haben, wie beispielsweise den 2-Methyl-5-oxycumaran-4-aldehyd (XXVIII) und die 2-Methyl-5-oxycumaran-4-acrylsäure (XXIX).



Experimentelles.

2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyd (Formel III) (G.).

4 gr 2-Methyl-5-oxycumaron¹⁾ (Formel I) werden in 40 cm³ absolutem Äther gelöst, 1 gr gepulvertes, wasserfreies Zinkchlorid und

¹⁾ Hantzsch, B. 19, 2929 (1886); Pechmann, B. 34, 360 (1902); Karrer und Widmer, Helv. 2, 460 (1919).

5 cm³ wasserfreie Blausäure hinzugefügt, worauf in diese Mischung ein Strom von trockenem Salzsäuregas eingeleitet wird. Im Anfang des Prozesses wird zweckmässig mit Eiswasser gekühlt. Nach kurzer Zeit beginnen Krystalle sich abzuschneiden, worauf bald das Ganze zu einem Krystallbrei des Aldimidchlorhydrates (Formel II) erstarrt. Man nutsch ab, wäscht mit Äther aus, löst das Chlorhydrat in kaltem Wasser auf und verkocht diese Lösung, wobei der 2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyd, meist noch schwach grünlich gefärbt, ausfällt. Aus heissem Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert erhält man ihn in hübschen Nadelchen. Er ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser; leicht löst er sich in Alkohol auf. Smp. 181°.

0,00638 gr Subst. gaben 0,01589 gr CO₂ und 0,00266 gr H₂O

C₁₀H₈O₃ Ber. C 68,17 H 4,58 %

Gef. „ 67,92 „ 4,67 %

Zur Darstellung des Oxims (Formel IV) wurde der Aldehyd in heissem Wasser gelöst, 1¹/₂ Äquivalentgewichte Natriumcarbonat und 1¹/₂ Äquivalente salzsaures Hydroxylamin wurden zugefügt, worauf beim Erkalten das Oxim in langen, feinen weissen Nadeln und in sehr guter Ausbeute auskrystallisiert. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. Smp. 186° unter Zersetzung.

0,00580 gr Subst. gaben 0,380 cm³ N₂ (14°, 725 mm)

C₁₀H₉O₃N Ber. N 7,33 % Gef. N 7,43 %

Das Anil des 2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyds (Formel V) krystallisiert aus, wenn man zur heissen, verdünnt-alkoholischen Lösung des Aldehyds salzsaures Anilin zusetzt und erkalten lässt. Gelbe bis gelbbraune Nadeln. Aus Wasser umkrystallisiert liegt der Smp. bei 160° unter Zersetzung.

0,00827 gr Subst. gaben 0,409 cm³ N₂ (16°, 714 mm)

C₁₆H₁₃O₂N Ber. N 5,57 % Gef. N 5,49 %

Zur Darstellung des Phenylhydrazons des Aldehyds wird dieser in siedendem verdünntem Alkohol gelöst, eine essigsäure Lösung von Phenylhydrazin zugesetzt und die Mischung kurze Zeit gekocht. Den beim Erkalten erhaltenen gelben Niederschlag krystallisiert man aus verdünntem Alkohol um. Smp. 165° unter Zersetzung.

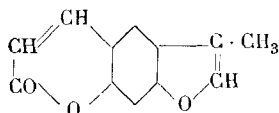
0,00950 gr Subst. gaben 0,877 cm³ N₂ (16°, 719 mm)

C₁₆H₁₄O₂N₂ Ber. N 10,52 % Gef. N 10,32 %

2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure (Formel VIII) (G).

2 gr 2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyd werden zusammen mit 4 gr geschmolzenem Natriumacetat und 10 gr frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im Ölbad am Rückflusskühler sechs Stunden lang gekocht. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemenge. Dann wird mit kaltem Wasser aufgenommen und bis zur vollständigen Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids stehen gelassen. Den ausgefallenen Niederschlag nimmt man jetzt in Äther auf und zieht die Ätherlösung dreimal mit kalter Sodalösung aus. Beim Verdunsten des Äthers bleibt ein orange gefärbter krystallinischer Rückstand, der sich aus Ligroin umkrystallisieren lässt. Man erhält so einen gelben, fein krystallinen Körper, der sich in Äther, Benzol und Alkohol leicht auflöst, dagegen unlöslich ist in kaltem Wasser und in Alkalien. Smp. 114°.

Diese oben als „Zwischenkörper“ bezeichnete Verbindung sollte der Darstellung nach ein Cumaron-cumarin:



sein. Damit in Übereinstimmung wäre die Unlöslichkeit in kalten Alkalien. Dass die Substanz trotzdem etwas anderes ist, zeigt die Analyse:

$C_{12}H_8O_3$	Ber. C 72,0	H 4,0%
	Gef. „ 67,3; 66,7; 65,0; 65,8	„ 4,5; 4,5; 4,7; 4,6%

Die gefundenen Analysenzahlen stammen von verschiedenen Präparaten.

Auch das Verhalten des „Zwischenkörpers“ gegenüber heissem Wasser spricht gegen die Cumarinnatur. Wird er in kochendem Wasser oder heissem verdünntem Alkohol aufgelöst, so krystallisiert beim Erkalten eine Substanz von anderen Eigenschaften aus. Sie wird aus Benzol in glänzenden, hellgelben Nadeln erhalten, schmilzt bei 199°, sublimiert teilweise bei höherer Temperatur, ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkalien (auch Bicarbonat). Die Acetonlösung entfärbt Kaliumpermanganat. Diese Eigenschaften, sowie

die Analysen lassen keinen Zweifel darüber, dass in der Verbindung die 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure vorliegt.

0,00504 gr Subst. gaben 0,01223 gr CO₂ und 0,00222 gr H₂O
 0,00600 gr Subst. gaben 0,01460 gr CO₂ und 0,00257 gr H₂O

C₁₂H₁₀O₄ Ber. C 66,04 H 4,62 %
 Gef. „ 66,18; 66,36 „ 4,93; 4,80 %

Im Vakuum lässt sich die Substanz, wenn auch nur mit sehr schlechter Ausbeute, sublimieren. Das Sublimat, aus hellgelben Nadelchen bestehend, schmolz bei 201° und gab folgende Analyse:

0,00429 gr Subst. gaben 0,01047 gr CO₂ und 0,00194 gr H₂O

C₁₂H₁₀O₄ Ber. C 66,04 H 4,62 %
 Gef. „ 66,56 „ 5,07 %

Wir haben versucht, die Substanz in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Kalilauge zu titrieren. Mit Phenolphthaleïn ist der Farbenumschlag ganz undeutlich. Etwas besser eignet sich Lackmus als Indikator. Unter Zugrundelegung unserer oben entwickelten Konstitutionsformel fanden wir so bei der Titration 102 % Säure. Der etwas zu hohe Wert findet in der Anwesenheit des phenolischen Hydroxyls seine Erklärung.

Methylierung der 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure (G.).

Die 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure wird in verdünnter Natronlauge aufgelöst und durch allmähliches Zufügen von Dimethylsulfat methyliert. Es ist darauf zu achten, dass die Reaktion der Flüssigkeit, besonders gegen den Schluss der Operation, nur sehr schwach alkalisch ist und dass Temperaturerhöhung vermieden wird. Allmählich scheidet sich aus der noch schwach alkalischen Lösung eine gelbe Substanz aus. Sie wird abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Schwach gelb gefärbte Nadeln, Smp. 216°. Gut löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Ligroïn; in kaltem Wasser und verdünnter Natronlauge praktisch unlöslich.

Die Analyse und die angeführten Eigenschaften zeigen, dass in dem Körper der 2-Methyl-5-methoxy-cumaron-4-acrylsäuremethylester (Formel XII) vorliegt.

0,00631 gr Subst. gaben 0,01585 gr CO₂ und 0,00314 gr H₂O

C₁₄H₁₄O₄ Ber. C 68,27 H 5,73 %
 Gef. „ 68,51 „ 5,58 %

Es gelingt auch leicht, die Methylierung der 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure so zu leiten, dass in der Hauptsache nur die phenolische Hydroxylgruppe methyliert wird. Zu diesem Zweck löst man die Säure in starker Kalilauge auf und setzt unter fortwährendem Schütteln Dimethylsulfat hinzu, ohne dass Kühlung notwendig ist. Aus der warm gewordenen, noch stark alkalischen Reaktionsflüssigkeit fällt in sehr geringer Menge ein Niederschlag aus. Hievon wird abfiltriert, das Filtrat angesäuert. Den ausgefallenen Niederschlag krystallisiert man aus Ligroin um. Hellgelbe Nadeln vom Smp. 209°, leicht löslich in Alkali. Diese letztere Eigenschaft sowie die Analyse lassen die Verbindung als die 2-Methyl-5-methoxy-cumaron-4-acrylsäure (Formel XI) erkennen.

0,00898 gr Subst. gaben 0,02206 gr CO₂ und 0,00440 gr H₂O
 0,00606 gr Subst. gaben 0,01489 gr CO₂ und 0,00289 gr H₂O

C ₁₃ H ₁₂ O ₄	Ber. C 67,22	H 5,21 %
	Gef. „ 67,00; 67,01	„ 5,49; 5,34 %

2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyd (Formel XXVIII) (G).

Bei der Darstellung wurde ganz ähnlich verfahren wie bei dem entsprechenden Cumaronkörper. Als Ausgangsmaterial diente das von *P. Karrer* und *Fr. Widmer* dargestellte 2-Methyl-5-oxycumaron¹⁾. 2,5 gr davon wurden in 30 cm³ wasserfreiem Äther gelöst, hierzu etwas gepulvertes, wasserfreies Zinkchlorid und 4 cm³ wasserfreie Blausäure gefügt, und in diese Mischung drei Stunden lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Chlorhydrat des entstandenen Aldimids fällt aus. Nach dem Abnutschen wird es in kaltem Wasser gelöst, diese Lösung verkocht, wobei beim Erkalten der Aldehyd in Nadelchen auskrystallisiert. Smp. 185°. Der 2-Methyl-5-oxycumaron-4-aldehyd löst sich leicht in Alkohol, schwer in kochendem, sehr schwer in kaltem Wasser. Er sublimiert in feinen weissen Nadelchen.

0,00461 gr Subst. gaben 0,01144 gr CO₂ und 0,00240 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Ber. C 67,40	H 5,66 %
	Gef. „ 67,68	„ 5,84 %

¹⁾ Helv. 2, 461 (1919).

Das Oxim des Aldehyds, ähnlich dargestellt wie dasjenige des 2-Methyl-5-oxycumaronaldehyds, schmilzt bei 190° unter Zersetzung.

0,01180 gr Subst. gaben 0,762 cm³ N₂ (15°, 719 mm)

C₁₀H₁₁O₃N Ber. N 7,25 % Gef. N 7,24 %

Auch das Anil und das Hydrazon lassen sich leicht darstellen und krystallisieren gut.

2-Methyl-5-oxycumaran-4-acrylsäure (Formel XXIX) (G.).

1 gr 2-Methyl-5-oxycumaran-4-aldehyd wurde mit 1,5 gr wasserfreiem Natriumacetat und 10 cm³ Essigsäureanhydrid sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wird mit Wasser verdünnt und die ganze Mischung zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten entsteht dann ein Niederschlag, der aus Benzol gut krystallisiert. Nach dem Trocknen bei 100° liegt der Smp. bei 208°. Die Substanz, schwach gelbliche Nadelchen darstellend, ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien. Sie ist die 2-Methyl-5-oxycumaran-4-acrylsäure.

0,00819 gr Subst. gaben 0,01965 gr CO₂ und 0,00428 gr H₂O

C₁₂H₁₂O₄ Ber. C 65,43 H 5,49 %

Gef. „ 65,45 „ 5,85 %

Es gelang auch hier nicht, ein Cumarin zu isolieren. Dagegen entsteht hier ebenfalls ganz ähnlich wie beim entsprechenden Cumarinderivat, als Produkt der *Perkin'schen* Synthese ein „Zwischenkörper“ von noch nicht aufgeklärter Natur, der durch das kochende Wasser in die Methyl-oxycumaran-acrylsäure verwandelt wird.

7-Acetoxy-cumarin-dibromid (Formel XX) (W.).

20 gr 5-Acetoxy-cumarin¹⁾ werden in 40 gr Chloroform aufgeschlämmt und unter gutem Schütteln portionenweise eine Lösung von 16 gr Brom in 16 gr Chloroform dazugegeben. Die entstandene braune Lösung giesst man nach kurzem Stehen in eine Krystallisierschale und lässt freiwillig verdunsten. Nach einer halben Stunde fügt man 5 cm³ Äther zur Reaktionsmasse und

¹⁾ B. 17, 930 (1884).

lässt weiter eindunsten. Es bleibt ein rotgefärbter Krystallbrei zurück, den man mit Äther digeriert, wobei die braunen Verunreinigungen in Lösung gehen. Jetzt werden die Krystalle, die das 7-Acetoxy-cumarin-dibromid sind, abgenutscht, mit Äther gut ausgewaschen und auf Thon abgepresst. Sie sehen meistens ganz weiss aus. Bei vorsichtigem Arbeiten lässt sich das Dibromid aus Alkohol umkrystallisieren. Zu diesem Zweck wird es fein gepulvert in siedenden absoluten Alkohol eingetragen; es löst sich auf. Die Lösung wird schnell filtriert und ins Dunkle gestellt, wobei beim Erkalten das 7-Acetoxy-cumarin-dibromid in weissen Blättchen auskrystallisiert.

Bei längerem Erwärmen und Stehenlassen der alkoholischen Lösung zersetzt sich die Substanz unter Bromabgabe. Smp. des umkrystallisierten Dibromids 114° (unter Aufschäumen). Ausbeute 50—60 % der Theorie.

0,01002 gr Subst. gaben 0,01324 gr CO₂ und 0,00195 gr H₂O
 0,11906 gr Subst. gaben 0,1226 gr AgBr

C ₁₁ H ₈ O ₄ Br ₂	Ber. C	36,27	H	2,21	Br	43,93 %
	Gef. „	36,04	„	2,18	„	43,81 %

5-Oxycumarilsäure (Formel XXI) (W.).

20 gr 5-Acetoxy-cumarin-dibromid werden fein pulverisiert in eine kalt gesättigte, klar filtrierte Lösung von 40 gr Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol eingetragen. Nach dem Umschütteln wird die Reaktionsmasse auf dem Wasserbad bis zum Sieden erhitzt und fünfzehn Minuten unter häufigem Bewegen im Sieden erhalten. Dabei fällt Kaliumbromid aus. Man verdünnt nun mit demselben Volumen Wasser und dampft den Alkohol vollkommen ab. Nach dem Erkalten wird die braune Lösung mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Es tritt Farbenumschlag nach rot ein und die 5-Oxycumarilsäure fällt als gelblich gefärbter Niederschlag aus. Man nutsch ab, wäscht mit Wasser gut aus. Zur Analyse wurde aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei die Säure mikrokrySTALLIN (Blättchen) erhalten wird. Sie kann auch durch Auflösen in Äther und vorsichtigen Zusatz von Petroläther rein und weiss gewonnen werden. Smp. 234—236° (unkorr.) unter Braunfärbung und Zersetzung.

In wässrigen Alkalien löst sich die 5-Oxycumarilsäure mit blauer Fluorescenz, die beim Kochen der Lösung verschwindet. Die alkoholische Lösung färbt sich bei Zusatz von Ferrichlorid braun.

0,00961 gr Subst. gaben 0,02132 gr CO₂ und 0,00315 gr H₂O
 0,00877 gr Subst. gaben 0,01944 gr CO₂ und 0,00289 gr H₂O

C₉H₆O₄ Ber. C 60,68 H 3,37 %
 Gef. „ 60,51; 60,45 „ 3,66; 3,67 %

5-Oxycumaron (Formel XXII) (W.).

Die mineral säurefrei gewaschene und getrocknete 5-Oxycumarilsäure wird, mit der dreifachen Gewichtsmenge frisch geglühtem Kalk innig gemischt, aus einer Retorte rasch destilliert. Es ist unumgänglich notwendig, dass die Destillation schnell erfolgt. Das 5-Oxycumaron destilliert als ein im Kühler erstarrendes farbloses Öl von spezifischem Geruch. Erfolgt die Krystallisation nicht von selbst, so wird sie durch kurzes Reiben mit dem Glasstab oder besser durch Impfen fast momentan ausgelöst. Das 5-Oxycumaron ist leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol und Ligroin, aus letzterem kann es in centimeterlangen, flachen Nadeln vom Smp. 56° gewonnen werden. In Alkalien löst es sich leicht auf. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grüne Farbenänderung; mit konzentrierter Schwefelsäure verharzt das 5-Oxycumaron unter Rotfärbung. Die Acetonlösung entfärbt Kaliumpermanganat schnell.

0,00797 gr Subst. gaben 0,02088 gr CO₂ und 0,00332 gr H₂O
 0,00727 gr Subst. gaben 0,01914 gr CO₂ und 0,00298 gr H₂O

C₈H₆O₂ Ber. C 71,62 H 4,51 %
 Gef. „ 71,45; 71,81 „ 4,66; 4,60 %

5-Oxycumaron-4-aldehyd (Formel XXIII) (G.).

In eine Lösung vom 1,0 gr 5-Oxycumaron in 10 cm³ absolutem Äther, der 2 gr wasserfreie Blausäure und etwas Zinkchlorid zugesetzt war, wurde zwanzig Minuten lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. In kurzer Zeit krystallisiert das entstandene Aldimidchlorhydrat aus. Man nutsch den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äther aus und verkocht mit ziemlich viel

Wasser. Beim Erkalten der wässrigen Lösung fällt der 5-Oxycumaron-4-aldehyd in weissen Flocken aus. Aus verdünntem Alkohol lässt er sich krystallinisch gewinnen. Er löst sich in Äther und Alkohol leicht, in Wasser, auch in heissem, sehr schwer. Bei 260° ist er noch nicht geschmolzen, aber bereits teilweise zersetzt. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von salzsaurem Anilin kanariengelb, ein Beweis für das Vorhandensein der Aldehydgruppe.

0,00590 gr Subst. gaben 0,01440 gr CO₂ und 0,00218 gr H₂O

C₉H₆O₃ Ber. C 66,7 H 3,73 %
 Gef. „ 66,6 „ 4,1 %

Anwendung der *Perkin'schen* Synthese auf den
 5-Oxycumaron-4-aldehyd.

1 gr 5-Oxycumaron-4-aldehyd, 2 gr wasserfreies Natriumacetat und frisch destilliertes Essigsäureanhydrid werden sechs Stunden zum Sieden erhitzt. Nach der Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch kaltes Wasser fällt ein flockiger Niederschlag aus. Dieser ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Ligroin, Alkohol, etwas besser löslich in Amylalkohol, sehr gut löslich in Benzol. Durch Aufnahme in letzterem Lösungsmittel und Ausfällen mit Äther oder durch Umlösen aus heissem Amylalkohol kann die Substanz gereinigt werden. Sie ist indessen nicht krystallisiert. Eine Sublimation gelang weder bei gewöhnlichem Druck noch im Vakuum. Der Körper löst sich in kochendem Alkali auf und fällt beim Ansäuern wieder aus.

Analyse der aus Amylalkohol umgelösten Substanz:

0,00748 gr Subst. gaben 0,0179 gr CO₂ und 0,00342 gr H₂O

0,008275 gr Subst. gaben 0,01967 gr CO₂ und 0,00397 gr H₂O

C₁₁H₆O₃ Ber. C 70,97 H 3,23 %
 Gef. „ 65,25; 64,8 „ 5,0; 5,35 %

Analyse des aus Benzol durch Ligroin-Fällung erhaltenen Präparates:

0,00783 gr Subst. gaben 0,01892 gr CO₂ und 0,00400 gr H₂O

C₁₁H₆O₃ Ber. C 70,97 H 3,23 %
 Gef. „ 65,9 „ 5,7 %

Die Analysen zeigen, dass ein einfaches Cumaron-cumarin nicht vorliegt. Die Natur des Körpers muss vorläufig als unbekannt betrachtet werden.

Methyl-methoxy-oxycumaron-carbonsäure-äthylester
(Formel XXV?) (G.).

Wir haben zur Gewinnung dieser Substanz einen analogen Weg eingeschlagen, wie er von *Hantzsch*¹⁾ und von *Karrer* und *Widmer*²⁾ zur Herstellung des m-Oxymethyl-cumarilsäureesters benutzt worden ist.

Zu einer Lösung von 1 Mol. Natrium in absolutem Alkohol wurde 1 Mol. Phloroglucin-monomethyläther³⁾ und sogleich 1 Mol. Chloracetessigester hinzugegeben. Eine sichtbare Reaktion war nicht zu erkennen. Nun kochte man fünfzehn Stunden am Rückflusskühler und destillierte den Alkohol ab. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, diese Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, und die Ätherlösung schliesslich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach ein- bis zweitägigem Stehen folgt teilweise Krystallisation. Die Krystalle werden abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie stellen den Methyl-methoxy-oxycumaron-carbonsäure-äthylester dar. Dieser ist leicht löslich in Äther, weniger gut in kaltem Alkohol. Smp. 230°. Die Ausbeute ist gering.

0,00669 gr Subst. gaben 0,01535 gr CO₂ und 0,00341 gr H₂O

C ₁₃ H ₁₄ O ₅	Ber. C 62,38	H 5,64 %
	Gef. „ 62,60	„ 5,70 %

Um aus dem Ester die freie Säure zu gewinnen, wird ersterer durch Erhitzen mit starker Kalilauge verseift. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit säuert man an, wobei die Methyl-methoxy-oxycumaron-carbonsäure als weisser Niederschlag ausfällt. Sie wird abgenutscht und mit Wasser gut ausgewaschen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Natronlauge, unlöslich in Wasser. Smp. 202° unter Zersetzung.

Methyl-methoxy-oxycumaron (Formel XXVII?) (G.).

Die Methyl-methoxy-oxycumaron-carbonsäure wurde gut getrocknet, mit geglühtem Kalk innig vermischt, und dieses Gemenge im Vakuum der Sublimation unterworfen. Es entstand ein weisses Sublimat von charakteristischem Cumarongeruch. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Es ist möglich, dass sie sich durch

¹⁾ B. 19, 2929 (1886).

²⁾ Helv. 2, 459 (1919).

³⁾ l. c.

Änderung der Darstellungsmethode verbessern lässt, was wir noch zu untersuchen gedenken.

Die sublimierte Substanz ist nach der Analyse das erwartete Methyl-methoxy-oxycumaron. Der Schmelzpunkt liegt, nach vorherigem Erweichen, bei etwa 75°.

0,00458 gr Subst. gaben 0,01136 gr CO₂ und 0,00241 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Ber. C	67,40	H	5,66 %
	Gef. „	67,66	„	5,89 %

4-Chloraceto-2-methyl-5-oxycumaron (Formel XIII).

In eine Lösung von 2-Methyl-5-oxycumaron in absolutem Äther gibt man die äquimolekulare Menge Chloracetonitril und etwas wasserfreies Zinkchlorid und leitet jetzt einen ziemlich raschen Strom von Chlorwasserstoff ein. Zuerst scheiden sich Oeltropfen, später (nach zwei- bis dreistündigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas) grünlich gefärbte Krystalle des Ketimidchlorhydrates ab. Nachdem die Krystallisation nicht weiter zunimmt, wird die Substanz abgenutscht, in kaltem Wasser gelöst und diese Lösung verkocht. Beim Erkalten krystallisiert das 4-Chloraceto-2-methyl-5-oxycumaron aus. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt es bei 192°; in verdünnter Natronlauge löst es sich leicht. Versuche, durch Erhitzen der alkalischen Lösung Ringschluss zum Cumaranonkörper zu bewirken, schlugen fehl.

0,01747 gr Subst. gaben 0,03777 gr CO₂ und 0,00646 gr H₂O

0,04477 gr Subst. gaben 0,02822 gr AgCl

0,06042 gr Subst. gaben 0,03524 gr AgCl

0,02419 gr Subst. gaben 0,01528 gr AgCl

C ₁₁ H ₉ O ₃ Cl	Ber. C	58,80	H	4,00	Cl	15,81 %
--	--------	-------	---	------	----	---------

	Gef. „	58,97	„	4,12	„	15,60; 15,57; 15,69 %
--	--------	-------	---	------	---	-----------------------

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität,

10. V. 1920.

Über Versuche zur Darstellung von Derivaten des Diamido-acetylens.

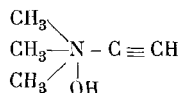
(4. Mitteilung über Acetylderivate¹⁾)

von

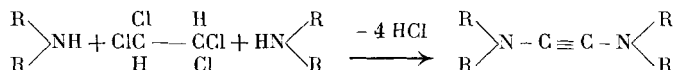
Paul Ruggli.

(27. V. 20.)

Im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, welche den Zweck verfolgen, zu Derivaten des unbekanntes Diamido-acetylens $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$ zu gelangen, in welchen die Amidowasserstoffatome teilweise oder ganz durch andere Gruppen ersetzt sind. Aus der Literatur ist mir nur eine Verbindung bekannt, welche überhaupt ein Stickstoffatom direkt an der Acetylenbindung trägt, das Trimethyl-äthynyl-ammoniumhydroxyd von Bode²⁾.



Formal erschien es naheliegend, das leicht zugängliche Acetylen-tetrachlorid als Ausgangsmaterial zu verwenden, indem man jederseits ein Chloratom mit einem sekundären Amin unter Chlorwasserstoffabspaltung umsetzt und nachträglich zwei weitere Molekeln Chlorwasserstoff abspaltet:



Basische Amine sind hierbei ausgeschlossen, da sie nur Chlorwasserstoff abspalten unter Bildung des weniger reaktionsfähigen Trichlor-äthylens³⁾ $\text{HClC}=\text{CCl}_2$. Es wurden daher Versuche mit dem nicht basischen Diphenylamin angestellt, doch erfolgte auch hier nur Abspaltung von Chlorwasserstoff ohne Kondensation.

¹⁾ Vergl. A. **392**, 92 (1912); **399**, 174 (1913); **412**, 1 (1916).

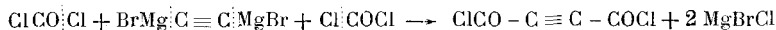
²⁾ A. **267**, 286 (1892); die Substanz wurde nur in Form von Doppelsalzen analysiert; sie ist ein Analogon des Neurins und giftiger als dieses.

³⁾ Dagegen reagiert das Trichloräthylen bekanntlich glatt mit Natriumalkoholat zu Dichlor-vinyl-äthyläther.

Mehr Aussicht bot eine andere Möglichkeit: der beiderseitige Abbau der Acetylen-dicarbonensäure zum nächst niedrigeren Amin, wobei formal Diamido-acetylen entstände. Für einen solchen Abbau haben wir drei Methoden zur Verfügung: den Abbau der Säureamide mit Brom und Alkali nach *Hofmann*, den Weg über die Säurehydrazide und Azide und Verkochen derselben mit Alkohol nach *Curtius*, und schliesslich die Spaltung der benzoylierten Hydroxamsäuren nach *Lossen*¹⁾.

Die Acetylen-dicarbonensäure selber resp. ihr Ester eignet sich wenig für diese Versuche, da die bei den genannten Reaktionen erforderlichen Reagenzien sich meist an die Acetylenbindung anlagern. So gibt bekanntlich Acetylen-dicarbonensäureester mit Hydrazin Pyrazolon-carbonsäureester²⁾. Hydroxylamin gibt, wie ich feststellte, mit Acetylen-dicarbonensäureester allerdings eine Hydroxamsäure, doch ist dieselbe nur in Form ihrer Salze beständig und zersetzt sich beim Versuch, sie zu isolieren. Der *Hofmann'sche* Abbau endlich ist bei ungesättigten Säuren nicht empfehlenswert³⁾.

Da *A. v. Baeyer*⁴⁾ seinerzeit beobachtete, dass Acetylen-dicarbonensäure (und ebenso die Diacetylen-dicarbonensäure) mit alkoholischer Salzsäure bei 0° ohne Addition verestert werden kann, dass sie also Chlorwasserstoff unter diesen Umständen nicht addiert, so wurde versucht, ob sich durch vorsichtige Behandlung mit Phosphorpentachlorid vielleicht das Säurechlorid ClCO-C≡C-COCl gewinnen liesse, welches präparativ wertvoll wäre; doch zeigte es sich, dass hierbei die Addition von Chlorwasserstoff unvermeidlich ist; es wurde das Säurechlorid der Chlorfumarsäure ClCO-CCl=CH-COCl erhalten. — Thionylchlorid wirkt auch beim Kochen auf Acetylen-dicarbonensäure nicht nennenswert ein. — Ein Versuch, aus Acetylen-dimagnesiumbromid und überschüssigem Phosgen nach der Gleichung



das Säurechlorid zu erhalten, gab nur harzige Substanzen.

¹⁾ *Lossen*, A. **175**, 313 (1874); vergl. auch *Thiele* und *Pickard*, A. **309**, 189 (1899).

²⁾ v. *Rothenburg*, J. pr. [2] **51**, 53 (1895).

³⁾ Vergl. *Ruggli* und *Hartmann*, Helv. **3**, 493 (1920); *Weerman*, A. **401**, 1 (1913).

⁴⁾ B. **18**, 2271 (1885).

Es war nun naheliegend, die dreifache Bindung der Acetylen-dicarbonssäure provisorisch zu schützen durch Anlagerung von Atomen, welche sich später an geeigneter Stelle unter Regenerierung der Acetylenbindung wieder abspalten lassen. Hier kommen vorwiegend Halogenen und Halogenwasserstoff in Betracht. Von den hierher gehörigen halogenierten Säuren ist die Dibrommaleinsäure (Formel I) am leichtesten zugänglich und wurde in der vorangehenden Arbeit von *P. Ruggli* und *C. Hartmann*¹⁾ untersucht. Von den Abbauverfahren ist das über die Hydrazide und Azide bei ungesättigten Säuren das günstigste, doch führte es zu einem ringförmigen Hydrazid (Formel II), welches kein Azid mehr bilden kann.



Infolgedessen wurden die Versuche auf die Transform, die Dibromfumarsäure (Formel III) ausgedehnt. Hier ist leider die umständliche Beschaffung des Materials hinderlich, da diese Säure nur durch Addition von Brom an Acetylen-dicarbonssäure erhalten werden kann. Auch entstehen hierbei, wie *Ott*²⁾ nachwies, daneben meist einige Prozente Dibrommaleinsäure, welche entfernt werden müssen. (Die Addition von Jod unter Bildung von Dijodfumarsäure³⁾ verläuft nicht besonders glatt.) Bei Addition von Brom an Acetylen-dicarbonssäureester entsteht ein schwer zu trennendes Gemisch von Dibromfumar- und Dibrommaleinester⁴⁾. Der naheliegende Gedanke, Dibrommaleinsäure oder ihre Derivate in die Fumarform umzulagern, ist nicht ausführbar, da nach *Ott*⁵⁾ in diesem Falle die Maleinform die stabile ist. Immerhin findet sich in der Literatur eine Stelle⁶⁾, wo angegeben wird, dass die Halogenmaleinsäuren bei der Veresterung durch Spuren freien Jods in fumaroide Formen übergehen, doch konnte ich bei einer Wiederholung dieser Versuche mit dem Ester auch unter absichtlichem Jodzusatz keinerlei Umlagerung beobachten, sondern

¹⁾ *Helv.* **3**, 493 (1920). ²⁾ *A.* **392**, 268 (1912).

³⁾ *Bruck*, *B.* **24**, 4118 (1891); **26**, 847 (1893).

⁴⁾ *Michael*, *J.* pr. **46**, 228 (1892).

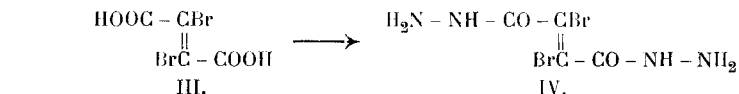
⁵⁾ *A.* **392**, 250 (1912).

⁶⁾ *Salmony* und *Simonis*, *B.* **38**, 2581 (1905).

nur die Ergebnisse von *Ott* in jeder Hinsicht bestätigen. Auch längere Belichtung konzentrierter wässriger Lösungen von Dibrommaleinsäure oder ihrem Natriumsalz bewirkte keine nennenswerte Veränderung.

Es wurden dann die verschiedenen Möglichkeiten zur Darstellung von Acetylen-dicarbonsäure eingehend verglichen; dabei wurde das ursprüngliche Verfahren von *Bandrowski*¹⁾ und *v. Baeyer*²⁾ (Fumarsäure + Br₂, -2HBr) als das beste befunden. Das theoretisch so hübsche Verfahren von *Jocitch*³⁾, das in einer Umsetzung von Acetylen-dimagnesiumbromid BrMgC≡CMgBr mit Kohlendioxyd besteht, gibt schlechte Ausbeuten und ein unreines Produkt. Ein Versuch, Natriumstaub unter Xylol mit Acetylen und Kohlendioxyd zu behandeln, gab keine nennenswerte Einwirkung. Es war nun denkbar, dass sich die leicht zugängliche Dibrommaleinsäure (Formel I) durch Bromentziehung in Acetylen-dicarbonsäure verwandeln liesse; da jedoch bei Anwendung von Zinkstaub Wasser sowie saure Reaktion zu vermeiden ist, musste in Pyridinlösung resp. Aceton-pyridin gearbeitet werden, was wegen der Schwerlöslichkeit des entstehenden Pyridinsalzes im kalten Pyridin schon misslich ist und auch keine brauchbaren Resultate gab. Eher anwendbar ist die Entbromung des Dibrommaleinsäureesters mit Zinkstaub; sie führt zum Acetylen-dicarbonsäureester, doch erfordert die Reaktion so langes Kochen, dass ein Teil verharzt. Ich ziehe daher die direkte Veresterung der Acetylen-dicarbonsäure nach *Michael* vor.

Lässt man nun auf Dibromfumarsäureester Hydrazin wirken, so erhält man, ähnlich wie beim Dibrommaleinsäureester⁴⁾, tiefe Violettfärbung und Verharzung unter Eliminierung des Broms. Dagegen gelang es nach einer Reihe von Versuchen, aus dem Säurechlorid der Dibromfumarsäure ClCO-CBr=CBr-COCl durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Äther-Petroläther das schön kristallisierte Dihydrizid der Dibromfumarsäure (Formel IV) zu gewinnen.

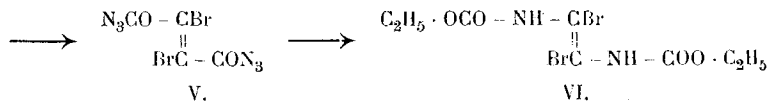


1) B. **10**, 839 (1877).

2) B. **18**, 677, 2269 (1885).

3) Bl. [3] **28**, 922 (1902). Vergl. auch *Wohl*, B. **45**, 339 (1912).

4) *Ruggli* und *Hartmann*, Helv. **3**, 493 (1920).



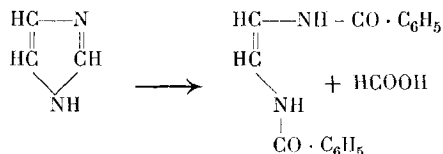
Leider konnte die Ausbeute nicht über 18 Prozent der Theorie gesteigert werden, da auch hier begreiflicherweise durch polymolekulare Reaktionen Bildung amorpher Produkte eintritt und auch das Hydrazid selber ziemlich empfindlich und leicht verseifbar ist. Die Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln, z. B. die Verwendung des in indifferenten Medien leichter löslichen wasserfreien Hydrazins, intensives Rühren oder Kühlen verbesserte die Ausbeute nicht. Einige Hoffnung setzte ich auf die schöne Methode von *G. Schröter*¹⁾, durch Umsatz der Säurechloride mit trockenem Natriumazid direkt zu den Säureaziden resp. unter Stickstoffabspaltung direkt zu den Isocyanaten etc. zu gelangen, doch wirkte Dibromfumarsäurechlorid auch in kochendem Ligroin resp. bis gegen 170° nicht auf Natriumazid ein. Dies beruht offenbar auf dem starken Halogengehalt, wie ja auch *Schröter* beobachtete, dass das stark halogenhaltige Trichloracetylchlorid ausserordentlich schwer resp. unvollständig reagiert.

Dafür gelang die Reaktion leicht durch Umsetzung des Dibromfumarsäure-dihydrazids (IV) mit salpetriger Säure. Es wird als farbloser Niederschlag das ungeheuer explosive Diazid der Dibromfumarsäure (Formel V) erhalten. Verkocht man dieses mit Alkohol, so findet Stickstoffentwicklung statt und man erhält einen schön krystallisierenden Körper, den ich als den zweifachen Carbaminsäureester des Diamido-dibrom-äthylens der Formel VI anspreche. Leider war es mir, speziell infolge der geringen Ausbeuten an Dihydrazid, bisher nicht möglich, die zur Untersuchung erforderliche Menge dieses Körpers zu beschaffen. Doch zweifle ich nicht, dass, wenn das Material zu beschaffen ist, sich auch die Bromentziehung durchführen lässt und man zu einem Carbinat des Diamido-acetylens $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} - \text{NH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{NH} - \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ gelangt. —

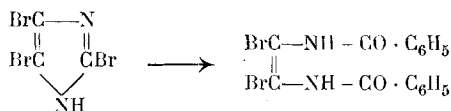
Man kann noch weitere Reaktionsfolgen konstruieren, welche zu Diamido-acetylderivaten führen können, und die zum Teil experimentell von mir beschrritten wurden. So erschien es nicht aus-

¹⁾ B. 42, 3357 (1909).

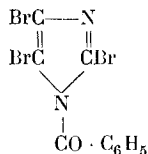
geschlossen, die von *Bamberger* und *Berlé*¹⁾ beschriebene Aufspaltung des Imidazols mit Benzoylchlorid zu einem dibenzoylierten Diamido-äthylen



auf halogenierte Imidazole anzuwenden. Ich versuchte bisher, das Tribromimidazol zu einem Benzoylderivat des Dibromäthylens aufzuspalten,



doch tritt beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge überhaupt keine Reaktion ein, während sich beim Arbeiten in Pyridinlösung ein normales Benzoylderivat bildet:



Die Versuche werden fortgesetzt.

Experimentelles.

Acetylen-dicarbonensäure.

Zu der Methode von *Bandrowski*²⁾ und *v. Baeyer*³⁾ seien noch folgende ergänzende Daten mitgeteilt, welche ein bequemes Arbeiten mit grösseren Mengen unter Erzielung eines reinen, ganz bromfreien Produkts gestatten: 100 gr feingepulverte käufliche Fumarsäure werden in einer Sodawasserflasche mit 50 cm³ Brom in 100 cm³ Eisessig übergossen, mit dem Glasstab gut verührt und verschlossen acht Stunden im kochenden Wasserbad

¹⁾ A. **273**, 342 (1893).

²⁾ B. **10**, 839 (1877); vergl. auch *A. Michael*, J. pr. [2] **52**, 294 (1895).

³⁾ B. **18**, 677, 2269 (1885).

erhitzt; der erkaltete Inhalt wird zerstossen, abgesaugt und mit insgesamt 150 cm³ Eisessig portionsweise verreibend gewaschen. Das scharf abgesaugte Produkt wird auf dem Wasserbad bis zur Farb- und Geruchlosigkeit getrocknet; Ausbeute 185—195 gr Dibrombernsteinsäure. Aus der Waschflüssigkeit lassen sich noch 7—10 gr gewinnen. Je 50 gr hiervon werden mit etwas mehr als 4 Mol. konzentrierten methylalkoholischen Kalis fünf Viertelstunden am Rückflusskühler gekocht und nach Erkalten abgesaugt. Zwei solche Portionen werden gemeinsam mit 200 cm³ Alkohol verreibend gewaschen, abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet; sie geben 130 bis 144 gr Salzgemisch (= acetylen-dicarbon-saures Kalium + Kaliumbromid). Das Salzgemisch wird, je nach Ausbeute, in 260—280 cm³ Wasser gelöst und mit einer Mischung von 8—9 cm³ konzentrierter Schwefelsäure mit 30 cm³ Wasser (dreiviertel der berechneten Säuremenge) das saure Kaliumsalz der Acetylen-dicarbon-säure gefällt. Man lässt drei Stunden oder über Nacht stehen und saugt ab. (Das Filtrat gibt mit mehr Säure eine zweite Fällung, die aber zuweilen bromhaltig ist und daher nach Sammlung mehrerer Portionen in Alkali gelöst und mit äquivalenter Säuremenge als saures Kaliumsalz wieder ausgefällt wird.) Das saure acetylen-dicarbon-saure Kalium (1. Fällung) wird mit 40 cm³ Wasser gewaschen¹⁾, und ist dann praktisch bromfrei. Ausbeute 43—58 gr. Je 42 gr werden mit einer Mischung von 60 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 240 cm³ Wasser versetzt und entweder acht Stunden im Apparat mit Äther extrahiert oder sechs bis sieben mal mit je 100 cm³ Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wird einen Tag auf Ton oder Papier abgepresst und, falls er klebrig ist, mit wenigen cm³ kalten Äthers verreibend gewaschen. Ausbeute an krystallwasserhaltiger reiner Acetylendicarbon-säure 28—30 gr. Unter Mitbenutzung der zweiten Fällung des sauren Kaliumsalzes beträgt die Ausbeute aus 100 gr Fumarsäure etwa 70 gr Acetylendicarbon-säure. Im Vakuum über Schwefelsäure einen Tag getrocknet, zeigt sie, rasch erhitzt, den Zersetzungspunkt 177°. —

Zu der Bildungsweise nach *Jocitch*²⁾ sei erwähnt, dass als Verdünnungsmittel für das sirupöse Acetylen-dimagnesiumbromid Chloroform verwendet wurde. —

¹⁾ Das Waschwasser wird bei der Aufarbeitung der „zweiten Fällung“ mit verwendet. ²⁾ Bl. [3] 28, 922 (1902).

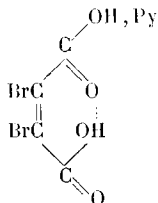
Dibrommaleinsäure und Zinkstaub:

Als Lösungsmittel kam nur Pyridin in Betracht. Behandelt man die freie Säure (erhalten aus dem Anhydrid durch Verreiben mit kalter konzentrierter Salzsäure) mit Pyridin in der Wärme, so wird sie verharzt; in der Kälte entsteht das Pyridinsalz. Zu dessen Darstellung trägt man soviel Säure in gekühltes Pyridin ein, als sich darin auflöst, filtriert eventl. und lässt weiter in Eis stehen, wobei sich reichlich Krystalle des Monopyridinsalzes abscheiden, welche abgesaugt und lufttrocken analysiert wurden.

0,0953 gr Subst verbrauchten, mit Alkali destilliert, 2,75 cm³ 0,1-n.-Säure
 $C_4H_2O_4Br_2$, Py Ber. Py 22,38 % Gef. Py 22,79 %

Smp. 120° (Zers.). Bei einer Serie von Wägungen des frisch abfiltrierten Salzes bis zur Gewichtskonstanz konnten keine Anzeichen für die Existenz eines neutralen Salzes gefunden werden. Da also auch in Pyridinlösung das saure Salz entsteht, ist es begreiflich, dass beim Behandeln mit Zinkstaub in Pyridinlösung die Substanz in den Zinkschlamm ging¹⁾ und nicht ohne Wasserstoffentwicklung aufgearbeitet werden konnte; es wurde etwas Fumarsäure erhalten.

Auch von der nicht-substituierten Maleinsäure konnte *Lutz*²⁾ nur das saure Pyridinsalz erhalten und zog deshalb eine einbasische Lactonformel für diese Säure in Betracht. Doch sind diese sauren Salze nach *P. Pfeiffer*³⁾, welcher zahlreiche ähnliche Beispiele untersuchte, durch innere koordinative Absättigung des einen Wasserstoffatoms an den Carbonylsauerstoff der andern Säuregruppe entstanden:



Es soll noch untersucht werden, ob sich das Salz in ein isomeres „Pyridinbetain“⁴⁾ umlagern lässt.

¹⁾ Die überstehende Lösung enthielt fast nichts.

²⁾ B. **43**, 2640 (1910); vergl. auch *P. Pfeiffer* und *A. Langenberg*, B. **43**, 2926 (1910). ³⁾ B. **47**, 4580 (1914).

⁴⁾ Vergl. *Lutz*, B. **43**, 2636 (1910); *Pfeiffer* und *Langenberg*, B. **43**, 2926 (1910).

Acetylen-dicarbonssäure-diäthylester.

An einem nach *Michaël*¹⁾ durch Veresterung mit Alkohol-Schwefelsäure gewonnenen Präparat wurde festgestellt, dass beim Kühlen mit Kältemischung der Ester krystallisiert; die Krystalle zeigen den Smp. + 1° bis 2°. Die Dichte des flüssigen Esters wurde bestimmt zu $d_{40}^{15} = 1,0690$.

Gewinnung des Acetylen-dicarbonssäureesters aus Dibrommaleinsäureester: 13 gr Dibrommaleinsäureester in 30 cm³ Benzol wurden mit 6 gr 90prozentigem Zinkstaub unter Rückfluss gekocht. Nach einer Viertel- bis einer halben Stunde zeigt ein herausgenommener Tropfen beim Verdunsten den charakteristischen scharfen Geruch des Acetylen-dicarbonssäureesters. Nach sechzigstündigem Kochen wird filtriert und mit Äther nachgewaschen. Die Lösung gibt nach Abdestillieren der Lösungsmittel bei der Vakuumdestillation 2,1 gr Acetylen-dicarbonssäureester (30% der Theorie), dann einen geringen Nachlauf, wahrscheinlich von unangegriffenem Dibrommaleinsäureester; es bleiben 6 gr eines dunkeln, harzigen, nicht destillierbaren Rückstands. — Übrigens hat schon *Michaël*²⁾ festgestellt, dass die Bromabspaltung beim Dibrommaleinsäureester schwer erfolgt, 2,77 mal langsamer als beim Dibromfumarsäureester.

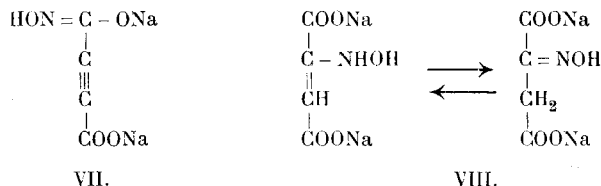
Acetylen-dicarbonssäureester und Hydroxylamin.

Die Reaktion verläuft heftig und erfordert daher Kühlung. Eine aus 6,62 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 32 cm³ abs. Methylalkohol und einer Lösung von 2,19 gr Natrium in 30 cm³ abs. Äthylalkohol bereitete Lösung von freiem Hydroxylamin (berechnet für beide Carboxylgruppen) wurde in Eis gekühlt und mit 8,1 gr gleichfalls gekühltem Acetylen-dicarbonssäureester vorsichtig versetzt. Darauf wurde nochmals eine Lösung von 2,19 gr Natrium in 30 cm³ Alkohol hinzugegeben. Es schied sich ein gelbes Natriumsalz ab, welches am andern Tag abgesaugt und wiederholt mit abs. Alkohol, in dem es nicht unbedeutend löslich ist, gewaschen wurde; hierbei wurde es krystallinisch. Es wurde im Vakuum über Schwefelsäure in fünf Tagen gewichtskonstant; Ausbeute 7,8 gr. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in

¹⁾ J. pr. [2] 46, 224 (1892).

²⁾ J. pr. [2] 52, 330 (1895).

Wasser mit alkalischer Reaktion. Beim Erhitzen verpufft es harmlos. Die Substanz entfärbt Permanganat momentan. Mit Eisenchlorid gibt sie die für Hydroxamsäuren charakteristische intensive violette Färbung resp. Fällung. Versucht man durch Einwirkung verdünnter Säuren die freie Hydroxamsäure zu fassen, so erhält man nur Zersetzungsprodukte. Die Analyse erforderte in Anbetracht der leichten Verpuffung einige Vorsicht und gab bei verschiedenen Präparaten abweichende Werte. Von den Formeln VII und VIII ziehe ich trotz der grösseren Differenz die erstere wegen der typischen Hydroxamsäurereaktion vor; offenbar war dem Natriumsalz eine geringe Menge des entsprechenden Hydroxylaminsalzes und Feuchtigkeit beigemengt, worauf speziell die zu niedrigen Natriumwerte zurückzuführen sind.



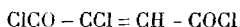
0,2072 gr Subst. gaben 0,1937 gr CO₂ und 0,0347 gr H₂O
 0,1401 gr Subst. gaben 0,1369 gr CO₂ und 0,0258 gr H₂O
 0,2251 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 14,17 cm³ 0,1 - n. Säure
 0,2489 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 14,8 cm³ 0,1 - n. Säure
 0,2218 gr Subst. gaben 0,1565 gr Na₂SO₄
 0,1186 gr Subst. gaben 0,0833 gr Na₂SO₄
 0,1602 gr Subst. gaben 0,1150 gr Na₂SO₄

Formel VII, C ₄ H ₃ O ₄ NNa ₂	Ber. C	27,74	H	0,58	N	8,10	Na	26,59 %
Formel VIII, C ₄ H ₃ O ₅ NNa ₂	Ber. "	25,13	"	1,58	"	7,33	"	24,08 %
	Gef. "	25,50	"	1,87	"	8,81	"	22,85 %
		26,65	"	2,06	"	8,36	"	22,74 %
							"	23,24 %

Mit angesäuerten Lösungen von Kupfersalzen entstehen olivgrüne, mit Silbernitrat gelbliche Fällungen.

Benzoylierungsversuche nach *Schotten-Baumann* gaben einmal geringe Mengen krystallisierender Körper, die beim Arbeiten mit grösseren Mengen nicht mehr erhalten werden konnten.

Chlorfumarsäurechlorid.



Dasselbe wurde bereits von *W. H. Perkin*¹⁾ aus Weinsäure und Phosphorpentachlorid erhalten, aber nicht analysiert. Ich erhielt es aus Acetylen-dicarbonensäure auf folgende Weise: 4 gr der wasserfreien Säure wurden mit 15 gr Phosphorpentachlorid unter Kühlung mit einer Kältemischung vermischt. Nach zwei Minuten trat lebhafte Reaktion unter Verflüssigung ein. Bei der Destillation im Vakuum gingen zuerst neben Phosphoroxychlorid bräunliche, leicht flüchtige Zersetzungsprodukte über, dann eine Hauptfraktion vom Sdp. _{20 mm} 70–80°; rektifiziert 2,7 gr. Sdp. _{20 mm} 73–75°.

0,2086 gr Subst. gaben 0,1940 gr CO₂ und 0,0119 gr H₂O

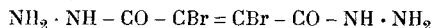
0,2174 gr Subst. gaben 0,4960 gr AgCl

C ₄ H ₂ O ₂ Cl ₃	Ber. C	25,62	H	0,54	Cl	56,77 %
	Gef. „	25,36	„	0,64	„	56,44 %

Dibromfumarsäure

wurde aus Acetylen-dicarbonensäure und Brom in der von *E. Ott*²⁾ angegebenen Ausführungsform gewonnen und die etwa entstandenen Spuren von Dibrommaleinsäure durch Vakuumsublimation entfernt. Man kann übrigens auch die Ausführungsform von *Ott* mit der von *Lossen*³⁾ kombinieren, indem man die Lösung der Acetylen-dicarbonensäure auf den Boden eines kleinen Exsikkators bringt und eine Schale mit der berechneten Menge Brom auf einem Glasdreifuss hineinstellt. Das ganze wird in einem grossen Topf mit Eis verpackt und an einem dunklen Ort stehen gelassen.

Dibromfumarsäuredihydrazid.



2,1 gr Hydrazinhydrat werden in 30 cm³ absoluten Äther eingetragen und eine Lösung von 2,8 gr Dibromfumarsäurechlorid⁴⁾ in 20 cm³ Petroläther unter flottem Rühren ziemlich rasch zuge-

¹⁾ Soc. 53, 696 (1888); vergl. auch *Ruggli* und *Hartmann*, Helv. 3, 493 (1920).

²⁾ A. 392, 265 (1912).

³⁾ A. 348, 324 (1906).

⁴⁾ *E. Ott*, A. 392, 268 (1912).

geben. Man lässt die ziemlich lebhaftere Reaktion unter beständigem Rühren oder Umschwenken vor sich gehen. Das herum-schwimmende Öl erstarrt rasch zu einer bräunlichen halbfesten Masse und wird nach kurzem Stehen abgesaugt und auf Ton gestrichen, worauf man die Tonplatten eine halbe bis dreiviertel Stunden im Schwefelsäurexsikkator stehen lässt. Die eventl. nochmals gepulverte Masse wird dreimal mit je 50 cm³ wasserfreiem Methylalkohol ausgekocht und die filtrierten Lösungen, jede für sich, auf dem Wasserbad unter Zusatz von Tierkohle in der Schale bis auf ein kleines Volum (ca. 3—6 cm³) eingekocht, filtriert und unter Impfen mit dem Glasstab lebhaft gerieben. Wichtig ist, dass die Lösung möglichst konzentriert und entfärbt wurde; sie muss hellgelb sein, da dunkle Lösungen nicht krystallisieren. Die Krystalle werden nach einer halben Stunde abgesaugt und nach Waschen mit Methylalkohol auf Ton getrocknet. Ausbeute 0,3 bis 0,5 gr an reiner Substanz. Dieselbe wurde nur für Analysenzwecke aus Alkohol umkrystallisiert; für präparative Zwecke ist dies nicht empfehlenswert, da grosse Verluste hierbei eintreten. Die Darstellung muss ohne Unterbrechung ausgeführt werden.

0,1004 gr Subst. gaben 15,4 cm³ N₂ (11°, 759 mm)

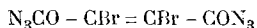
0,0505 gr Subst. gaben 0,0630 gr AgBr

C ₄ H ₆ O ₂ N ₄ Br ₂	Ber. N 18,56	Br 52,93 %
	Gef. „ 18,41	„ 53,09 %

Die Substanz zersetzt sich bei ca. 154° unter Aufblähen. Schwerlöslich in Benzol, leichtlöslich in heissem Alkohol, mässig löslich in kaltem Wasser.

Bei der Darstellung des Dihydrazids geht der grösste Teil des Materials in ein braunes Pulver über, welches sehr schwer löslich ist und erst bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, verkohlt.

Dibromfumarsäure-diazid.

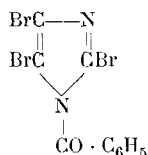


Man löst das Dibromfumarsäure-dihydrazid in möglichst wenig kaltem Wasser und versetzt unter Eiskühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitritlösung und ver-

dünnter Essigsäure. Das Azid scheidet sich langsam als weisses Pulver ab und wird nach dreiviertel- bis einstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Auf Ton getrocknet, explodiert es bei leichtem Reiben mit grosser Heftigkeit; auf eine Analyse wurde daher verzichtet.

Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht unter Stickstoffentwicklung eine krystallisierte Substanz, offenbar das Carbaminat des Diamido-dibrom-äthylens, welches noch zu untersuchen ist.

Benzoyl-tribrom-imidazol



1 gr Tribrom-imidazol¹⁾ wurde in 7 cm³ Pyridin gelöst, mit Eiswasser gekühlt und mit 1,5 cm³ Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Masse in eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure gegossen, wobei sich ein rotes Öl absetzte. Zur Entfernung von Benzoësäureanhydrid wurde die ganze Masse über Nacht auf der Maschine geschüttelt und das jetzt noch vorhandene Öl mit Alkohol verrieben. Es krystallisierten 0,6 gr Benzoylderivat, welche aus Petroläther umkrystallisiert dicke Kryställchen vom Smp. 101—102° ergaben.

0,2453 gr Subst. gaben 14,5 cm³ N₂ (15,5°, 753 mm)
 C₁₀H₅ON₂Br₃ Ber. N 6,85 %
 Gef. „ 6,84 %

Zusammenfassung:

Auf der Suche nach Derivaten des Diamido-acetylens wurden die Acetylen-dicarbonensäure, die Dibrommaleïnsäure und die Dibromfumarsäure den Abbaumethoden unterworfen, welche in der Regel zum nächstniedrigeren Amin führen, und die hierbei erhaltenen

¹⁾ Wyss, B. 10, 1370 (1877). Das Tribrom-imidazol ist übrigens, entgegen der Literaturangabe, in Aether recht leicht löslich.

Verbindungen beschrieben. Ein Ergebnis gibt nur die Hydrazidmethode; während Hydrazin mit Dibrommaleinsäure ein ringförmiges Hydrazid gibt, konnte bei der Dibromfumarsäure ein Abbau, wenn auch noch unvollständig, erreicht werden. —

Tribromimidazol wird durch Benzoylchlorid nicht, wie das Imidazol selber, zu einem Äthylenderivat aufgespalten, sondern benzyliert.

Basel, Anstalt für Organische Chemie,
im Mai 1920.

Errata.

Helv. **3**, 255, Zeile 11 v. o. statt „ β -Tetracetyl-glucosido-salicylsäuremethylester“ lies „ β -Glucosido-salicylsäuremethylester.“

Helv. **3**, 255, Zeile 22 und 23 v. o. die angeführte Polarisation ist zu streichen.

Glucoside VII¹⁾. Beitrag zur Konstitutionsfrage des Amygdalins

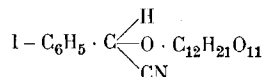
von

P. Karrer, C. Nägeli und L. Lang.

(16. VI. 20.)

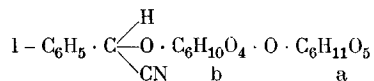
Seit das Amygdalin von *Robiquet* und *Boutron*²⁾ entdeckt worden ist, sind 90 Jahre verflossen. Die überaus zahlreichen verdienstvollen Untersuchungen, die in der Folgezeit der Konstitutionsaufklärung dieses interessanten Glucosids gewidmet worden sind, haben zu einer restlosen Aufhellung der Konstitution nicht geführt.

Seit *Wöhler* und *Liebig*³⁾ wissen wir zwar, dass die Hydrolyse des Amygdalins mit Emulsin zu Benzaldehyd, Cyanwasserstoff und 2 Mol. Glucose führt⁴⁾. Dass die beiden Glucosemolekeln zu einer Biose vereinigt sind, hat *Schiff*⁵⁾ wahrscheinlich gemacht. Die heute für Amygdalin angenommene Konstitutionsformel eines l-Mandelnitril-diglucosids:



begegnet daher wohl keinen Schwierigkeiten mehr. Ganz unangeklärt ist aber noch die Natur des Zuckers, des Disaccharids.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, dasselbe als solches vom Mandelsäurenitrilrest abzulösen, um seine Eigenschaften erkennen zu können. Es zeigte sich aber hierbei, dass im allgemeinen der eine Glucoserest a von der Glucosemolekel b leichter getrennt wird, als die Molekel b vom Mandelsäurerest.



1) VI. Mitteilung *Helv.* **3**, 258 (1920).

2) *A. Ch.* [2] **44**, 352 (1830).

3) *A.* **22**, 1 (1837); *A. Ch.* [2] **64**, 185 (1837); *A.* **66**, 240 (1848).

4) Vergl. *Hesse A.* **176**, 114 (1875).

5) *A.* **154**, 337 (1870).

Daher wurden bei partieller Hydrolyse nicht Mandelsäurenitril und Disaccharid, sondern Mandelnitril-glucosid und Glucose erhalten. *E. Fischer*¹⁾ hat diesen partiellen Abbau zuerst durch ein aus der Hefe stammendes Enzym durchführen können. *Caldwell* und *Courtauld*²⁾ gelangten zum selben Resultat bei vorsichtiger Säurehydrolyse. In beiden Fällen wurde Mandelnitril-glucosid isoliert. Erst in neuerer Zeit scheint *Giaja*³⁾ in Enzymen, die aus dem Darminhalt von Schnecken stammen, Produkte entdeckt zu haben, welche Amygdalin direkt in Mandelsäurenitril und ein Disaccharid zu spalten imstande sind. Das Disaccharid gehört angeblich zum Trehalose-typ, d. h. es reduziert *Fehling'sche* Lösung nicht; seine Natur ist aber nicht näher erforscht. Da es nicht kristallisiert, wäre eine genauere Charakterisierung erwünscht, bevor weitere Schlüsse aus *Giaja's* Beobachtungen gezogen werden können.

Von Disacchariden, die aus 2 Mol. Glucose aufgebaut sind, sind heute bekannt: Maltose, Isomaltose, Cellobiose, Gentiobiose, Trehalose und Isotrehalose. Die nächste Annahme dürfte sein, dass auch am Aufbau des Amygdalins einer dieser Zucker beteiligt ist. *Emil Fischer* vermutete anfangs, dass dieser Maltose oder ein sehr ähnliches Disaccharid wäre. Diese Auffassung wurde aber durch spätere Beobachtungen zweifelhaft gemacht. *Caldwell* und *Courtauld* zeigten, dass das Hefeenzym, das Amygdalin in Mandelnitril-glucosid überführt und das somit das Disaccharid des Amygdalins spaltet, von Maltase verschieden ist (Amygdalase); dies zeigt sich beispielsweise darin, dass es viel höhere Temperaturen verträgt wie die Maltase. Wenn aber der Amygdalinzucker durch ein von Maltase verschiedenes Ferment gespalten wird, so wird dieser Zucker keine Maltose sein. Zu ganz ähnlichen Resultaten führt eine zweite Beobachtung. *H. ter Meulen*⁴⁾ hat gezeigt, dass die Hydrolyse jedes Glucosids, wenn sie unter Wirkung des spezifischen Enzyms erfolgt, verlangsamt wird, falls zur Hydrolysenflüssigkeit gleichzeitig von dem Zucker zugesetzt wird, von dem sich das verwendete Glucosid ableitet.

1) B. **28**, 1508 (1895).

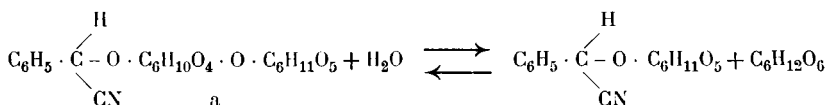
2) Soc. **91**, 666, 671 (1907).

3) C. R. **150**, 793 (1910).

4) *ter Meulen* R. **24**, 461 (1905).

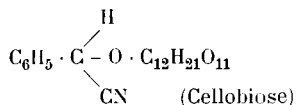
Setzt man nun zur Flüssigkeit, die Amygdalin und Amygdalase enthält, gleichzeitig etwas Maltose hinzu, so erfährt die Schnelligkeit der Hydrolyse keine Veränderung: der Amygdalinzucker kann also keine Maltose sein.

Diese Schlussfolgerung, die z. B. *Auld*¹⁾ und *Frankland Armstrong* in seiner Monographie²⁾ ziehen, ist indessen unserer Meinung nach nicht zwingend. Denn wenn Amygdalase das Amygdalin primär zwischen den beiden Glucose-Molekeln spaltet (a), dann lässt sich der Hydrolysenbeginn nur durch die Gleichung



wiedergeben. D. h. es erscheint primär nur Glucose. Es wird daher auch nur dieser Zucker, nicht aber ein Disaccharid die Hydrolyse verzögern können. Dass d-Glucose diese Verzögerung wirklich bewirkt, hat *ter Meulen* in schönster Weise gezeigt.

Wir haben in vorliegender Untersuchung nun die Frage geprüft, ob das Amygdalin-disaccharid möglicherweise Cellobiose wäre. Der sicherste Weg zur Beantwortung dieser Frage schien uns die Synthese des Mandelsäurenitril-cellosids



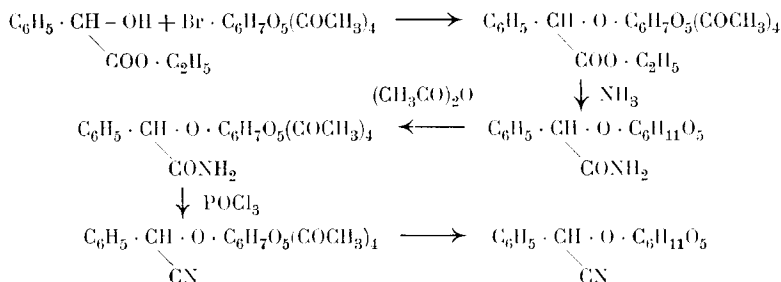
zu sein.

E. Fischer hat vor zwei Jahren³⁾ durch die Synthese des Mandelnitril-glucosids einen Weg gewiesen, wie solche cyanogene Glucoside künstlich hergestellt werden können: Mandelsäureester, mit Acetobromglucose kondensiert, lieferte Tetracetyl-glucosidomandelsäureester; dieser, mit Ammoniak verseift, gab Mandelamidglucosid, das durch vorsichtige Acetylierung in Mandelamidglucosid-tetracetat überging. Die Wasserabspaltung lieferte aus letzterem Produkt Mandelnitril-glucosid-tetracetat und dieses endlich bei der Verseifung Mandelnitril-glucosid:

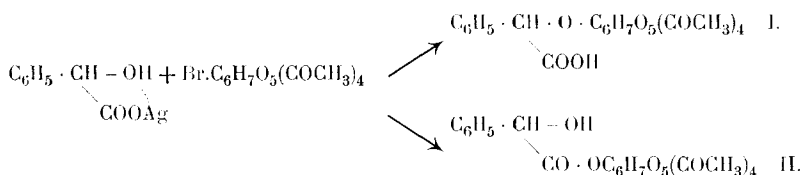
1) Soc. **93**, 1279 (1908).

2) „Die einfachen Zuckerarten und Glucoside“, 2. Aufl., S. 136.

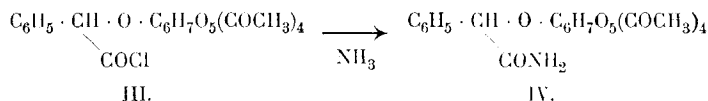
3) B. **50**, 1047 (1917)



Diese Synthese ist, schon wegen der sehr zahlreichen Zwischenprodukte, ziemlich schwer gangbar. Wir hatten schon vor dem Erscheinen der *Fischer'schen* Arbeit mit Versuchen begonnen, cyanogene Glucoside auf anderem Wege herzustellen. Unser Verfahren schliesst sich an eigene frühere Untersuchungen an. Mit verschiedenen Mitarbeitern¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, dass die Silbersalze von α -Oxy- bzw. ortho-Oxy-carbonsäuren mit Acetobromglucose sich in der Weise umsetzen, dass die acetylierten Glucoside und Ester dieser Oxysäuren nebeneinander entstehen. Bei der Mandelsäure lässt sich der Umsatz folgendermassen veranschaulichen:



Das Produkt I, die Tetracetyl-glucosido-mandelsäure, haben wir jetzt durch Phosphorpentachlorid direkt in das Säurechlorid III verwandelt, das durch die berechnete Menge trockenen Ammoniaks in das Tetracetyl-glucosido-mandelsäureamid IV übergeht.



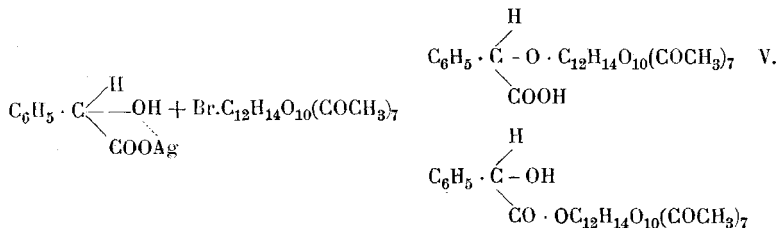
Wir haben uns mit der Darstellung der in bezug auf den Mandelsäurerest inaktiven Form beznügt.

Hieraus müsste sich nun durch Wasserabspaltung und Entacetylieren Mandelnitril-glucosid bilden. Diese Reaktionen wurden

¹⁾ B. **49**, 1644 (1916); **50**, 833 (1917); Helv. **2**, 242, 425 (1919); **3**, 252, 258 (1920).

nicht mehr durchgeführt, da *E. Fischer* sie inzwischen bei den aktiven Tetracetyl-glucosido-mandelsäureamiden beschrieben hatte.

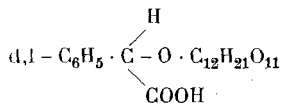
Wir hofften, unsere Methode auch zur Gewinnung des Mandelsäurenitril-cellosids benutzen zu können. Zu diesem Zweck brachten wir zunächst inaktives mandelsaures Silber mit Acetobromcellobiose in ganz analoger Weise zum Umsatz wie wir dies mit Acetobromglucose in den verschiedensten Fällen schon gemacht hatten. Wir erhielten auch tatsächlich etwas Heptacetyl-cellosido-mandelsäure V



aber die Ausbeute daran ist ganz verschwindend klein. Diese Tatsache scheint uns auffallend und bemerkenswert. Sie zeigt wieder, worauf wir früher schon hingewiesen¹⁾, dass der glatte Verlauf solcher Reaktionen weit mehr von der Natur der halogenierten Komponente als von derjenigen des komplexen Silbersalzes abhängt.

Die sehr geringe Menge von Heptacetyl-cellosido-mandelsäure, die bei dem Umsatz entsteht, machte es uns unmöglich, unseren Plan zu verwirklichen, das Cellosido-mandelsäurenitril über Säurechlorid und Säureamid daraus herzustellen. Um die Beziehungen der Heptacetyl-cellosido-mandelsäure zum Amygdalin aber dennoch feststellen zu können, sind wir unserem Vergleichsobjekt, der Heptacetylcellosido-mandelsäure, vom Amygdalin her entgegengekommen.

Es ist bekannt, dass Amygdalin bei der Behandlung mit Lauge unter zumindest sehr starker Racemisierung des Mandelsäurerestes und Verseifung der Nitrilgruppe die sogenannte Amygdalinsäure liefert²⁾:



¹⁾ Helv. **2**, 242 u. ff. (1919).

²⁾ Liebig und Wöhler, A. **22**, 11 (1837); H. Schiff, A. **154**, 349 (1870).

Auch ihr Heptacetylderivat ist bereits beschrieben ¹⁾. Wir haben dieses nochmals hergestellt und mit unserer Heptacetylcellosido-d,l-mandelsäure verglichen. Dabei zeigte sich, dass die beiden Körper total verschieden sind:

Heptacetyl-amygdalinsäure: amorph Smp. unscharf 60–100°.

$$[\alpha]_D = + 21^\circ.$$

Heptacetyl-cellosido-mandelsäure: krystallisiert Smp. 179–182°.

$$[\alpha]_D = - 44^\circ.$$

Daraus geht hervor, dass Amygdalinsäure mit Cellosido-mandelsäure nicht identisch ist und weiter, dass der Zucker des Amygdalins keine Cellobiose sein kann.

Letzterer Punkt bedarf allerdings noch einer Erläuterung. Es wäre denkbar, dass sich die Amygdalinsäure und die von uns synthetisierte Cellosido-mandelsäure darin unterscheiden würden, dass das Disaccharid im einen Fall α -glucosidisch, im anderen β -glucosidisch mit der Mandelsäure verknüpft ist. Wenn man die Zerlegung eines Glucosids durch Emulsin als Beweis für seine β -glucosidische Natur gelten lassen will, so wird man die Verknüpfung des Disaccharids in der Amygdalinsäure als β -glucosidisch ansprechen müssen. Nach der Synthese der Cellosido-mandelsäure dürfte dies aber auch für diese Verbindung zutreffen, denn es hat sich schon wiederholt gezeigt, dass in synthetischen Cellosiden bis zu 95 % Glucose durch Emulsin abspaltbar ist ²⁾.

Da die oben skizzierte Synthese des Cellosido-mandelnitrils wegen allzu geringer Ausbeute an Heptacetyl-cellosido-mandelsäure scheiterte, versuchten wir nachher, nach dem *Fischer'schen* Verfahren Mandelsäureester mit Acetobromcellobiose in Reaktion zu bringen. Es ist uns aber bisher, ganz gleichgültig, ob mit oder ohne Lösungsmittel gearbeitet wurde, in zahlreichen Versuchen nicht gelungen, auf diesem Wege einen Heptacetyl-cellosido-mandelsäureester herzustellen. In diesem Zusammenhang haben wir aus Acetobromcellobiose, Äthylalkohol und Silberoxyd das Heptacetyl-äthyl-cellosid $C_{12}H_{14}O_{10}(COCH_3)_7 \cdot OC_2H_5$ und daraus durch Verseifung Äthylcellosid $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot OC_2H_5$ dargestellt. Die Heptacetylverbindung krystallisiert sehr schön. Mole-

¹⁾ *Schiff*, l. c.

²⁾ Vergl. *E. Fischer*, H. **107**, 182, 86 (1919).

kulargewichtsbestimmung und *Zeisel'sche* Äthoxy-Bestimmung erhärteten die Konstitutionsformel. Das Äthylcellosid selbst darf als einfaches Alkoholcellosid einiges Interesse beanspruchen, da das einzige bisher beschriebene Alkoholcellosid, das Methylcellosid von *Skraup* und *König*¹⁾ nicht analysenrein und einheitlich gewesen ist. Unser Äthylcellosid krystallisierte bisher allerdings nicht. Analyse und Äthoxylbestimmung sowie der Umstand, dass es durch Reacetylierung wieder das gut krystallisierte Heptacetyl-äthyl-cellosid lieferte, lassen aber kaum einen Zweifel daran zu, dass es zur Hauptsache einheitlich ist. Es reduziert merkwürdigerweise *Fehling'sche* Lösung etwas; dasselbe beobachteten wir an der Heptacetylverbindung. Vielleicht rührt dies von einer durch die heisse Lauge bedingten Zersetzung oder einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung her.

Experimentelles.

Darstellung des β -Tetracetyl-d-glucosido-d,l-mandelsäure-chlorids.

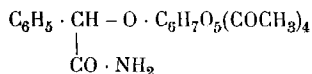
4 gr Tetracetyl-glucosido-mandelsäure werden in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 5 gr Phosphorpentachlorid gut vermischt und vor Feuchtigkeit geschützt während ca. 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das erstarrte Gemenge dreimal mit je 30 cm³ absolutem Äther ausgezogen, die ätherischen Lösungen filtriert und mit Ligroin überschichtet. Es krystallisiert dann das Säurechlorid in dünnen, konzentrisch gelagerten, farblosen Nadeln aus; es wird auf der Nutsche mit Ligroin gewaschen und noch einmal aus Äther umgefällt. Aus den Mutterlaugen kann durch Abdampfen des Äthers noch mehr von der Substanz gewonnen werden. Ausbeute: 3 gr. Smp. 117—119°.

0,010485 gr Subst. gaben 0,02030 gr CO₂ und 0,00490 gr H₂O
 0,01483 gr Subst. gaben 0,02881 gr CO₂ und 0,00705 gr H₂O
 0,06109 gr Subst. gaben 0,01803 gr AgCl

C ₂₂ H ₂₅ O ₁₁ Cl	Ber. C 52,73	H 5,03	Cl 7,08%
	Gef. „ 52,80; 52,98	„ 5,23; 5,32	„ 7,30%

¹⁾ M. 22, 1011 (1901).

Darstellung von β -Tetracetyl-d-glucosido-d,l-mandelsäure-amid.



1 gr des Säurechlorids wurde in 20 cm³ Benzol gelöst und in diese Lösung solange unter Kühlung trockenes Ammoniakgas eingeleitet, bis keine erneute Fällung mehr eintrat. Darauf wurde vom ausgeschiedenen Ammonchlorid abfiltriert und das Filtrat eingedunstet. Das in farblosen, konzentrischen Nadeln auskrySTALLISIERENDE Säureamid wurde von dem begleitenden, farblosen, zähen Öl durch mehrmaliges Lösen in warmem Alkohol und Ausfällen mit Wasser getrennt, auf der Nutsche gut mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Produkt wurde noch einmal mit Ligroin aus Benzollösung ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Smp. nach vorherigem Sintern unterhalb 100°. Farbloses Pulver.

0,01440 gr Subst. gaben 0,02907 gr CO₂ und 0,00742 gr H₂O

0,01452 gr Subst. gaben 0,360 cm³ N₂ (21°, 730 mm)

C₂₂H₂₇O₁₁N Ber. C 54,88 H 5,66 N 2,91 %

Gef. „ 55,06 „ 5,76 „ 2,77 %

Heptacetyl-cellosido-d,l-mandelsäure.

Je 12 gr Acetobromcellobiose und 4,4 gr mandelsaures Silber wurden einzeln oder innig vermengt in einen Rundkolben gegeben, mit 100 cm³ Tetrahydronaphtalin überschichtet; das Ganze wurde unter häufigem Umschütteln auf dem Sandbad bis zum beginnenden Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Die Lösung wurde vom ausgeschiedenen Silberbromid getrennt und abgekühlt, wobei sich ein gallertiger Niederschlag bildete. Lösung und Niederschlag wurden nun mehrmals mit ca. 1-prozentiger wässriger Ammoniakflüssigkeit ausgezogen, die filtrierten Ammoniakschichten mit Salzsäure angesäuert und in Eiswasser einige Zeit stehen gelassen. Die krystallinen, spärlichen Niederschläge wurden auf der Nutsche gesammelt, gewaschen und in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst. Die filtrierte Lösung erstarrte dann beim Abkühlen zu den farblosen, langen Nadelchen des Mandelsäureheptacetyl-cellosids. Die Mutterlauge ergab beim Einengen noch mehr von demselben Produkt.

Die Resultate waren nicht besser, als mandelsaures Silber und Acetobromcellobiose direkt in siedendes Tetrahydronaphthalin eingetragen wurden. Sie waren auch nicht besser, als Xylol als Lösungsmittel Verwendung fand.

Die Heptacetyl-cellosido-d,l-mandelsäure schmilzt bei 179°—182°. Sie ist leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol, schwerer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser. *Fehling'sche* Lösung wird auch in der Hitze nicht reduziert, wohl aber nach der Hydrolyse des Cellosids mit Salzsäure.

0,00987 gr Subst. gaben 0,01920 gr CO₂ und 0,00507 gr H₂O

C ₃₄ H ₄₂ O ₂₀	Ber. C	52,98	H	5,49 %
	Gef. „	53,05	„	5,68 %

Die spezifische Drehung der in Chloroform gelösten Substanz ist ca. -44°. Dieser Wert kann indessen nur als ein ungefährer angesehen werden, da infolge Substanzmangels genauere Bestimmungen nicht möglich waren.

Heptacetyl-äthyl-cellosid.

3 gr Acetobromcellobiose und 3 gr Silbercarbonat wurden in 50 cm³ absolutem Alkohol aufgeschlämmt und auf dem Wasserbad während fünf Minuten erwärmt. Die warme Lösung wurde filtriert und erkalten gelassen, wobei sie zu den langen, rein weissen Nadeln des Cellosids erstarrte. Abnutschen, Waschen mit Alkohol und Äther. Ausbeute sehr gut. Smp. 184°. Das Heptacetyl-äthyl-cellosid ist leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol, schwerer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Wasser. *Fehling'sche* Lösung wird beim Kochen auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren sehr schwach reduziert.

0,01198 gr Subst. gaben 0,02223 gr CO₂ und 0,00630 gr H₂O

0,01546 gr Subst. gaben 0,02851 gr CO₂ und 0,00814 gr H₂O

0,01133 gr Subst. gaben 0,02112 gr CO₂ und 0,00618 gr H₂O

C ₂₈ H ₄₀ O ₁₈	Ber. C	50,60	H	6,07 %
---	--------	-------	---	--------

Gef. „	50,61; 50,30; 50,83	„	5,89; 5,89; 6,10 %
--------	---------------------	---	--------------------

Molekulargewichtsbestimmung:

0,800 gr Subst. gelöst in 17,70 gr Benzol. Siedepunkterhöhung 0,165°

$$M = \frac{27 \times 100 \times 0,8}{0,165 \times 17,70} = 740$$

C₂₈H₄₀O₁₈ Mol. = 664.

Äthoxylbestimmung nach *Zeisel*:

0,5430 gr Subst. gaben 0,1028 gr AgJ C_2H_5 Ber. 4,36 % Gef. 3,70 %

Polarisation:

0,5746 gr Subst. gelöst in 20,826 gr Chloroform ($d = 1,49$) $\alpha = -1,018^\circ$

$$[\alpha]_D = \frac{-1,018 \times 100}{2,759 \times 1,49} = -24,76^\circ$$

Eine andere Bestimmung ergab $-24,75^\circ$.

Verseifung des Heptacetyl-äthyl-cellosids.

3,8 gr des Acetyl-Produktes wurden in 350 cm³ kalt-gesättigter Baryt-Lösung aufgeschlämmt und diese während zwölf Stunden auf der Schüttelmaschine gehalten. Die nach dem genauen Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure klar filtrierte Lösung wurde nun im Vakuum bei 30–40° eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und die wiederum filtrierte Lösung mit trockenem Äther versetzt, wodurch das Cellosid ausgefällt wurde. Dieses wurde sofort auf der Nutsche gesammelt, rasch mit etwas trockenem Äther nachgewaschen und in den mit Phosphorpenoxyd versehenen Exsikkator gebracht. Für die Analyse und die Polarisation musste es bei 100° im Vakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet werden.

Das Produkt ist hygroskopisch, löst sich leicht in Alkohol, schwer dagegen in trockenem Äther. Es reduziert *Fehling'sche* Lösung beim Aufkochen. Analyse des vier Stunden bei 100° im Vakuum getrockneten Präparates:

0,01150 gr Subst. gaben 0,01912 gr CO₂ und 0,00760 gr H₂O

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ Ber. C 45,40 H 7,08 %
Gef. „ 45,35 „ 7,39 %

Polarisation: (in Wasser) $[\alpha]_D = \frac{-0,102 \times 100}{0,998 \times 1,0705} = -9,55$

Äthoxyl-Bestimmungen nach *Zeisel*.

Es kam ein Präparat zur Anwendung, das keine Hochvakuumtrocknung durchgemacht hatte und nach der Analyse ca. 1 Mol. H₂O enthält.

0,1078 gr Subst. gaben 0,0629 gr AgJ

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5, \text{H}_2\text{O}$ Ber. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = 11,59$ %
Gef. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = 11,21$ %

Die Reacetylierung des Äthylcellosids wurde nach der gewöhnlichen Methode mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat durchgeführt. Hierbei wurde die oben beschriebene Heptacetylverbindung zurück gewonnen. Das Präparat zeigte den Smp. 183—184°. Die Analyse ergab:

0,013475 gr Subst. gaben	0,024935 gr CO ₂ und	0,00727 gr H ₂ O
0,01073 gr Subst. gaben	0,01985 gr CO ₂ und	0,00553 gr H ₂ O
Ber. C 50,60	H 6,07 %	
Gef. „ 50,47; 50,45	„ 6,03; 5,77 %	

$$\text{Polarisation: (in Chloroform) } [\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{-0,150 \times 100}{1,48 \times 0,4075} = -24,87^{\circ}$$

Aus diesen Daten geht hervor, dass das durch Verseifung des Heptacetyl-äthyl-cellosids erhaltene Präparat trotz seiner amorphen Beschaffenheit und seinem geringen Reduktionsvermögen für *Fehling'sche* Lösung in der Hauptsache aus Äthylcellosid bestanden hat.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis von Elektrodenvorgängen. Ueber den Einfluss von Temperaturerhöhung und Depolarisatoren auf die Abscheidungsform des Nickels

von

Hans Stäger.

(6. VII. 20.)

1. Einleitung.

Bekanntlich wechselt die Form eines elektrolytischen Niederschlages unter vergleichbaren Bedingungen stark sowohl mit der Art des Metalls als auch beim gleichen Metall mit der Natur und Beschaffenheit des Elektrolyten. Letzteres gilt nicht nur, wenn die Badflüssigkeit mit Zusätzen versehen wird, von denen man sich eine Beeinflussung der Faktoren im Krystallisationsprozess vorstellen kann, oder wenn an Stelle einfacher Metallsalze Komplexverbindungen gewählt werden, sondern tritt oft schon bei gewöhnlichen Salzen durch blosse Änderung des Anions in die Erscheinung, also auch dann, wenn der Vorgang der Metallabscheidung in der Entladung eines einfachen Metallions besteht und Nebenwirkungen durch stofffremde Zersetzungsprodukte des Elektrolyten nicht wahrscheinlich gemacht werden können.

In derartigen Fällen wird man anderen, einer bestimmten Abscheidungsform parallel gehenden Erscheinungen erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken haben, und zu solchen gehört die Erfahrung, dass bei manchen Metallen eine ausgesprochene Hemmung der kathodischen Abscheidung, d. h. ein anormal hohes Entladungspotential, mit der sonst ungewöhnlichen Ausbildung glatter und höchstens feinkörniger Niederschläge zusammenfällt, wie dies besonders bei den Metallen der Eisengruppe beobachtet wird, während Änderung der Bedingungen die beiden auffälligen Besonderheiten mitunter gleichzeitig zum Verschwinden bringt.

Diesem Fingerzeige folgend und in der Vermutung, dass hier eine ursächliche Beziehung zwischen Niederschlagsform und kathodischer Polarisation bestehe, haben *Kohlschütter* und *Vuilleumier*¹⁾

¹⁾ Z. El. Ch. 24, 300 (1918).

die Abscheidung von Nickel in ihren Anfangsstadien zu beobachten versucht, indem sie von der weiteren Eigentümlichkeit des Elektrolytnickels Gebrauch machten, dass in ihm bei seiner Bildung Spannungen auftreten, die beim Anwachsen eines Niederschlags das technisch so lästige Abblättern und Springen der kathodischen Überzüge verursachen. Bei sehr dünnen Schichten konnte dieser mechanische Effekt auf eine biegsame Unterlage übertragen und durch geeignete Anbringung eines Zeigers auf einer Skala sichtbar gemacht werden; so liess sich nachweisen, dass im Nickelniederschlag von seinem ersten Auftreten an eine Kontraktion vor sich geht, die nach Betrag und Verlauf von verschiedenen Umständen beeinflusst wird, aber gut reproduzierbar und ziemlich empfindlich mit dem so geschaffenen „Kontraktometer“ verfolgbar ist.

Die Analyse der Erscheinung führte zu der Auffassung, dass das Metall zuerst *in Gestalt einer hochdispersen, zusammenhängenden Schicht* erscheint, die sich stetig durch einen *Sinterungs- bzw. Koagulationsvorgang unter Teilchenvergrösserung kontrahiert* und ihre Unterlage, auf der sie fest aufliegt, mitzieht. Einem hochdispersen Material muss nun ein *höherer elektrolytischer Lösungsdruck* zukommen als dem kompakten Metall, sodass auch eine höhere Abscheidungsspannung erforderlich ist, solange der Niederschlag in dieser Form auftritt. So angesehen haben also die beiden auffälligen Tatsachen die gleiche Ursache, und es hat sich gezeigt, dass alle Beobachtungen über das Potential und die mechanische Veränderung von Elektrolytnickel unter diesem Gesichtspunkt eine Erklärung finden. Für die Ausbildung der besonderen Form aber wurde die Wasserstoffhaut verantwortlich zu machen versucht, die an einer nickelabscheidenden Elektrode notwendig vorauszusetzen ist. In dieser komprimierten Gasschicht schlägt sich das Metall wie in einem stark viskosen Dispersionsmittel nieder, und in ihr vollzieht sich auch die Dispersitätsverminderung, die in der Kontraktion der Metallhaut zum Vorschein kommt. Der Gashaut aber einen solchen bestimmenden Einfluss für die Abscheidungsform zuzuweisen, wurde besonders durch eigentümliche Verzögerungserscheinungen nahegelegt, die kaum anders deutbar sind als dadurch, dass sie mit einem plötzlichen Zerreißen der über ein gewisses Mass verdickten Gasschicht in Verbindung gebracht werden.

Wenn sich nun auch durch die hier ganz kurz wiedergegebene Auffassung ein einleuchtender Zusammenhang zwischen Polarisation und Abscheidungsform ergibt, aus dem zahlreiche Einzelheiten in den Erscheinungen zwanglos folgen, so war es doch erwünscht, ihre Grundlage einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Eine solche erschien zunächst auf doppelte Weise möglich.

Einmal nämlich war die Bildung bzw. die Veränderung von Nickelniederschlägen bei Bedingungen zu verfolgen, unter denen eine Herabsetzung der Polarisation erzielt wird, denn im Sinne der obigen Anschauung musste dies von einer Abnahme der spontanen Veränderungsfähigkeit des Niederschlags, wie sie am Kontraktometer abgelesen wird, begleitet sein. Hierfür kam in erster Linie eine Erhöhung der Temperatur, bei der die Elektrolyse durchgeführt wird, in Frage, denn nach Versuchen von *Schweitzer*¹⁾ geht die Überspannung der Nickelabscheidung mit steigender Temperatur herab. Andererseits nimmt erfahrungsgemäss die Kristallisationsfähigkeit der Nickelniederschläge durch Steigerung der Temperatur stark zu, während bei den anderen elektrolytisch abgeschiedenen Metallen der Eisengruppe eine merkliche Verminderung des Aufnahmevermögens für Wasserstoff unter denselben Bedingungen festgestellt wurde, die daher auch beim Nickel wahrscheinlich ist, und die Neigung zum Blättern sich gleichzeitig stark vermindert²⁾.

Dies würde im Sinne der skizzierten Anschauung so zu deuten sein, dass die Wasserstoffschicht an der Elektrode bei höherer Temperatur entweder nicht mehr in genügender Dicke entsteht, oder wenigstens nicht mehr in gleichem Masse als dispersitätsvermehrend in Funktion tritt, denn alle die erwähnten anormalen Erscheinungen sind ja nach jener Auffassung durch die Ausbildung einer hochdispersen Schicht veranlasst, die ihrerseits durch jene Wasserstoffhaut verursacht ist und von dieser beim Heranwachsen natürlich leicht einen Teil in sich begraben kann. Da auch die beobachtete Kontraktion an diese Form gebunden ist, war zu vermuten, dass auch sie verringert oder aufgehoben werden würde, wenn die Bildungstemperatur erhöht

1) Z. El. Ch. 15, 602 (1909).

2) vgl. *Foerster*, Elektroch. wässr. Lsgn., 2. Aufl., S. 325, Leipzig (1915).

wird, denn ein schon feinkörniger oder gar deutlich krystalliner Niederschlag bietet nicht mehr die Voraussetzung für eine Schrumpfung durch Teilchenvereinigung oder -vergrößerung.

Kohlschütter und *Vuilleumier* haben über das mechanische Verhalten der Nickelniederschläge unter dem Einfluss der Temperatur schon einige vorläufige Versuche gemacht, stiessen jedoch auf Komplikationen, die von einer Veränderung in der Beschaffenheit des Elektrolyten herzukommen schienen, wenn auch das Ergebnis in der erwarteten Richtung lag; eine genauere Verfolgung der Verhältnisse bei verschiedenen Temperaturen war daher notwendig.

In zweiter Linie war zu untersuchen, wie sich die Niederschläge verhielten, wenn man die Ausbildung der Wasserstoffhaut, die als die eigentliche Ursache der hochdispersen Metallablagerungen angesehen wird, durch kathodische Depolarisatoren unterdrückt, denn es musste dann auch der am Kontraktometer messbare Effekt verringert oder aufgehoben werden.

Da nach der Untersuchung von *Schweitzer* die anormalen Potentiale bei der kathodischen Abscheidung mitsamt ihrer Abhängigkeit von Stromdichte und Temperatur ein auffälliges Gegenstück in Hemmungen bei der anodischen Auflösung haben, so war es schliesslich von Wichtigkeit, auch das Verhalten von Nickelanoden bei der Polarisation zu untersuchen, doch sollen die hierauf sich beziehenden Versuche erst im Zusammenhang mit anderen dazu gehörenden Beobachtungen in einer folgenden Mitteilung wiedergegeben werden, während die vorliegende die beiden erstgenannten Fragen behandelt.

2. Untersuchungsmethode.

a) *Apparat.* Für die Versuche wurde der schon von *Kohlschütter* und *Vuilleumier* gebrauchte Apparat benutzt, der in seinem wichtigsten Teile, der als Kathode dienenden Platinlamelle, unverändert gelassen, aber in Einzelheiten noch verbessert wurde. Die Lamelle hatte demgemäss eine Länge von 6,5 cm und eine Breite von 2 cm; sie wurde oben auf $\frac{1}{2}$ cm zwischen Metallbacken festgehalten und tauchte bis zur Hälfte ihrer freien Fläche, d. h. 3 cm tief, in die Flüssigkeit; zu ihrer Herstellung hatten Bleche von 0,1 mm (Elektrode I) bzw. 0,05 mm Stärke (Elek-

trode II) gedient. Hinsichtlich der sonstigen Einrichtung und Handhabung des Apparats muss auf die zitierte Abhandlung verwiesen werden.

Als isolierender Überzug für die Rückseite der Elektrode erwies sich Vaseline von geeigneter Konsistenz auch bei höheren Temperaturen als brauchbar. Der Zeiger an der Elektrode war 30 cm lang; die Ablesungen an der Skala geschahen mit einer Lupe, wodurch Verschiebungen von der Grössenordnung 0,1 mm ziemlich sicher geschätzt werden konnten. Die Elektroden wurden vor jedem Versuch mit Alkohol von ihrem Vaselineüberzug befreit, sorgfältig in Salpetersäure ausgekocht, ausgeglüht und auf einer Glasplatte geglättet.

Der Apparat erwies sich in zahllosen Versuchen als absolut zuverlässig. Selbst bei tagelangem Verbleib in einer stromlosen Flüssigkeit änderte sich die Zeigerstellung nicht im geringsten, namentlich aber erfolgte die Verschiebung bei Stromdurchgang durchaus eindeutig nach rechts oder links, entsprechend einer Kontraktion oder Dehnung, sodass der kleinste Effekt einer mechanischen Veränderung in der wirksamen Fläche mit Sicherheit dem Sinne nach festgestellt werden konnte.

b) *Anordnung.* Als Stromquelle dienten zwei grössere Akkumulatoren, die durch einen als Gefälldrath geschalteten Schieberwiderstand von ca. 400 Ohm kurzgeschlossen waren. Von ihm wurde der Strom durch ein Präzisionsmilliamperemeter und eine Wippe zur Zelle geführt; die letztere bestand aus einem rechteckigen Glastrog von 100 cm³ Inhalt. Als Anode wurde entweder ein Nickelblech oder, bei Sulfatlösungen, ein Platinblech verwendet. Ein Millivoltmeter war zur Verfolgung der Klemmenspannung ausschaltbar an den Elektroden angelegt.

c) *Lösungen.* Die Elektrolyte waren so gewählt, dass der Anschluss einerseits an frühere Versuche über die Polarisation und das Blättern des Metalls an Nickelelektroden von *Foerster*, *Riedel*¹⁾ und *Schweitzer*, andererseits an die Versuche von *Kohl-schütter* und *Vuilleumier* gewonnen war. Demgemäss kamen die folgenden Badflüssigkeiten zur Anwendung:

1. 0,25-n. Nickelchlorid, 0,02-n. Salzsäure
2. 0,25-n. Nickelchlorid, 0,1-n. Essigsäure

¹⁾ Z. El. Ch. **21**, 5 (1915); **22**, 281 (1916).

3. n. Nickelchlorid, 0,5% Borsäure
4. n. Nickelchlorid, n. Ammoniumchlorid
5. n. Nickelsulfat
6. 0,25-n. Nickelsulfat, 0,1-n. Essigsäure
7. n. Nickelsulfat, 0,5% Borsäure.

Die von Fall zu Fall benutzten Lösungen wurden aus Stamm-lösungen hergestellt, die durch Fällung mit basischem Nickelkarbonat eisenfrei gemacht waren; auch Kupferion und Zinkion waren in ihnen nicht mehr nachweisbar, dagegen enthielten sie noch geringe Mengen Kobaltion.

3. Versuche.

A. Einfluss der Temperatur auf die Kontraktion des Nickelniederschlags.

Die Elektrolysezelle war bei diesen Versuchen in einem grossen Becherglase, das als Wasserthermostat diente, auf einem Glasdreifuss aufgestellt. Die Temperatur wurde sowohl im Wasserbade als auch in der Zelle beobachtet und war während der Versuchsdauer leicht auf 0,5° konstant zu halten, da zur Feststellung des charakteristischen Verhaltens eines Niederschlags meist eine Elektrolyse von 20—30' bei Stromdichten von 5—15 M. A./cm² genügte.

In den folgenden Tabellen gibt die erste Spalte jeder Abteilung die Zeit nach Beginn der Elektrolyse, die zweite die Anzahl der Skalenteile, die der Zeiger zurückgelegt hat, die dritte die Differenz für je zwei Ablesungen an.

a) Versuche in 0,25-n. NiCl₂-Lösungen mit Salzsäure- und Essigsäurezusatz.

Die Resultate der Beobachtungen, die bei Zimmertemperatur von ca. 18°, bei 50 und 70° angestellt wurden, sind in den Tabellen I und II und Fig. 1 und 2 vereinigt.

Tabelle I.

0,25-n. NiCl₂, 0,02-n. HCl. Kathode I. D_K = 5 Milliamp./cm²

Nr. 9			Nr. 12			Nr. 15		
18°			50°			70°		
0'	0,00	Diff/2'	0'	0,00	Diff/2'	0'	0,00	Diff/2'
2'	0,86	0,86	2'	0,31	0,31	2'	0,28	0,28
4'	1,45	0,59	4'	0,55	0,24	4'	0,40	0,12
6'	1,89	0,44	6'	0,76	0,21	6'	0,50	0,10
8'	2,24	0,35	8'	0,96	0,20	8'	0,61	0,11
10'	2,57	0,33	10'	1,24	0,28	10'	0,72	0,11
12'	2,88	0,31	12'	1,55	0,33	12'	0,81	0,09
14'	3,13	0,25	14'	1,99	0,42	14'	0,90	0,09
16'	3,34	0,21	16'	2,22	0,23	16'	0,99	0,09
18'	3,52	0,18	18'	2,43	0,19	18'	1,05	0,06
20'	3,68	0,16	20'	2,58	0,15	20'	1,13	0,08

Tabelle II.

0,25-n. NiCl₂, 0,1-n. Essigsäure. Kathode I. D_K = 5 Milliamp/cm²

Nr. 1			Nr. 4			Nr. 7		
18°			50°			70°		
0'	0,00	Diff/2'	0'	0,00	Diff/2'	0'	0,00	Diff/2'
2'	0,66	0,66	2'	0,39	0,39	2'	0,20	0,20
4'	1,11	0,48	4'	0,62	0,23	4'	0,32	0,12
6'	1,53	0,39	6'	0,84	0,22	6'	0,46	0,14
8'	1,91	0,38	8'	1,03	0,19	8'	0,60	0,14
10'	2,23	0,32	10'	1,18	0,15	10'	0,70	0,10
12'	2,48	0,29	12'	1,34	0,16	12'	0,81	0,11
14'	2,77	0,25	14'	1,50	0,16	14'	0,92	0,11
16'	3,02	0,25	16'	1,64	0,14	16'	1,03	0,11
18'	3,27	0,25	18'	1,79	0,15	18'	1,15	0,12
20'	3,60	0,23	20'	1,94	0,15	20'	1,28	0,13

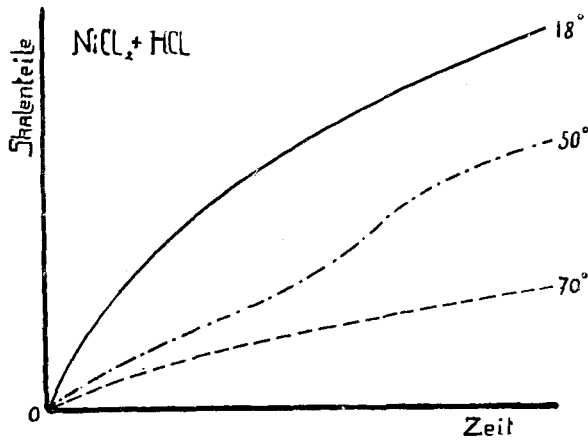


Fig. 1.

Wie sich schon aus den Versuchen von *Kohlschütter* und *Vuilleumier* ergab, kann man im zeitlichen Gange der Kontraktion von Nickelniederschlägen aus verschiedenen Elektrolyten zwei Typen unterscheiden, insofern die Kontraktion bei den einen mit der Zeit nachlässt und insgesamt kleinere Werte erreicht, bei anderen dagegen etwas zunimmt und bei gleicher Stromdauer auf einen höheren Gesamtbetrag kommt.

Im vorliegenden Falle verlangsamt sich die Kontraktion schon bei Zimmertemperatur und zwar in demselben Masse, wie der anfänglich unter dem Mikroskop vollständig strukturlos erscheinende Kathodenüberzug körniger wird. Mit steigender Temperatur ist der Verlauf der Kontraktion, wie aus den Kurven zu ersehen ist, dem Typus nach der gleiche, der nach gleichen Zeiten erreichte Effekt aber beträchtlich vermindert. Von Anfang an zeigte sich an den bei 50° und 70° hergestellten Niederschlägen ein deutlich körniges Gefüge, das nach Beendigung des Versuches schon mit blossem Auge zu erkennen war, während unter dem Mikroskop deutlich die einzelnen Krystallindividuen hervortraten.

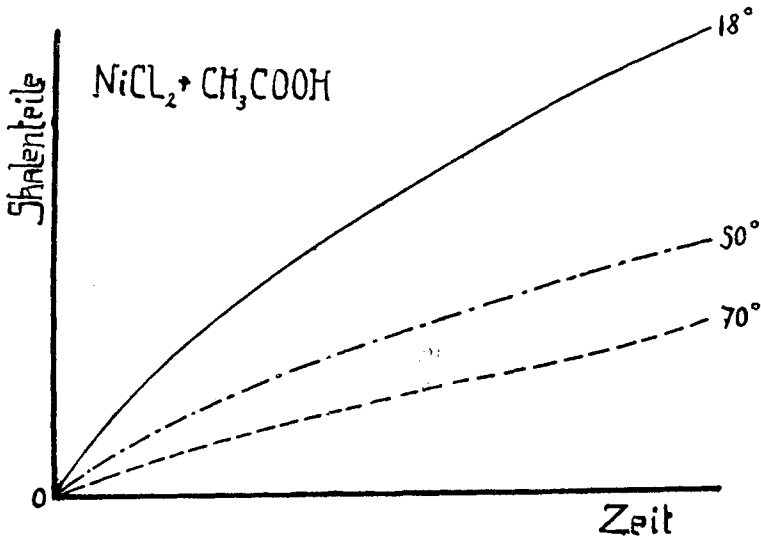


Fig. 2.

Die Ausbuchtung der Kurve für 50° bei der salzsauren Lösung (Fig. 1) darf nicht ohne weiteres auf eine Unvollkommenheit der Versuchsausführung geschoben werden, sondern entspricht sehr wahrscheinlich einem gemässigten „Kontraktionsverzug“, wie er in der Einleitung erwähnt und bei einer gleich zusammengesetzten Lösung bei 60° früher viel ausgesprochener beobachtet wurde (vgl. Fig. 87 a. a. O.).

b) Versuche in n-NiCl₂-Lösungen mit Ammoniumchlorid- und Borsäurezusatz.

Die Beobachtungen für diese Gruppe sind in Tab. III und IV und Fig. 3 und 4 zusammengefasst; es wurde hier auch noch der Verlauf für 60° aufgenommen.

Tabelle III.

n. NiCl₂, 0,5% Borsäure. Kathode II. D_K = 5 Milliamp/cm²

Nr. 17			Nr. 20		Nr. 22		Nr. 23	
18°			50°		60°		70°	
		Diff/2'		Diff/2'		Diff/2'		Diff/2'
0'	0,00		0,00		0,00		0,00	
2'	0,81	0,81	0,55	0,55	0,35	0,35	0,24	0,24
4'	1,53	0,72	0,99	0,44	0,66	0,31	0,43	0,19
6'	2,48	0,95	1,32	0,43	0,93	0,27	0,63	0,20
8'	3,38	0,90	1,82	0,50	1,20	0,27	0,84	0,21
10'	4,52	1,14	2,20	0,38	1,47	0,27	1,40	0,20
12'	5,57	1,05	2,50	0,39	1,71	0,24	1,57	0,17
14'	6,58	1,01	2,88	0,29	2,00	0,29	1,76	0,19
16'	7,82	1,24	3,26	0,38	2,25	0,25	1,96	0,20
18'	9,03	1,21	3,51	0,25	2,52	0,27	2,13	0,17
20'	10,18	1,15	3,88	0,47	2,76	0,24	2,33	0,20

Tabelle IV.

n. NiCl₂, n. NH₄Cl. Kathode II. D_K = 5 Milliamp/cm²

Nr. 25			Nr. 28		Nr. 30		Nr. 32	
18°			50°		60°		70°	
		Diff/2'		Diff/2'		Diff/2'		Diff/2'
0'	0,00		0,00		0,00		0,00	
2'	1,23	1,23	0,99	0,99	0,70	0,70	0,50	0,50
4'	2,02	0,79	1,61	0,62	1,13	0,43	0,85	0,35
6'	4,10	2,08	2,13	0,52	1,58	0,45	1,30	0,45
8'	6,35	2,25	2,60	0,47	2,00	0,42	1,65	0,35
10'	8,62	2,27	3,03	0,43	2,38	0,38	2,05	0,40
12'	10,92	2,30	3,49	0,46	2,73	0,35	2,55	0,50
14'	—	—	3,90	0,41	3,09	0,36	2,85	0,30
16'	—	—	4,30	0,40	3,38	0,29	3,25	0,40
18'	—	—	4,75	0,45	3,70	0,32	3,65	0,40
20'	—	—	5,09	0,34	4,00	0,30	3,95	0,30

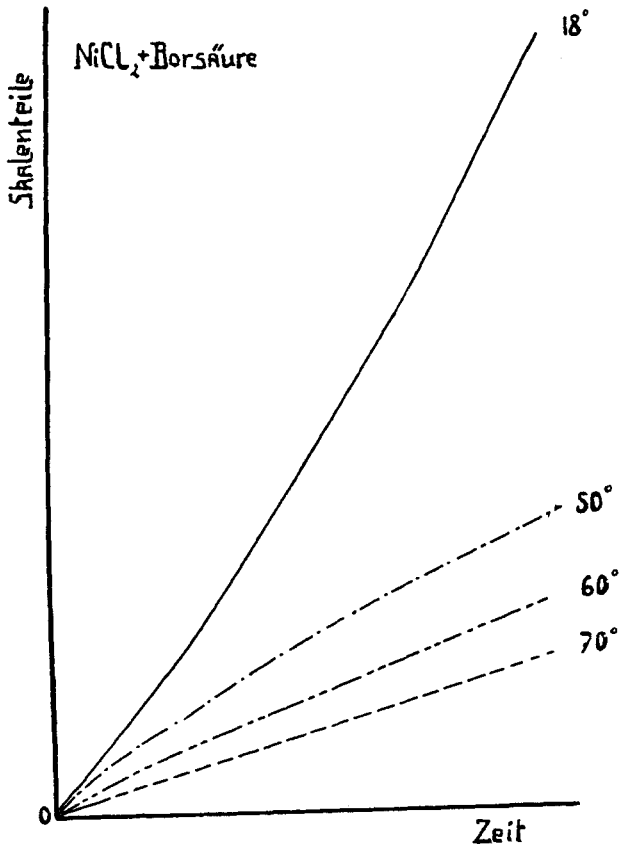


Fig. 3.

Die Kontraktion war in diesen Lösungen bei Zimmertemperatur bedeutend grösser als bei der Gruppe a und nahm mit der Zeit etwas zu, sodass sie nur während 10—12' beobachtet werden konnte, da der Zeiger dann schon den Elektrodenhalter berührte. Es wurden rein metallische aber braunstichige Ausscheidungen erhalten, deren Farbe schon auf ihre hochdisperse Struktur hinwies, und die beobachtete Veränderungsfähigkeit entsprach dieser Beschaffenheit. Bei den höheren Temperaturen nahm die Kontrahierbarkeit noch bedeutend stärker als in der Gruppe a ab, die Zeitkurven biegen sich ausserdem nach der Abszisse herab. Dem hierin sich äussernden Verhalten ging wiederum eine durch-

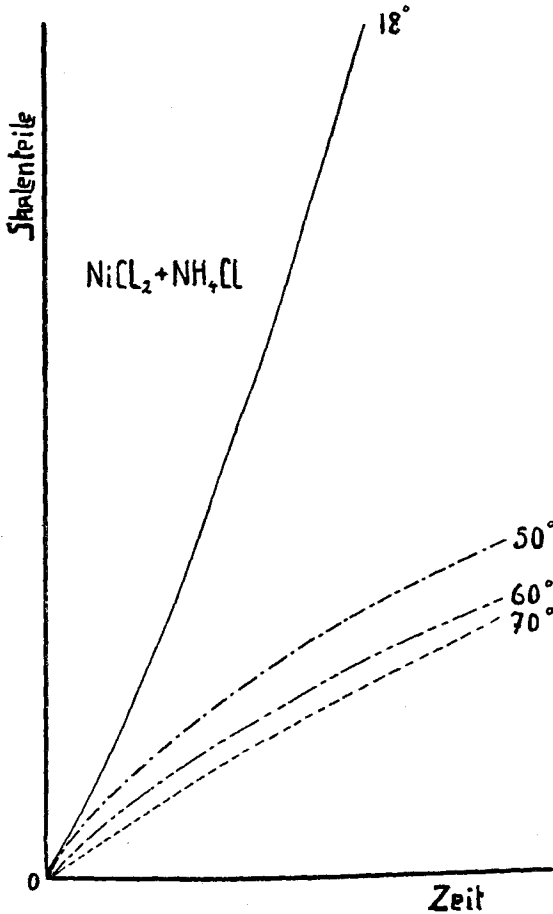


Fig. 4.

greifende Änderung der Struktur der Niederschläge parallel, indem an die Stelle der glatten braunstichigen Schichten, die bei gewöhnlicher Temperatur entstanden und mikroskopisch nicht auflösbar waren, deutlich körnige Überzüge traten, deren mikroskopisches Bild dem der Niederschläge aus der vorigen Gruppe ähnelte.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass der erwartete Einfluss der Bildungstemperatur auf die Struktur der Schichten und damit ihr mechanisches Verhalten besteht. Da die

Ausbildung einer Gasschicht an der Elektrode durch Erhöhung der Temperatur erschwert werden muss, kann die verringerte Dispersität und ihre hierdurch verminderte Sinterungsfähigkeit sehr wohl auf eine Verminderung der Wasserstoffbeladung als Ursache zurückgeführt werden, wenn auch noch andere Erklärungen möglich sind.

B. Versuche mit Depolarisatoren.

Wenn die hochdisperse Beschaffenheit der Nickelschicht, die als Ursache ihrer Kontraktion und damit auch des Abblätterns des Elektrolytnickels betrachtet wird, die Folge einer als Dispersionsmittel wirkenden Wasserstoffhaut ist, so war anzunehmen, dass Depolarisatoren, die diese Haut beseitigen, auch die Abscheidungsform des Metalls beeinflussen und den Kontraktionseffekt mehr oder minder vollständig aufheben würden.

Die Möglichkeit einer derartigen Wirkung von depolarisierenden Agentien wurde schon von *Riedel* diskutiert, der die Bildung eines unbeständigen Hydrides im Sinne *Foersters* als Ursache des Blätterns in Betracht gezogen und auch Versuche in dieser Richtung angestellt hat. Es gelang *Riedel* jedoch nicht, das Blättern einzuschränken, sodass er den Schluss zog, der Zerfall einer Wasserstoffverbindung oder -legierung könne nicht der Grund der eigentümlichen Erscheinung sein. Als Depolarisatoren verwendete er einerseits direkte Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat, Titansulfat, Eisenchlorid u. a., andererseits wasserstoffaddierende Substanzen wie Nitrobenzol, Terpentin und Acetylen.

Um die Verbindung mit diesen Versuchen zu bekommen, wurden teilweise dieselben Substanzen, jedenfalls Stoffe beider Art auch für die folgenden Versuche benutzt. Als Grundlage diente die mit Ammoniumchlorid versetzte Lösung, da diese den stärksten Effekt gibt und keine sichtbare Wasserstoffentwicklung in ihr auftritt, die Verdichtung zu einer Gasschicht also vermutlich besonders stark ist. Es war daher wahrscheinlich, dass hier auch eine Beeinflussung am ehesten zu erreichen und am leichtesten sichtbar zu machen sein werde.

a) Versuche mit Wasserstoffperoxyd.

Die Badflüssigkeit wurde durch Zusatz von Perhydrol auf einen H_2O_2 -Gehalt von 0,3 bzw. 1% gebracht, nachdem sich

durch Vorversuche die verwendbaren Konzentrationen als in diese Grenzen fallend erwiesen hatten.

Bei einer Stromdichte von 5 MA/cm² wurde in der Lösung mit 1% Wasserstoffperoxyd selbst bei einstündiger Dauer der Elektrolyse überhaupt kein Metall ausgeschieden, während in der mit 0,3% dann erst ein ganz geringer, die Kathode nicht gleichmässig bedeckender Niederschlag auftrat; dementsprechend bewegte sich auch der Zeiger nicht von seiner Anfangsstellung. Bei Steigerung der Stromdichte auf 10 MA/cm² wurde in beiden Lösungen eine Ausscheidung von dunkelgrauer Farbe erhalten, die unter dem Mikroskop eine feinkörnige Struktur erkennen liess. Die Kontraktion verringerte sich beträchtlich und zunehmend mit dem Gehalt an Peroxyd, sodass sie sich 10 bzw. 18 Minuten lang beobachten liess, während in dem Grundelektrolyten ohne depolarisierenden Zusatz der Messbereich bereits nach 6 Minuten durchlaufen war. (Siehe Tab. V.) Gleichzeitig trat, wie aus der Fig. 5, in der auch der Verlauf bei 5 MA/cm² mitaufgezeichnet ist, ersichtlich wieder die Verlangsamung ein, die auch bei höheren Temperaturen beobachtet wurde, sodass die beim reinen Elektrolyten beschleunigt ansteigenden Kurven in solche, die gegen die Abszisse geneigt sind, übergehen. Immerhin lagen noch beträchtlich sinterungsfähige, also feinteilige Niederschläge vor, die erst bei Fortsetzung der Elektrolyse über eine Stunde deutlich körnig wurden und hellgraue Farbe annahmen; sie lösten sich dann im Gegensatz zu dem im depolarisatorfreien Bade erhaltenen auffallend schwer in Säuren.

Tabelle V.

n. NiCl₂, n. NH₄Cl. — Wasserstoffperoxyd. Kathode I. DK = 10 Milliamp/cm²

Nr. 47			Nr. 49			Nr. 54		
Ohne Zusatz			1% Zusatz			0,3% Zusatz		
0'	0,00	Diff/2'	0'	0,00	Diff/3'	0'	0,00	Diff/2'
2'	3,00	3,00	3'	1,92	1,92	2'	1,80	1,80
4'	6,20	3,20	6'	3,14	1,22	4'	3,15	1,35
6'	8,90	2,70	9'	4,14	1,00	6'	4,12	0,97
			12'	5,22	1,08	8'	5,10	0,89
			15'	6,52	1,30	10'	6,05	0,95
			18'	8,22	1,70			

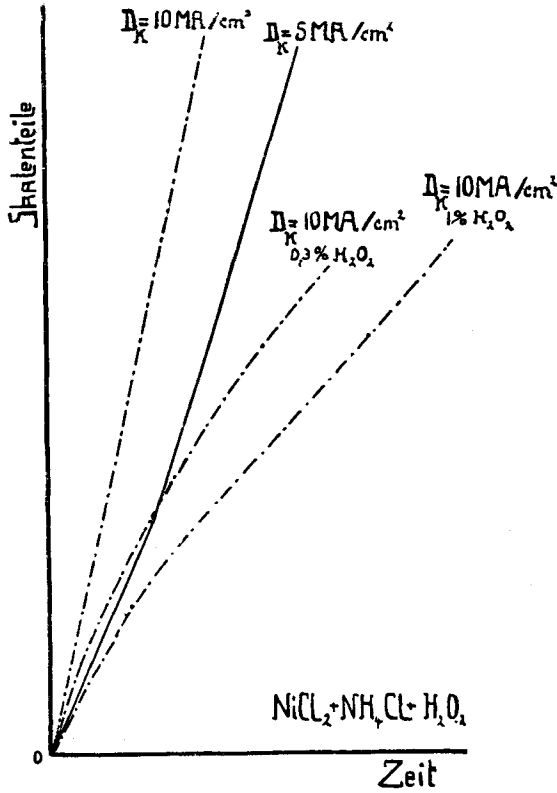


Fig. 5.

b) Versuche mit Nitrobenzol.

Die Nickellösung wurde kräftig mit Nitrobenzol durchgeschüttelt, mehrere Stunden stehen gelassen, damit sich feinverteilte Tröpfchen absetzen konnten, und mit einem kleinen Bodenbelag der schwerlöslichen Flüssigkeit verwendet.

Eine Metallabscheidung trat auch bei schwachen Strömen ein, und die Kontraktion nahm mit abnehmender Stromdichte stark ab. Während aber bei den Versuchen mit Wasserstoffperoxyd, sobald eine Beeinflussung der Abscheidungsform konstatierbar war, der Effekt sich mit der Zeit verringerte, ist hier der an-

steigende Typus der Kurven (Fig. 6) bei den höheren Stromdichten noch deutlich erhalten. Dagegen waren die Niederschläge in allen Fällen fast schwarz gefärbt und hatten eine starke Neigung,

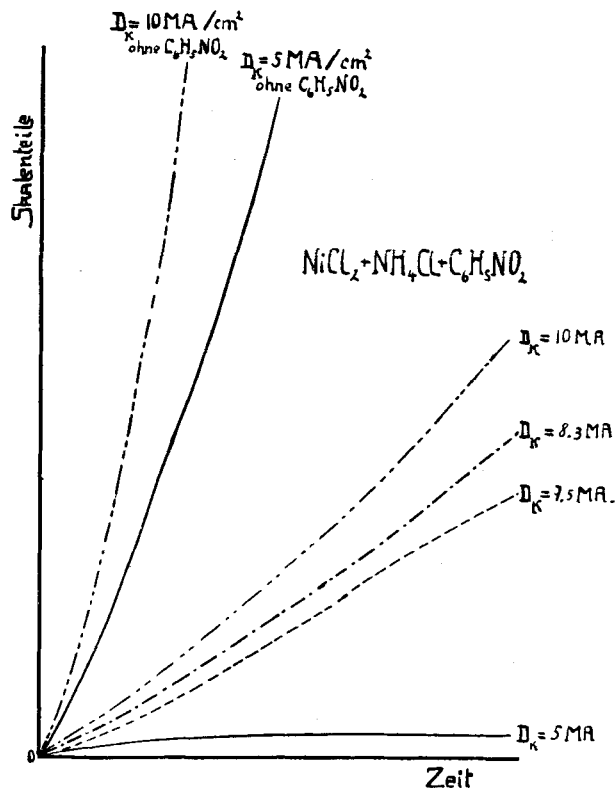


Fig. 6.

sich von der Unterlage abzulösen und zu blättern. Anscheinend wurde Nitrobenzol an der Kathode stark adsorbiert oder katalytisch dahin übergeführt, sodass es mit als Dispersionsmittel wirkte. Jedenfalls hat man es mit einer noch feineren Verteilungsform des Nickels zu tun, wie sich auch daraus ergab, dass sich das Metall sehr leicht in Säuren löste.

Wenn Nitrobenzol in Form einer verdünnten alkoholischen Lösung zugesetzt wurde, war der Kontraktionsverlauf der gleiche, nur war der Niederschlag heller gefärbt und zeigte unter dem Mikroskop eine allerdings kaum erkennbare Krystallitbildung.

Tabelle VI.

n. NiCl₂, n. NH₄Cl. — Nitrobenzol. Kathode I

Nr. 56			Nr. 58		Nr. 59		Nr. 61		Nr. 63	
Ohne Zusatz D = 5 Milliamp/cm ²			Mit Zusatz D = 5 M. A./cm ²		7,5 M. A./cm ²		8,3 M. A./cm ²		10 M. A./cm ²	
0'	0,00	Diff/2'	0,00-0,21 in 20 Minuten Niederschlag dunkel schwarz	0,00	Diff/2'	0,00	Diff/2'	0,00	Diff/2'	
2'	1,38	1,38		0,15	0,15	0,31	0,31	0,35	0,35	
4'	3,17	1,79		0,48	0,33	0,63	0,32	0,84	0,49	
6'	5,22	2,05		0,81	0,33	1,05	0,42	1,44	0,60	
8'	7,47	2,25		1,19	0,38	1,49	0,44	2,14	0,77	
10'	9,74	2,27		1,60	0,41	1,95	0,46	2,82	0,68	
12'				1,96	0,36	2,43	0,48	3,41	0,59	
14'				2,36	0,40	2,96	0,53	4,09	0,68	
16'				2,71	0,35	3,43	0,47	4,61	0,52	
18'				3,06	0,35	3,98	0,55	5,30	0,69	
20'			3,43	0,37	4,48	0,50	6,00	0,70		

c) Versuche mit Kaliumchlorat.

Ähnlich wie bei den Versuchen mit Wasserstoffperoxyd liess sich auch hier eine Strukturbeeinflussung der Niederschläge durch den Depolarisator nur innerhalb enger, obendrein von der Stromdichte stark abhängiger Konzentrationsgrenzen verfolgen.

In Lösungen, die 0,5-normal für KClO₃ waren, trat erst bei einer Stromdichte von 20 M. A./cm² Nickelabscheidung ein; die Ausbeute betrug nach einstündiger Elektrolyse nur 3,4%.

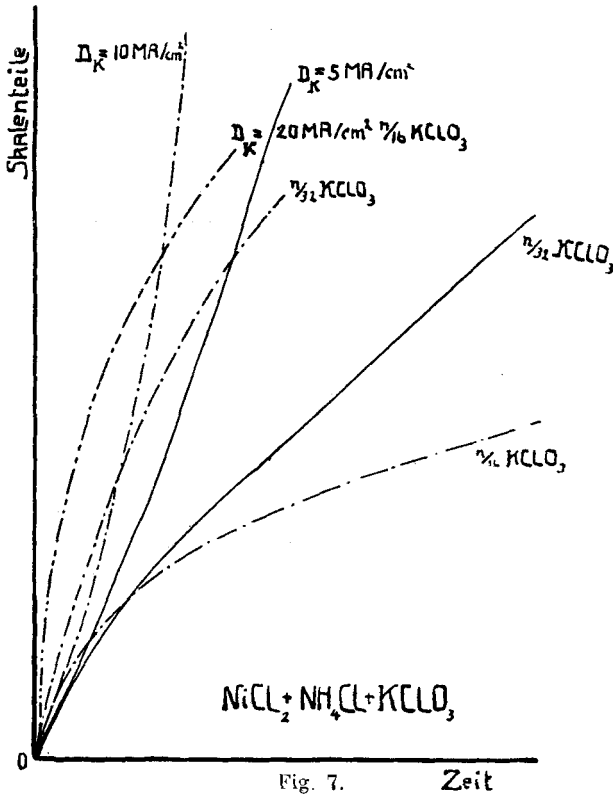
Mit abnehmender Konzentration an Kaliumchlorat rückte die Stromdichte, mit welcher Metallausscheidung zu erreichen war, herab, und die Ausbeute verbesserte sich, sodass sie bei 0,25-n. KClO₃ mit 10 M. A./cm² 7,1%, mit 20 M. A./cm² 7,5%, bei 0,125-n. KClO₃ mit 5, 10, 20 M. A./cm² nach einstündiger Elektrolyse 10,2, 11,6, 11% betrug. Die Kontraktometerausschläge waren, den geringen Niederschlagsmengen entsprechend, gering; die Niederschläge selbst zeigten unter dem Mikroskop ein feinkörniges Gefüge.

In n/16- und n/32-KClO₃-lösungen waren normale Beobachtungen möglich; die Resultate sind in Tab. VII enthalten; Fig. 7 gestattet den Einfluss der Stromdichte und des Depolarisators in seinen charakteristischen Zügen zu übersehen.

Tabelle VII.

n. NiCl₂, NH₄Cl. — Kaliumchlorat.

	Ohne Zusatz			n/16 KClO ₃			n/82 KClO ₃		
	D _K = 5 M. A.	10 M. A.	5 M. A.	10 M. A.	20 M. A.	5 M. A.	10 M. A.	10 M. A.	
	Nr. 65	Nr. 85	Nr. 77	Nr. 78	Nr. 80	Nr. 81	Nr. 83		
0'	0,00	Diff/2'	0,00	Diff/	0,00	Diff/2'	0,00	Diff/2'	
2'	1,45	2,90	Kontraktion in 1 Stunde 0,00 — 1,40	1,55	4,80	1,02	1,02	2,20	
4'	3,08	5,70		2,42	6,30	2,00	2,00	4,50	
6'	5,06	7,70	Ausgeschiedene Menge Nickel	2,87	7,45	2,90	2,90	6,10	
8'	7,18	9,80	0,0135 gr	3,14		3,36	3,36	7,27	
10'	9,38		Ansbreite 40,2 %	3,39		4,21	4,21	8,40	
12'				3,68		4,80	4,80		
14'				3,88		5,44	5,44		
16'				4,08		6,14	6,14		
18'				4,19		6,84	6,84		
20'				4,35		7,94	7,94		
30'				4,79					
40'				5,21					
50'				5,59					
60'				5,93					



Die durch die Wirkung des Oxydationsmittels veränderte Beschaffenheit der Niederschläge tritt in der Gestalt der Kontraktionskurven deutlich hervor; im Aussehen war noch keine Veränderung zu erkennen; die Überzüge waren noch braunstichig in der Farbe und ohne auflösbare Struktur.

d) Versuche mit zimtsaurem Natrium.

In der Erwartung, dass der auf die Wirkung einer Wasserstoffhaut zurückgeführte Effekt sich auch durch eine zur Wasserstoffaddition befähigte Substanz unterdrücken lassen und eine solche daher dieselbe Strukturänderung wie ein Oxydationsmittel herbeiführen werde, sollte noch ein Versuch mit einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung gemacht werden. Auf der Suche nach einer geeigneten Substanz, von der keine sonstigen Komplikationen zu befürchten waren, fiel die Wahl auf zimtsaures Natrium, das zwar wenig, aber hinreichend löslich ist, und in dem Nickelbade mit einem kleinen Bodenkörper zur Anwendung kam.

Nach Stromschluss trat an der Kathode während etwa einer Minute starke Gasentwicklung auf, die in allen anderen Fällen nie beobachtet wurde.

Tabelle VIII.

n. NiCl_2 , NH_4Cl . — $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COONa}$. D = 5 Milliamp/cm²

		Nr. 85		Nr. 86		Nr. 88			
		Ohne Zusatz		Mit Zusatz					
0'	0,00	Diff/2'	0,00	Diff/2'	0'	0,00	Diff/5'		
2'	2,07	2,07	0,20	0,20	5'	0,49	0,49		
4'	3,59	1,52	0,45	0,25	10'	1,02	0,53		
6'	5,36	1,77	0,80	0,35	15'	1,61	0,59		
8'	6,88	1,52	1,11	0,31	20'	2,34	0,73		
10'	8,13	1,25	1,42	0,31	25'	3,14	0,80		
12'			1,87	0,45	30'	3,91	0,77		
14'			2,12	0,35	35'	5,02	1,11		
16'			2,57	0,45	40'	5,78	0,76		
18'			2,93	0,36	45'	6,51	0,73		
20'			3,34	0,41	50'	7,20	0,70		
					55'	8,07	0,87		
					60'	8,93	0,86		
Ausgeschiedene Menge Nickel 0,0291 gr Ausbeute 88,7 0/0									
Nr. 89.		10 M. A./cm ²		Ohne Zusatz		Nr. 90. Mit Zusatz			
0'	0,00		Diff/2'		0,00	Diff/2'			
2'	2,90		2,90		0,43	0,43			
4'	5,70		2,80		1,01	0,58			
6'	7,70		2,00		1,53	0,52			
8'	9,80		2,10		2,10	0,57			
10'	2,68		0,58		2,68	0,58			
12'					3,23	0,55			
14'					3,95	0,72			
16'					4,72	0,77			
18'					5,61	0,98			
20'					6,64	1,03			

Die Niederschläge wiesen den typischen Übergang von der braunstichigen, strukturlosen zur grauen, metallisch glänzenden Form auf und zeigten unter dem Mikroskop deutlich krystalline Beschaffenheit. Die Verminderung der Kontraktion gegenüber der im Grundelektrolyten war sehr bedeutend (Tab. VIII), der Verlauf derselben aber vom gleichen Typus, wie in jenem (Fig. 8).

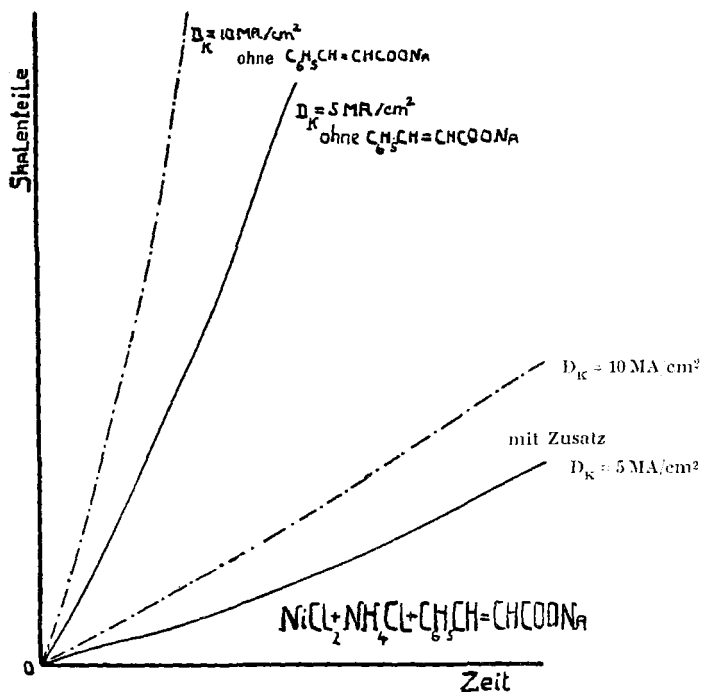


Fig. 8.

C. Versuche mit überlagertem Wechselstrom.

Bei der Anwendung verschiedener Wasserstoffdepolarisatoren wurde in den meisten Fällen eine Beeinflussung der Nickelniederschläge sowohl in ihrem unmittelbaren Aussehen, wie namentlich in ihrer inneren, in der spontanen Kontraktionsfähigkeit sich veratenden Struktur festgestellt, die ganz in der erwarteten Richtung lag. Es gelang jedoch nicht, die Veränderungsfähigkeit, die mit dem primären Auftreten einer Wasserstoffhaut an der Kathode in Zusammenhang gebracht wird, gänzlich zu unterdrücken, m. a. W. also die Ausbildung der Gasschicht vollständig zu ver-

hindern. Wo sich ein Oxydationsmittel an sich als wirksam erwies, hatte die Steigerung seiner Konzentration mehrfach eine starke Herabsetzung der Stromausbeute oder sogar das Ausbleiben einer Metallabscheidung überhaupt zur Folge, es war also nicht möglich, die Oxydationswirkung so abzustufen, dass sie nur den Wasserstoff, nicht aber zugleich auch das Metall erfasste. Ausserdem hat die Anwendung von chemischen Oxydationsmitteln den Nachteil, dass fremde Substanzen in die Badflüssigkeit kommen, die in zunächst unübersehbarer Weise auch den Niederschlag beeinflussen können.

Letzteres musste sich nun vermeiden lassen, wenn man statt besonderer stofflicher Träger der Oxydationswirkung einen anderen, den gleichen Effekt herbeiführenden Vorgang heranziehen konnte, und es erschien möglich, dies durch Überlagerung von Wechselstrom über den Vorgang an der Gleichstromkathode zu erreichen und damit zugleich eine zweckmässige Abstufung der Wirkung zu erzielen.

Überlagerung von Wechselstrom ist bei elektrolytischen Vorgängen schon mehrfach zur Anwendung gekommen.

So untersuchte *Ruer*¹⁾ die anodische Auflösung von Platin und Blei in Schwefelsäure bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom und kam zu dem Schluss, dass der Wechselstrom das Auftreten höherer Oxyde verhindert oder Bedingungen für die Bildung niederer, löslicher Oxyde schafft, während *Bennewitz*²⁾ fand, dass die Zersetzungsspannung von Wasser durch überlagerte elektrische Wellen herabgesetzt wird. Andererseits konstatierten *von Wartenberg* und *Archibald*³⁾ eine erhebliche Beeinflussung der Ausbeute der anodischen Ozonbildung in Schwefelsäure durch Verstärkung des Wechselstromes bei der Elektrolyse mit asymmetrischen Wechselströmen, und *Reitlinger*⁴⁾ verfolgte den Einfluss von Wechselstrom auf die Bildung verschiedener anodischer Oxydationsprodukte, indem er von dem Gedanken ausging, dass der überlagerte Wechselstrom die Überspannung zerstört und daher die Bildung desjenigen Körpers begünstigen muss, für dessen Bildung ein geringeres Oxydationspotential erforderlich ist. Schliesslich hat *Grube*⁵⁾, von ähnlichen Überlegungen geleitet, die Vorgänge bei der anodischen Sauer-

¹⁾ Z. ph. Ch. **44**, 81 (1903). ²⁾ Z. ph. Ch. **72**, 202 (1910). ³⁾ Z. El. Ch. **16**, 812 (1910). ⁴⁾ Z. El. Ch. **20**, 261 (1914). ⁵⁾ Z. El. Ch. **24**, 237 (1918).

stoffentwicklung an Platinanoden verfolgt, um das Auftreten verschiedener Oxydationsstufen des Platins durch schrittweise Reduktion mit der kathodischen Komponente des Wechselstroms im Potential hervortreten zu lassen, und neuerdings¹⁾ gezeigt dass die Stromausbeute an Natriumferrat durch Überlagerung von Wechselstrom über die Anode erheblich gesteigert werden kann.

In allen diesen Fällen handelt es sich um Beeinflussung von Anodenvorgängen, während die Einwirkung von Wechselstrom auf Kathodenvorgänge meines Wissens noch nicht untersucht wurde. Gerade die gute Dosierbarkeit der Depolarisation, die mit Wechselstrom erzielbar ist, empfahl aber seine Verwendung für meine Untersuchung.

In Ermangelung spezieller Hilfsmittel verwendete ich den gewöhnlichen städtischen Wechselstrom von 40 Perioden per Sekunde und 125 Volt Spannung, die durch einen kleinen Transformator auf 5 Volt heruntergebracht wurde. Die Zufuhr des Stromes zur Kathode geschah durch eine kleine an einen Draht angeschweisste Platinplatte, die gegen die Elektrode gebogen war. Um zu verhindern, dass die Zuleitung vom Gleichstrom als Zwischenleiter benutzt würde, wurde — in Anlehnung an die Anordnung *Grube's* — die ganze Wechselstromhülfelektrode in Glas eingeschmolzen und an ihr nur gegenüber der Kathode eine Öffnung, die der Grösse der Platinplatte entsprach, freigelassen. Die Hülfelektrode wurde vor den Versuchen immer stark vernickelt.

Bei einigen qualitativen Vorversuchen ergab sich schon eine vollständige Strukturveränderung des Niederschlages unter der Wirkung des Wechselstromes. Unter dem Mikroskop beobachtete man bei den dünnsten Ausscheidungen ein stark schuppiges Aussehen, und auch die Farbe hatte sich verändert. Währenddem man bei der gewöhnlichen Elektrolyse den braunstichigen Niederschlag erhielt, bekam man jetzt schöne graue, metallisch glänzende und fest haftende Überzüge, die Kontraktion aber war in allen Fällen bedeutend reduziert.

Wenn man den Gleichstrom zuerst allein fließen liess und erst, wenn die Kontraktion im Gange war, den Wechselstrom überlagerte, beobachtete man sofort eine Verzögerung der Kontraktion, die sich bei einer nachfolgenden wechselstromlosen Periode sprunghaft auszugleichen suchte.

¹⁾ Z. El. Ch. 26, 161 (1920).

Wichtig erschien mir vor allem, das Verhältnis der Stromausbeuten unter diesen Bedingungen zu verfolgen, während gleichzeitig das Verhältnis der beiden Ströme variiert wurde. Es wurde daher noch ein Kupfercoulometer (mit *Oettel'scher* Lösung) in den Gleichstromkreis geschaltet.

Wie aus der Tabelle IX zu ersehen ist, wurde die Stromausbeute durch die Überlagerung von Wechselstrom stets herabgesetzt, in den salz- und essigsauren Lösungen verhältnismässig weniger als in denjenigen mit Borsäure- bzw. Ammoniumchloridzusatz.

Tabelle IX.

Stromausbeuten bei überlagertem Wechselstrom. Gleichstromdichte 5 M. A /cm²

Vers. Nr.	Verhältnis G ^l strom : W ^l strom	Ausgeschiedenes Kupfer	Ausgeschiedenes Nickel	Ausbeute
a) 0,25-n. NiCl ₂ , 0,02-n. HCl				
133	ohne W ^l strom	0,0344 gr	0,021 gr	66,25 %
134	1 : 10	0,0332 "	0,0198 "	64,61 %
135	1 : 20	0,0317 "	0,0195 "	58,28 %
136	1 : 40	0,0398 "	0,0194 "	53,01 %
b) 0,25-n. NiCl ₂ , 0 · 1-n. CH ₃ · COOH				
129	ohne W ^l strom	0,0248 gr	0,0142 gr	62,04 %
130	1 : 10	0,0236 "	0,0134 "	59,68 %
131	1 : 20	0,0432 "	0,0234 "	58,56 %
132	1 : 40	0,0348 "	0,0172 "	53,56 %
c) n. NiCl ₂ , 0,5 % Borsäure				
125	ohne W ^l strom	0,0253 gr	0,0211 gr	90,12 %
126	1 : 10	0,0390 "	0,0281 "	78,07 %
127	1 : 20	0,0228 "	0,0158 "	75,09 %
128	1 : 40	0,0302 "	0,0200 "	71,76 %
d) n. NiCl ₂ , NH ₄ Cl				
121	ohne W ^l strom	0,0271 gr	0,0232 gr	92,40 %
122	1 : 10	0,0353 "	0,0285 "	79,38 %
123	1 : 20	0,0358 "	0,0260 "	78,69 %
124	1 : 40	0,0344 "	0,0214 "	67,40 %

Versuche mit Nickelsulfatlösungen.

Die vorausgehenden Versuche über die Kontraktion der Nickelniederschläge wurden mit Chloridlösungen und Nickelanoden ausgeführt, da unter diesen Bedingungen nicht nur die Konzentration der Lösungen konstant bleibt, sondern auch die Klemmenspannung wegen der Angreifbarkeit der Anode sich nicht ändert.

Solange es sich nur um die Bildung des Nickelniederschlages unter normalen elektrolytischen Bedingungen handelte, war diese Anordnung die gegebene.

Um aber einheitlichere Verhältnisse für die Depolarisationswirkung durch Wechselstrom zu haben, schien es zweckmässig, einen sauerstoffentwickelnden Elektrolyten anzuwenden und demgemäss mit Sulfatlösungen zu arbeiten.

In solchen Lösungen sind Nickelanoden nur teilweise angreifbar. Es bilden sich zwar anodisch auch Nickelionen, doch überzieht sich die Elektrode zum Teil mit Nickeloxyd oder -Peroxyd, was ein Ansteigen der Klemmenspannung zur Folge hat, sodass die Stromstärke dann dauernd nachreguliert werden muss. Um die Bedingungen auch in dieser Beziehung einheitlich zu gestalten, wurde daher weiterhin mit Platinanoden gearbeitet.

Die Tabellen X—XIII enthalten einige Versuche mit reinen Sulfatlösungen und solche mit Zusätzen. Aus ihnen ergibt sich, dass die Kontraktion bei Anwendung von Sulfat schon ohne Zuschaltung von Wechselstrom geringer ist, als unter entsprechenden Bedingungen bei Chlorid; der Wechselstrom setzt sie in ähnlichem Verhältnis wie bei diesen herab; bei dem Versuch mit Borsäure (Nr. 104) trat ein typischer Kontraktionsverzug auf, der mit Wechselstrom nicht beobachtet wurde. Ein Zusatz von Alkohol zur borsäurehaltigen Lösung drückte die Kontraktion etwas herab und schien auch den Einfluss des Wechselstroms zu verringern.

Das Metall scheidet sich aus den Sulfatlösungen von vornherein in etwas dichter Form ab, als aus Chloridlösungen, die Wechselstromüberlagerung ruft aber die gleiche Strukturänderung hervor, wie in diesen.

Tabelle X.

Neutrale n-Nickelsulfatlösung. $D_K = 5$ Milliamp./cm²

Nr. 92			Nr. 95	
Ohne W'strom			Mit W'strom	
0'	0,00	Diff/5'	0,00	Diff/5'
5'	0,41	0,41	0,38	0,38
10'	1,20	0,79	0,54	0,16
15'	1,80	0,60	0,67	0,13
20'	2,28	0,48	0,85	0,18
Wechselstromdichte 50 Milliamp./cm ²				

Tabelle XI.

0,25-n. Nickelsulfat, 0,1 n. Essigsäure. $D_K = 5$ Milliamp./cm²

Nr. 96			Nr. 101	
Ohne W'strom			Mit W'strom	
0'	0,00	Diff/5'	0,00	Diff/5'
15'	0,40	0,40	0,11	0,11
10'	0,68	0,28	0,29	0,18
15'	0,88	0,20	0,53	0,23
20'	1,07	0,10	0,72	0,19
Wechselstromdichte 50 Milliamp./cm ²				

Tabelle XII.

n. Nickelsulfat, 0,5 % Borsäure. $D_K = 5$ Milliamp./cm²

Nr. 104			Nr. 107	
Ohne W'strom			Mit W'strom	
0'	0,00	Diff/5'	0,00	Diff/5'
5'	0,18	0,18	0,27	0,27
10'	0,52	0,34	0,72	0,45
15'	0,74	0,22	1,44	0,72
20'	1,40	0,66	2,19	0,75
25'	2,07	0,76	2,84	0,65
30'	8,50	6,43	3,39	0,55
27' Sprung (2,2—8,2)				
Wechselstromdichte 50 Milliamp./cm ²				

Tabelle XIII.

n. Nickelsulfat, 0,5 % Borsäure + 25 % Alkohol. $D_K = 5$ Milliamp./cm²

Nr. 112			Nr. 114	
Ohne W ³ strom			Mit W ³ strom	
		Diff/2'		Diff/2'
0'	0,00		0,00	
2'	0,35	0,35	0,29	0,29
4'	0,84	0,49	0,63	0,34
6'	1,34	0,50	0,98	0,35
8'	1,92	0,58	1,39	0,41
10'	2,43	0,51	1,82	0,43
12'	2,95	0,52	2,22	0,40
14'	3,54	0,59	2,62	0,40
16'	4,12	0,58	3,04	0,42
18'	4,71	0,59	3,44	0,40
20'	5,23	0,52	3,88	0,44

Wechselstromdichte 50 Milliamp./cm²

Einfluss der Wechselstromdichte auf die Struktur der Niederschläge.

Tabelle XIV.

n. Nickelsulfat + 0,5 % Borsäure. $D_K = 5$ Milliamp./cm²

Nr. 117			Nr. 118		Nr. 119		Nr. 120		Nr. 121	
Ohne W ³ strom			G.-St. : W.-St. 1 : 0,5		G.-St. : W.-St. 1 : 1		G.-St. : W.-St. 1 : 2		G.-St. : W.-St. 1 : 5	
		Diff/2'		Diff/2'		Diff/2'		Diff/2'		Diff/2'
0'	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	
2'	0,70	0,70	0,80	0,80	0,70	0,70	0,60	0,60	0,60	0,60
4'	1,43	0,73	1,85	1,05	1,20	0,50	1,20	0,60	1,20	0,60
6'	2,03	0,59	2,55	0,70	1,53	0,33	1,50	0,30	1,60	0,40
8'	2,74	0,72	3,20	0,65	1,61	0,28	1,80	0,30	2,11	0,51
10'	3,45	0,71	4,00	0,80	1,90	0,29	2,20	0,40	2,41	0,30
12'	4,32	0,87	4,62	0,62	2,13	0,23	2,20	0,40	2,95	0,53
14'	5,10	0,78	5,20	0,58	2,22	0,19	2,84	0,24	3,18	0,23
16'	5,70	0,60	5,60	0,40	2,45	0,23	3,21	0,37	3,40	0,32
18'	6,40	0,70	5,90	0,30	2,67	0,22	3,57	0,36	3,71	0,31
20'	7,02	0,62	6,20	0,30	2,87	0,20	3,81	0,24	4,02	0,31

Wie aus Tabelle XIV hervorgeht, macht sich die Wirkung des Wechselstroms auf die Kontraktion erst dann deutlich bemerkbar, wenn das Verhältnis der Stromstärken von Gleichstrom zu Wechselstrom höchstens 1:1 ist, während eine Steigerung der letzteren im Anfangsstadium der Abscheidung keine merkliche Verstärkung des Effektes, später vielleicht sogar eine Verringerung hervorzubringen scheint (Fig. 9).

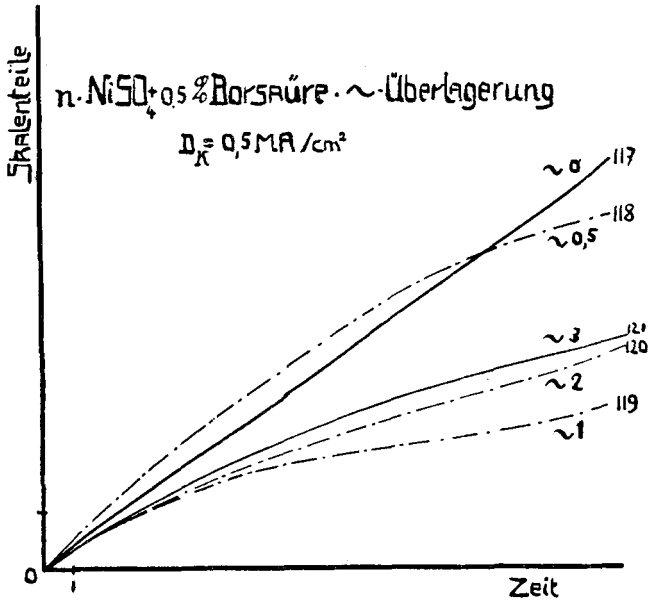


Fig. 9.

Die sichtbare Struktur war beim Verhältnis 1 : 0,5 nicht verändert, mit steigender Wechselstromstärke wurde sie deutlich körniger und die Niederschläge lösten sich zunehmend schwerer in Säure auf.

Um festzustellen, wie sich dickere Niederschläge, die sonst die Erscheinung des Blätterns zeigen, unter dem Einfluss von Wechselstrom verhalten, wurden einige Dauerversuche, bei denen zwei gleiche Zellen mit und ohne Wechselstrom in denselben Gleichstromkreis geschaltet waren, angesetzt; die Elektrolyse blieb über Nacht in Gang, sodass sie im Durchschnitt 16 Stunden währte. In allen Fällen blieb das Blättern bei der Überlagerung von Wechselstrom aus, während die Kathoden, die nur unter Gleichstrom gestanden hatten, stark verbogen und die abgelagerten Schichten stark aufgerissen waren.

Tabelle XV.

Nr.	Ausgeschiedenes Nickel	Verhältnis	Aussehen des Niederschlages
a) n. NiSO_4 , 0.5 % Borsäure. Gleichstromdichte 10 M. A./ cm^2			
130	0,6578 gr	ohne W'strom	Stark verbogen und geblättert
	0,6397 „	1 : 10	Glatt und nicht geblättert
131	0,6509 „	ohne W'strom	wie oben
	0,6264 „	1 : 5	
132	0,7096 „	ohne W'strom	wie 130
	0,7082 „	1 : 2,5	
b) n. NiCl_2 , NH_4Cl . Gleichstromdichte 10 M. A./ cm^2			
133	0,6418 gr	ohne W'strom	sehr stark geblättert
	0,4740 „	1 : 10	vollständig glatt

Unter dem Mikroskop konnte man die vollständige Strukturänderung deutlich erkennen; die Ausscheidungen mit Wechselstrom waren alle grobkörnig, die anderen dagegen waren grau gefärbt und zeigten dichte Struktur.

Auch durch ihr chemisches Verhalten unterschieden sich beide deutlich voneinander, da die ersteren sich nur sehr langsam selbst in starken Säuren lösten und von 2-n. Ammoniaklösung bei Luftzutritt nicht angegriffen wurden, die letzteren aber durch Salpetersäure rasch, durch Salzsäure unter stürmischer Gasentwicklung und Ablösung in kleinen schwarzen Flocken in Lösung gingen, und von Ammoniak ebenfalls langsam gelöst wurden.

Zum Vergleich des mit Wechselstromüberlagerung abgeschiedenen Metalls mit anderen Nickelformen wurde schliesslich noch ein solcher Niederschlag neben einem Stück Walznickelblech und einer Probe reinen kompakten Nickels, anscheinend auch elektrolytischer Herkunft, bei annähernd gleichen Oberflächen unter 2-n. Salzsäure stehen gelassen; in 24 Stunden waren die beiden letzteren unter Bildung tiefgrüner Lösungen merklich gelöst, das erstere aber nicht angegriffen, sodass die Frage aufgeworfen werden muss, ob nicht unter der Wirkung der positiven Wechselstromkomponente passiviertes Metall entsteht. Es wird hierauf in der nächsten Mitteilung zurückzukommen sein.

Die bei Zuschaltung von Wechselstrom erhaltene Nickelmenge ist, wie schon aus Tab. XV hervorgeht, immer geringer als

in der Vergleichslösung. Über den Einfluss des Wechselstroms auf die Stromausbeute gibt die Tab. XVI noch genaueren Aufschluss; es zeigt sich, dass mit abnehmender Wechselstromdichte die Ausbeute sich verbessert und beim Verhältnis 1 zu 1 wenig von der normalen abweicht.

Tabelle XVI.

Nr.	Verhältnis Gl'strom : W'strom	Ausgeschied. Kupfer	Ausgeschied. Nickel	Ausbeute
a) n. NiSO ₄ + 0,5 % Borsäure. Gleichstromdichte 10 M. A./cm ²				
135	ohne W'strom	0,2956 gr	0,1700 gr	62,31 %
	1 : 10		0,1576 "	57,77 %
136	ohne W'strom	0,3497 "	0,1751 "	58,93 %
	1 : 5		0,1428 "	54,25 %
137	ohne W'strom	0,2478 "	0,1330 "	58,15 %
	1 : 2,5		0,1290 "	56,40 %
138	ohne W'strom	0,2921 "	0,1682 "	62,40 %
	1 : 1		0,1625 "	60,20 %
b) n. NiCl ₂ + n. NH ₄ Cl. Gleichstromdichte 10 M. A./cm ²				
139	ohne W'strom	0,1357 gr	0,1159 gr	92,40 %
	1 : 10		0,0998 "	79,69 %
140	ohne W'strom	0,3222 "	0,2737 "	92,02 %
	1 : 5		0,2366 "	79,57 %
141	ohne W'strom	0,2914 "	0,2485 "	92,42 %
	1 : 2,5		0,2351 "	85,50 %
142	ohne W'strom	0,2714 "	0,2318 "	92,41 %
	1 : 1		0,2206 "	88,62 %

Bei zusammenfassender Betrachtung der Versuche unter B und C ergibt sich, dass depolarisierende Wirkungen tatsächlich eine Veränderung der Kontraktionsfähigkeit und unmittelbar sichtbaren Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Nickels herbeiführen, wie es vorauszusetzen ist, wenn der gleichzeitig entladene Wasserstoff die letzte Ursache des Effektes ist. Der Gedanke, von dem die Untersuchung geleitet wurde, findet also auch hierdurch eine Bestätigung.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität,
April 1920.

Über die Natur der spontanen Strukturänderungen von Nickelniederschlägen.

(Nachwort zu der vorstehenden Arbeit von *H. Stüger*)

von

V. Kohlschütter.

(6. VII. 20.)

Die Versuche von *H. Stüger* liefern, rein experimentell betrachtet, ausser einer allgemeinen Bestätigung der Beobachtungen von *Vuilleumier* den Beweis, dass die Veränderungsfähigkeit elektrolytischer Nickelschichten sowohl durch Erhöhung ihrer Bildungstemperatur, als auch durch Gegenwart oxydierender Agentien beim Abscheidungsprozess und Überlagerung von Wechselstrom über den Kathodenvorgang stark herabgesetzt wird. Ebenso kann durch sie als erwiesen gelten, dass mit der Abnahme der Kontrahierbarkeit die Niederschläge ihre ursprünglich hochdisperse, bei schwächerer mikroskopischer Vergrösserung nicht auflösbare Struktur zugunsten einer zunehmenden Kornvergrösserung bezw. Krystall- und Krystallitbildung verlieren, wofür eine eingehendere metallographische Untersuchung, die im Gange ist, voraussichtlich noch überzeugenderes Material vorzulegen gestatten wird. Schliesslich ist nach den früheren Ausführungen kaum zweifelhaft, dass auch die anormalen Zersetzungsspannungen von Nickellösungen und die Potentialänderungen frisch hergestellter Überzüge mit jenen Wandlungen der Form und des mechanischen Verhaltens in Zusammenhang stehen. Über die Natur der untersuchten Strukturänderung und damit die Voraussetzung des Zustandekommens der veränderungsfähigen Form selbst sowie die Ansatzpunkte ihrer Beeinflussung ist dagegen noch eine Diskussion möglich.

Gestützt auf Erfahrungen an dünnen metallischen und nicht-metallischen Schichten anderer, aber grundsätzlich ähnlicher Entstehungsweise habe ich in der Arbeit mit *Vuilleumier* die spontane Schrumpfung als eine Sinterung, die zur Teilchenvergrößerung ohne Lösung des Zusammenhangs der ganzen Schicht führt, angesprochen, wobei an einen in der Hauptsache durch Oberflächenkräfte bedingten Vorgang gedacht war. Gegen diese Auffassung

hat Herr *Podzus*¹⁾ in einer Mitteilung, die sich mit der Arbeit von mir und *Vuilleumier* beschäftigt, und auch auf meine älteren Untersuchungen Bezug nimmt, geltend gemacht, dass über eine Sinterung hochschmelzender fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur nichts Sicheres bekannt sei, und eine solche in diesen Gebieten jedenfalls nur ausserordentlich langsam verlaufen könne. Auch gegenüber den Ergebnissen der Roentgenspektrographie über den Aufbau amorpher Körper müsse es zweifelhaft sein, ob bei gewöhnlicher Temperatur nur unter dem Einfluss der Oberflächenkräfte Körnervereinigungen möglich sind; die Veränderungen dünner, durch Zerstäubung von Glimmstromkathoden erzeugter Silberschichten aber, die ich mit *Noll*²⁾ verfolgt und bei der Erörterung über die Nickelniederschläge herangezogen habe, seien wohl hauptsächlich durch Destillationsprozesse zu erklären, da der beobachtete Einfluss des Gases nicht von so entscheidender Wirkung sein könnte, wenn nur Oberflächenkräfte massgebend wären.

Es ist in der Tat nicht ausgeschlossen, dass bei einigen der von mir untersuchten Zerteilungsformen die Teilchenvergrößerung den Umweg über den Dampfzustand nimmt; die ultramikroskopisch nachgewiesene Dispersitätsverminderung in dünnen Häuten von rotem Phosphor³⁾ und der Übergang des dispersen grauen und braunen Arsens in leitende Formen⁴⁾ können z. B. sehr wohl auf diese Weise zustande kommen. Ich halte es aber für unwahrscheinlich, dass dies auch bei den Zerstäubungsschichten von Silber und den sich ganz analog verhaltenden Silberspiegeln, die durch chemische Reduktion aus Lösung abgeschieden werden⁵⁾, zutrifft, und möchte auch für die Kontraktionserscheinungen an den Nickelschichten an der Annahme einer unmittelbaren Teilchenvereinigung festhalten, obgleich es für die Beurteilung des schliesslichen Effektes wohl zunächst gleichgültig ist, welchen Weg der Vorgang nimmt, da auch unter den Voraussetzungen von *Podzus* nach der herkömmlichen Erklärungsweise Unterschiede in der Oberflächenenergie grösserer und kleinerer Teilchen das treibende

1) Z. El. Ch. **25**, 100 (1919).

2) Z. El. Ch. **18**, 419 (1912).

3) *Kohlschütter* und *Frumkin*, Z. El. Ch. **20**, 110 (1914).

4) *Kohlschütter*, *Frank* und *Ehlers*, A. **400**, 268 (1913).

5) *Kohlschütter* und *Fischmann*, A. **387**, 86 (1912).

Moment sein würden. Auf jeden Fall ist die beobachtete Veränderung dem allgemeineren Begriff der „Sammelkrystallisation“¹⁾ unterzuordnen, unter den auch die isotherme Umkrystallisation über den Dampf oder die Lösung fällt, während ich bei den in Frage stehenden metallischen Schichten an Sammelkrystallisation in einer speziell der „Rekrystallisation“ entsprechenden Form denke. Den Vorgang schlechthin als Rekrystallisation zu bezeichnen, ist insofern nicht ganz angemessen, als es sich ja nicht um die Zurückbildung eines grobkrystallinischen Zustandes handelt, der vorher schon einmal bestanden hat; er weist jedoch nach seinem Wesen und Mechanismus so viel Ähnlichkeit mit der Krystallitbildung beim Erhitzen eines Metallkonglomerates, in dem durch mechanische Deformation eine feine Lamellarstruktur erzeugt worden ist, auf, dass er prinzipiell gleich zu behandeln ist.

Nach der Theorie von *Tammann*²⁾ besteht ein deformiertes Metallstück, z. B. ein ausgewalztes Blech, ein gezogener Draht, aus Lamellenpaketen, die durch Verschiebungen von Teilen der ursprünglichen Krystallite auf Gleitebenen entstanden sind. Auf den Gleitflächen hat eine Lockerung im Molekularzusammenhange des Raumgitters stattgefunden, die noch nicht zu einem solchen Grade fortgeschritten ist, wie an zwei aufeinandergelegten freien Oberflächen, aber sich ihm doch nähert und einen auf Wiederherstellung des Raumgitters hindrängenden Spannungszustand schafft. Beim Erhitzen des Metallstückes hat man daher zwei Vorgänge zu unterscheiden, von denen der eine bei verhältnismässig tiefen Temperaturen eintreten kann und in einer Verkittung von Gleitflächen besteht, während der andere zu einer groben Neukrystallisation führt und erst bei höherer Temperatur in Betracht kommt. Ersterer kann sich z. B. in der Abnahme des Leitungswiderstandes gezogener Drähte oder in einer Schrumpfung dünner Lamellen äussern, letzterer ist mikroskopisch verfolgbar; beide sind aber durch Oberflächenkräfte verursacht und führen zu einer Kornvergrösserung unter Verminderung innerer Oberflächen.

Dem Zustande, den der erstere zur Voraussetzung hat, entspricht nun m. E. die Beschaffenheit eines sehr dünnen, elektro-

1) *Rinne*, Ber. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. Kl. 71, 81 (1919).

2) *Metallographie* (Leipzig 1914) S. 54 etc.

lytischen Niederschlags. Seine Strukturelemente sind, auch wenn er mikroskopisch noch nicht auflösbar ist, sicher als Krystalle anzusehen, da ja selbst für die prinzipiell in gleicher Weise entstehenden Teilchen kolloider Metallösungen von *Scherrer*¹⁾ die krystalline Natur erwiesen wurde. Wie zwischen den durch Gleitflächenverschiebung bei der mechanischen Deformation entstandenen Teilchen eines gestörten Krystalls die zwar gelockerten aber noch nicht vollständig aufgehobenen Atomkräfte auf eine Rückbildung des ursprünglichen Verbandes hinwirken, so werden auch im elektrolytischen Niederschlag zwischen sich berührenden Teilchen mit gleicher Raumgitterorientierung Oberflächenkräfte auf Herstellung eines einheitlichen Raumgitters hinarbeiten, die bereits grösser sind, als diejenigen zwischen zwei freien Oberflächen aufeinander gelegter Krystalle, aber noch nicht den Betrag der Kräfte erlangt haben, mit denen im Krystall der Molekularzusammenhalt aufrecht erhalten wird. Je kleiner die primär abgeschiedenen Einzelkryställchen sind, desto mehr werden die beiden oben grundsätzlich auseinander gehaltenen Vorgänge zusammenfallen, desto tiefer wird die Temperatur der vollständigen Rekrystallisation bzw. Krystallvergrößerung sein; jedenfalls wird die erste Schrumpfung an den Gleit- bzw. Berührungsflächen leicht in das Gebiet gewöhnlicher Temperatur fallen können.

Durch Messungen von *Schottky*²⁾ ist bewiesen, dass die Schrumpfung dünner Lamellen auf der Wirkung von Gleitflächen beruht und ihre Kräfte sehr viel grösser als die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten sind. Die an den elektrolytischen Nickelschichten beobachteten, ihrer Entstehung unmittelbar folgenden Kontraktionserscheinungen sind daher fast notwendig als Äusserungen derselben Oberflächenkräfte anzusehen, die ins Spiel treten müssen, sobald die Primärkryställchen des Niederschlags unter einer gewissen Grösse bleiben. Die nächste Frage ist dann nur, warum beim Nickel, im Gegensatz zu anderen Metallen, der kathodische Niederschlag nicht von vornherein zu grösseren Krystallen heranwächst, sondern zunächst bei sehr viel kleineren Dimensionen der Strukturelemente festgehalten, die Ausbildung der Gleichgewichtsformen also erschwert werden kann.

1) Gött. Nachr. 1918, 1.

2) Vergl. *Tammann*, Metallographie, S. 77.

Die Ursache wurde von mir und *Vuilleumier* in der Wasserstoffhaut gesucht, die bei Metallen mit so hoher Überspannung wie Nickel an der Kathode anzunehmen ist und gewissermassen das Medium bildet, in dem die Metallabscheidung erfolgt.

Die Gashaut hindert schon die Atome, sich im Kraftfelde der Elementarkristalle dem Raumgitter einzugliedern, sie hält auch die Teilchen in einem gewissen Abstand voneinander und schwächt, indem sie so materiell die Trennungsflächen zwischen gleich orientierten Kryställchen verstärkt, die Atomkräfte, die die Teilchen in einen einheitlichen Raumgitterverband zu ziehen trachten, mit andern Worten: sie wirkt auch der Sammelkrystallisation entgegen.

Solche Gasadsorptionshäute müssen auch die submikroskopischen Teilchen in einem gasförmigen Medium umgeben, und der von *Podzus* nicht recht verständlich gefundene Einfluss des Gasdruckes auf die Schrumpfung der dispersen Silberschichten scheint mir durchaus damit erklärbar, dass sich eine Gashaut in die bei sehr kleinem Druck gebildete hochdisperse Metallschicht, solange sie eben noch nicht gesintert ist, einschieben und die Sinterung verzögern kann. Miss *Hobbs*¹⁾, die die Änderung des Widerstands dünner Platin- und Palladiumschichten untersucht und sich meiner Auffassung der Vorgänge angeschlossen hat, beobachtete sogar eine Zunahme des Widerstands bei Zulassung von Gas in das Versuchsgefäss, die sie ebenfalls auf eine Adsorption des Gases durch die Metallhaut zurückführt.

Die Unterdrückung der Schrumpfungerscheinung bei den Versuchen von *Stäger* hat vielleicht keine einheitliche Ursache.

Möglicherweise wirkt die Erhöhung der Temperatur weniger auf die Ausbildung der Wasserstoffhaut, als auf die Faktoren des Krystallisationsprozesses, wobei an eine Herabsetzung der Kernzahl, vor allem aber an eine Steigerung der Krystallisationsgeschwindigkeit gedacht werden muss, die beide die Zahl der den Gleitflächen gestörter Krystalle entsprechenden Berührungsflächen der Strukturelemente des Niederschlags vermindern und dadurch die Kontraktionsfähigkeit der Schicht verringern müssen. Der Einfluss von Depolarisatoren und überlagertem Wechselstrom dagegen kann sich wohl kaum auf etwas anderes als die Besei-

¹⁾ Ph. Mag. [6] 32, 141 (1916).

tigung des Wasserstoffbelags richten, durch die die Atomkräfte zwischen den sich berührenden Einzelkryställchen zur Betätigung kommen.

Dass elektrolytische Nickelniederschläge selbst nach der Sinterung noch Gase durch Adsorption an ihren dispersen Teilchen aufnehmen können, geht aus Versuchen hervor, über die *A. Nügeli* demnächst in anderem Zusammenhange berichten wird.

Solche Schichten vermögen nämlich in ihrem Innern die Kohlenoxydspaltung zu katalysieren, und aus der Form und Verteilung der Kohle im Niederschlag lassen sich Schlüsse auf die Struktur des letzteren ziehen. Es zeigt sich, dass der Effekt nur bei ursprünglich dispersen Niederschlägen auftritt und nur in den ihrer Unterlage nächstliegenden Schichten, die auch nach der spontanen Schrumpfung immer noch verhältnismässig feine Teilchen enthalten, während in den weiter nach aussen liegenden, zunehmend gröber dispersen und daher weniger sinterungsfähigen Teilen das Adsorptionsvermögen für Kohlenoxyd und damit die Kohlenstoffabscheidung rasch abnimmt und verschwindet, so dass auch an der Aussenfläche kein Kohlenstoffbeschlag erscheint. Bei Niederschlägen, in denen von vornherein z. B. durch Überlagerung von Wechselstrom die Krystallbildung befördert und die Schrumpfungsfähigkeit aufgehoben wurde, tritt überhaupt keine CO-Zersetzung ein.

Die Gasadsorptionshäute sind in ihrer Wirksamkeit einigermaßen den Wasserhüllen vergleichbar, die man für kolloide Teilchen in mehr oder minder starker Ausbildung anzunehmen pflegt. Nach der *Zsigmondy-Smoluchowsky'schen* Theorie beruht die Elektrolytkoagulation darauf, dass Attraktionskräfte zwischen den Teilchen, die durch elektrische Abstossungskräfte kompensiert sind, nach der Entladung der Teilchen unter das kritische Potential eine Teilchenvereinigung herbeiführen.

Wasserhüllen um die Teilchen müssen diese Wirkung schwächen, und die Koagulation tritt nur ein, wenn die anziehenden Kräfte sie zu durchschlagen vermögen. Die Attraktionskräfte können wohl mit den Kräften des molekularen Feldes um den Krystall identifiziert werden, und dies legt nahe, den ganzen Vorgang der Schrumpfung, wie er bei den Nickelschichten vorliegt, der Koagulation von Metallsolen noch näher zu rücken und die gegenseitige elektrostatische Abstossung, die sie als Teile der

polarisierten Kathode erfahren, als Widerstand gegen die Krystallvergrößerung in Betracht zu ziehen. Die Möglichkeit eines solchen Effektes wurde bei der Untersuchung des Verhaltens des sogenannten schwarzen Silbers diskutiert¹⁾ und kommt für dieses jedenfalls in Frage. Die Voraussetzungen sind dort aber immerhin etwas andere, und die Erscheinungen sind nicht ganz die gleichen. Ich glaube daher, dass die Schrumpfung der Nickelschichten, so wie es oben geschehen ist, mehr der Rekrystallisation als der Koagulation an die Seite gestellt werden muss und gemäss den neueren krystallographischen Anschauungen als eine unmittelbare Wirkung des molekularen Feldes der Krystalle anzusehen ist²⁾, wenn auch Übergänge zwischen beiden Vorgängen existieren werden.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität,
Mai 1920.

¹⁾ *Kohlschütter und Toropoff*, Z. El. Ch. **19**, 161 (1913).

²⁾ Vergl. *Gross*, Jahrb. Radioakt. und Elektronik **15**, 270 (1918).

Zur Kenntnis der Polysaccharide I. Methylierung der Stärke¹⁾

VON

P. Karrer.

(12. VII. 20.)

Über die Konstitution und den Aufbau komplizierterer Polysaccharide wie Dextrine, Stärke, Cellulose sind viele, z. T. recht verschiedenartige Auffassungen vertreten worden. Man war sich hierbei besonders auch über die Molekulargrösse solcher Stoffe nicht einig. Während die einen für Dextrine, Stärke und Cellulose

¹⁾ Eine Arbeit von *K. Hess*, Z. El. Ch. **26**, 232 (1920) über Cellulose veranlasst uns zu dieser vorläufigen Mitteilung über ein Gebiet, das wir schon seit einiger Zeit bearbeiten.

Molekulargewichte von 6000, 10 000¹⁾, 13 000²⁾, 32 000²⁾, 103 300²⁾ und noch mehr annehmen, glauben andere wie *Maquenne*³⁾, *Cross*, *Bevan* und *Traquair*⁴⁾, *Pringsheim*⁵⁾, *K. Hess*⁶⁾ u. a., dass es sich bei diesen Körpern um Polymere einer Grundsubstanz handelt. *Hess*, der sich zuletzt mit der Konstitutionsfrage der Cellulose befasste, meint, dass Restaffinitäten an den Hydroxylgruppen der Cellulosemolekel, der „Zellulose“, den Zusammentritt vieler „Zellulosemolekel“ veranlassen, und dass man sich daher eine fertige Cellulosemolekel ähnlich einer Koordinationsverbindung vorzustellen habe.

Es scheint mir, dass alle diese Anschauungen die Lösung der Frage zu weit suchen, und ich hoffe, im folgenden in Kürze zeigen zu können, dass wir ohne jede besondere Hilfhypothese uns ein anschauliches Bild des Polysaccharid-Aufbaues machen können.

Wir wollen uns zunächst an einem beliebigen Schwermetall, z. B. beim Silber überlegen, wie wir dort zur Ermittlung der Molekulargrösse kommen, bzw. nicht kommen können. Das Silber ist seiner Natur nach in Wasser ganz unlöslich. Ein Silberkrystall wird von Wasser nicht aufgenommen.

Zertrümmern wir ihn in feinste Partikelchen, so werden sich diese zwar kolloidal in Wasser lösen können, aber nicht echt, d. h. molekular, weil wir die Zerstäubung mit unseren mechanischen Hilfsmitteln nicht so weit treiben können. *P. Scherrer* und *R. Zsigmondy*⁷⁾ haben gezeigt, dass es sogar noch gelingt, Gold- und Silberteilehen in Wasser zu erzeugen und zu messen, die nur noch aus ca. 125 Atomen bestehen, bei denen die Krystallgestalt aber noch immer erhalten geblieben ist. Molekulargewichtsbestimmungen, die mit einer solchen Silberlösung durchgeführt würden, müssten dementsprechend 125mal zu hoch ausfallen, trotzdem die Zerkleinerung des Silberkrystalles bereits

1) *L. Maquenne*, Bl. [3] **35**, 1 (1906); *H. Rodewald*, Z. ph. Ch. **24**, 193 (1897); *Skraup* und *Geinsperger*, M. **26**, 1467 (1905).

2) *v. Friedrichs*, C. **1914**, I. 762. *Brown* und *Morris*, B. **24**, Ref. 723 (1891). *Rodewald*, Z. ph. Ch. **33**, 593 (1900).

3) l. c.

4) Ch. Z. **29**, 527 (1905).

5) Polysaccharide, S. 88.

6) Z. El. Ch. **26**, 232 (1920).

7) Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen **1918**, 1.

überaus weit, bis an die Grenze unserer experimentellen Leistungen getrieben ist. *Die von Natur vorhandene Unlöslichkeit des Silbers in Wasser einerseits, die Unzulänglichkeit unserer Methodik andererseits sind daran schuld, dass eine molare Silberlösung sich in Wasser nicht herstellen lässt.*

Sobald wir aber das Silber in ein echt lösliches Derivat, z. B. Silbernitrat überführen, dann fällt es uns nicht schwer, nach den üblichen Methoden die Molekulargrösse dieses Stoffes festzustellen. Bei anderen Metallen: Blei, Aluminium, wird man zweckmässig hierfür die in organischen Lösungsmitteln löslichen Alkylverbindungen herbeiziehen.

Ich fasse die Verhältnisse bei den komplizierten Polysacchariden in ähnlicher Weise auf. Es kann nach den neueren Auffassungen über die Krystallnatur, worauf soeben auch *v. Groth*¹⁾ in schönster Weise aufmerksam macht, kein Zweifel darüber bestehen, dass auch sehr hochmolekulare Verbindungen wie Eiweissstoffe, Polysaccharide, Gummi, Gelatine im weiteren Sinne als krystalloide Stoffe aufgefasst werden können, indem auch bei ihnen noch gewisse Richtkräfte wirksam sind, welche die einzelnen Molekeln nach bestimmten Gesetzmässigkeiten zu krystallartigen Verbänden zusammenordnen. Ich fasse nun das Stärkekorn, die Cellulosefaser als solche „Krystalloide“ auf, *die in Wasser ihrer chemischen Natur nach unlöslich sind*²⁾. Ein Stärkekristalloid kann wohl kolloidal vom Lösungsmittel gelöst werden, wenn man es durch Pulverisieren, Quellen usw. darin möglichst fein zerteilt, aber die gelösten Partikelchen werden immer noch, wie jener Silberkrystall aus 125 Atomen, aus sehr vielen Molekeln bestehen, sodass eine Molekulargewichtsbestimmung versagt. Ich nehme also nicht irgendwelche besondere Restaffinitäten, wie sie in der Koordinationslehre auftreten, für den Zusammenhalt der Stärkemolekeln in Anspruch, sondern glaube, dass es ganz analoge Kräfte sind, wie jene, die auch die Silberatome im Silberkrystall zusammen-

1) Die Naturwissenschaften 1920, 648.

2) Auch wenn man für solche Stoffe nicht krystalline, sondern amorphe Struktur, d. h. regellos aneinander gereihete Molekel annehmen würde, bleiben unsere Betrachtungen, die ja im Wesentlichen auf der Unlöslichkeit der Molekel beruhen, unverändert.

halten, und die wir nur deswegen praktisch nicht vollkommen sprengen können, weil von Natur aus unlösliche Körper vorliegen¹⁾.

Ist diese Auffassung richtig, so wird man zu echten molaren Lösungen dann gelangen müssen, wenn man aus der Stärke solche Derivate herstellt, die von Natur aus in Wasser oder anderen Solventien löslich sind, ähnlich wie das oben erwähnte Silbernitrat, die Kieselsäureester oder die Aluminiumalkyle. Die Löslichkeit dieser Derivate wäre die Ursache der in Lösung erfolgenden „Depolymerisation“ — besser gesagt der Krystalloidzertrümmerung.

Zur Prüfung dieser Anschauung haben wir die Stärke methyliert, und hierbei methylierte Stärkearten von verschiedenem Methylierungsgrad erhalten. Das eine Präparat I enthielt auf den Komplex $C_6H_{10}O_5$ ungefähr eine, ein anderes (II) ca. $1\frac{1}{2}$ und das dritte (III) 2 Methoxygruppen.

Es ist nun überaus interessant, die Veränderung der physikalischen Eigenschaften bei der fortschreitenden Methylierung zu studieren:

Präparat I (1 $O\cdot CH_3$ -Gruppe) war in kaltem Wasser spielend löslich, in Alkohol und Chloroform nicht.

Präparat II ($1\frac{1}{2}$ $O\cdot CH_3$ -Gruppen) war in Wasser spielend, in Alkohol etwas löslich, in Chloroform unlöslich.

Präparat III (2 $O\cdot CH_3$ -Gruppen) löste sich in Wasser, Alkohol und Chloroform glatt auf.

Wir hatten somit ein erstes Ziel erreicht: aus Stärke waren in Wasser und in organischen Solventien leicht lösliche Derivate gewonnen. Alle Präparate und auch die Mutterlaugen, aus denen sie gewonnen worden waren, zeigten nicht die geringste Reduktionskraft gegenüber *Fehling'scher* Lösung; es konnte also kein Abbau der Stärkemolekel eingetreten sein. Wir überzeugten uns überdies durch Kontrollversuche, dass bei den von uns gewählten Arbeitsbedingungen kein Abbau der Stärke eintritt. Es war nun die zweite Frage zu prüfen, ob mit dem Löslichwerden des Stärkederivates auch wirklich eine Zertrümmerung des Stärkekrystalloids Hand in Hand geht.

Bekanntlich ist die sog. Jodreaktion (Blaufärbung) der Stärke eine Kolloiderscheinung, die auf dem Kolloidzustand der Stärke

¹⁾ Auch mit einem Kieselsäure- oder Zinnsäure-Gel lässt sich die Stärke zweckmässig vergleichen; auch jene zeigen nach *P. Scherrer* (Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1918, 1) kristalline Struktur.

beruht. Unsere Methylostärken verhielten sich gegen Jod folgendermassen:

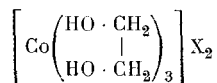
Nicht methylierte Stärke		blau
Präparat I. (1 O·CH ₃ -Gruppe)		rotviolett
„ II. (1 ¹ / ₂ „ „)		bräunlich gelb
„ III. (2 „ „)		fast unmerklich gelblich

Daraus geht somit hervor, dass der erwartete Effekt eingetreten ist; mit zunehmender Löslichkeit des Stärkederivates ist eine Zertrümmerung der Stärkekrystalloide Hand in Hand gegangen, die grossen Stärketeilchen von Kolloidgrösse haben sich zerteilt und zerkleinert.

Wir haben von Präparat III Molekulargewichtsbestimmungen in Wasser und Chloroform ausgeführt. Wir wollen mit ihrer Veröffentlichung warten, bis noch mehr, und solche mit den verschiedensten Präparaten durchgeführte, angestellt sind. Erwähnen wollen wir nur, dass sie zu einer verhältnismässig sehr kleinen Stärkemolekel führen, deren Molekulargrösse zwischen 1000 und 2000 liegt. Die Stärkemolekel kann daher nur aus verhältnismässig wenigen Monosacchariden zusammengesetzt sein.

Wir glauben, damit einen ersten Beweis für unsere oben entwickelte Auffassung erbracht zu haben: die Zertrümmerung der Stärkekrystalloide zu Molekeln kann nur dann erreicht werden, wenn man aus ihnen wirklich lösliche Derivate schafft; der Lösungsvorgang bewirkt die Depolymerisation.

Bis zu einem gewissen Grade ist unsere Auffassung der hochpolymeren Polysaccharide eine ähnliche, wie sie *K. Hess* für die Cellulose kürzlich vertreten hat. Sie weicht von letzterer aber doch in mehreren Punkten grundsätzlich ab. Nach *Hess* sind es die Nebenvalenzen der OH-Gruppen, die den Zusammenhalt der Cellulose bewirken, ähnlich wie in einer komplexen Hydroxoverbindung:



Damit ein solcher Komplex auseinanderfalle, ist es, wie *Hess* auch ausführt, notwendig, dass die Hydroxylgruppen substituiert, d. h. die Nebenvalenzbindungen gesprengt werden. Nach unserer Auffassung liegen dagegen einfach unlösliche Stärke- bzw. Cellulosekrystalloide vor, in denen die einzelnen *Molekeln* der Stärke

nach bestimmten Symmetriegesetzen im Stärkekrystalloid miteinander verbunden sind. Als die treibende Kraft der Entpolymerisation fassen wir daher nicht die Substitution an der OH-Gruppe auf, sondern das Lösungsbestreben des Stärkederivates; es sind auch Sauerstoffsubstitutionsprodukte vorauszusehen, die wegen ihrer Unlöslichkeit sich nicht entpolymerisieren. Hierzu gehören die niederen Methylierungsprodukte der Cellulose, die unlöslich sind. Und endlich ergibt sich als notwendige Folgerung unserer Anschauung, dass jede Substitution der Stärke, auch wenn diese nicht am Hydroxyl erfolgen würde, zu einer molaren Auflösung führen muss, sofern nur lösliche Derivate entstehen.

Der Vorschlag, für die eigentliche Cellulose- oder Stärkemolekel einen neuen Namen wie „Zellulose“ zu wählen, dürfte nicht notwendig sein; denn diese einzelnen Molekeln unterscheiden sich von Cellulose und Stärke nicht anders wie eine Molekel vom Krystall.

Einen Einblick in die Konstitution der Stärke- und Cellulosemolekeln können jedenfalls nur umfassende Experimentaluntersuchungen bringen. Bis dahin halte ich, wie schon früher¹⁾, jede Hypothese für verfrüht.

Das Studium der methylierten Stärke wird von uns nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt.

Die Methylierung der Stärke ist uns nach mehreren Methoden gelungen, die wir im einzelnen später zu schildern gedenken. Gut bewährt hat sich eine Methylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd in Wasser und ferner ein Verfahren, das, so viel wir wissen, in dieser Form noch nie Anwendung fand, eine Methylierung mit Dimethylsulfat und Barytwasser.

Wir überzeugten uns hierbei, dass analoges Behandeln von Stärke mit Barytwasser ohne Dimethylsulfatzusatz die Stärke nicht verändert; auch die Blaufärbung mit Jod bleibt ungeschwächt vorhanden.

Meinem Assistenten Herrn C. Nägeli danke ich für seine sehr geschickte und verständnisvolle Hilfe bestens.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität,
9. Juli 1920.

¹⁾ Helv. 3, 260 (1920).

Über die Diazotierung von Polynitroanilinen

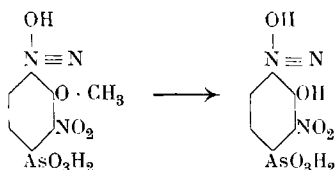
von

Emil Misslin.

(30. VII. 20.)

Bekanntlich wird durch den Eintritt von Nitrogruppen in die Anilinmolekel ihre Diazotierbarkeit erschwert. Mit schwindender Basizität vermindert sich auch das Diazotierungsvermögen, sodass gewöhnlich solche schwach basische Anilinderivate nur durch Behandeln mit Nitrosylschwefelsäure in ihre Diazoniumverbindung übergeführt werden können. Zum Beispiel lässt sich 3,5-Dinitroanilin noch in wässrig-salzsaurer Lösung diazotieren, währenddem die viel schwächer basischen 2,4- und 2,6-Dinitroaniline nur in konzentrierter Schwefelsäurelösung diazotierbar sind. Eine andere Diazotierungsmethode für stark negativ substituierte Anilinderivate, nach welcher das Amin in konzentrierter Salpetersäure gelöst und die zur Diazotierung nötige salpetrige Säure durch Reduktion der ersteren erzeugt wird, hat *O. N. Witt*¹⁾ angegeben. In beiden Fällen erhält man durch Ausgießen der Reaktionsflüssigkeit auf Eiswasser die entsprechende Diazoniumsalzlösung.

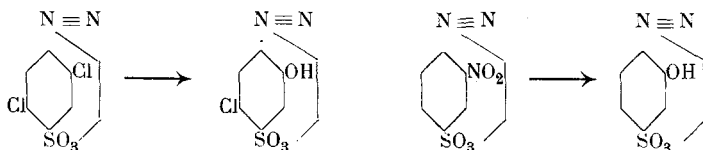
Über das Verhalten von Diazoniumlösungen stark negativ substituierter Aniline gegenüber Temperatureinflüssen und alkalisch wirkenden Agentien liegen verschiedene Angaben vor. *L. Benda*²⁾ fand, dass in der diazotierten Nitroanisidin-arsinsäure die Diazogruppe, in Verbindung mit dem Gruppenpaar $\text{NO}_2 - \text{AsO}_3\text{H}_2$, die Methoxylgruppe derselben so beweglich machen, dass durch geringe Temperaturerhöhung die Methoxylgruppe abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird.



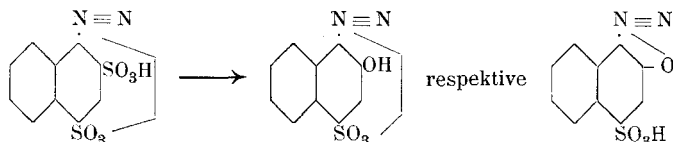
1) B. **42**, 2953 (1909).

2) B. **47**, 995 (1914).

Noelting¹⁾ konnte in diazotierter 2,5-Dichloranilin-4-sulfosäure und 2-Nitroanilin-4-sulfosäure durch Behandeln mit Bicarbonatlösung, und zwar im letzten Falle ziemlich glatt, das zur Diazogruppe orthoständige Chloratom, respektive die Nitrogruppe, durch Hydroxyl ersetzen.



Ein ähnlicher Einfluss der Diazogruppe auf den benachbarten Substituenten lässt sich bei der diazotierten α -Naphthylamin-2,4-disulfosäure erkennen, indem diese beim Versetzen mit Natriumacetat in die Diazoverbindung der 1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure übergeht.



Beispiele solcher Art liessen sich noch viele anführen.

Der lockernde Einfluss, den die Diazogruppe auf den orthoständigen Substituenten ausübt, wird namentlich durch negative Gruppen in para-Stellung zur Diazogruppe erhöht. Diese Erkenntnis ist wichtig, wenn das Verhalten weiter negativ substituierter Dinitroaniline beim Diazotieren studiert werden soll. Bis jetzt ist das 2,4,6-Trinitroanilin (Pikramid) als nicht diazotierbar betrachtet worden und in der Tat gelingt es nicht, nach den oben angedeuteten Diazotierungsmethoden eine Umwandlung der NH₂-Gruppe in diesem Sinne herbeizuführen. Schon beim 2,6-Dinitro-4-chloranilin lässt sich unschwer nachweisen, dass die durch Behandeln seiner konzentrierten Schwefelsäurelösung mit Nitrosylschwefelsäure in der Kälte erhaltene Diazoniumverbindung nach dem Einfließen in Eiswasser beim Stehenlassen zunehmende Mengen salpetriger Säure abspaltet und die anfangs mit β -Naphthol leicht und rein rot kuppelnde Diazolösung an ihrem Kuppelungsvermögen einbüsst. Selbst in stark mineralsauer-wässriger Lö-

¹⁾ B. 39, 79 (1906).

sung macht sich also hier der lockernde Einfluss der Diazogruppe, unterstützt durch das Chloratom in para-Stellung, geltend. Wenn auch nicht quantitativ, so lässt sich doch mit Sicherheit feststellen, dass eine NO_2 -Gruppe abgespalten und durch OH ersetzt worden ist.

Ein analoges, noch ausgeprägteres Verhalten zeigt die stark mineralsauer-wässrige Lösung der diazotierten 2,6-Dinitroanilin-4-sulfosäure. Sie ist länger haltbar. Wird sie aber mit Natriumacetat oder Bicarbonat neutralisiert, so wird ziemlich glatt, wie bei der o-Nitroanilin-4-sulfosäure eine orthoständige NO_2 -Gruppe eliminiert und durch OH ersetzt.

Aus diesem Tatbestand liessen sich bereits Schlüsse ziehen auf die Eigenschaften, welche Lösungen von diazotiertem 2,4,6-Trinitroanilin besitzen müssten. Die Annahme von Witt¹⁾, dass diejenigen Amine, welche wie z. B. das Pikramid überhaupt keine Salze mehr zu bilden vermögen, der Diazotierung vollkommen unzugänglich seien, ist insofern unzutreffend, als die Lösung dieses Amines in konzentrierter Schwefelsäure zweifellos das Sulfat des Pikramides enthält und demzufolge kein Grund vorhanden ist, der gegen die Diazotierbarkeit des Pikramides spricht. Bedingung ist nur, dass die hydrolysierende Wirkung des Wassers, welche ja indirekt die Ursache des lockernden Einflusses der Diazogruppe ist, beim Diazotierungsprozess ausgeschaltet wird.

Auf Grund dieser Überlegung konnte nach vielen Versuchen eine Methode gefunden werden, die gestattet, die Diazotierung von Di- und Trinitroanilinen vom Typus des Pikramides glatt durchzuführen. Sie besteht darin, dass man das entsprechende Amin in Eisessig löst und in der Kälte vorsichtig mit Nitrosylschwefelsäure, respektive einer Auflösung von Natriumnitrit in Monohydrat versetzt; dabei gelangen für Trinitroaniline ebenso viel Gewichtsteile Monohydrat in Anwendung wie Gewichtsteile Eisessig zum Lösen des Amines gebraucht wurden. Mit erheblich weniger Schwefelsäure, z. B. nur 2 Mol. auf 1 Mol. Amin, gelingt die Diazotierung auch in Eisessiglösung nicht. Offenbar wird erst nach Zusatz eines grossen Teiles von Monohydrat, respektive der Nitrosylschwefelsäure zur Eisessiglösung das Sulfat des Amines und aus diesem durch die aus der Nitrosylschwefelsäure frei

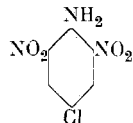
¹⁾ B. 42, 2953 (1909).

werdende salpetrige Säure das Diazoniumsalz gebildet. Recht unbefriedigende Resultate erhält man ferner, wenn man zur Auflösung des Amines in Nitrosylschwefelsäure in der Kälte Eisessig zutropfen lässt. Die ersten Tropfen Eisessig genügen nicht, salpetrige Säure aus der Nitrosylschwefelsäure in Freiheit zu setzen; es wird bloss aus dem Aminsulfat freie Base ausgeschieden, die schwer wieder in Lösung zu bringen ist und sich daher der Diazotierung entzieht. Der Grad der Diazotierung in diesem eisessig-schwefelsauren Medium konnte durch Kombination der sehr reaktionsfähigen Diazoniumverbindung mit α - und β -Naphthol und Isolierung der Farbstoffe gemessen werden.

Nach diesem Verfahren liessen sich bis jetzt 2,4,6-Trinitroanilin, 2,4,6-Trinitro-3-methoxyanilin, 2,4,6-Trinitro-3-äthoxyanilin und 2,4,6-Trinitro-3-oxyanilin diazotieren und mit β -Naphthol zu Farbstoffen kuppeln. Die Ausbeute an reinen, aus Nitrobenzol umkrystallisierten Farbstoffen erreicht bis 80% der Theorie, woraus auf eine ziemlich glatte Diazotierung geschlossen werden darf. Das 2,4,6-Trinitro-1,3-diamidobenzol liess sich auf diese Weise tetrazotieren und mit β -Naphthol zum primären Disazofarbstoff kombinieren, dagegen ist es mir noch nicht gelungen, die Diazotierbarkeit des 2,3,4,6-Tetranitroanilins mit Sicherheit nachzuweisen.

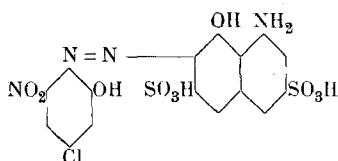
Experimenteller Teil.

2,6-Dinitro-4-chloranilin.



a) Wird die Auflösung dieses Amines in konzentrierter Schwefelsäure unter tüchtigem Rühren auf überschüssiges Eis gegossen und mit der theoretischen Menge Natriumnitrit langsam versetzt, so geht die anfangs unlösliche Suspension nach und nach zum Teil mit gelber Farbe in Lösung, in welcher mit alkalischer Rotsalzlösung (2-naphthol-3,6-disulfosaures Natrium) keine leicht kuppelnde Diazoverbindung nachgewiesen werden kann. Lässt man die Lösung, welche noch deutlich salpetrige Säure

enthält, langsam in alkalische H-Säure (1,8-Amidonaphthol-3,6-disulfosäure) einfließen, so entsteht eine schmutzig bordeauxfarbige Reaktionsmasse, aus welcher sich durch Aussalzen und Umlösen des Niederschlages in Wasser eine kleine Menge eines Farbstoffes in Form bronzierender, kleiner Nadelchen isolieren lässt, der sich in seinen Eigenschaften als typischer o-Oxyazofarbstoff erweist. Er färbt Wolle aus schwach saurem Bade bläulich bordeaux. Die Färbung ist säureempfindlich und gibt beim Behandeln mit Cuprisulfat rein blaue, beim Nachchromieren violett-schwarze Nuancen. Dem Farbstoff muss aus diesem Grunde folgendes Formelbild zukommen.



Als Diazokomponente liegt hier der erste Vertreter von o-Amidophenolen vor, welche in ortho zu NH_2 eine Nitrogruppe aufweisen¹⁾. Der während der Diazotierung unangegriffene Teil erwies sich als reines, unverändertes 2,6-Dinitro-4-chloranilin und betrug ca. 80% des angewandten Amines. Es hat sich also nur ein kleiner Teil desselben diazotiert und zwar erlitt die Diazoverbindung neben anderen, noch nicht eingehend studierten Zersetzungen einen Ersatz einer NO_2 -Gruppe durch OH.

b) Die Diazotierung in konzentrierter Schwefelsäure mittels einer Auflösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure gelingt verhältnismässig glatt, wenn das Amin in der Kälte in der Nitrosylschwefelsäure gelöst und unter Schütteln und intensiver Aussenkühlung vorsichtig mit so viel Eis versetzt wird, dass der bei jedem neuen Eiszusatz sich ausscheidende Niederschlag beim Schütteln wieder verschwindet. Auf diese Weise wird, ohne das Sulfat des Amines dauernd zu hydrolysieren, die salpetrige Säure aus der Nitrosylschwefelsäure sukzessive entbunden. Es resultiert zum Schluss eine ca. 70proz. Schwefelsäure, in welcher das Diazoniumsalz in der Kälte ziemlich beständig ist.

¹⁾ Das Nitroamidophenol-3,2,1 vom Schmelzpunkt 76° (siehe Chemiker-Kalender 1918) ist, als noch nicht existierend, aus der Literatur zu streichen.

In 50 gr Schwefelsäure (100proz.) wurden 0,7 gr Natriumnitrit (97proz.) bei 45° gelöst und in die eiskalte Nitrosylschwefelsäure 2,2 gr (= $\frac{1}{100}$ Mol.) 2,6-Dinitro-4-chloranilin eingetragen. Dieses löst sich leicht und nahezu farblos auf. Unter Schütteln und Kühlen in Kochsalz-Eismischung wurde nun innert 15 Minuten in Gramm-Portionen mit Eis versetzt. Mit erneuter Eiszugabe wartete man, bis allenfalls ausgeschiedene Base wieder in Lösung gegangen war. Die vorübergehend gelb gefärbte Lösung hellte sich, nachdem ca. 20 gr Eis zugesetzt waren, merklich auf — ein Zeichen, dass die Diazotierung zu Ende gegangen war. In diesem Zustande konnte mit ca. 200 gr feinem Eis versetzt werden, ohne dass Fällung eintrat. So hergestellt, zeigte die Diazoniumlösung eine hellgelbe Farbe. Nitrit war stets nachweisbar, doch nahm der Salpetrigsäuregehalt beim Stehen merklich zu und das Kuppelungsvermögen verminderte sich zusehends.

Die sofort nach dem Verdünnen mit Eis hergestellte klare Diazoniumlösung, unter Schütteln in 2 gr Cuprochlorid, 50 cm³ konz. Salzsäure und 100 cm³ Wasser bei 70° einfließen gelassen, lieferte unter lebhafter Stickstoffentwicklung 2,2 gr rohes 2,6-Dinitro-1,4-dichlorbenzol (Schmelzpunkt 103°—104°), das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 106° erhalten wurde. Die Diazotierung war also eine nahezu quantitative.

Als die frisch bereitete Diazoniumlösung in mit Essigsäure aus seiner alkalischen Lösung ausgefälltes β -Naphthol gegeben wurde, bildete sich momentan ein leuchtend roter Niederschlag des Azofarbstoffes. Infolge der Gegenwart geringer Mengen salpetriger Säure wurde jedoch die Reinheit der Farbe nach und nach beeinträchtigt. Nach dem Isolieren, Auskochen des Niederschlages mit Alkohol, in welchem der Farbstoff auch heiss sehr schwer löslich ist, wurden 3,3 gr Farbstoff als zinnoberrotes Pulver erhalten (ca. 88% der Theorie). In 2500 cm³ Eisessig gelöst (gelb-braune Farbe) und längere Zeit kalt stehen gelassen, schieden sich schöne, stahlblaue bis grünliche, glänzende Kryställchen aus. Besser gelang die Krystallisation aus Nitrobenzol, in welchem sich der Farbstoff siedend im Verhältnis 1:20 mit tiefgelber Farbe löste und sich in der Kälte in Form dicker, dunkelrotbrauner, glänzender Kryställchen ausschied. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rein violett-blauer Farbe; Wasser-

zusatz bewirkt orange-braune, flockige Ausscheidung des unveränderten Produktes.

0,1979 gr Subst. gaben 27,4 cm³ N₂ (23°, 719 mm)
 C₁₆H₉O₅N₄Cl Ber. N 15,04 % Gef. N 15,11 %

Auf ähnliche Weise wie mit β -Naphthol wurden die sauren Kombinationen mit 1,8-Amidonaphthol-3,6-disulfosäure (H-Säure) und 2,8-Amidonaphthol-6-sulfosäure (γ -Säure) hergestellt.

Die frisch bereitete 2,6-Dinitro-4-chloranilindiazolösung liefert, vorsichtig mit sodaalkalischer β -Naphthol-6-sulfosäure (*Schäffersalz*) vereinigt, einen Wolle gelborange färbenden, mit sodaalkalischer H-Säurelösung einen Wolle bläulich-bordeaux färbenden Monoazofarbstoff, in welchem die beiden zu NH₂ orthoständigen NO₂-Gruppen noch enthalten sind. Ihnen fehlt z. B. die Eigenschaft, mit Cuprisulfat innere Komplexsalze zu bilden. Die Kuppelungsgeschwindigkeit der Diazoverbindung ist so gross, dass der die Nitritabspaltung begünstigende Einfluss des alkalischen Kombinationsmediums auf das Diazoniumsalz ausgeschaltet wird.

Als die Diazolösung so lange stehen gelassen wurde, bis mit alkalischer Rotsalzlösung keine Farbreaktion mehr eintrat, konnte nach Einlaufenlassen in alkalische H-Säurelösung, gleich wie unter *a*) beschrieben, die Bildung des o-Oxyazofarbstoffes nachgewiesen werden.

c) Recht glatt verläuft die Diazotierung des 2,6-Dinitro-4-chloranilins in Eisessiglösung.

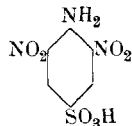
Zu einer Auflösung von 6,6 gr (= $\frac{3}{100}$ Mol.) Amin in 250 gr Eisessig wurde, damit die Lösung nicht gefriert, bei anfangs 15° vorsichtig eine Auflösung von 2,1 gr Natriumnitrit in 160 gr Monohydrat zutropfen gelassen. Durch Aussenkühlung und Schütteln war dafür gesorgt, dass sich das Diazotiergemisch mit zunehmender Nitrosylschwefelsäuremenge weiter abkühlte, ohne dass Gefrieren des Eisessigs eintrat. Die Anfangstemperatur von ca. 15° ist nicht schädlich, weil die ersten Tropfen von Nitrosylschwefelsäure noch keine Diazotierung bewirken und diese erst eintritt, wenn solche Mengen Schwefelsäure zugegen sind, dass das Amin als Sulfat vorhanden ist. In diesem Zustande aber kann und soll die Temperatur leicht 5° und noch weniger betragen, ohne dass die Lösung erstarrt. Nach beendetem Einfliessen der Nitrosylschwefelsäure (3°) hellte sich die vorübergehend orange gefärbte Lösung des Diazoniumsalzes merklich auf und stellte dann eine

hellgelbe, syrupöse Masse dar. Eine kleine Probe auf Eis gegossen ergab auf Kaliumjodidstärkepapier erst nach und nach Nitritreaktion.

Zur Ausführung der Kombination mit β -Naphthol wurde direkt in die Diazolösung unter Schütteln eine Auflösung von 5 gr β -Naphthol in 30 gr Eisessig hinzugefügt. Es entstand vorerst eine tiefrotbraune Lösung, aus welcher sich bald ein dicker, leuchtend zinnoberroter Niederschlag des in kaltem Eisessig schwer löslichen Farbstoffes ausschied. Nach zweistündigem Stehen bei 5° wurde gesaugt, mit wenig Eisessig und dann mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Alkohol ausgekocht. Erhalten wurden so 10,5 gr Farbstoff (Theorie = 11,2 gr). Er zeigte die unter *b*) beim gleichen Kombinationsprodukt beschriebenen Eigenschaften.

Der α -Naphtholfarbstoff, gleich erhalten wie der β -Naphtholfarbstoff, krystallisiert aus Eisessig (Löslichkeit 1 : 1000) in feinen, bräunlich-gelben, glänzenden Nadelchen, die 1 Mol. Krystalleisessig erhalten. In konz. Schwefelsäure löst er sich ebenfalls mit violett-blauer Farbe; Wasserzusatz scheidet den unveränderten Farbstoff in orange-gelben Flocken aus. Typisch für den α -Naphtholfarbstoff ist die Eigenschaft, sich in verdünnter Natriumhydroxydlösung mit tief blauer Farbe zu lösen. Auf Zusatz von wenig Kaliumchlorid- oder Natriumchloridlösung scheidet sich aus dieser Lösung das Kalium- respekt. Natriumsalz in krystallviolettartigen, glänzenden Krystälchen aus. Aus diesem Verhalten folgt, wie übrigens zu erwarten war, dass die Kombination mit α -Naphthol in para-Stellung zu OH stattfand. Der β -Naphtholazofarbstoff ist unlöslich in wässriger, kalter Natronlauge. Interessant ist auch die grosse Affinität des α -Naphthol-Kombinationsproduktes in verdünnter Natriumhydroxydlösung zu Baumwolle. Die tiefblaue Färbung wird schon durch das Kohlendioxyd der Luft in Orange verwandelt.

2,6-Dinitroanilin-4-sulfosäure.



Die Diazotierung kann geschehen durch Auflösen in kalter Nitrosylschwefelsäure, vorsichtige Zugabe von Eis, bis eine ca.

70proz. Schwefelsäure entsteht, wie beim 2,6-Dinitro-4-chloranilin unter *b*) angegeben wurde. Beim weiteren Verdünnen mit Eis wird immer salpetrige Säure abgespalten; durch schwache Temperaturerhöhung, längeres Stehenlassen oder Einfließen in Bicarbonat- oder Natriumacetatlösung wird diese Abspaltung beschleunigt. Es entsteht aus der schwach gelb gefärbten, normalen Diazolösung eine tiefcitronengelbe, mit alkalischem Rotsalz nicht mehr kuppelnde Reaktionsmasse, welche beim Eingießen in natronlaugealkalische β -Naphtollösung einen typischen o-Oxyazofarbstoff liefert.

Die aus 1,4 gr 2,6-dinitroanilin-4-sulfosaurem Ammonium ($1/200$ Mol.) durch Auflösen in 25 gr kalter Nitrosylschwefelsäure (0,35 gr NaNO_2 in 25 gr Monohydrat) und vorsichtiges Versetzen mit ca. 10 gr Eis bei 0° hergestellte und alsdann mit Eis auf 200 cm^3 gestellte hellgelbe Diazoniumlösung wurde in eine Lösung von 90 gr kryst. Natriumacetat in 200 cm^3 Wasser und 200 gr Eis einfließen gelassen und nach 10 Minuten in 1 gr β -Naphtol, gelöst in 100 cm^3 Natronlauge (30proz.) und 300 cm^3 Eiswasser gegossen. Es entstand sofort eine bläulich-rote Lösung, aus welcher nach 3 Stunden mit Kochsalz der Farbstoff gefällt wurde. Nach dem Isolieren, mehrmaligem Umlösen in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz unter Zusatz von wenig Essigsäure wurden 1,1 gr Farbstoff erhalten (ca. 50% der Theorie) als orange-braunes, krystallinisches Pulver. Er färbt Wolle in schwach saurem Bade intensiv orange, unter Zusatz von Cuprisulfat lebhaft carmoisinrot.

0,1480 gr Subst. gaben $16,6 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (23° , 729 mm)

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4\text{S} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ Ber. N 12,34 %
 Gef. „ 12,11 %

Wie das 2,6-Dinitro-4-chloranilin, so lässt sich auch die 2,6-Dinitroanilin-4-sulfosäure am besten in Eisessiglösung diazotieren. Die Ausführung der Diazotierung lehnt sich an jene des 2,6-Dinitro-4-chloranilins an, nur werden pro $1/100$ Mol. 160 gr Eisessig und 80 gr Monohydrat inklusive 0,7 gr Natriumnitrit benötigt. Auch die Kombination mit α - und β -Naphtol geschieht wie dort. Zur Isolierung des Farbstoffes wird die Kombinationsmasse, in welcher der Farbstoff gelöst vorhanden ist, auf Eiswasser gegossen und mit Natriumchlorid gefällt. Durch Extraktion des ge-

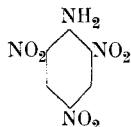
trockneten Filtrerrückstandes mit Benzol lassen sich die letzten Anteile überschüssig angewandten Naphtoles entfernen, worauf der Farbstoff durch Umkrystallisieren in Wasser als Natriumsalz in reiner Form erhalten wird.

Der β -Naphtolazofarbstoff, orange bräunliche, glänzende Blättchen, färbt Wolle schwach sauer lebhaft orange. Die Färbung ist alkaliempfindlich; sie wird durch Betupfen mit Ammoniak blau. Kochen mit verdünnter Natronlauge zerstört den Farbstoff.

Der α -Naphtolazofarbstoff, ein bräunlich gelbes, krystallinisches Pulver, gibt auf Wolle schwach sauer gelblich braune Nuancen, die noch viel alkaliempfindlicher sind als die Ausfärbungen des β -Naphtolazofarbstoffes, indem sie schon durch verdünnte Soda-lösung in tief Blau umschlagen.

Die Ausbeuten an reinem Farbstoff betragen durchschnittlich 80% der Theorie, sodass auch hier auf eine glatte Diazotierung der 2,6-Dinitroanilin-4-sulfosäure geschlossen werden kann.

2,4,6-Trinitroanilin (Pikramid).



Wie schon einleitend bemerkt, konnte dieses Amin nur in Eisessiglösung, in Gegenwart von viel Schwefelsäuremonohydrat, diazotiert werden.

2,3 gr (= $\frac{1}{100}$ Mol.) 2,4,6-Trinitroanilin, gelöst in 160 gr lauwarmem Eisessig und auf 17° gekühlt, wurden innert 25 Minuten in der Weise mit einer bei 45° hergestellten und dann auf 0° abgekühlten Auflösung von 0,7 gr Natriumnitrit in 160 gr Monohydrat vorsichtig versetzt, dass mit zunehmender Schwefelsäuremenge die Temperatur der Reaktionslösung durch Aussenkühlung und Schütteln auf 0°—3° gebracht wurde, ohne eine Ausscheidung zu verursachen. Man erhält so eine dicksyropöse, schwach hellgelb gefärbte Diazoniumsalzlösung. Eine mit Eiswasser versetzte Probe zeigt sofort Nitritreaktion und gegen alkalische Rotsalzlösung kaum Kuppelungsvermögen.

Zwecks Kombination mit β -Naphtol werden in die Diazoniumsalzlösung unter Schütteln 2 gr β -Naphtol, in 15 cm³ Eisessig gelöst, bei 0° zugegeben. Es tritt sofort intensive Dunkelrotbraunfärbung ein. Mitunter entweichen auch geringe Mengen salpetriger Säure und zwar namentlich in jenen Fällen, in welchen während der Diazotierung die Nitrosylschwefelsäure zu schnell einfluss. Die Farbstoffbildung ist nach wenigen Minuten vollständig; der Farbstoff selbst bleibt in Lösung. Zu seiner Isolierung wird auf Eiswasser gegossen, die braunen Flocken abgesaugt, neutral gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Trennen von den Mutterlaugen wird so ein hellbraunes, fein krystallinisches Pulver erhalten, schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas besser in Benzol. Die Ausbeute an rohem, schon ziemlich reinem Farbstoff beträgt bei gut gelungenen Diazotierungen bis 3,2 gr, d. h. bis 84% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig (1 : 1000) erhält man prächtige, grünlich-blaue, metallglänzende, spiessige Krystalle, aus Nitrobenzol mehr rotbraune, glänzende Würfelchen. In konz. Schwefelsäure löst er sich rein blau-violett und wird aus dieser Lösung mit Wasser als hellbraune Flocken unverändert ausgeschieden.

0,1774 gr Subst. gaben 29,2 cm³ N₂ (23°, 721 mm)

C₁₆H₉O₇N₅ Ber. N 18,28%

Gef. „ 18,01%

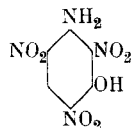
Bei den ersten Diazotierungsversuchen in Eisessiglösung, wobei bedeutend weniger Monohydrat verwendet wurde, bildete sich auf Zusatz von überschüssigem β -Naphtol stets eine braune, glänzende Krystallmasse, leicht löslich in warmem Eisessig, hellgelb löslich in konz. Schwefelsäure. Es war dies nichts anderes als die bereits von *O. N. Witt*¹⁾ beschriebene Additionsverbindung von 1 Mol. Pikramid und 1 Mol. β -Naphtol.

Die Herstellung des α -Naphtolazofarbstoffes gelingt auf die gleiche Weise unter Verwendung von α -Naphtol an Stelle von β -Naphtol. Aus Eisessig erhält man gelb-braune, glänzende Kryställchen, in konz. Schwefelsäure mit der typisch rein blau-violetten Farbe löslich und aus dieser Lösung mit Wasser als gelb-braune Flocken fällbar.

¹⁾ B. 41, 3093 (1908).

Als normale α -Naphtholazokombination löst sich der Farbstoff in kalter, verdünnter Natronlauge mit rein blauer Farbe; Natriumchlorid und Kaliumchlorid fallen blaue, goldglänzende Kryställchen, Mineralsäuren gelblich braune Flocken.

2,4,6-Trinitro-3-oxyanilin.



Seine Diazotierung gelingt gut, nach dem beim Pikramid angegebenen Verfahren. Zur Verwendung kamen:

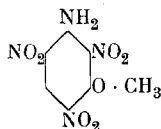
2,5 gr (= $\frac{1}{100}$ Mol.) 2,4,6-Trinitro-3-oxyanilin.

150 gr Eisessig.

0,7 gr NaNO_2 (97 proz.) in 150 gr Monohydrat.

Die Diazoniumsalzlösung ist rein orange gelb gefärbt. Auch hier wurde zur Bestimmung des Diazotierungsgrades die β -Naphtholkombination gewählt, deren Ausführung wie beim Pikramid erfolgte. Ausbeute an rohem, schon ziemlich reinem Farbstoff 3,9 gr. Aus Nitrobenzol erhält man braunschwarze, metallglänzende Krystalle. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rein blau. Fein pulverisiert löst sich der Farbstoff in verdünnter Natronlauge mit Bordeauxfarbe; besser jedoch, wenn in Alkohol suspendiert und mit wenig Natronlauge versetzt wird. Säuren fallen aus diesen Lösungen den unveränderten Farbstoff. Schwaches Erwärmen der alkalischen Lösung zerstört den Farbstoff.

2,4,6-Trinitro-3-methoxyanilin.



Diazotierung und Kombination mit β -Naphthol erfolgt ebenfalls wie beim Pikramid angegeben. Infolge der leichten Löslichkeit des Äthers konnte hier die Eisessigmenge merklich vermindert werden. Angewandt wurden:

2,6 gr ($\frac{1}{100}$ Mol.) Amin.

80 gr Eisessig.

0,7 gr NaNO_2 (97 proz.) in 80 gr Monohydrat.

2 gr β -Naphthol in 15 cm^3 Eisessig.

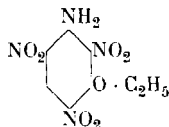
Die Ausbeute an reinem, aus Nitrobenzol umkrystallisiertem Farbstoff betrug 3,2 gr (Theorie 4,1 gr). Er stellt rotbraune, glänzende Krystalle dar, die sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauvioletter Farbe auflösen.

0,1907 gr Subst. gaben 29,8 cm³ N₂ (23°, 721 mm)

C₁₇H₁₁O₈N₅ Ber. N 16,96 %

Gef. „ 17,10 %

2,4,6-Trinitro-3-ethoxyanilin.



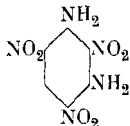
Die Herstellung der hellgelb gefärbten Diazoniumsalzlösung und die Kombination mit β -Naphthol schliessen sich in jeder Beziehung an die vorigen Methoden an. Aus Nitrobenzol erhält man feine, zu Büscheln angeordnete, orangebräunliche Nadelchen, welche die gleichen Eigenschaften wie der Methyläther aufweisen.

0,1709 gr Subst. gaben 25,2 cm³ N₂ (23°, 720 mm)

C₁₈H₁₃O₈N₅ Ber. N 16,39 %

Gef. „ 16,11 %

2,4,6-Trinitro-1,3-diamidobenzol.

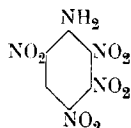


Da in diesem meta-Diamin, hinsichtlich der einzelnen Amidogruppen, die diesbezüglichen beiden ortho- wie auch die para-Stellungen substituiert sind, so durfte eine glatte Tetrazotierung angenommen werden.

1,3 gr (= $\frac{1}{200}$ Mol.) Diamin wurden in 600 gr Eisessig bei ca. 80° gelöst, auf 18° abgekühlt und alsdann, unter Beachtung der bei der Diazotierung des Pikramides angegebenen Bedingungen, vorsichtig eine Auflösung von 0,7 gr Natriumnitrit (97proz.) in 600 gr Monohydrat in der Kälte zutropfen gelassen. Die fertige Tetrazoniumsalzlösung ist intensiv orange gefärbt und besitzt eine

dicke syrupöse Konsistenz. Auf Zusatz von 2 gr β -Naphtol in 15 gr Eisessig färbte sich die Lösung momentan tief rotbraun. Nach halbstündigem Verweilen in der Kälte wurde in Eis gegossen und der dunkelbraun flockige Niederschlag wie gewohnt aufgearbeitet. Nach dem Auskochen mit Alkohol resultierten 2,5 gr dunkelrotbrauner Farbstoff (Theorie 2,8 gr). Aus 160 cm³ siedendem Nitrobenzol, in dem er sich mit rein rotbrauner Farbe löste, konnten beim Erkalten 1,9 gr dunkelrot glänzende Kryställchen erhalten werden. Die Mutterlaugen schieden auf Alkoholzusatz den Rest des Farbstoffes als fein krystallinisches, braunes Pulver aus. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit rein blauer Farbe; aus dieser Lösung scheidet Wasser den unveränderten Farbstoff in rotbraunen Flocken aus.

2,3,4,6-Tetranitroanilin.



Nachdem sich die neue Diazotierungsmethode beim Pikramid und einigen seiner Derivate so gut bewährt hatte, wurde versucht, das 2,3,4,6-Tetranitroanilin ebenfalls nach dem gleichen Verfahren der Diazotierung zu unterwerfen. Obwohl bei einigen Versuchen nach dem üblichen Aufarbeiten des β -Naphtolkombinationsproduktes durch Auflösen desselben in konz. Schwefelsäure Spuren der typischen Blau-Violett färbung, welche die Anwesenheit des β -Naphtolazofarbstoffes anzeigt, konstatiert wurden, muss, so lange der Tetranitroazofarbstoff nicht isoliert und analysiert werden konnte, der Nachweis der Diazotierung des 2,3,4,6-Tetranitroanilines dahingestellt bleiben. Trotzdem in stark mineralaurer Lösung gearbeitet wurde, ist nicht ausgeschlossen, dass die ungemein bewegliche, zu NH_2 metaständige NO_2 -Gruppe, wenn auch nur spurenweise, während der Reaktion abgespalten und durch OH ersetzt werden konnte. Diese Annahme würde nach dem oben Gesagten die Gegenwart eines Azofarbstoffes und somit auch die Blau-Violettreaktion in konz. H_2SO_4 erklären.

Zürich, Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Tech. Hochschule, März 1920.

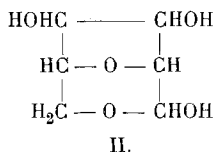
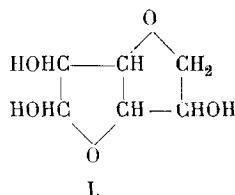
Sur la constitution de la lévoglucosane

par

Amé Pictet et Mare Cramer.

(20. VIII. 20.)

En distillant la cellulose et l'amidon sous pression réduite, M. Jean Sarasin et l'un de nous¹⁾ ont obtenu, il y a deux ans, un corps de la formule $C_6H_{10}O_6$, qu'ils ont identifié à la *lévoglucosane* décrite par Tanret²⁾ et par Vongerichten et Müller³⁾ comme un produit de l'hydrolyse de certains glucosides. La constitution de ce composé est restée jusqu'ici incertaine. Tanret ne s'était pas prononcé à son sujet; Vongerichten et Müller avaient proposé la formule I,



tandis que Pictet et Sarasin, considérant la lévoglucosane comme un produit de dépolymérisation de la cellulose, s'étaient sentis portés à préférer la formule II, qui leur semblait rendre compte de cette relation; mais il n'avaient émis cette opinion que comme une simple hypothèse, et en se réservant de la contrôler expérimentalement par de nouveaux essais.

Nous avons, dès 1919, entrepris ces essais, avec l'intention d'arriver au but par l'étude de la lévoglucosane elle-même, et en nous dégageant de toute idée tirée des rapports qu'elle pouvait avoir avec les hydrates de carbone ou les glucosides dont elle dérive par décomposition pyrogénée.

Nos expériences nous montrèrent très vite que les schémas I et II devaient tous deux être abandonnés, mais nous hésitions encore entre deux autres formules plausibles, lorsque parut, sur le même sujet, un article de P. Karrer⁴⁾, apportant une indica-

¹⁾ Helv. 1, 87 (1918).

²⁾ Bl. [3] 11, 949 (1894).

³⁾ B. 39, 241 (1906).

⁴⁾ Helv. 3, 258 (1920).

tion nouvelle. Il annonça avoir obtenu la lévoglucosane, avec un bon rendement, en distillant dans le vide le glucose β . *Pictet* et *Sarasin* ayant établi que le glucose ordinaire n'en donne, dans les mêmes conditions, que des traces, il semblait dès lors que la configuration du sucre fût en relation avec sa faculté de se convertir ou non en lévoglucosane par déshydratation.

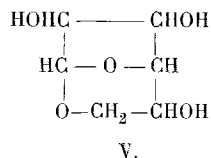
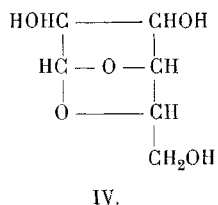
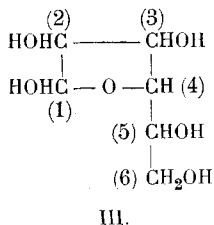
Nous sommes, de notre côté, arrivés d'une autre manière, et par une réaction se passant à froid, à cette même conclusion que la lévoglucosane est un dérivé β du glucose:

Pictet et *Sarasin* avaient observé que le chlorure d'acétyle agit à la température ordinaire sur la lévoglucosane, en dégageant du gaz chlorhydrique et en donnant le *triacétate* déjà préparé par *Tanret* et par *Vongerichten* et *Müller* au moyen de l'anhydride acétique. Nous avons trouvé que, lorsqu'on laisse la lévoglucosane en contact avec un excès du chlorure pendant 4 ou 5 jours, il se forme un autre composé. On peut l'isoler en dissolvant le produit dans du chloroforme, en agitant la solution avec du carbonate de soude, en la séchant sur du chlorure de calcium et en l'évaporant à sec. Le résidu, recristallisé dans l'éther, est identique à l'*acétochloroglucose* β , ainsi que nous l'ont montré son point de fusion (73°) et celui de son mélange avec un échantillon préparé à partir du glucose selon les indications de *Skraup* et *Kremann*¹⁾.

L'action du chlorure d'acétyle sur la lévoglucosane a donc lieu en deux phases successives; dans la première, il y a introduction de trois groupes acétyle aux trois hydroxyles de la lévoglucosane; dans la seconde, il y a fixation d'une quatrième molécule de chlorure d'acétyle, ce qui ne peut avoir lieu que par la rupture d'une chaîne fermée. Le produit de cette addition appartenant à la série β , il doit en être de même de la substance primitive.

Ces deux dernières expériences, celle de *Karrer* et la nôtre, concourent donc à montrer que la lévoglucosane est un anhydride interne du glucose β . Cela exclut, comme nous l'avons dit plus haut, les formules I et II; mais cela ne suffit point à établir la constitution du composé. En effet, si la formation de l'*acétochloroglucose* indique que l'un des hydroxyles qui disparaissent dans la formation de l'anhydride est celui qui est attaché à l'atome de carbone 1 du glucose (formule III)

¹⁾ M. 22, 375 (1901).



il reste à déterminer quel est celui des quatre autres hydroxyyles de la molécule qui réagit avec lui.

La grande stabilité de la lévoglucosane (indépendamment de toute considération d'ordre stéréochimique, dont nous faisons ici intentionnellement abstraction) rend peu vraisemblable que ce soit l'un des hydroxyyles attachés aux carbones 2 et 3. Il faut donc avant tout envisager les formules IV et V.

Ces deux formules diffèrent par le fait que la première contient un groupe d'alcool primaire, tandis que la seconde ne possède que des groupes alcooliques secondaires. Nous avons donc pensé qu'une oxydation ménagée pouvait trancher la question. Un corps de la forme IV devait donner une aldéhyde ou un acide, un corps de la formule V (à condition que ni l'un ni l'autre des deux noyaux ne fût rompu) ne pouvait fournir que des corps à fonction cétonique.

Il est vrai que *Vongerichten et Müller* affirment que la lévoglucosane est très résistante à l'oxydation, et qu'elle est à peine attaquée par le brome en présence d'eau, ou par le permanganate de potasse. Nous avons voulu néanmoins examiner si ce dernier réactif ne pourrait pas exercer son action habituelle si l'on opérât à chaud et pendant un temps suffisamment long. Nous avons trouvé que tel est bien le cas, et qu'à la température du bain-marie la lévoglucosane décolore le permanganate en solution neutre ou légèrement alcaline. Après en avoir ajouté une quantité correspondant à un peu plus de 2 atomes d'oxygène, nous avons filtré, neutralisé exactement par l'acide chlorhydrique, évaporé à sec et repris le résidu par l'alcool bouillant. Celui-ci a laissé ensuite par évaporation un corps sirupeux, très soluble dans l'eau, assez soluble dans les alcools méthylique et éthylique, insoluble dans l'éther, et dépourvu de toute saveur. N'ayant pu jusqu'ici le faire cristalliser, nous ne l'avons pas encore soumis à l'analyse,

mais nous croyons que ses propriétés suffisent à établir sa nature chimique. Nous avons, en effet, constaté les points suivants:

1. Le produit d'oxydation de la lévoglucosane ne réduit pas la liqueur de Fehling. Ce n'est donc pas une aldéhyde, et les deux chaînes fermées de la lévoglucosane subsistent dans sa molécule.

2. Il a une réaction neutre au tournesol. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque, comme dans l'eau, mais sans s'y combiner. L'évaporation de la solution ne laisse pas un sel, mais la substance primitive inaltérée; celle-ci n'est donc pas un acide.

3. Il réagit, en revanche, avec la phénylhydrazine (ce que ne fait pas la lévoglucosane) en donnant un composé qui cristallise dans l'eau chaude en petites aiguilles fusibles à 154–155°. Le dosage de l'azote montre qu'il s'agit d'une *dihydrazone*:

0,0938 gr. de subst. ont donné 13,9 cm³ N₂ (21°, 732 mm.)

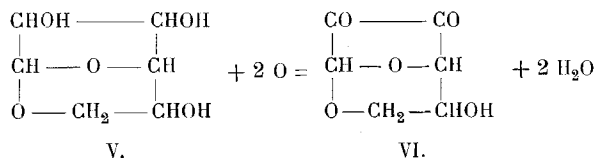
Calculé pour C₈H₁₈N₄O₃ N 16,57 %

Trouvé „ 16,58 %

4. Il se combine de même à l'ortho-phénylène-diamine, en solution acétique ou alcoolique chaudes, en donnant un produit cristallisé, de couleur jaune, doué de propriétés basiques.

5. L'anhydride acétique l'attaque vivement en le transformant en un acétate cristallisé.

Bien que nous n'ayons pu encore terminer l'étude de ces différents dérivés, leur formation même permet de conclure à l'existence, dans la molécule du produit d'oxydation, de deux groupes cétoniques, probablement voisins, et d'un hydroxyle alcoolique. La constitution de ce produit paraît donc devoir être exprimée par la formule VI, d'où résulte la formule V pour la lévoglucosane. L'oxydation de celle-ci au moyen de deux atomes d'oxygène s'effectuerait donc sans rupture d'une chaîne fermée, et selon l'équation suivante:



Cette conclusion ne nous semble point être en contradiction avec une observation de *Denham* et *Woodhouse*¹⁾ qui, par hydrolyse de la méthylcellulose, ont obtenu un méthylglucose dans lequel un groupe méthoxy est attaché au carbone 6. Il semblerait à première vue que ce fait dût faire donner la préférence à la formule IV pour la lévoglucosane. Cela serait vrai si la molécule de la cellulose n'était formée que de l'union de groupements $C_6H_{10}O_5$ construits sur le type de la lévoglucosane; mais il est extrêmement probable qu'elle en contient d'autres encore, de structures différentes²⁾. Rien n'empêche d'admettre que ce soit de l'un de ces derniers que dérive le méthylglucose de *Denham* et *Woodhouse*.

Ajoutons enfin que la nouvelle formule constitutionnelle de la lévoglucosane enlève leur signification aux considérations auxquelles *Pictet* et *Goudet*³⁾ se sont livrés sur la constitution des glucosides β . Ceux-ci doivent reprendre leurs anciennes formules. Il reste néanmoins à retenir, comme résultat de ce dernier travail, que la distillation dans le vide peut se prêter, aussi bien que l'action de l'émulsine, à déceler la configuration β chez les glucosides.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université,
août 1920.

1) Soc. 111, 244 (1917).

2) Cf. A. *Pictet*, Bl. [4] 27, 650 (1920).

3) Helv. 2, 698 (1919).

Sur la glucosane

par

Amé Pietet et Pierre Castan.

(20. VIII. 20.)

*Gélis*¹⁾ a observé, en 1860, que lorsqu'on chauffe le glucose ordinaire à 170°, il se transforme en une masse foncée, qui contient diverses substances; à côté de caramel et de sucre inaltéré, il s'y trouve, en quantité prépondérante, un corps amorphe, incolore et à peine sucré, que *Gélis* ne parvint pas à isoler à l'état de pureté, mais que l'analyse lui permit cependant de considérer comme un anhydride du glucose, possédant la formule $C_6H_{10}O_5$. Il lui donna le nom de *glucosane*. Il constata que ce composé n'est pas fermentescible, mais qu'il le devient, en se retransformant en glucose, par ébullition avec les acides étendus. Il nota enfin qu'il est dextrogyre, et que son pouvoir rotatoire est un peu inférieur à celui du glucose.

La glucosane n'a été depuis lors l'objet d'aucune nouvelle recherche. Nous en avons repris l'étude; en suivant les indications de *Gélis* pour sa préparation, il ne nous a pas été plus possible qu'à lui-même de le retirer à l'état de pureté du produit brut de l'opération. Ce produit est un mélange de corps qui résultent, non seulement de la déshydratation du glucose, mais aussi de son oxydation et de sa décomposition profonde, dûes à l'action de l'air et à celle d'une température trop élevée. Pour arriver à un résultat plus net, il était donc essentiel de supprimer l'influence nocive de ces deux derniers agents. Nous y sommes arrivés facilement en opérant dans le vide et à la température de 150° seulement. Il nous a été possible d'obtenir ainsi la glucosane à l'état chimiquement pur et cristallisé. Nous avons opéré comme suit:

Une éprouvette contenant du glucose anhydre est placée dans le col d'un ballon muni d'une tubulure latérale à laquelle est adapté un réfrigérant à reflux. Dans le ballon on introduit une petite quantité d'un liquide dont le point d'ébullition soit

¹⁾ C. R. 51, 331 (1860).

voisin de 150° (nous nous sommes servis de l'acétate d'amyle ou du pinène). On fait le vide (14 mm.) dans l'éprouvette, en même temps que l'on fait bouillir le liquide extérieur. Le glucose fondu, maintenu ainsi dans un bain de vapeurs à température constante et suffisamment basse, entre en une sorte d'ébullition régulière, due au dégagement de la vapeur d'eau. La déshydratation est ainsi très nette, sans phénomènes accessoires, et le liquide se colore à peine.

Lorsque le dégagement de vapeurs a cessé, ce qui a lieu au bout de 2 heures environ, on laisse le liquide se refroidir, toujours dans le vide. Il se prend alors en une masse vitreuse jaune pâle. On pulvérise celle-ci rapidement et on la conserve dans un dessiccateur à acide sulfurique, car elle est des plus hygroscopiques.

Pour obtenir la glucosane à l'état cristallisé, il suffit de la dissoudre dans de l'alcool méthylique absolu et de laisser la solution s'évaporer dans le vide à la température ordinaire. Il s'y dépose de petites paillettes ou tables incolores, dont le point de fusion est situé à 108—109°.

0,1788 gr. de subst. ont donné 0,2891 gr. CO₂ et 0,1003 gr. H₂O

Calculé pour C₆H₁₀O₅ C 44,42 H 6,22 %

Trouvé „ 44,10 „ 6,28 %

Détermination du poids moléculaire (en solution aqueuse).

I. Cryoscopie: subst. 0,428 gr. H₂O 15,0 gr. Abaissement 0,34°.

II. Ebullioscopie: subst. 1,32 gr. H₂O 25,28 gr. élévation 0,17°.

Poids moléculaire calculé pour C₆H₁₀O₅ 162

Trouvé 155,1; 159,7.

La glucosane est extrêmement soluble dans l'eau froide, mais sans se retransformer en glucose. Elle se dissout facilement dans l'alcool méthylique et dans l'acide acétique glacial, moins dans l'alcool éthylique absolu et très peu dans l'acétone; elle est insoluble dans les autres dissolvants organiques.

Elle possède une saveur amère. Elle n'est pas distillable sans décomposition, même sous la pression de 15 mm. Elle est dextrogyre; son pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, est supérieur à celui du glucose, contrairement à l'observation de *Géllis*, faite sans aucun doute sur un échantillon impur:

I.	c = 2,41	l = 2,5 cm.	t = 21°
	$\alpha = +0,44^{\circ}$		$[\alpha]_D = +69,4^{\circ}$
II.	c = 3,84	l = 2,5 cm.	t = 23°
	$\alpha = +0,67^{\circ}$		$[\alpha]_D = +69,79^{\circ}$

La glucosane ne rougit pas la solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Elle réduit la liqueur de Fehling dès 50°. Agitée avec du chlorure de benzoyle et de la soude, elle fournit un *tribenzoate*, qui cristallise dans l'acide acétique étendu en petites aiguilles, fusibles à 75°.

0,1121 gr. de subst. ont donné 0,2802 gr. CO₂ et 0,0485 gr. H₂O

Calculé pour C₂₇H₂₃O₈ C 68,33 H 4,68%

Trouvé „ 68,17 „ 4,84%

Ce qui, au point de vue des propriétés chimiques, caractérise surtout la glucosane, et la distingue absolument de son isomère la lévoglucosane, est la facilité avec laquelle elle réagit avec les composés les plus divers, en donnant des produits d'addition.

Elle est retransformée en glucose droit par ébullition, non seulement avec les acides étendus, ainsi que l'a observé *Géllis*, mais aussi avec l'eau pure. Il suffit de faire bouillir sa solution aqueuse pendant une demi-heure, pour que son pouvoir rotatoire (pris après 12 heures de repos) descende de +69,79° à +53,12° qui est celui du dextrose.

Pour la même raison, chauffée avec une solution acétique faible de phénylhydrazine, elle donne la phénylglucosazone (point de fusion 205°).

Lorsqu'on fait bouillir, pendant une dizaine de minutes, la glucosane avec de l'alcool méthylique contenant un peu d'acide chlorhydrique, et qu'après saturation par le carbonate de soude ou de baryte on évapore à sec et reprend le résidu par l'alcool bouillant, on obtient, avec un excellent rendement, le *méthylglucoside* α à l'état pur, c'est-à-dire sans mélange de l'isomère β . Cristallisé une fois dans l'alcool chaud, le produit fond à 165°, ainsi que son mélange avec le glucoside α préparé selon la méthode de *E. Fischer*.

La glucosane se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement de chaleur. En faisant évaporer la solution dans le vide, sans dépasser 45°, on obtient un produit sirupeux, qui contient du chlore, et qui constitue probablement un chloroglucose. L'acide bromhydrique agit de même.

La glucosane se dissout plus facilement dans l'alcool méthylique saturé de gaz ammoniac, que dans l'alcool méthylique pur. Par évaporation dans le vide à la température ordinaire, la solution laisse un résidu cristallin, très hygroscopique, qui contient de l'azote et possède des propriétés basiques. Ce corps ne paraît être identique, ni à la glucosamine, ni à l'isoglucosamine, car il ne forme pas comme elles d'oxalate peu soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on ajoute de la potasse alcoolique à une solution de glucosane dans l'alcool méthylique, il se forme un abondant précipité d'un composé potassique. La lévoglucosane ne donne pas de précipité dans les mêmes conditions.

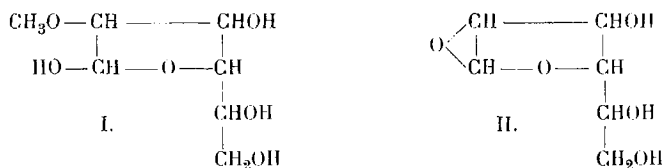
Introduite dans une solution concentrée de bisulfite de soude, la glucosane forme à froid un produit d'addition cristallisé.

Ces diverses réactions sont en tous points semblables à celles que fournissent l'oxyde d'éthylène et ses homologues. Elles tendent donc à faire rentrer la glucosane dans cette même classe de corps, et à faire présumer que sa molécule renferme une chaîne fermée contenant deux atomes de carbone et un d'oxygène. Cette supposition s'est trouvée vérifiée par l'expérience suivante :

Nous avons dissous, d'une part une molécule de glucosane dans l'alcool méthylique absolu, d'autre part un atome de sodium dans le même dissolvant, et nous avons mélangé les deux solutions. Il se forme un volumineux précipité blanc, qui ne peut être que le composé sodique d'un méthylglucose. Nous l'avons rapidement essoré à la trompe, puis dissous dans de l'acide sulfurique très étendu. Après neutralisation de l'excès d'acide par le carbonate de soude, nous avons évaporé la solution à sec et repris le résidu par l'alcool méthylique; puis nous avons laissé cette dernière solution s'évaporer dans le vide. Il est resté un sirop incolore, qui n'a pas cristallisé jusqu'ici, mais qui ne saurait être qu'un *monométhylglucose*.

Or, ce corps réduit la liqueur de Fehling, mais il ne fournit pas d'osazone lorsqu'on le traite, dans les conditions habituelles, par la phénylhydrazine. Ces deux derniers caractères nous semblent suffisants pour prouver que, chez le méthylglucose, le groupe méthoxyle est attaché au second atome de carbone de la

chaîne, conformément à la formule I; ce qui conduit à la formule II pour la glucosane.



Nous poursuivons l'étude de la glucosane et de ses produits d'addition.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université,
août 1920.

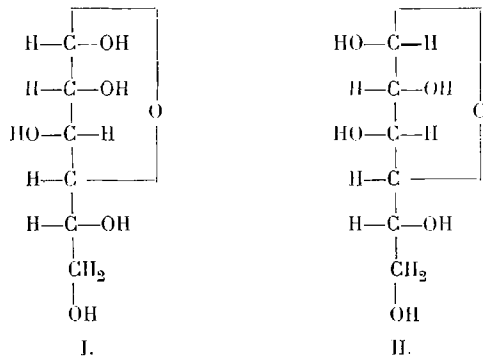
Sur la configuration des glucoses α et β

par

Amé Pietet.

(20. VIII. 20.)

Depuis la découverte des deux formes du glucose droit, on s'est mis généralement d'accord pour admettre que leur isomérisie est d'ordre stéréo-chimique et dépend de la position qu'occupe, dans l'espace, l'hydroxyle attaché au premier atome de la chaîne; cet hydroxyle pouvant être d'un côté ou de l'autre du plan formé par le noyau hydrofuranique, conformément aux deux schémas suivants:



Mais la question est restée encore pendante de savoir à laquelle de ces deux configurations correspond chacune des deux modifications α et β . Aucun fait expérimental n'est encore venu apporter sur ce point une décision définitive. Tout au plus a-t-on eu à enregistrer deux observations qui peuvent la faire présumer. C'est d'abord la constatation, faite par *Tanret*¹⁾, que le glucose α se convertit lentement en glucose β lorsqu'on le maintient à la température de 110°. La configuration β représente donc un état d'équilibre plus stable. Or comme il est constant que les atomes ou groupes d'atomes semblables (ici les hydroxyles attachés au carbone 1) ont une tendance à se repousser, la transformation ne peut guère s'effectuer que dans le sens du passage de la configuration I à la configuration II; ce serait donc cette dernière qui appartiendrait au glucose β .

La seconde observation a été faite par *Böseken*²⁾. On savait depuis longtemps que l'addition de certains alcools aux solutions d'acide borique augmente leur conductibilité électrique; cela ne pouvait guère s'expliquer que par une combinaison des deux substances, avec formation d'ions complexes. Reprenant l'étude de ce sujet, *Böseken* a reconnu que pour qu'un composé à fonction alcoolique exerce l'action en question, il faut, non seulement qu'il possède au moins deux hydroxyles, mais que ceux-ci soient attachés à deux atomes de carbone voisins et qu'ils soient situés dans le même plan et du même côté de la chaîne des atomes de carbone. Ainsi le phénol, la résorcine, l'hydroquinone, la phloroglucine, le glycol, n'ont aucune action, tandis que la pyrocatéchine, le pyrogallol, la glycérine, la mannite, augmentent la conductibilité. *Böseken* explique ces différences en admettant que le voisinage immédiat des hydroxyles permet seul l'union de l'acide borique et la formation d'éthers cycliques contenant un noyau de 5 atomes.

Or *Böseken* a constaté que le glucose α augmente davantage la conductibilité de l'acide borique que le glucose β . Il en conclut que sa molécule doit contenir deux hydroxyles qui satisfont mieux aux conditions posées; ce qui le conduit à la formule I pour le glucose α .

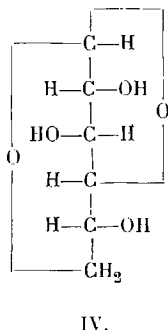
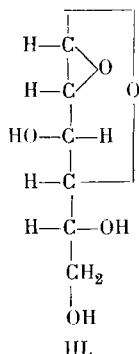
1) Bl. [3] 13, 733 (1895).

2) B. 46, 2612 (1913).

Ces deux observations de *Tanret* et de *Böseken* tendent donc au même résultat, mais elles ne constituent cependant pas des preuves expérimentales décisives.

Je crois qu'une preuve de ce genre peut être tirée des faits consignés dans les deux articles précédents. Il a été possible, on l'a vu, de déterminer la structure moléculaire des deux anhydrides correspondant aux glucoses α et β , et cela sans prendre aucunement en considération les configurations qu'on pourrait attribuer à ces derniers. De plus, cette détermination n'a pas été basée seulement sur la déshydratation pyrogénée des glucoses, mais aussi sur des réactions se passant à la température ordinaire et dans des conditions où aucune transposition d'atomes ne semble être à craindre. Je crois donc que l'on peut, de la *constitution* des deux anhydrides, déduire la *configuration* des deux glucoses. Il suffit pour cela d'admettre, ce qui paraît entièrement justifié, que les hydroxyles de ces glucoses ne peuvent réagir les uns sur les autres, en perdant les éléments d'une molécule d'eau, que s'ils se trouvent du même côté du plan formé par le noyau hydrofuranique.

Or, au glucose α correspond un anhydride, la *glucosane*, qui possède le groupement de l'oxyde d'éthylène, tout en ayant perdu les hydroxyles attachés aux carbones 1 et 2. Il ne peut donc posséder que la configuration exprimée par le schéma III, ce qui conduit à la formule I pour le glucose α .



L'anhydride du glucose β , la *lévoglucothane*, ne contient plus le groupe alcoolique primaire du glucose. Sa configuration correspond donc à la formule IV, et celle du glucose β à la formule II.

Ces deux anhydrides possédant des constitutions très différentes, il ne convient pas de les désigner par les noms de glucosane α et de glucosane β , ainsi que l'ont fait *Vongerichten* et *Müller*, et d'autres après eux. En attendant que la découverte de nouveaux isomères nécessite l'établissement d'un système de nomenclature plus général et plus logique, il sera préférable, à mon avis, de leur conserver les noms de *glucosane* et de *lévo-glucosane* qui leur ont été donnés en premier lieu.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université,
août 1920.

Sur l'emploi du cuivre réduit dans l'analyse élémentaire des substances organiques

par

Emile Cherbuliez.

(20. VIII. 20.)

Une série de dosages d'azote donnant des résultats constamment trop élevés ont attiré mon attention sur une cause d'erreurs dont on ne s'est guère occupé jusqu'à présent et qu'il suffira de signaler aux chimistes et aux maisons de commerce intéressées pour la faire disparaître.

Le zinc et le fer, alliés au cuivre même en petites quantités, provoquent au rouge une réduction appréciable de l'anhydride carbonique en oxyde de carbone. Ce fait a déjà été signalé en 1859 par *A. Perrot*¹⁾ lors d'une polémique avec *Limpricht*²⁾ qui avait contesté l'exactitude des résultats de la méthode de Dumas pour le dosage de l'azote. Le dégagement d'oxyde de carbone observé par cet auteur était dû très probablement à l'emploi de rognures de cuivre souillé de fer et de zinc (ou de laiton).

¹⁾ C. R. **48**, 53 (1859).

²⁾ A. **108**, 46 (1858).

Perrot, à cette occasion, a fait ressortir l'importance du rôle que de petites quantités de zinc et de fer peuvent jouer. Il avait opéré, dans ses expériences, avec du cuivre mélangé de petites quantités d'autres métaux. Il est intéressant de constater que dans un *alliage* de cuivre et de zinc, ce dernier métal, même lorsqu'il ne s'y trouve qu'en de faibles proportions, est oxydé, au rouge, dans les couches superficielles, par l'anhydride carbonique.

Les chiffres que je cite pour faire voir l'effet de ces impuretés se rapportent à un treillis de cuivre fourni par une maison suisse au commencement du semestre d'été 1920:

Spirale de cuivre:	longueur	7 cm.
	poids	20 gr.
	diamètre du fil	0,3 mm.
	surface totale	50 cm ² .

CO (gaz combustible, absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal) dégagé au rouge modéré dans un courant lent de CO₂ en 15 minutes: 0,8 cm³

Dosage du zinc:	1,15 % Zn
„ „ fer:	0,12 % Fe

Le calcul montre que ce volume de gaz correspond à l'attaque, par l'anhydride carbonique, d'une couche d'environ 0,006 mm. d'épaisseur, et on comprend que cette réaction lente se poursuive pendant longtemps sans diminution de vitesse apparente.

L'étain n'a pas d'influence nuisible, car des spirales de cuivre donnant de bons résultats dans le dosage de l'azote (traces de zinc, pas de fer) contenaient une quantité notable d'étain dont la présence se manifestait par la formation d'acide métastannique lors de l'attaque par l'acide azotique concentré.

Il suffira de rappeler la conclusion formulée déjà par *Perrot* que, pour les dosages d'azote comme pour les combustions de produits azotés, le cuivre qui contiendra des quantités appréciables de fer ou de laiton devra être rejeté.

Genève, Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

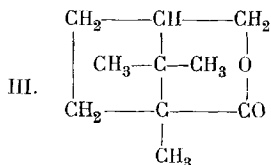
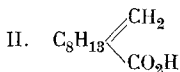
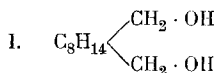
Über Reaktionen mit α -Campholid und Bromcampholsäureester

von

H. Rupe und A. Jäggi.

(4. IX. 20.)

Die Fortsetzung der Untersuchungen über die optisch aktiven Ketone der Campherreihe liessen die bequeme Darstellung gewisser Verbindungen als wünschenswert erscheinen, welche bisher entweder schwer zugänglich, oder, wie die Mehrzahl unter ihnen, noch nicht bekannt waren. Dazu gehören die Bromcampholsäure und zahlreiche ihrer Abkömmlinge, dann das symmetrische Glykol des Trimethylcyclopentans I, ferner das semicyclische Methylenderivat der Campholsäure II. Das geeignetste Ausgangsmaterial für alle diese Substanzen war unstrittig das α -Campholid. Wir haben für diesen Körper eine bequeme Darstellungsmethode zur Gewinnung grösserer Mengen ausgearbeitet, desgleichen für eine Reihe anderer Verbindungen, die wir nachstehend mitteilen wollen.



Das Lacton α -Campholid III wurde zuerst von *Haller*¹⁾ durch Reduktion von Camphersäureanhydrid mit Natriumamalgam dargestellt, während später *Bouveault*²⁾ die Reduktion mit Natrium und Amylalkohol ausführte; *Baeyer* und *Villiger*³⁾ erhielten Campholid bei der Oxydation von Campher mit *Caro*'scher Säure. Zu demselben Körper gelangten später *Tafel* und *Bublitz*⁴⁾, indem sie Camphersäureimid zum α -Camphidon elektrolytisch reduzierten und dieses weiter zum Campholid verarbeiteten. Leider

1) *Haller* C. R. **122**, 293 (1896).

2) *Bouveault*, C. R. **139**, 1213 (1904).

3) *Baeyer* und *Villiger*, B. **32**, 3630 (1899).

4) *Tafel* und *Bublitz*, B. **38**, 3860 (1905).

geben alle diese Methoden derartig schlechte Ausbeuten, dass sie für eine praktische Darstellung nicht in Betracht kommen. Dagegen schien uns ein von *Eijkman*¹⁾ angegebenes Verfahren brauchbar zu sein, indem dieser Forscher Camphersäure-anhydrid nach der Methode von *Sabatier* und *Senderens* quantitativ zum α -Campholid reduzierte. Leider gibt *Eijkman* keine Mitteilungen über die experimentelle Durchführung seines Verfahrens, so dass wir gezwungen waren, dieses selbst vollständig auszuarbeiten.

Vorher versuchten wir noch, Camphersäure-anhydrid durch Schütteln in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol) und bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserstoff bei Gegenwart unseres Nickel-Katalysators zu reduzieren, aber ohne jeden Erfolg.

Wir benutzten zur Reduktion nach *Sabatier* und *Senderens* einen jener elektrischen Heizöfen, die wir schon mehrfach beschrieben haben²⁾, in diesem liegt ein Glasrohr von 180 cm Länge und 2,5 cm lichter Weite; in das Rohr bringt man den schon vorher präparierten, in grossen Glasröhren zum Aufbewahren eingeschmolzenen Nickel-Katalysator³⁾. Der hintere Teil des Rohres ragt 60 cm weit aus dem Ofen heraus und ist hier zur Aufnahme des Camphersäure-anhydrides etwas knieförmig gebogen, dieser Teil ist mit einem Blechmantel umgeben, der durch mehrere Bunsenbrenner erwärmt werden kann, das Knie wird mit 50 gr Camphersäure-anhydrid gefüllt und die Heizung wird so reguliert, dass dieses gerade geschmolzen bleibt (Smp. 216–217°). Das hintere Ende des Rohres ist durch einen Gummistopfen mit 3 Bohrungen verschlossen, durch die eine wird der einer Bombe entnommene, durch Permanganat und Schwefelsäure geleitete Wasserstoff geführt, durch die zweite ein Sicherheitsventil und durch die dritte wird ein dicker Draht gesteckt, der in Tätigkeit tritt, wenn sich der vordere Teil der Röhre verstopft hat. Dieses vordere, aus dem Ofen herausragende, ca. 40 cm lange Stück ist ebenfalls mit einem Blechmantel umgeben, der als Heizmantel dient. Man stellt jetzt die Temperatur des elektrischen Ofens auf 220–240° ein, unterhalb dieser Temperatur saugt sich der

¹⁾ *Eijkman*, C. 1907, I. 1616.

²⁾ *Helv.* 1, 452 (1918); 2, 205 (1919).

³⁾ Über die Darstellung dieses Katalysators vergl. die zitierten Abhandlungen.

Katalysator mit unreduziertem Camphersäure-anhydrid voll und wird unwirksam, oberhalb aber entstehen allerlei Nebenprodukte, welche die Ausbeute an Campholid sehr verschlechtern. Die Brenner unter dem hinteren Blechmantel werden so reguliert, dass das Camphersäure-anhydrid langsam im Verlaufe von 5 bis 6 Stunden verschwindet und in den Katalysator sublimiert; der Wasserstoffstrom muss ziemlich lebhaft sein. Nach 8 Stunden wird die Ofentemperatur auf 270—280° gesteigert, um die letzten Reste von Campholid aus dem Ofen herauszubekommen, dabei wird vom Nickel viel Wasserstoff entwickelt, so dass man die Gaszufuhr eine zeitlang abstellt. Lästig ist das häufig eintretende Verstopfen des Rohres; um nicht zu einer beständigen Ueberwachung gezwungen zu sein, wurde ein Alarmapparat eingerichtet; eine der Bohrungen des das hintere Ende des Glasrohres verschliessenden Gummistopfens enthielt eine Glasröhre, welche mittelst eines Gummischlauches mit einem U-Rohre verbunden war. In diesem befand sich etwas Quecksilber; verstopfte sich vorne das Rohr, so stieg der Wasserstoffdruck in diesem, das Quecksilber wurde emporgedrückt und berührte einen vorher eingestellten Draht, wodurch ein Kontakt hergestellt wurde, der eine elektrische Klingel zum Läuten brachte. Diese einfache Vorrichtung bewährte sich so gut, dass der ganze Apparat, einmal auf die richtige Temperatur eingestellt, während des grössten Theils der Reduktion sich selbst überlassen bleiben konnte¹⁾. — Über Nacht lässt man im Wasserstoffstrom erkalten; während man trockenes Kohlendioxyd durch das Rohr leitet, damit sich der Nickelkatalysator nicht oxydieren kann, kratzt man das Campholid aus dem vorderen Teile der Röhre heraus. Es bildet frisch geschmolzen eine zähe, glasige Masse, welche nur schwer entfernt werden kann; nach längerem Stehen aber wird es spröde und kann leicht aus der Röhre herausgeholt werden.

Um Campholid von kleinen Mengen unverändertem Camphersäure-anhydrid zu trennen, wurde es in fein gepulvertem Zustande 4—5 Stunden mit verdünnter Sodalösung unter Rückfluss gekocht; Camphersäure-anhydrid geht als camphersaures, eine kleine Menge Campholid als oxycampholsaures Natrium in Lösung.

¹⁾ Weitere Einzelheiten über die Apparatur findet man in der Dissertation des Herrn Jäggi, Basel 1920.

Nach dem Erkalten wird durch Ausäthern Campholid gewonnen; die alkalische Lösung wird angesäuert, Camphersäure fällt aus, Oxycampholsäure aber geht in's Lakton, in Campholid über, und dieses kann, durch Destillation mit Wasserdampf, von der Camphersäure getrennt werden. Das Destillat wird ausgeäthert, die Ätherextrakte werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet, nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt das Campholid als weisse, feste, zur Weiterverarbeitung genügend reine Masse. 50 gr Camphersäure-anhydrid liefern 45 gr des Laktone (gleich 98% der Theorie). Es kann aus Ligroin umkrystallisiert in derben Nadeln erhalten werden vom Smp. 210—211°.

0,1326 gr Subst. gaben 0,3474 gr CO₂ und 0,1134 gr H₂O

C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,38 H 9,59 %
 Gef. „ 71,47 „ 9,57 %

Die bei der Reduktion des Camphersäure-anhydrides entstehenden Nebenprodukte.

Ist die Temperatur des Ofens zu hoch und der Wasserstoffstrom nicht rasch genug, so entstehen neben Campholid sehr flüchtige Öle. Um sie zu sammeln, wurden die Abgase aus dem Reduktionsrohr durch eine mit Eis gekühlte Waschflasche geleitet, das austretende Gas enthielt in solchen Fällen reichlich Kohlendioxyd, aber kein Kohlenmonoxyd. Das kondensierte Öl besitzt stark terpenartigen Geruch, ist aber keine einheitliche Substanz. Durch mehrmaliges Fraktionieren über metallischem Natrium konnte es in 5 Fraktionen zerlegt werden. 1) Sdp. 108—115°. 2) Sdp. 115—120°. 3) Sdp. 120—125°. 4) Sdp. 125—132°. 5) Sdp. 132—230°. Die ersten vier Fraktionen waren leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeiten, die letzte war gelb und etwas dickflüssiger. Die ersten drei Bestandteile bildeten die Hauptmenge, von allen bildete sich ungefähr gleich viel.

Während die Fraktionen 3) und 4) noch Sauerstoff enthielten, bestanden die beiden ersten Fraktionen aus Kohlenwasserstoffen von der Formel C₉H₁₆.

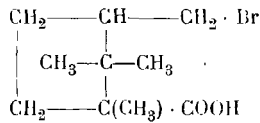
Fraktion 1) 0,1486 gr Subst. gaben 0,4734 gr CO₂ und 0,1749 gr H₂O
 0,1098 gr Subst. gaben 0,3496 gr CO₂ und 0,1285 gr H₂O
 C₉H₁₆ Ber. C 87,01 H 12,99 %
 Gef. „ 86,91; 86,86 „ 13,10; 12,97 %

Fraktion 2) 0,1254 gr Subst. gaben 0,3999 gr CO₂ und 0,1459 gr H₂O
 0,2972 gr Subst. gaben 0,9470 gr CO₂ und 0,3444 gr H₂O
 C₉H₁₆ Ber. C 87,01 H 12,99 %
 Gef. „ 87,00; 86,95 „ 13,02; 12,97 %

Nach ihrem Verhalten gegenüber Brom und Permanganat zu schliessen waren es ungesättigte Kohlenwasserstoffe; da ihre Menge nicht gross genug

war, wurden sie nicht näher untersucht. Aus Campholid können unter Abspaltung von CO_2 verschiedene Kohlenwasserstoffe von der Formel C_9H_{16} entstehen.

Bromcampholsäure. •



Baeyer und *Villiger*¹⁾ übergossen α -Campholid mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig und erhielten nach zweitägigem Stehen die Bromcampholsäure in einer Ausbeute von 60⁰/₀.

Es gelang uns, die Ausbeute durch eine geringe Abänderung des Verfahrens auf 80⁰/₀ der theoretischen zu steigern.

80 gr α -Campholid wurden in 230 gr Eisessig gelöst und hierauf wurde bis zur Sättigung Bromwasserstoff eingeleitet, zuletzt unter Kühlung mit Eiswasser. Es schieden sich bald blättrige Krystalle ab, und nach einiger Zeit erstarrte alles. Nach dreitägigem Stehen wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und die glänzenden weissen Blättchen im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 86 gr. Das Filtrat wurde nochmals mit 80 gr Campholid beschickt und in gleicher Weise behandelt. Ausbeute 105 gr. Zusammen aus 160 gr Campholid 191 gr Bromcampholsäure. Gesamtausbeute 80,6⁰/₀.

Die Bromcampholsäure krystallisiert aus Äther, Essigester beim Verdunsten des Lösungsmittels in grossen Tafeln, besser aus heissem Methylalkohol in Blättchen. Smp. 177^o unter Zersetzung. In Äther, Alkohol, Benzol, Essigester leicht löslich, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. In Soda löst sie sich klar; die Lösung trübt sich aber bald durch Ausscheidung von Campholid.

Bromcampholsäure-Chlorid.

Die Darstellung des Chlorides der Bromcampholsäure mit Phosphortrichlorid ergab, wie die zuerst ausgeführten Versuche zeigten, kein günstiges Resultat; die Ausbeute an Chlorid er-

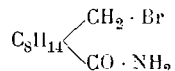
¹⁾ *Baeyer* und *Villiger*, B. 32, 3631 (1899).

reichte bloss 53% der Theorie. Viel besser lässt sich der gesuchte Körper unter Verwendung von Thionylchlorid erhalten. Nach dem Übergiessen von 42 gr Bromcampholsäure mit 50 gr Thionylchlorid beginnt die Reaktion schon in der Kälte, nach dem Stehen über Nacht wurde sie durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids auf dem Wasserbade ging Bromcampholsäurechlorid ohne Vorlauf und Nachlauf bei 142° unter 11 mm Druck als wasserhelle Flüssigkeit über, die beim Erkalten rasch erstarrte. Ausbeute: 43,5 gr = 97% der theoretischen. Der Körper krystallisiert aus Benzol in derben, gut ausgebildeten Krystallen (von monoklinem Habitus); Smp. 57,5°.

0,1668 gr Subst. gaben 0,2066 AgCl + AgBr und 0,1790 gr AgCl (nach dem Erhitzen des Halogensilbergemisches im Chlorstrom).

$C_{10}H_{16}OClBr$	Ber.	Cl + Br	43,13	Cl	13,25	Br	29,87%
	Gef.	„ „	43,16	„	13,37	„	29,74%

Bromcampholsäure-amid.

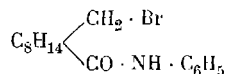


In eine Lösung von 5 gr reinem Bromcampholsäurechlorid in absolutem Äther wurde unter Eiskühlung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Der abgeschiedene weisse Niederschlag wurde mit mehr Äther erwärmt und heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich das Amid in feinen Nadelchen ab. Ausbeute 4,5 gr = 98%. Smp. 207°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester.

0,3438 gr Subst. gaben 17,50 cm³ N₂ (21°, 744 mm)

$C_{10}H_{18}ONBr$	Ber.	N	5,65%
	Gef.	„	5,65%

Bromcampholsäure-anilid.



Eine ätherische Lösung von 5 gr Bromcampholsäurechlorid wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2,5 gr reinem Anilin versetzt. Es schied sich ein weisser Niederschlag aus und

die ganze Masse erstarrte rasch. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute 5,7 gr = 95⁰/₁₀₀. Weisse hübsche Nadelchen vom Smp. 142⁰. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

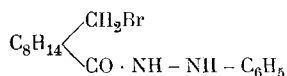
0,2664 gr Subst. gaben 10,5 cm³ N₂ (20⁰, 739 mm)

0,2460 gr Subst. gaben 0,1420 gr AgBr

C₁₆H₂₂ONBr Ber. N 4,32 Br 24,65⁰/₁₀₀

Gef. „ 4,36 „ 24,57⁰/₁₀₀

Bromcampholsäure-phenylhydrazid.



Darstellung wie die des Anilides. Ausbeute 96⁰/₁₀₀. Krystallisiert aus Äther oder Benzin in feinen Nadelchen vom Smp. 150 bis 151⁰. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser.

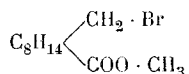
0,1574 gr Subst. gaben 12,05 cm³ N₂ (22⁰, 736 mm)

0,1674 gr Subst. gaben 0,0929 gr AgBr

C₁₆H₂₃ON₂Br Ber. N 8,26 Br 23,56⁰/₁₀₀

Gef. „ 8,35 „ 23,62⁰/₁₀₀

Bromcampholsäure-methylester.



83 gr festes Bromcampholsäure-chlorid wurden mit 100 cm³ absolutem Methylalkohol (ca. 5 Mol.) übergossen und der Kolben mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr versehen. Der Inhalt erwärmte sich und das Säurechlorid schmolz langsam unter schwachem Perlen von Salzsäuregasbläschen. Die beiden Schichten wurden durch Schütteln zur Mischung gebracht und auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäuregasentwicklung erwärmt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und das ausgeschiedene schwere Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Waschen mit Sodalösung wurde der ätherische Auszug mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther ab-

destilliert. Die Destillation unter vermindertem Drucke ergab ein wasserhelles, schwach zugleich nach Campher und nach Pfeffer riechendes, sich fettig anführendes Öl vom Sdp. $15 \text{ mm} = 139^\circ$. Ausbeute 74 gr = 82 $\%$.

0,1546 gr Subst. gaben 0,1093 gr AgBr

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$ Ber. Br 30,37 $\%$

Gef. „ 30,03 $\%$

Bromcampholsäure-äthylester.

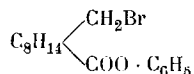
Der Äthylester wurde genau so wie der Methylester dargestellt. Farbloses Öl; Ausbeute 38 gr aus 43 gr Chlorid. Unter 13 mm destilliert der Ester zwischen $142\text{—}143^\circ$; er erstarrt beim Abkühlen mit Eis und schmilzt dann bei $9\text{—}10^\circ$.

0,1712 gr Subst. gaben 0,1154 gr AgBr

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$ Ber. Br 28,84 $\%$

Gef. „ 28,69 $\%$

Bromcampholsäure-phenylester.



10 gr Bromcampholsäure-chlorid und 12 gr Phenol (4 Mol.) wurden in Benzol gelöst und mit 25 gr geglühter Pottasche 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Im übrigen wurde wie bei den vorhergehenden Estern verfahren, nur wurde der ätherische Auszug mit verdünnter Natriumhydroxyllösung gewaschen. Die Destillation ergab ein farbloses Öl vom Sdp. $11 \text{ mm} = 204^\circ$. Ausbeute 10,4 gr = 85 $\%$. Nach längerem Stehen schieden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit grosse Krystallplatten aus und 24 Stunden später war alles erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus verdunstendem Benzin wurde der Ester in grossen farblosen Platten vom Smp. $46\text{—}47^\circ$ erhalten.

0,2033 gr Subst. gaben 0,1164 gr AgBr

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$ Ber. Br 24,58 $\%$

Gef. „ 24,37 $\%$

Die Einwirkung von Magnesium und Magnesiumverbindungen auf Bromcampholsäureester.

Bei den Versuchen, eine Magnesiumadditionsverbindung des Bromcampholsäure-esters darzustellen, stiessen wir auf grosse Schwierigkeiten. In

Äther oder in Benzol mit Äther war, auch mit aktiviertem Magnesium, eine Reaktion nicht zu erzwingen. Das gelang erst unter Benützung der von *Tschelinzeff* empfohlenen Arbeitsmethode, wobei Xylol und Dimethylanilin verwendet werden. 20 gr Bromcampholsäure-methylester wurden in 100 cm³ trockenem Benzol gelöst, mit 2 gr Magnesiumspähnen und 10 Tropfen reinem frisch destilliertem Dimethylanilin gekocht. Da zunächst keine Reaktion zu beobachten war, wurde etwas aktiviertes Magnesium und eine kleine Menge Methyljodid hinzugefügt; nun trat allmählich Reaktion ein, und nach zwölfstündigem Kochen hatte sich das meiste Magnesium gelöst und eine reichliche Ausscheidung weisser Krusten gebildet. Es scheint indessen, dass hier keine normale Magnesiumverbindung entstand, da es sich als unmöglich erwies, irgend eine synthetische Reaktion damit auszuführen. Andererseits aber reagierte

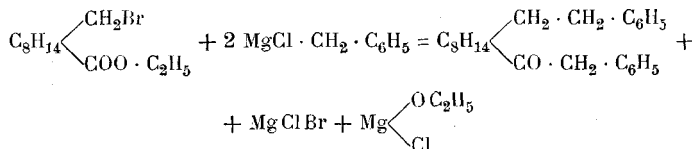
Bromcampholsäure-ester mit Benzyl-magnesiumchlorid.

Zu einer Lösung, hergestellt aus 9,6 gr Benzylchlorid, 50 cm³ Äther und 1,8 gr Magnesium liess man langsam unter beständigem Rühren, aber ohne Erwärmen, eine Lösung von 20 gr Bromcampholsäure-methylester hinzutropfen. Nach einiger Zeit schied sich ein grauweisser Niederschlag aus, worauf noch 2 Stunden weiter gerührt wurde. Nach der Zersetzung mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure und der üblichen Aufarbeitung wurde unter vermindertem Drucke destilliert. Zuerst gingen 14 gr unveränderter Bromcampholsäure-ester über, hierauf folgten unter 14 mm Druck bei 245—250° 4,5 gr eines dicken Öles, das nach dem Anreiben mit Alkohol zu erstarren begann. Durch Unkrystallisieren aus Alkohol konnten grosse, glänzende Blätter erhalten werden, vom Smp. 119°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Benzin, ziemlich schwer in Alkohol.

0,1354 gr Subst. gaben 0,4278 gr CO₂ und 0,1078 gr H₂O

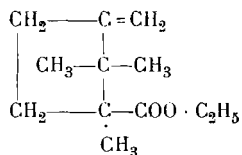
C₂₄H₃₀O Ber. C 86,17 H 9,04 %
 Gef. „ 86,19 „ 8,91 %

Die Analysenzahlen stimmen für einen Körper von der Konstitution eines 1,2,2-Trimethyl-3-phenäthyl-cyclopentan-1-benzylketons, dessen Entstehung so zu deuten ist, dass nicht nur das Brom, sondern auch die Carboxäthylgruppe des Bromcampholsäure-esters mit Magnesiumbenzylchlorid in Reaktion trat:



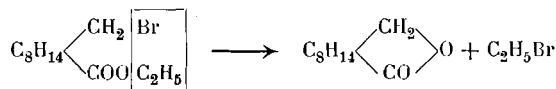
Ogleich diese Reaktion durchaus möglich ist, so müssen wir diese Formel doch nur mit Vorbehalt geben, da wir wegen der geringen Ausbeuten keine Bestimmung der Konstitution ausführen konnten.

1,2,2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-1-carbonsäure-äthylester.



Von besonderem Interesse war für uns das Verhalten des Bromcampholsäure-esters gegenüber halogenwasserstoff-abspaltenden Agentien, denn hier konnte entweder die Bildung eines Körpers mit einer ungesättigten Seitenkette, einer semicyclischen Methylenverbindung erwartet werden, oder aber die Aufspaltung des Cyclopentanringes¹⁾.

Die ersten Versuche wurden vermitteltst Aminen ausgeführt. In drei Parallelversuchen wurde Bromcampholsäure-äthylester mit dem gleichen Volum reinem Chinolin, Anilin und Dimethylanilin in drei Reagensgläsern mit aufgesetztem Luftkühler 20 Stunden lang im Wasserbad erwärmt. Es schieden sich in allen drei Gläschen weisse Krystalle aus. Nach dem Versetzen mit Wasser, wobei sich die Krystalle lösten, wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung zur Entfernung der Basen mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und Verjagen des Äthers blieben braune Öle zurück, welche nach einigem Stehen lange Nadeln ausschieden. Diese wurden auf Ton gestrichen und aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert. Sie zeigten den Smp. 210° und erwiesen sich in allen drei Fällen durch den Mischschmelzpunkt als α -Campholid. Die Amine entziehen also dem Bromcampholsäure-ester Äthylbromid:



Die Versuche wurden jetzt unter Verwendung von methylalkoholischem Kali fortgesetzt, man konnte erwarten, dass damit bloss Bromwasserstoff abgespalten und nicht auch der Ester verseift werden würde, da die Widerstandsfähigkeit der Campholsäure-ester gegenüber verseifenden Mitteln eine aussergewöhnlich grosse ist.

¹⁾ Über eine derartige Reaktion, die zusammen mit Herrn *Briellmann*, ausgehend von Campholcarbinol, aufgefunden wurde, wird demnächst eine Mitteilung erfolgen.

In der Tat konnte durch Kochen von Bromcampholsäure-ester mit konzentriertem methylalkoholischem Kali ein ungesättigter Ester erhalten werden, daneben entstanden aber noch allerlei bromhaltige Produkte, die Reaktion schien nicht einheitlich zu verlaufen. Weit bessere Ergebnisse erzielten wir mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat.

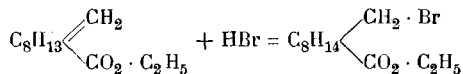
Eine Lösung von 5 gr Natrium in 100 cm³ absolutem Äthylalkohol wurde mit 28 gr Bromcampholsäure-ester während 12 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, wobei sich ein reichlicher Niederschlag abschied. Nachdem dann ein Teil des Alkohols abdestilliert worden war, wurde das nach dem Versetzen mit Wasser abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und diese Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein bräunliches Öl, bei der Destillation unter vermindertem Drucke ging die Hauptmenge unter 12 mm von 91—95° über, ein kleiner Nachlauf folgte bei 130—140°. Da der Körper vom Sdp. 91—95° sich noch als bromhaltig erwies, musste er noch zwei Mal über metallischem Natrium destilliert werden. Der reine Ester kocht unter 12 mm Druck bei 93°, er ist ein farbloses Öl von angenehm aromatischem Geruche.

0,1156 gr Subst. gaben 0,3108 gr CO₂ und 0,1065 gr H₂O

C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,42 H 10,28 %

Gef. „ 73,35 „ 10,31 %

Die Konstitution dieses neuen Körpers konnte leicht dadurch festgestellt werden, dass er, mit gesättigter Eisessig-bromwasserstoffsäure zusammengebracht, Bromcampholsäure-ester lieferte.



Damit war bewiesen, dass eine semicyclische Methylenverbindung entstanden war, und nicht etwa eine Öffnung des Cyclopentanringes stattgefunden hatte.

Versetzt man eine Lösung des ungesättigten Esters in Chloroform unter guter Kühlung mit Brom, so entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und dem Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzin

erhält man schöne weisse Nadelchen oder Blättchen, welche bei 149° schmelzen.

0,1526 gr Subst. gaben 0,1048 gr AgBr

$C_{12}H_{19}O_2Br$ Ber. Br 29,05%

Gef. „ 29,23%

Aus der Analyse geht hervor, dass der Körper nur ein Atom Brom enthält. Wahrscheinlich bildete sich zuerst ein normales Additionsprodukt, aus welchen dann sekundär Bromwasserstoff abgespalten wurde.

Polarisation des 1,2,2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-1-carbonsäure-äthylester.

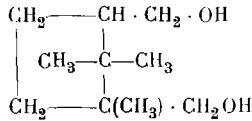
		C	D	Hg ¹⁾	F	$\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_D^2
a) in Substanz								
Rohr = 0,5 dm	α_λ	9,76°	12,65°	14,94°	19,52°			
$d_{\frac{20}{4}} = 0,9466$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	20,62°	26,73°	31,57°	41,24°	2,000	650,8	0,0395
	$[M]_\lambda$	40,47	52,45	61,94	80,93			
b) in Benzol								
Rohr = 1 dm	α_λ	1,15°	1,45°	1,68°	2,25°			
p = 10%	$[\alpha]_\lambda^{20}$	12,99°	16,38°	18,97°	25,41°	1,957	663,3	0,0258
$d_{\frac{20}{4}} = 0,8854$	$[M]_\lambda$	25,49	32,14	37,25	49,87			

Refraktion des 1,2,2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-1-carbonsäure-äthylesters.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$M_\alpha = 1,45575$	Ber.	56,32	56,60	57,27	57,86	0,95	1,54
$M_D = 1,45773$	Gef.	56,33	56,54	57,27	57,86	0,94	1,53
$M_\beta = 1,46466$	M E	+0,01	-0,06	0,00	0,00	-0,01	-0,01
$M_\gamma = 1,47005$	Σ E	+0,005	-0,03	0,00	0,00	-1%	-0,7%

1) $\lambda = 546,3 \mu\mu$.

Reduktion des α -Campholides:
1,2,2-Trimethyl-cyclopentan-di-methanol-1,3.

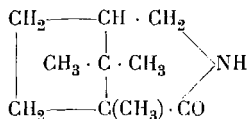


In einen mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben von 500 cm³ Inhalt wurden 20 gr Campholid mit 125 cm³ absolutem Alkohol gebracht und die Lösung auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter kräftigem Turbinieren wurden nun 20 gr Natrium in kleinen Portionen zugegeben, so dass bei ausgedrehter Flamme der Alkohol doch stets in kräftigem Sieden blieb. Unter starkem Schäumen wurde die Reaktionsmasse immer dicker, weshalb nach einiger Zeit noch 30 cm³ Alkohol zugegeben wurden. Nach beendeter Lösung des Natriums wurde mit wenig Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Alkohols wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen des Auszugs mit Magnesiumsulfat wurde der Äther abdestilliert; es hinterblieb ein bräunliches, dickes Öl, welches beim Erkalten erstarrte. Bei der Destillation unter vermindertem Drucke wurde ein farbloses rasch erstarrendes Öl vom Sdp. 12 mm = 151—154° erhalten. Das Glykol krystallisierte aus Ligroin in feinen glänzenden, bis 2 cm langen Nadelchen vom Smp. 130°. Ausbeute 67%. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Benzol, Chloroform, fast unlöslich in kaltem Ligroin.

0,1178 gr Subst. gaben 0,2992 gr CO₂ und 0,1222 gr H₂O.

C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Ber. C 69,71	H 11,71
	Gef. „ 69,53	„ 11,65

α -Camphidon.



Durch elektrolytische Reduktion von Camphersäure-imid erhielten *Tafel* und *Eckstein*¹⁾ eine Verbindung, welcher sie den

¹⁾ *Tafel* und *Eckstein*, B. 34, 3274 (1901).

Namen: α -Camphidon erteilt, der Körper war schon vorher von *Oddo* und *Leonardi*¹⁾ durch Erhitzen des Chlorhydrates der α -Aminocampholsäure und später von *Rupe* und *Splittgerber*²⁾ auf dieselbe Weise dargestellt und mit der Substanz von *Tafel* und *Eckstein* als identisch erkannt worden. Sehr bequem und mit guter Ausbeute lässt sich α -Camphidon aus α -Campholid gewinnen.

10 gr Campholid wurden mit 20 gr Zinkchlorid-ammoniak 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150–160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze herausgekratzt und mit stark verdünnter Salzsäure bis zur klaren Lösung aufgeköcht. Durch Ausäthern wurden 9 gr α -Camphidon (=91%) erhalten, das aus Benzin in kleinen Nadelchen vom Smp. 233° krystallisierte.

0,1101 gr Subst. gaben 8,5 cm³ N₂ (21,5°, 738,5 mm)

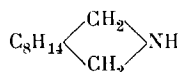
C₁₀H₁₇ON Ber. N 8,37 %

Gef. „ 8,48 %

Zur Darstellung des Pikrats versetzte man die alkoholische Lösung von etwas α -Camphidon mit alkoholischer Pikrinsäure und nach einigem Stehen mit Wasser. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Bei Erkalten schied sich das Pikrat in feinen kanariengelben Nadelchen vom Smp. 191–192° ab. (*Tafel* und *Eckstein* geben als Smp. 190–192° an.)

Das Nitrosamin wurde nach der Vorschrift von *Tafel* und *Bublitz*³⁾ dargestellt. Etwas α -Camphidon wurde in 30%iger Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer Natriumnitritlösung versetzt. Das Nitroso- α -camphidon schied sich als gelbes Öl aus, welches rasch erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bildete es gelbe Nadelchen vom Smp. 127°. (*Tafel* und *Bublitz* fanden den gleichen Smp.)

Camphidin.



Bei der elektrolytischen Reduktion des Camphersäure-imides erhielten *Tafel* und *Eckstein* auch eine sauerstofffreie Base, das

¹⁾ *Oddo* und *Leonardi*, G. **26**, 409 (1896).

²⁾ *Rupe* und *Splittgerber*, B. **40**, 4311 (1907).

³⁾ *Tafel* und *Bublitz*, B. **38**, 3806 (1905).

Camphidin, derselbe Körper kann auch aus dem oben erwähnten Glykol dargestellt werden.

5 gr Glykol wurden mit 20 gr Zinkchlorid-ammoniak 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Salzsäure unter Erwärmen in Lösung gebracht und die Lösung nach dem Versetzen mit überschüssiger Natronlauge der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Camphidin als weisse Masse sich im Kühlrohr absetzte. Es wurde mit Äther herausgespült, das wässrige Destillat ebenfalls ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen abdestilliert. Das Camphidin wurde noch durch Sublimation gereinigt, wobei es zarte farnkrautartige Kryställchen bildete. Es zeigte den Smp. 182°¹⁾ und einen ziemlich starken, zugleich an Basen und Campher erinnernden Geruch. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und mit Wasserdampf leicht flüchtig.

0,1580 gr Subst. gaben 12,80 cm³ N₂ (15°, 740 mm)

C₁₀H₁₉N Ber. N 9,14 %

Gef. „ 9,18 %

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ *Tafel* und *Eckstein* fanden Smp. 186° für ein unter vermindertem Drucke destilliertes Produkt.

Zur Konstitution der Silikate

von

Johann Jakob.

(30. VI. 20.)

In einer Abhandlung „Zur Theorie der magmatischen Mineralisatoren“¹⁾ wurde versucht, in das Dunkel, in das sich das chemische Geschehen im Magma heute noch hüllt, etwas Licht zu bringen. Von der Vorstellung ausgehend, dass wir es im Magma mit einer an hochschmelzenden Komponenten stark konzentrierten wässerigen Lösung zu tun haben, wurden die für den Reaktionsmechanismus in verdünnten wässerigen Lösungen geltenden Prinzipien auf die Chemie des Magmas angewandt. Diese Art der Betrachtung magmatischer Vorgänge führte zu neuartigen Auffassungen über den Bildungsmechanismus und die Konstitution der gesteinsbildenden Minerale, sowie der Minerale überhaupt. Auf die neue Formulierung in der Schreibweise einiger Minerale wurde in der erwähnten Arbeit bereits in Kürze eingegangen.

In dieser Mitteilung soll nun versucht werden, die allgemeinen Grundzüge, die dem Bau der Silikate zu Grunde liegen, festzulegen. Dieses geschieht wohl am besten in der Weise, dass wir bei den einfachsten Typen anfangend und zu immer höheren Gebilden fortschreitend, systematisch die Formeln der verschiedensten Silikattypen entwickeln, so, wie sie sich aus Genesis, Metamorphose und chemischem Verhalten der entsprechenden Silikate feststellen lassen. Diese Behandlungsweise führt zu einer zweckentsprechenden chemischen Systematik und Nomenklatur der Silikate.

Die allgemeine Methode, nach der man im Laboratorium die Konstitution einer chemischen Verbindung untersucht, ist die, dass man die betreffende Verbindung der Reihe nach in eine Anzahl anderer Verbindungen (Derivate) überführt, deren Konstitution schon mehr oder weniger bekannt ist; aus diesen Derivaten kann dann rückwärts auf die Konstitution der zu untersuchenden Verbindung geschlossen werden. Derartige Umwand-

1) Z. an. Ch. **106**, 229 (1919).

lungen sind aber bei Silikaten in der Regel gar nicht oder nur sehr schwierig durchführbar; die Hauptschwierigkeit dürfte wohl immer die sein, dass es sich bei silikatischen Reaktionen um sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeiten handelt, die eine feststellbare Umwandlung praktisch nicht zu erleben gestatten. In Wirklichkeit brauchen wir viele solcher Umwandlungen gar nicht erst zu vollziehen; zahlreiche Umwandlungen sind in der Natur realisiert in den verschiedenen Produkten der Metamorphose und der Verwitterung. *Wir können durch ein umfassendes, vergleichendes Studium sämtlicher Umwandlungsprodukte irgend eines Minerals auf dessen Konstitution schliessen; dies ist der Weg, den wir in der Folge gehen werden.*

Die neuen Formulierungen der Silikate haben in erster Linie nicht den Zweck, Vorstellungen über den Bau der Krystalle zu geben; sie sollen bloss über Grösse und Bau der in Lösung vorhandenen komplexen Ionen orientieren unmittelbar vor deren Ausscheidung. Über den Bau dieser Ionen aber geben sie wiederum nur ein mangelhaftes Bild, denn in krystallisiertem Zustande (und nur in diesem werden ja die Minerale untersucht) ist der grösste Teil der leichtflüchtigen Mineralisatoren, speziell des Wassers, nicht mehr vorhanden. Trotzdem gestatten uns die neuen Formeln, doch sehr wichtige Blicke zu tun in das chemische Geschehen der Gesteinswelt und speziell im Magma.

I. Silikate mit einfachen Kieselsäureionen.

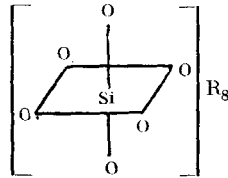
1. *Hexa-oxy-silikate.*

Der Prototyp der Silikate dürfte in den Hexa-oxy-silikaten $[\text{SiO}_6]R_8$ ¹⁾ zu finden sein. Dieser Typus leitet sich direkt von den im Magma vorhandenen komplexen Hydrationen ab; er kann aufgefasst werden als vollständiges Substitutionsprodukt sämtlicher um das Si-Atom koordinierter Wassermolekeln durch Metalloxyde, oder als vollständige Anlagerungsverbindung von Metalloxyden an SiO_2 .

Der Bau dieser Verbindung ist folgendermassen aufzufassen. In der bereits erwähnten früheren Abhandlung wurde dargetan,

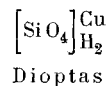
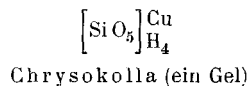
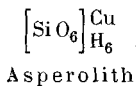
¹⁾ Wenn nichts anderes angedeutet ist, so bedeutet R immer ein einwertiges Metallatom, bezw. ein Wasserstoffatom.

dass dem Silicium für Sauerstoff die maximale Koordinationszahl 6 zukommt. Die sechs Sauerstoffatome sind als in den Ecken eines regulären Oktaeders gelagert aufzufassen.

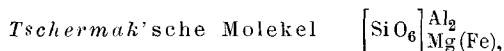


Dem Si-Atom kommt ein gewisses Mass chemischer Affinität zu, auf Grund dessen es in erster Sphäre sechs Sauerstoffatome zu binden vermag. Diese sechs Sauerstoffatome sind koordinativ und valenzchemisch alle gleichwertig, demzufolge stehen dieselben auch alle gleichstark mit dem Si-Atom in Bindung. Da aber der Affinitätsinhalt des Si-Atoms nicht ausreicht, um die Sauerstoffatome vollständig abzusättigen, zeigt das Radikal $[\text{SiO}_6]$ als ganzes noch einen ziemlich grossen Überschuss an chemischer Affinität; auf Grund dieses elektrochemisch negativen Valenzüberschusses vermag das Radikal in einer zweiten Sphäre noch acht einwertige (bezw. vier zweiwertige) basische Elementaratome zu binden; man bezeichnet daher ein solches Radikal $[\text{SiO}_6]$ auch etwa als valenzchemisch achtwertig. Diesen in zweiter Sphäre gebundenen basischen Elementaratomen kommt in flüssigem Zustande (nach allem, was man bis jetzt über den Bau analoger Verbindungen weiss) keine bestimmte Lagerung oder Anordnungsweise zu; über deren Anordnung im krystallisierten Zustande muss künftig die Krystallstrukturforschung (roentgenometrische Untersuchungsmethoden) Aufschluss geben.

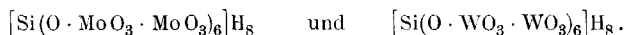
Bei höheren Temperaturen scheinen diese koordinativ gesättigten Hexa-oxy-silikate in festem Zustande nicht beständig zu sein; sie dissoziieren deshalb leicht in die koordinativ ungesättigten Penta-oxy-silikate und in die Tetra-oxy-silikate, welche letztere sich wieder zu höheren Gebilden polymerisieren können. Ein schönes Beispiel für eine solche stufenweise Dissoziation, wenn auch nicht bei magmatischen Temperaturen, zeigen folgende Minerale:



Dennoch finden sich bei magmatischen Bildungen einige Vertreter der Hexa-oxy-silikate, zum Beispiel die

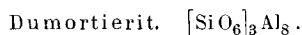


die unter dem Namen Prismatin als selbständiges Mineral in Gneisen vorkommt. In der anorganischen Chemie gilt bekanntlich allgemein das Gesetz, dass Verbindungen, die an sich nicht beständig sind, stabilisiert werden, sobald sie sich am Aufbau komplexerer Verbindungen beteiligen. So ist beispielsweise FeO_3 für sich nicht beständig, in der Komplexverbindung $\text{K}_3[\text{FeO}_4]$ ist diese Oxydationsstufe des Eisens aber sehr stabil. Die freie Säure $[\text{SiO}_6]\text{H}_8$ ist unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht beständig, sie ist aber vorhanden in den Komplexsäuren



In ähnlicher Weise wird nun auch die *Tschermak'sche* Molekel stabilisiert; dieselbe findet sich in den Mineralen der Pyroxen- und Amphibolreihen in fester Lösung, wo sie durch andere Atomgruppen stabilisiert wird.

Ein weiteres Beispiel bietet der



Dieses in Pegmatiten auftretende Mineral enthält oft auch koordinativ ungesättigte Gruppen $[\text{SiO}_5]$, auch kann Aluminium teilweise durch Bor ersetzt sein. Wir werden in einem späteren Abschnitt sehen, dass die Formel dieses Minerals noch zweckmässiger geschrieben werden kann.

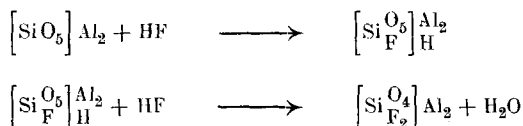
Unter den bei niedrigeren Temperaturen sich bildenden Hexa-oxy-silikaten sei auf den bereits erwähnten *Asperolith* aufmerksam gemacht.

2. Penta-oxy-silikate.

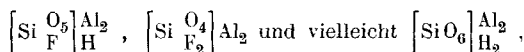
So selten Hexa-oxy-silikate als selbständige Minerale sind, umso häufiger treten ihre nächstniedrigen Dissoziationsprodukte, die Penta-oxy-silikate, auf. Diese letzteren sind sogar sehr beständig und besitzen im allgemeinen einen sehr grossen Existenzbereich; wir finden diese Verbindungstypen als Produkte mag-

matischer Systeme und auch als solche, die sich bei niederen Temperaturen nahe der Erdoberfläche gebildet haben. Neben der grossen Beständigkeit zeigen die Penta-oxy-silikate ein relativ geringes Bestreben, höhere Komplexverbindungen zu bilden; ihre Neigung zu Polymerisation ist noch gering.

Der Andalusit¹⁾ $[\text{SiO}_5]\text{Al}_2$ ist ein typisches Kontaktmineral und bildet sich somit bei hohen Temperaturen, aber wohl meistens niederen Drucken. Unter der Einwirkung von Fluorwasserstoffhaltigen Dämpfen bildet sich daraus der Topas:

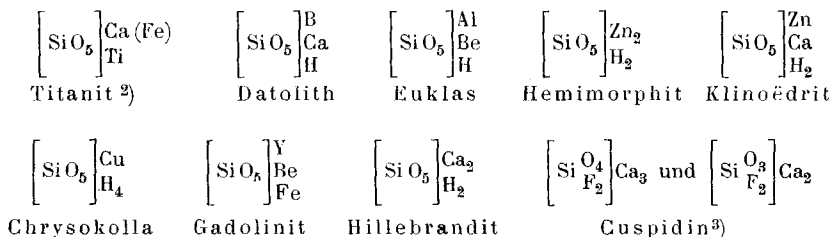


Der Topas ist somit aufzufassen als feste Lösung der Verbindungen



die sich gegenseitig isomorph vertreten. Für die Konstitution dieses Minerals ist die Tatsache massgebend, dass sich bei dessen Erhitzen zur Hauptsache nur SiF_4 entwickelt; nur wenn sehr rasch erhitzt wird, entweicht etwas AlF_3 . Aus obigen Strukturformeln ist weiter ersichtlich, dass der Topas ebensogut als Derivat von SiF_4 aufgefasst werden kann.

Als weitere Minerale dieser Gruppe sind zu nennen:



¹⁾ Auf die Minerale gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung, Sillimanit und Disthen, soll später eingegangen werden, S. 686.

²⁾ Die Konstitution des Titanit wurde in der eingangs erwähnten Arbeit bereits erläutert; vgl. Z. an. Ch. **106**, 250 (1919).

³⁾ Anal. F. Zambonini, Min. Vesuv, (1910), 274.

Der Datolith ist durch Salzsäure unter Gallertbildung zersetzbar, er gibt erst bei hoher Temperatur Wasser ab. Dieses Verhalten findet gebührenden Ausdruck in obiger Formulierung. Wie der Datolith, so sind auch die übrigen obigen wasserhaltigen Silikate als saure Salze aufzufassen, auch wenn dieselben unter normalen Bedingungen nicht sauer reagieren.

3. *Tetra-oxy-silikate* („*Orthosilikate*“)¹⁾.

Noch niedrigere Dissoziationsprodukte sind die Tetra-oxy-silikate. Minerale dieser Gruppe sind, wenn überhaupt solche existieren, sehr selten. Dies geht aus der Tatsache hervor, dass die Gruppe $[\text{SiO}_4]$ bereits eine stark ausgeprägte Tendenz zur Bildung komplexer Ionen zeigt. Im Magma oder sonst bei höheren Temperaturen etwa intermediär sich bildende Tetra-oxy-silikate werden sich sekundär zu höheren Gebilden polymerisieren.

Verbindungen, die in diese Gruppe zu zählen sind, können sich auf alle Fälle nur bei niederen Temperaturen gebildet haben, vornehmlich unter der Einwirkung der Atmosphärlinien. Vielleicht dürfen hierher zu zählen sein:



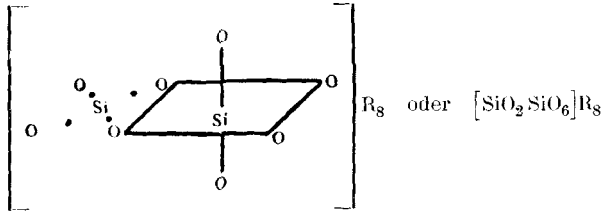
II. Silikate mit komplexen Kieselsäureionen.

1. *Mono-silico-hexaoxysilikate*.

Das Hexa-oxy-kieselsäureion hat die Eigenschaft, an und für sich stabile Siliciumdioxid-Gruppen zu addieren und auf diese Weise in ein komplexes Ion überzugehen. Das Anlagern einer SiO_2 -Gruppe hat man sich in folgender Weise zu denken: das Siliciumatom der SiO_2 -Gruppe schiebt sich derart in das Oktaëderschema ein, dass es von zwei räumlich benachbart koordinierten

¹⁾ Die herkömmlich als Orthosilikate bezeichneten Minerale sind in den meisten Fällen sehr hoch-komplexe Verbindungen.

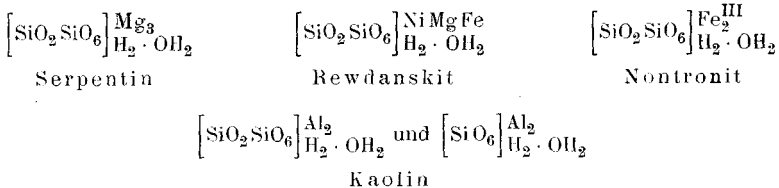
Sauerstoffatomen gleichzeitig gebunden wird. Folgendes Schema soll diesen Fall illustrieren:



Durch Addition für sich stabiler SiO₂-Gruppen ändert das komplexe Radikal seine Wertigkeit nicht; eine kleine Vermehrung des Affinitätswertes tritt aber dennoch auf und zwar bedingt durch den etwas ungesättigten Charakter der addierten SiO₂-Gruppe. Auf diese geringfügigen Aenderungen im Affinitätsinhalt eines komplexen Radikals ist in der früheren Arbeit bereits hingewiesen worden.

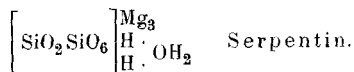
Die Atomgruppe [SiO₂SiO₆] zeigt ein grosses Bestreben, sich am Aufbau von noch komplexeren Ionen zu beteiligen; dieses Bestreben scheint der einfachen Gruppe [SiO₆] noch nicht in dem Masse eigen zu sein. Viele Minerale, die die Atomgruppe [SiO₂SiO₆] enthalten und die man gerne hier einzureihen geneigt wäre, gehören deshalb in eine Gruppe komplexerer Verbindungen. Dessenungeachtet gibt es doch etwelche Minerale, die in diese Verbindungsgruppe gehören; es sind dies besonders Dissoziations-, Hydratations- und Hydrolysenprodukte von sonst komplexeren Verbindungen.

Als Vertreter dieser Verbindungsgruppe sind zu nennen:

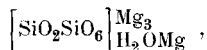


Im Kaolin dürfte nicht selten auch das entsprechende einfache Hexa-oxy-silikat vorliegen. Der Gesamtaffinitätsinhalt der Gruppe [SiO₆] ist etwas zu gering, um die in zweiter Sphäre gebundenen Wasserstoffatome voll in Anspruch zu nehmen; letztere sind deshalb, wenn auch in geringem Masse, valenzchemisch un-

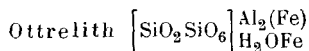
gesättigt und vermögen ihrerseits noch eine Wassermolekel zu binden. Dieser Affinitätsinhalt ist selbst dann noch etwas zu niedrig, wenn die $[\text{SiO}_6]$ -Gruppe eine SiO_2 -Molekel addiert enthält. Strukturell kann die Bindung der in zweiter Sphäre vorhandenen Wassermolekel folgendermassen aufgefasst werden:



Es handelt sich in dieser Verbindung um eine Art Doppelwassermolekeln (Bisaquogruppen). Die Annahme, dass bei derartigen Verbindungen die fragliche Wassermolekel durch zwei „saure“ Wasserstoffatome gebunden wird, erscheint durch Folgendes gerechtfertigt: Obiger Verbindungstypus kann aufgefasst werden als Derivat einer (vielleicht noch unbekannt) Verbindung



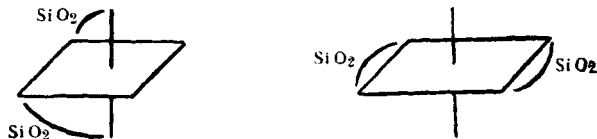
die aber wenigstens im



ihr Analogon findet; Mg bzw. Fe^{II} nimmt hierin die Stelle zweier Wasserstoffatome ein. Ferner dürfte als feststehend erwiesen sein, dass Atomen mit niederem Atomgewicht für gewöhnlich die maximale Koordinationszahl 4 zukommt; im Serpentin ist nach obiger Formel das Sauerstoffatom der Wassermolekel von vier Wasserstoffatomen umgeben.

2. *Di-silico-hexaoxysilikate.*

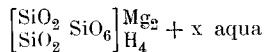
Die Mono-silico-hexaoxysilikate können eine weitere Siliciumdioxid-Gruppe addieren und auf diese Weise in Di-silico-hexaoxysilikate übergehen; dabei gibt es gemäss folgenden Schemen zwei verschiedene Anlagerungsmöglichkeiten,



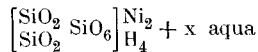
eine cis-Stellung und eine trans-Stellung.

Die beiden Sauerstoffatome der $[\text{SiO}_6]$ -Gruppe, die sich nicht an der Bindung der SiO_2 -Gruppen beteiligen, können in cis- oder trans-Stellung zu einander stehen. Welche der beiden möglichen Anordnungsweisen in jedem einzelnen Falle vorliegt, kann noch nicht entschieden werden. Die Vertreter dieser Verbindungsgruppe sind wiederum Hydratisierungs- und Hydrolysenprodukte und können aufgefasst werden als Dissoziationsprodukte komplexerer Verbindungen.

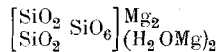
Als Beispiele sind zu nennen:



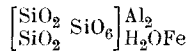
Meerschaum (ein Gel)



Röttisit (ein Gel)

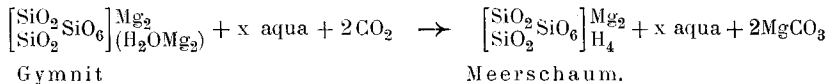


Gymnit (Deweylit)

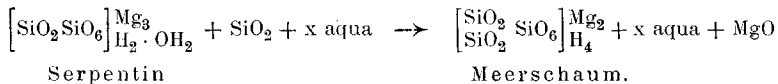


Venasquit

Da die beiden ersten Minerale Gele bilden, kann nicht festgestellt werden, wie viele H_2O -Molekeln durch die Wasserstoffatome in zweiter Sphäre gebunden sind; auf alle Fälle handelt es sich hier um Produkte partieller Hydrolyse, um saure Salze. Der Meerschaum kann als direkt aus dem Gymnit entstanden aufgefasst werden, letzterer spaltet einfach zwei Molekeln MgO ab.



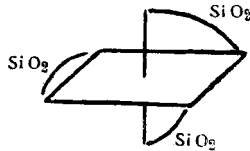
Ferner kann Meerschaum direkt aus Serpentin hervorgehen und zwar durch weitergehende Hydrolyse und Addition von einer Molekel SiO_2 . Die Aufnahme von SiO_2 -Gruppen aus wässrigen oder sogar thermalen Lösungen durch komplexe Säureionen ist in der Mineralwelt eine verbreitete Erscheinung und muss sich daher leicht vollziehen.



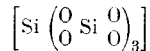
3. Tri-silico-hexaoxysilikate.

Die $[\text{SiO}_6]$ -Gruppe kann auch 3 SiO_2 addieren, dadurch erlangt das komplexe Radikal eine gewisse Art koordinativer

Sättigung. Dass es sich hier in der Anlagerung von SiO_2 -Gruppen um eine Art Grenzfall handelt, ergibt sich ohne Weiteres aus dem Oktaëderschema:

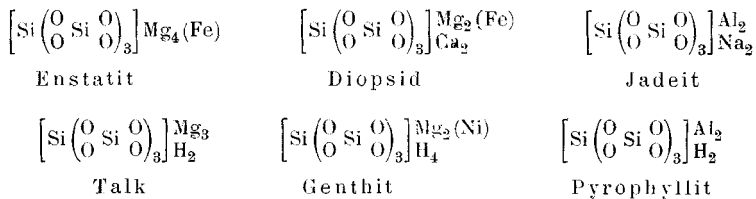


Die SiO_2 -Gruppe addiert sich immer gleichzeitig an zwei räumlich benachbart koordinierte Sauerstoffatome und hat daher die Funktion einer koordinativ zweiwertigen Gruppe. Diese koordinative Zweiwertigkeit kommt etwas besser zum Ausdruck, wenn wir obige Atomgruppierung folgendermassen schreiben:



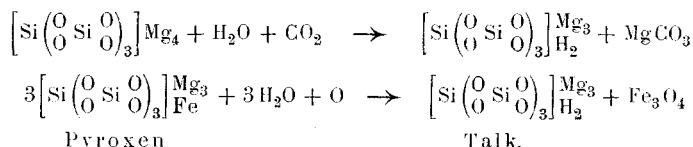
Mehr als drei SiO_4 -Gruppen lassen sich nicht um ein Siliciumatom koordinieren, denn es können nur sechs Sauerstoffatome direkt am zentralen Siliciumatom sitzen. Obiges Oktaëderschema zeigt ferner, dass derart gebaute Radikale in zwei Spiegelbildisomeren auftreten müssen; vielleicht gelingt es einmal, diese Isomeren getrennt zu gewinnen.

Die bedeutendsten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Pyroxene und viele ihrer Hydrolysenprodukte.

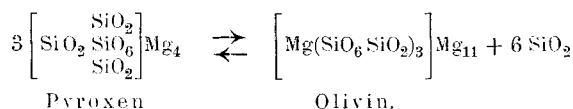


In der eingangs erwähnten Arbeit wurden die Pyroxene als Salze koordinativ ungesättigter Säuren aufgefasst. Herr Prof. Dr. *P. Niggli* machte mich in gütiger Weise darauf aufmerksam, dass obiges Säureradikal auch in den Pyroxenen vorhanden sein muss, da ja die Talkisierung der Pyroxene noch leichter vor sich geht als die der Amphibole und die *Tschermak'sche* Molekel in den Mineralen beider Reihen (Pyroxene und Amphibole) in gleichem

Masse enthalten sein kann¹⁾. Die Talkisierung des diopsidischen Anteils der Pyroxene dürfte sich nach folgenden Reaktionsschemata vollziehen:



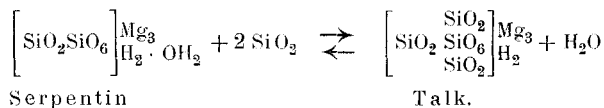
Für die hier angenommene Konstitution der Pyroxenminerale spricht weiter das Verhalten der Pyroxen-Olivinschmelze, für die folgendes Gleichgewicht gilt²⁾.



Das durch Abspalten zweier SiO₂-Gruppen gebildete Serpentinradikal scheint im Schmelzfluss nicht für sich beständig zu sein; die intermediär vielleicht sich bildende Verbindung polymerisiert sich zu einer Verbindung höherer Ordnung, zu Olivin.

Die Minerale der Pyroxenreihe müssen aber doch strukturell von denjenigen der Amphibolreihe verschieden sein; dafür spricht vor Allem die krystallographisch abweichende Ausbildung der beiden Mineralreihen und wiederum die innerhalb einer der beiden Reihen sehr einheitliche Ausbildung der Minerale. Allem Anschein nach und wie allgemein angenommen wird, dürften die Amphibole die polymere Form der Pyroxene sein; auf die mögliche Konstitution soll in einem späteren Abschnitt eingegangen werden.

Talk und Pyrophyllit können auch aus Monosilicohexaoxysilikaten hervorgegangen sein, Talk aus Serpentin, und Pyrophyllit aus Kaolin; zur Illustration diene folgende Gleichung:



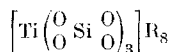
Der Prozess ist auch rückläufig denkbar. Die zum Aufbau der Talkmolekel aus Serpentin erforderlichen SiO₂-Gruppen

¹⁾ Auf die Stellung der *Tschermak'schen* Molekel in den Mineralen dieser beiden Reihen soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

²⁾ *O. Andersen et N. L. Bowen*, Z. an. Ch. **87**, 283 ff. (1914); *N. L. Bowen*, Z. an. Ch. **90**, 1—66 (1914).

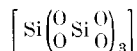
können auch von total hydrolysierten Serpentinmolekeln geliefert werden, wobei MgO in MgCO₃ (Magnesit) und FeO in Fe₃O₄ (Magnetit) übergeht. Durch das Anlagern von zwei weiteren SiO₂-Gruppen an die Serpentinmolekel wird der Gesamtaffinitätsinhalt des komplexen Säureradikals etwas vermehrt, so dass die beiden in zweiter Sphäre vorhandenen Wasserstoffatome vollständig abgesättigt werden; die addierte Wassermolekel wird deshalb abgespalten¹⁾.

In Titandioxyd-haltigen Pyroxenen und entsprechend gebauten Verbindungen wird Titan wohl vorwiegend (weil basischer als Silicium) als Koordinationszentrum fungieren; es dürften dann Molekeln der folgenden Art vorliegen.

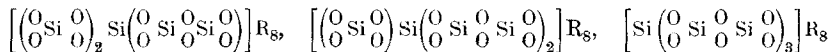


4. Höher silicierte Hexaoxysilikate.

Wenngleich durch Anlagern von drei SiO₂-Gruppen an das [SiO₆]-Radikal letzteres in der Form



eine gewisse koordinative Sättigung erlangt hat, so ist doch dessen Vermögen, SiO₂-Gruppen zu addieren, noch lange nicht erloschen. Die weiter zu addierenden SiO₂-Gruppen lagern sich aber nicht mehr direkt an die [SiO₆]-Gruppe an, sondern an die bereits addierten SiO₂-Gruppen und kommen deshalb etwas weiter vom Koordinationszentrum zu liegen als letztere. Durch Anlagern einer, zweier oder dreier SiO₂-Gruppen an ein Tri-silico-hexaoxysilikat gelangt man zu folgenden Verbindungstypen:

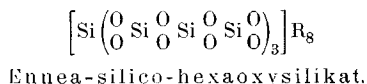


In diesen Tetra-, Penta- und Hexa-silico-hexaoxysilikaten sind die neu hinzugekommenen SiO₂-Gruppen auch wieder gleichzeitig an zwei benachbart koordinierte Sauerstoffatome angelagert. Verbindungen von diesem Typus sind zwar noch keine

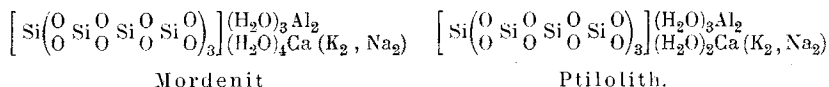
¹⁾ Vergl. Z. an Ch. **106**, 265 (1919).

bekannt; es ist aber zu hoffen, dass Hexa-silico-hexaoxy-silikate¹⁾ vielleicht in irgend einem seltenen Zeolith noch zu finden sind.

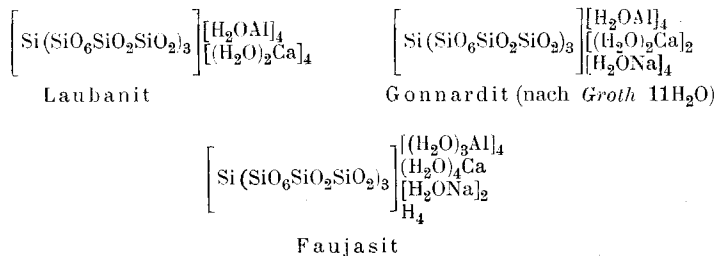
In entsprechender Weise vermag auch dieses letztere Radikal weitere SiO₂-Gruppen zu addieren; durch Anlagern von drei weiteren SiO₂-Gruppen resultiert aus einem Hexa-silico-hexaoxy-silikat ein



Diesem Salztypus liegt, wie allen oben erwähnten, eine achtbasische Säure zugrunde. Verbindungen dieser Art dürften in folgenden Zeolithen²⁾ zu finden sein:



Durch Aufnahme von sechs Molekeln Wasser kann die Ennea-silico-hexaoxykieselsäure in eine 20-basische Säure übergehen, deren Salze zum Beispiel in folgenden Zeolithen vorliegen:



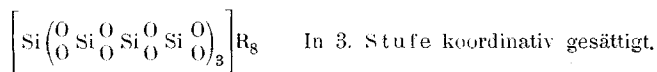
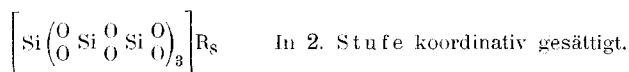
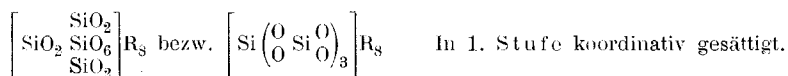
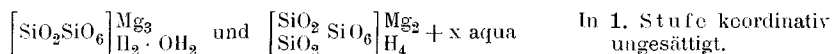
Es ist nun für derartig gebaute Verbindungen (komplexe Säureradikale) von Vorteil, die „Anlagerung“ von SiO₂-Gruppen zweckmässig bezeichnen zu können. Um irgendwelche Unklarheiten oder Verwechslungen zu vermeiden, ist es am dienlichsten, sämtliche nicht ionogen gebundenen zum komplexen Säureradikal gehörenden Gruppen als in erster Sphäre koordiniert (nach A. Werner) zu bezeichnen; die ionogen gebundenen Gruppen

1) J. Jakob, Diss. Zürich 1919, p. 47.

2) Auf die Konstitution der darin enthaltenen Wassermolekeln wird später zurückgekommen, S. 698.

(Basenradikale) sind dagegen (nach *A. Werner*) als in zweiter Sphäre gebunden zu betrachten. Diese Auffassung erhält in der Schreibweise dadurch ihren Ausdruck, dass sämtliche zu ein und demselben komplexen Ion gehörenden Gruppen in eine eckige Klammer einbezogen werden.

Innerhalb der ersten, nichtionogenen Sphäre sind nun verschiedene „Anlagerungsstufen“ zu unterscheiden; SiO₂-Gruppen können sich in erster, zweiter, dritter, etc. Stufe anlagern. Um diese Bezeichnungsweise für die Silikate nicht unnötig zu komplizieren, seien direkt am [SiO₆]-Radikal sitzende SiO₂-Gruppen als in erster Stufe koordiniert aufzufassen; nach der Zahl der angelegerten SiO₂-Gruppen wären dann „in erster Stufe koordinativ ungesättigte“ und „in erster Stufe koordinativ gesättigte“ Verbindungstypen zu unterscheiden. Diese Bezeichnungsweise sei durch folgende Beispiele erläutert.

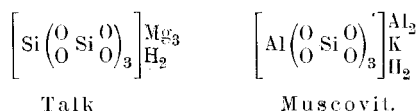


Selbstredend wird es auch in 2. bzw. 3. Stufe koordinativ ungesättigte Verbindungen geben. Anlagerungsverbindungen 4. Stufe scheinen in der Natur keine aufzutreten, wenigstens wurden keine Anhaltspunkte zu deren Vorhandensein gefunden. Überblicken wir die bis jetzt behandelten Verbindungen, so fällt ganz besonders auf, dass *in allen Stufen die gleiche Koordinationszahl* gilt; es tritt somit vom Koordinationszentrum nach aussen hin keine Erhöhung der Koordinationszahl auf, wie sie *P. Pfeiffer*¹⁾ für die Wolfram-Phosphorsäuren, Wolfram-Kieselsäuren etc. annimmt.

1) Z. an. Ch. **105**, 26 (1919).

III. Silicatosalze.

In den folgenden Verbindungsgruppen werden Mineraltypen behandelt, deren komplexe Säureionen als Zentralatome Elemente besitzen, die basischeren Charakter aufweisen, als irgend ein Elementaratom der koordinierten Gruppen. Als Beispiele dienen die Säureradikale des Talks und des Muscovits:

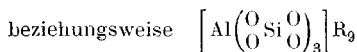
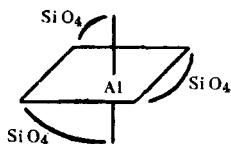


Im Säureradikal des Talks findet sich das als Zentralatom fungierende Element Silicium gleichzeitig auch in den koordinierten Gruppen; im Säureradikal des Muscovits ist das als Zentralatom fungierende Element Aluminium, besitzt somit basischeren Charakter als die Elemente der koordinierten Gruppe $[\text{SiO}_4]$.

Als Zentralatome komplexer Säuren können bei silikatischen Mineralen die verschiedensten zwei-, drei-, und vierwertigen Elemente auftreten; sehr häufig finden sich als Zentralatome die Elemente Al, Fe^{III} , Fe^{II} , Mg.

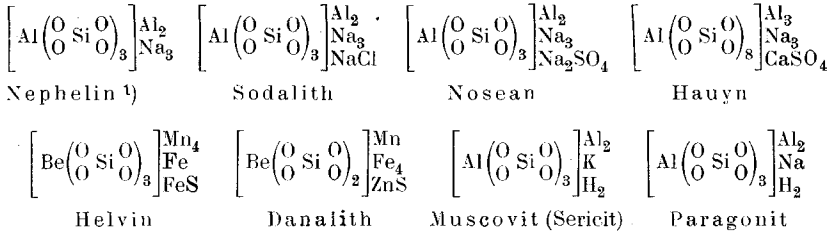
1. Tetra-oxy-silicato-salze.

Die Tetraoxysilicatosalze bilden sich in der Weise, dass sich drei $[\text{SiO}_4]$ -Reste um ein als Zentralatom fungierendes Element (Al, Fe, Mg, etc.) koordinieren. Diese $[\text{SiO}_4]$ -Gruppe erweist sich fast ausschliesslich als koordinativ zweiwertig, d. h. sie sitzt mit zwei Sauerstoffatomen gleichzeitig direkt am Zentralatom des komplexen Radikals und besetzt somit zwei Koordinationsstellen. Da es sich in den meisten Fällen um die maximale Koordinationszahl 6 handelt, lassen sich im Maximum drei $[\text{SiO}_4]$ -Reste um das Zentralatom koordinieren. Am Oktaëderschema lässt sich dies folgendermassen zum Ausdruck bringen:

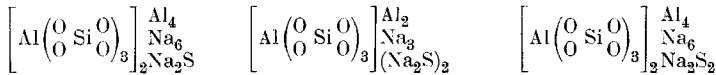


Tri-tetraoxysilicato-alumia
oder Tri-silico-hexaoxyalumiat.

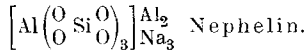
Hierher gehören die Minerale



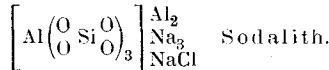
dann auch die sehr interessante Verbindungsgruppe der Ultramarine:



Die Konstitution des Nephelins ergibt sich aus der Tatsache, dass sich derselbe unter der Einwirkung magmatischer Gase leicht in Sodalith umwandelt. Bei der Sodalithbildung kommt auf drei Molekeln SiO_4AlNa eine Molekel NaCl , wodurch die Molekulargrösse des Sodalith und somit auch des Nephelin bestimmt ist. Über die Bindung des Natriumchlorids in der Sodalithmolekel gibt folgende Überlegung Aufschluss: Das komplexe Radikal $[\text{Al} \begin{pmatrix} \text{O} & \text{Si} & \text{O} \\ \text{O} & & \end{pmatrix} \text{O}]_3$ besitzt einen Gesamtaffinitätsinhalt, auf Grund dessen es in zweiter (d. h. ionogener) Sphäre zwei Al- und drei Na-Atome zu binden vermag:



Dadurch ist aber der Affinitätsinhalt des komplexen Radikals nicht vollständig abgesättigt, es bleibt noch ein kleiner Restbetrag an chemischer Affinität übrig, der gestattet, in zweiter Sphäre ein an sich stabiles Gebilde (NaCl) zu ketten. Diese Art Additionsverbindung findet in folgender Schreibweise ihren Ausdruck:



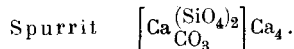
Statt NaCl kann die Nephelinmolekel Na_2SO_4 , CaSO_4 oder CaCO_3 bzw. Na_2CO_3 addieren und dabei übergehen in Nosean,

¹⁾ Auf den sehr häufigen Überschuss an SiO_2 wird in einer späteren Arbeit eingegangen.

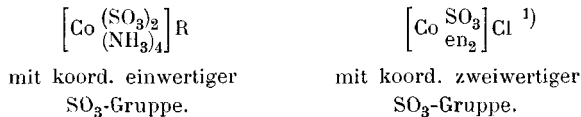
Hauyn oder Cancrinit. Eine weitere Stütze für die angenommene Konstitution findet sich in der Stellung des Nephelin zu den Mineralen Leucit und Orthoklas oder Albit, auf die später eingegangen werden soll.

Die Molekulargrösse der Minerale Helvin und Danalith ergibt sich aus dem Vorhandensein einer Sulfidgruppe (FeS bezw. ZnS), die beim Behandeln mit Salzsäure leicht H₂S entwickelt. Die Konstitution von Muscovit und Paragonit wird bedingt durch ihre Genesis aus Orthoklas und Albit; darauf wird später eingegangen.

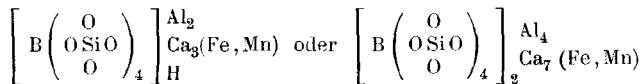
Es ist nun nicht notwendig, dass alle drei um ein Zentralatom koordinierten Gruppen gleich gebaut sein müssen; die koordinierten Gruppen brauchen nicht einmal alle Siliciumverbindungen zu sein. Ein schönes Beispiel eines solchen Mischtypus bildet der



Es kann auch der Fall auftreten, dass eine Atomgruppe, die für gewöhnlich koordinativ zweiwertig ist, als koordinativ einwertige Gruppe fungiert. Derartige Fälle sind im Laboratorium bekannt; in folgenden Salzen tritt die SO₃-Gruppe koordinativ einwertig und koordinativ zweiwertig auf.



Auch die [SiO₄]-Gruppe kann unter Umständen koordinativ einwertig auftreten, ein Beispiel findet sich im Axinit,



einem Tetra-tetraoxysilicato-borat.

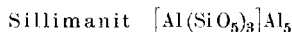
Dem Element Bor kommt für Sauerstoff gewöhnlich die maximale Koordinationszahl 4 zu; die [SiO₄]-Reste werden somit nur mit einem Sauerstoffatom am Zentralatom Bor sitzen.

1) en = Aethylendiamin.

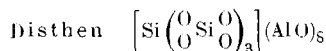
2. *Penta-oxy-silicato-salze.*

Es ist zu erwarten, dass auch der $[\text{SiO}_5]$ -Gruppe die Fähigkeit zukommt, sich koordinativ am Aufbau höherer Verbindungen zu beteiligen. In höher silizierten Verbindungen sind solche Fälle festzustellen, wenn auch der einfachste Typus $[\text{Al}(\text{SiO}_5)_3]\text{R}_{15}$ noch sehr fraglich ist.

Möglicherweise liegt dieser Typus dem



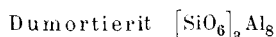
zu Grunde. Dieses Mineral besitzt die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung wie der Andalusit, ist aber gegen Zersetzung viel widerstandsfähiger und dürfte deshalb eine polymere Form darstellen. Ein weiteres Mineral mit derselben Zusammensetzung ist der



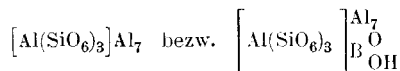
Für diese Konstitution des Minerals sprechen gelegentliche Umwandlungen in Pyrophyllit.

3. *Hexa-oxy-silicato-salze.*

Auch der $[\text{SiO}_6]$ -Gruppe kommt die Fähigkeit zu, sich zu höheren Gebilden zu koordinieren; sie wird dabei vornehmlich als koordinativ zweiwertige Gruppe fungieren. Ein Beispiel haben wir im bereits erwähnten



*W. T. Schaller*¹⁾ beschreibt einen Dumortierit, der ausser obiger Zusammensetzung noch die Gruppe $\text{OB} \cdot \text{OH}$ enthält. Diese letztere Gruppe scheint in dieser einfachen Form nie selbständig aufzutreten, ebensowenig in einfachen Salzen. In höheren Verbindungen kann diese Verbindung aber stabilisiert werden. Der Dumortierit lässt sich noch besser folgendermassen schreiben:



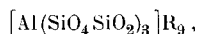
Das komplexe Radikal $[\text{Al}(\text{SiO}_6)_3]$ vermag analog dem Nephelinradikal in zweiter Sphäre ausser den normalen Basen noch

¹⁾ Z. Kr. 41, 46 (1905).

an sich mehr oder weniger stabile Gebilde zu ketten, wodurch auch derartig angelagerte Gruppen stabilisiert werden. Das Auftreten der B_{OH}^O -Gruppe in der Dumortieritmolekel ist wohl auf diese Weise zu erklären.

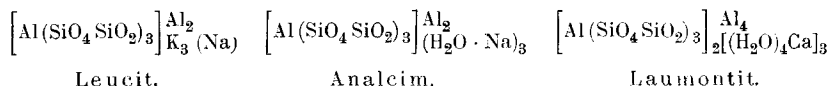
4. *Trisilico-tetraoxy-silicato-salze.*

Diese Verbindungen sind dem Hexa-silico-hexaoxy-silikattypus analog gebaut. Die Tetra-oxy-silicato-salze lagern in 2. Stufe drei SiO_2 -Gruppen an und bilden auf diese Weise eine in 2. Stufe koordinativ gesättigte Verbindung vom Typus

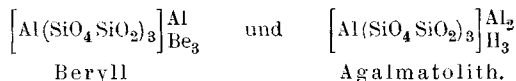


die in Analogie zum entsprechenden reinen Kieselsäuretypus auch als Hexa-silico-hexaoxy-alumiat bezeichnet werden kann, denn sie kann gerade so gut als Anlagerungsprodukt von 6 SiO_2 -Gruppen an eine hypothetische Verbindung $[AlO_6]R_9$ aufgefasst werden.

Minerale dieser Verbindungsgruppe sind:



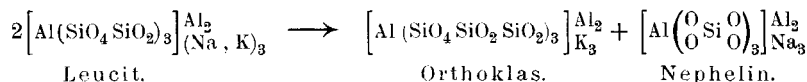
Möglicherweise gehören hierher auch die Minerale



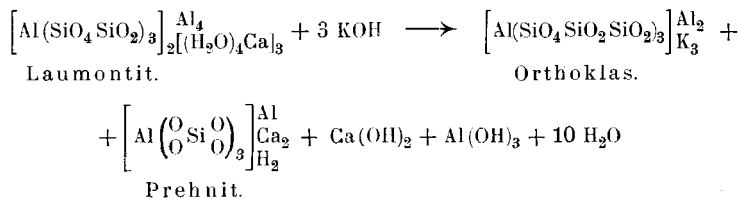
Leucit, Analcim und Laumontit lassen sich leicht künstlich in einander umwandeln, sie müssen daher dasselbe komplexe Säureradikal besitzen. Der Laumontit lässt zudem sehr leicht Basenaustausch zu, dabei wird aber immer nur das Ca ausgetauscht und nie das Al. Diese Erscheinung spricht dafür, dass die vorhandenen Wassermolekeln (wie später noch erörtert wird) nur an Calcium gebunden sind. Laumontit, 200 Stunden bei 210^0 mit 8 prozentiger Natriumcarbonatlösung behandelt, ergab Analcim, letzterer wurde unter der Einwirkung von Kaliumchloridlösung in Leucit umgewandelt¹⁾. Das bei 200^0 erhaltene Kaliumsubstitutionsprodukt des Laumontits ist mit demjenigen, das aus geschmolzenem Analcim erhalten wurde, identisch¹⁾.

¹⁾ J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. **37**, 984 (1885).

Das komplexe Säureradikal, das in diesen Verbindungen enthalten ist, scheint allgemein wenig beständig zu sein; es besteht ein Bestreben dieser Verbindungen, sich entweder zu niederen oder zu höheren Gebilden umzusetzen. Ein schönes Beispiel dieser Art ist der Leucit; die in der Natur vorhandenen Leucitkrystalle sind häufig ein feines Gemenge von Nephelin und Orthoklas, das sich nach folgendem Schema bildet:

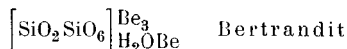


Man findet ebenfalls Umsetzungen von Laumontit in ein Gemenge von Orthoklas und Prehnit, wobei sich allerdings noch ein Basenaustausch geltend macht. Schematisch lässt sich die Gleichung folgendermassen schreiben:



Durch alle diese Umwandlungen dürfte die Konstitution der Minerale Leucit, Analcim und Laumontit erwiesen sein.

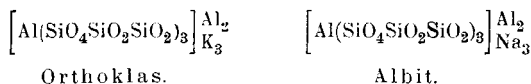
Die Umwandlungen des Berylls geben für seine Konstitution kein gerade sprechendes Bild; häufige Umwandlungen in



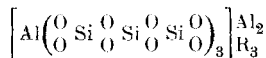
machen aber die angenommene Formel sehr wahrscheinlich.

5. Hexasilico-tetraoxy-silicato-salze.

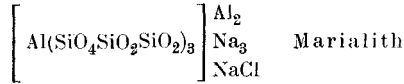
Die sichersten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Alkalifeldspäte und einige ihrer Derivate:



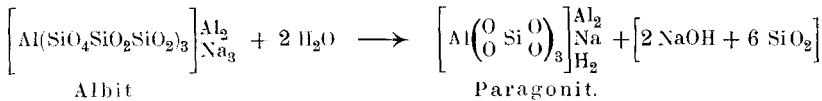
Vollständig konstitutionell lassen sich diese Verbindungen folgendermassen schreiben:



Die Konstitution ergibt sich wiederum aus ihren Umwandlungen. Unter dem Einfluss von Chlorwasserstoff-führenden Gasen skapolithisieren sich die Plagioklase in der Natur häufig, dabei geht der albitische Anteil unter Anlagerung von Natriumchlorid in

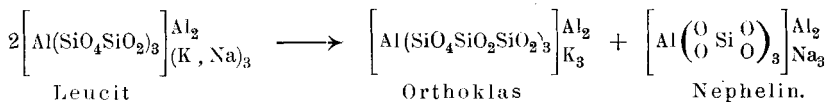


über. Die Umwandlung von Albit in Marialith muss eine leichte sein, sonst würde sich Marialith in der Natur nicht so häufig finden. Wir haben uns diesen Vorgang einfach in der Weise zu denken, dass das komplexe Radikal der Albitmolekel nach Absättigung von 2 Al- und 3 Na-Atomen vermöge seines Restbetrages an chemischer Affinität in zweiter Sphäre noch eine an sich stabile Natriumchloridmolekel bindet; diese Bindungsweise kommt in obiger Schreibweise wohl genügend zum Ausdruck. Aus dieser Umwandlung in Marialith ergibt sich die Molekulargrösse des Albits. Für die angenommene Konstitution spricht die Umwandlung des Feldspates in Glimmer, welche sich bekanntlich unter dem Regime der Volumverminderung vollzieht.

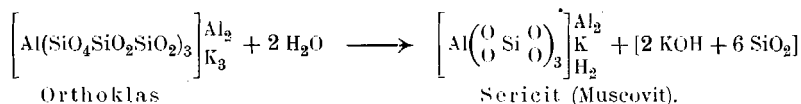


Diese Volumverminderung kommt dadurch zustande, dass die äusseren SiO₂-Gruppen der Albitmolekeln, die wie Hörner in den Raum hinausragen, abgebrochen werden; parallel dieser SiO₂-Abspaltung (Volumverminderung) vollzieht sich aber eine partielle Hydrolyse, die zur Bildung des Paragonits führt. Ueber das Schicksal der Atomgruppen Siliciumdioxyd und Natriumhydroxyd, die bei der Glimmerbildung frei werden, soll hier nichts weiter ausgesagt werden; sie sind deshalb in Klammer gesetzt.

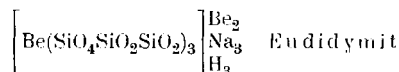
Dem Orthoklas kommt dieselbe Konstitution zu wie dem Albit. Dies ergibt sich aus der früher schon erwähnten Umwandlung von Leucit in ein Gemenge von Orthoklas und Nephelin:



Der Orthoklas zeigt auch die Glimmerbildung (Sericitisierung) ganz besonders auffallend:



Eine Verbindung von entsprechendem Molekularbau liegt wahrscheinlich im



vor. Höher silizierte Verbindungen als in 3. Stufe koordinativ gesättigte Verbindungen scheint es auch bei Tetra-oxy-silicatosalzen nicht zu geben.

6. Trisilico-pentaoxy-silicato-salze.

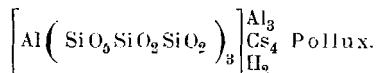
Verbindungen dieser Art dürften sehr selten sein; mit grosser Wahrscheinlichkeit liegen solche in folgenden Mineralen vor:



Das vergleichende Studium der silikatischen Minerale in konstitutioneller Hinsicht hat ergeben, dass Atomgruppen wie $-\text{CaCl}$ oder $-\text{CaOH}$ in den natürlichen Mineralen nie auftreten. In Fällen, wo solche Gruppen vorhanden zu sein scheinen, wird es sich immer um doppelte Molekulargrösse handeln. Die Atomgruppen CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sind als in zweiter Sphäre gebunden zu betrachten.

7. Hexasilico-pentaoxy-silicato-salze.

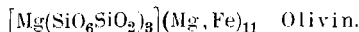
Ein Mineral von diesem Verbindungstypus haben wir im



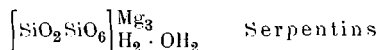
Dieses Mineral wäre demnach ein Hexasilico-pentaoxy-silicato-alumiat.

8. *Trisilico-hexaoxy-silicato-salze.*

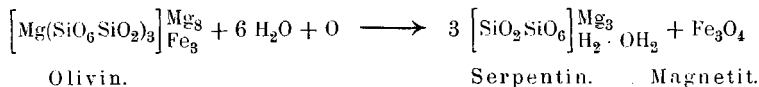
Minerale dieser Verbindungsklasse sind in der Natur sehr häufig. Den bedeutendsten Vertreter haben wir im



Molekulargrösse und Konstitution ergeben sich aus dem Umstande, dass sich der Olivin in der Natur sehr leicht und „quantitativ“ serpentiniert. Dem Mikroskopiker ist diese Erscheinung geläufig. Serpentinegesteine, die aus Olivingesteinen hervorgegangen sind, zeigen in den seltensten Fällen noch Olivinrelikte, verraten aber ihre Herkunft sogleich durch die typische „Olivinstruktur“ (Maschenserpentine). Die Magnetiterte, die sich bei der Serpentinisierung bilden, sammeln sich in Spaltrissen und an Krystallumrandungen der Olivinindividuen schnurartig an und bedingen durch diese ihre Anordnung eine charakteristische Struktur, die auch bei vollständiger Serpentinisierung auf den ersten Blick die Genesis aus Olivin erkennen lässt. Diese leichte und glatte Serpentinisierung ist aber nur möglich, wenn das Serpentinradikal bereits in der Olivinmolekel vorgebildet enthalten ist. Die Formel des



ist schon früher besprochen worden. Die Serpentinisierung des Olivins lässt sich nun durch folgende Gleichung versinnbildlichen:



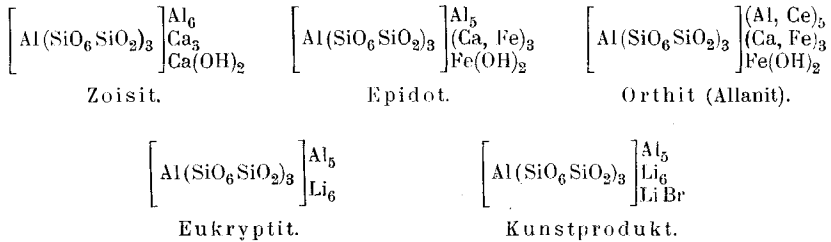
Es handelt sich hier eigentlich um zwei parallel verlaufende Prozesse:

1. Dissoziation des hochkomplexen Olivinradikals zu solchen niederer Ordnung und
2. partielle Hydrolyse.

Die Dissoziation des Olivinradikals $[\text{Mg}(\text{SiO}_6\text{SiO}_2)_3]$ in Serpentinradikale $[\text{SiO}_2\text{SiO}_6]$ wird wahrscheinlich durch die hohe Atomdichte in der Nähe des Koordinationszentrums ermöglicht, welche Atomdichte eine Art „sterischer Hinderung“ bedingt.

Das Verhalten des Olivins in Olivin-Pyroxenschmelzen ist bereits früher besprochen worden, es sei auf die damals gebrachte Gleichung verwiesen.

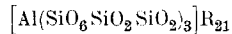
Andere Minerale von diesem Verbindungstypus sind:



Molekulargrösse und Konstitution der Zoisit-Epidotminerale ergeben sich aus der Stellung dieser Minerale zum Anorthit, worauf in einer spätern Arbeit eingegangen werden soll. Die Konstitution des Eukryptits ergibt sich aus der Existenz eines, wenn auch künstlichen, LiBr-Additionsproduktes, wodurch die Molekulargrösse bestimmt ist.

9. Höher silicierte Silicatosalze.

Der nächst höhere Verbindungstypus wären die

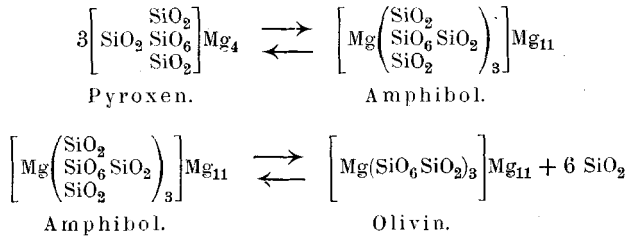


Hexasilico-hexaoxy-silicato-salze.

Minerale, denen diese Konstitution zukommen könnte, waren bis jetzt noch keine aufzufinden. Die Möglichkeit der Existenz solcher ist zwar vorhanden, sie haben ihr Analogon bereits in den schon angeführten Mineralen Laubanit, Gonnardit und Faujasit.

Eine recht interessante und konstitutionell schwer bestimmbare Verbindungsgruppe sind die Amphibole. Schwer bestimmbar ist die Konstitution deshalb, weil keine klaren Anzeichen (Umwandlungen, Aufbau oder Abbau) vorhanden sind, die für die Molekulargrösse sprechen; für die Konstitutionsbestimmung ist aber die Molekulargrösse von ausschlaggebender Bedeutung. Aus Produkten der Metamorphose ergibt sich, dass dieselbe Atomgruppe, die in den Pyroxenen vorhanden ist, auch in den Amphi-

Wenn man bedenkt, dass für alle chemischen Umsetzungen die Reaktionsreihenfolge die ist, dass zuerst Anlagerung und erst sekundär Abspaltung stattfindet, so lassen sich die chemischen Vorgänge in der Pyroxen-Olivin-Quarz-Schmelze folgendermassen auffassen:



Die Pyroxenmolekeln würden sich demnach zu höheren Gebilden (Amphibolmolekeln) polymerisieren, die erst sekundär Siliciumdioxidgruppen abspalten und auf diese Weise Olivinmolekeln liefern.

Dass diese Amphibolzwischenphase in den künstlichen Schmelzen nicht stabil ist und deshalb auch nicht festgestellt werden kann, verwundert nicht, denn auch in der Natur bilden sich aus entsprechenden gasarmen Magmen nur Pyroxene. Die Amphibole bilden sich nur aus wasserreichen Magmen; es sind offenbar die komplexen Hydrationen, die diese intermediären Gebilde stabilisieren.

Es ist zu erwarten, dass die Krystalstrukturforschung in Bälde dieses Amphibolproblem lösen wird.

IV. Koordinationsverbindungen höchster Ordnung.

Die bis jetzt behandelten Verbindungen lassen sich sämtlich zurückführen auf Verbindungstypen, bei denen jeweiligen *ein Atom* als Koordinationszentrum auftritt. Es ist nun aber auch denkbar, dass *eine Atomgruppe als Koordinationszentrum* fungiert; dabei wird es sich aber vorwiegend um einen Atomkomplex handeln, dessen Zentralatom selbst koordinativ gesättigt ist. Auf diese Weise gelangt man zu einem ganz neuartigen Typus von Koordinationsverbindungen, für die sich die Bezeichnung „Koordinationsverbindungen höchster Ordnung“ am besten eignen würde. Einen Vertreter dieser Verbindungsklasse haben wir im

Turmalin.

In neuerer Zeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, das Turmalinproblem zu lösen; es wurden denn auch viele Versuche gemacht, die Turmalinformel aufzustellen. In dieser Hinsicht haben neuerdings besonders gearbeitet die Forscher *W. T. Schaller*, *W. Vernadsky*, *G. Tschermak*, *E. A. Wülfing* und seine Schüler.

E. A. Wülfing und seinen Schülern gelang es, Formeln dreier Molekeln aufzustellen, die sie als im Turmalin enthalten annehmen:

- I. $\text{Si}_{12}\text{B}_6\text{Al}_{16}\text{Na}_4\text{H}_8\text{O}_{63}$
- II. $\text{Si}_{12}\text{B}_6\text{Al}_{12}\text{Fe}_8\text{H}_8\text{O}_{63}$
- III. $\text{Si}_{12}\text{B}_6\text{Al}_{10}\text{Mg}_{12}\text{H}_6\text{O}_{63}$

G. Tschermak nimmt ebenfalls die Molekeln I und II an, als ein drittes postuliert er

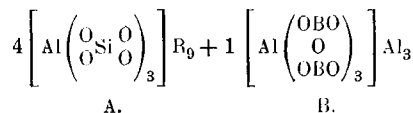


Auch *W. T. Schaller* nimmt die Molekeln I und II an, dazu aber noch eine unbestimmte Anzahl weiterer Teilmolekeln. *E. A. Wülfing* und seine Schüler haben dann an 22 Turmalinanalysen nachgewiesen, dass die von ihnen aufgestellten Teilmolekeln im Turmalin enthalten sein müssen. In Prozenten ausgedrückt fanden sie in den Turmalinen die drei Molekeln wie folgt vertreten¹⁾:

Molekel	I.	20	26	28	23	43	45	42	40	31	45	93
"	II.	3	5	6	22	16	48	54	52	30	33	5
"	III.	77	69	66	55	41	7	4	8	39	22	2

Molekel	I.	41	20	34	86	43	19	98	90	47	95	39
"	II.	54	4	31	12	54	22	2	10	50	2	45
"	III.	5	76	35	2	2	59	0	0	3	3	16

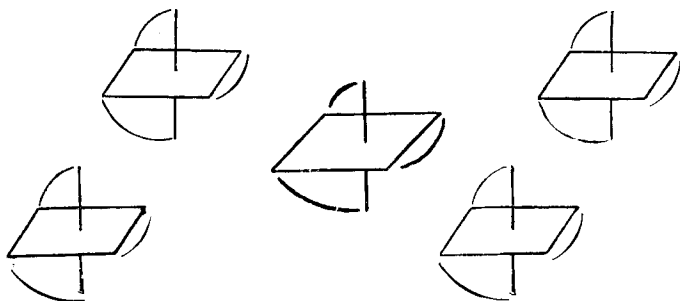
Dieses Resultat ist ein überraschendes. Es erscheint aber trotzdem überflüssig, drei gesonderte Teilmolekeln anzunehmen. Nach der Koordinationslehre lässt sich der Turmalin als folgendermassen gebaut auffassen:



¹⁾ *E. A. Wülfing* und *K. Becht*, Sitzungsber. der Heidelberger Akad. d. Wissensch., Math. nat. Kl., 1913. 20. Abhandl. S. 9. — *Paul Reiner*, Diss., Heidelberg 1913.

Diese Formeln in toto repräsentieren die Wülfing'schen Molekeln I, II und III. Die dritte Formel von *G. Tschermak* ist nach dieser Schreibweise eine Unmöglichkeit.

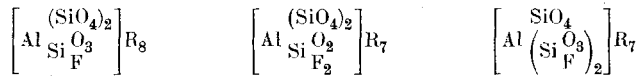
Die vier Radikale vom Typus A sind im Turmalin als in einer Ebene um das Radikal B gelagert aufzufassen. Führen wir für die Radikale A und B das bekannte Oktaederschema ein, so lässt sich die Turmalinmolekel schematisch folgendermassen gebaut auffassen:



Das fettgedruckte zentrale Oktaederschema entspricht dem Radikal B (ein Tri-borato-alumiat des Aluminiums). Diese als Koordinationszentrum fungierende Molekel B besitzt gegenüber den Molekeln A etwas basischeren Charakter; die in einer Ebene um die Molekel B, koordinierten Molekeln A (Tri-tetra-oxy-silicato-alumiate) besitzen deshalb in bezug auf die Molekel B Säurecharakter; es handelt sich hier um eine Art Komplexsalz höchster Ordnung. Substituieren wir beispielsweise in der Molekel A die R_9 durch Al_2 , K , H_2 , so haben wir in A die Muscovitmolekel. Die R_9 lassen sich überhaupt durch die verschiedensten ein-, zwei- und dreiwertigen Metalle, auch Wasserstoff und dreiwertiges Titan ersetzen. Dass in den zur Substitution gelangenden Elementen eine Selektion sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht erkennbar ist, erscheint plausibel; die chemischen Kräfte arbeiten ja auch immer selektiv.

Tritt Fluor im Turmalin auf, so wird dieses direkt an einem Siliciumatom sitzen. Es ist überhaupt kaum denkbar, dass in einem Silikat Fluor an einem anderen Element sitzt, als an

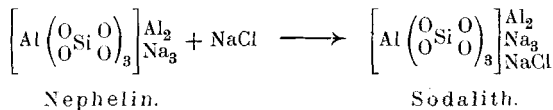
Silicium. Das Radikal A eines fluorhaltigen Turmalins kann demnach etwa folgende Formen annehmen:



Durch die verschiedenen mögliche Substitution der R_9 ist aber zugleich die Möglichkeit einer beinahe grenzenlosen Variation der Turmalinsubstanz geschaffen. Es kann der Fall vorliegen, dass alle 4 A-Teilmolekeln in einer Turmalinmolekel unter sich gleich, die ganzen Turmalinmolekeln aber unter sich grossenteils verschieden sind. Ferner kann der Fall vorliegen, dass auch alle A-Teilmolekeln innerhalb einer Turmalinmolekel unter sich verschieden sind. Diese Auseinandersetzungen geben nun auch die Erklärung für die grosse Variation der Turmaline, die doch wiederum einheitlich krystallisieren. Ebenso ist Genesis und Umwandlung des Turmalins aus der Formel sofort ersichtlich. Tritt Turmalin in genügendem Masse als Übergengenteil im Granit auf, so müssen die femischen Gemeenteile verschwinden, sie werden als Glimmermolekeln vom Turmalin aufgenommen. Bei der Metamorphose liefert der Turmalin verschiedene Glimmer.

Die schematische Turmalinformel lässt nun noch eine ganze Anzahl geometrischer und Spiegelbildisomeren zu, die einer künftigen stereochemischen Erforschung harren.

Es bleibt nun noch zu betrachten, in welcher Weise sich der im Turmalin behandelte Verbindungstypus den früher besprochenen Koordinationsverbindungen anschliesst. Bei der Besprechung der Formeln für Nephelin und Sodalith wurde dargetan, dass ein für sich stabiles Gebilde, zum Beispiel Nephelin, zufolge eines vorhandenen Restbetrages an chemischer Affinität andere für sich stabile Gebilde, zum Beispiel Natriumchlorid, in zweiter Sphäre addieren



und auf diese Weise sich am Aufbau von noch höher komplexen Verbindungen beteiligen kann. Es ist nun nicht notwendig, dass die in zweiter Sphäre addierten für sich stabilen Atomgruppen

(in diesem speziellen Fall NaCl) unbedingt binärer Natur sein müssen; es ist zu erwarten, dass diese Anlagerungsmöglichkeit auch für Verbindungen besteht, deren Zentralatom selbst koordinativ gesättigt ist. Ferner ist sehr wohl möglich, dass bei geeigneten Affinitätsverhältnissen sich mehrere solche koordinativ gesättigte Atomgruppen in zweiter Sphäre anlagern; diesen Fall haben wir nun im Turmalin. Vielleicht gelingt es noch, derartige Verbindungstypen auch bei rein silikatischen Mineralen nachzuweisen.

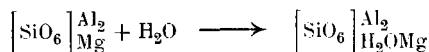
V. Über den Hydrolysenprozess; Einlagerungsverbindungen.

Viele silikatische Verbindungstypen haben die Eigenschaft, bald mit oder bald ohne „Krystallwasser“ zu krystallisieren; ohne „Krystallwasser“ treten diese Verbindungen vorwiegend bei tiefmagmatischen Bildungen oder doch tief in der Erdkruste auf, bei relativ hohen Temperaturen; mit „Krystallwasser“ treten dieselben dagegen ausschliesslich nahe der Erdoberfläche auf, entweder in kaum vollständig erstarrten magmatischen Ergüssen unter der Einwirkung thermaler Wässer oder aber in den metamorphen Gesteinen unter der Einwirkung des atmosphärischen Wassers.

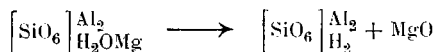
Die Zahl dieser wasserhaltigen Minerale ist sehr gross; am bekanntesten sind die beiden Mineralgruppen der Chlorite und der Zeolithe.

Über die Bindungsart und die Funktion dieser „Krystallwassermolekeln“ gibt das chemische Verhalten der entsprechenden Verbindungen Aufschluss. Am eingehendsten sind in dieser Hinsicht von mehreren Forschern die Zeolithe untersucht worden. Es zeigt sich, dass bei vielen Zeolithen die Basen mittels Säuren leicht herausgeholt werden können, ohne das dabei die Krystalle zerfallen; die Basen können sekundär wieder eingefügt werden. Ferner kann man in vielen Zeolithen Basen gegen andere austauschen dadurch, dass diese silikatischen Substanzen mit einer entsprechenden Salzlösung behandelt werden. Es besteht kein Zweifel, dass das Krystallwasser für dieses merkwürdige Verhalten der Basen in den Zeolithen verantwortlich gemacht werden muss. Um der Frage nach der Funktion dieser Wassermolekeln näher

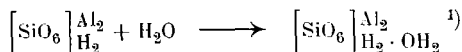
zu treten, beginnen wir mit dem einfachsten Fall, der *Tschermak'schen* Molekel; diese hat die Tendenz, eine Molekel Wasser aufzunehmen gemäss der Gleichung:



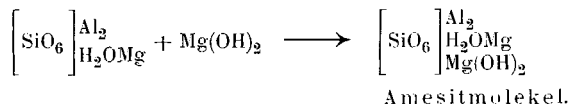
Das Wahrscheinlichste ist nun, anzunehmen, dass sich das Wasser zwischen den Säurerest und das Magnesiumatom einschleibt, einlagert. Dadurch wird das Mg-Atom in seiner Bindung stark gelockert, die Verbindung kann sogar dissoziieren.



Die beiden Wasserstoffatome des sauren Salzes vermögen nun noch eine Molekel H_2O zu addieren:

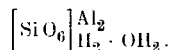


Das freigewordene Magnesiumoxyd kann als Magnesit: MgCO_3 oder als Brucit: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ krystallisieren oder es kann sich als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ an andere Verbindungen addieren, zum Beispiel



Diese verschiedenen Zwischenphasen von der *Tschermak'schen* Molekel bis zur Amesitmolekel sind noch sehr wenig studiert; sie dürften aber alle in den Chloriten zu finden sein.

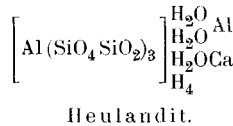
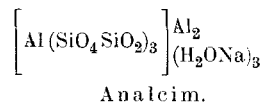
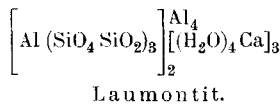
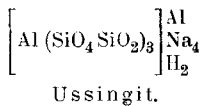
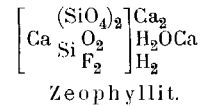
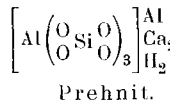
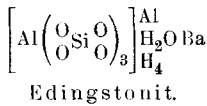
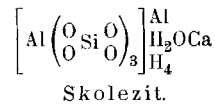
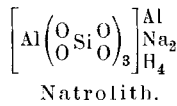
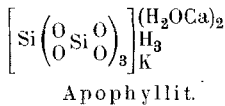
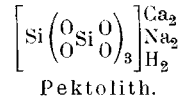
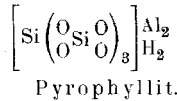
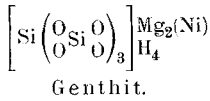
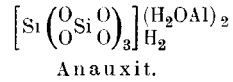
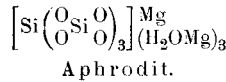
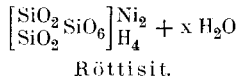
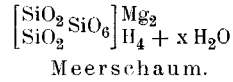
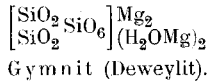
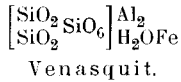
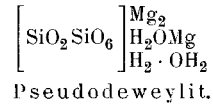
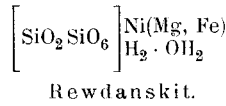
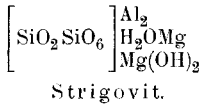
Das Endprodukt obiger Hydrolyse der *Tschermak'schen* Molekel ist nun nichts anderes als ein saures Salz



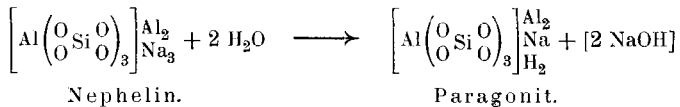
Die Einlagerung von Wassermolekeln ist im Prinzip eine teilweise Regenerierung komplexer Hydratationen; die Regenerierung solcher Hydratationen ermöglicht erst eine nachträgliche Dissoziation (Erscheinung der Hydrolyse).

1) Über die Bindung der zweiten Wassermolekel siehe Z. an Ch. **106**, 265 (1919) und ebenfalls diese Arbeit bei Besprechung der Kaolinformel, S. 676.

Diese Hydrolysenerscheinung wird an den verschiedensten Silikattypen festgestellt; einige Beispiele mögen zur Illustration dienen.

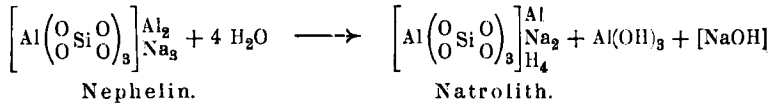


Vom Nephelin ausgehend sind zwei Arten von Hydrolyse möglich; die eine führt zur Paragonitbildung, dürfte aber schwerlich in der Natur realisiert sein. *St. J. Thugutt* ¹⁾ gelang es aber, Kalium-Nephelin in Glimmer umzuwandeln.



¹⁾ Neues Jahrb. f. Min., Beil., 9, 563 (1895).

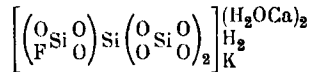
Eine zweite Art von Hydrolyse führt zur Bildung von Natrolith.



Bei mangelhafter Basenwegfuhr kann der hydrolysierte Nephelin hernach aus einem mikroskopisch feinen Gemenge von Natrolith und Hydrargillit: $\text{Al}(\text{OH})_3$ und eventuell Diaspor: $\text{Al} \begin{pmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{pmatrix}$ bestehen. Dieses Gemenge („Sprenstein“) ist unter dem Namen Hydronephelit¹⁾ bekannt. Die Existenz eines solchen Gemenges zeugt deutlich für die beschriebene Art und Weise des Hydrolysenvorganges. *St. J. Thugutt* erhielt auch künstlich bei 23° und sehr verdünnten Lösungen aus Nephelin Natrolith.

Die Minerale Natrolith und Skolezit lassen sich durch Einwirken von Natriumchlorid- bezw. Calciumchlorid-Lösungen sehr leicht in einander umwandeln, ebenso Edingstonit²⁾. Natrolith verliert nur in der Hitze Wasser, bei gewöhnlicher trockener Luft nicht. In Skolezit und Edingstonit dagegen ist ein Drittel des Wassers weniger fest gebunden als die beiden andern Drittel. Dieses Verhalten und die leichten Umwandlungsmöglichkeiten dieser drei Minerale bestätigen die angenommenen Konstitutionsformeln.

Die Konstitution des Prehnits ergibt sich aus der leichten Umwandlung dieses Minerals in Natrolith, was sich in dem relativ häufigen Vorkommen von Natrolithpseudomorphosen nach Prehnit äussert; *F. Heddle*³⁾ führt auch eine Umwandlung von Skolezit in Prehnit an. Für die Konstitution des Apophyllits ist massgebend, dass etwa die Hälfte der vorhandenen Wassermolekeln bei 240° — 260° entweicht und hernach wieder ersetzt werden kann. Tritt Fluor auf, so wird dasselbe auch hier direkt am Silicium sitzen; es bilden sich dann, wenn auch nicht in stöchiometrischem Verhältnisse, Molekeln der folgenden Art:



Beim Laumontit können einzig die Calciumatome ersetzt werden, die Aluminiumatome dagegen nicht. Diesem Verhalten wird Rechnung getragen, wenn man die Wassermolekeln einzig am Calcium sitzend annimmt. Beim Erhitzen zeigt sich die Hälfte des Wassers lockerer gebunden als die andere Hälfte. Es erscheint dies plausibel; diejenigen Wassermolekeln, die zur Bildung einer Calciumhydroxyd-Gruppe führen, müssen unbedingt fester gebunden sein als solche, die bloss koordinativ am Calciumatom sitzen. Dadurch, dass beim Laumontit bereits vier Molekeln H_2O an einem Calciumatom sitzen, ist die Regeneration der komplexen Hydrationen schon weit vorgeschritten. Diese komplexen Hydrationen des Calciums müssen denn auch innerhalb des Krystals

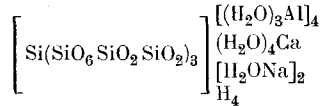
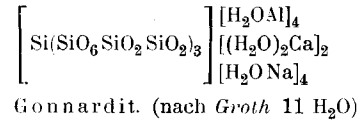
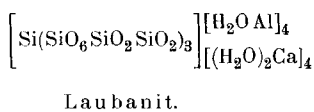
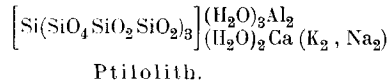
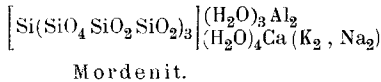
¹⁾ *St. J. Thugutt*, Neues Jahrb. f. Min. 1910, I. 27.

²⁾ *J. Lemberg*, Z. Dtsch. geol. Ges. 39, 580 (1887); 28, 551 (1876).

³⁾ *Ph. Mag.* [4] 17, 44 (1859).

bereits eine grosse Beweglichkeit erlangt haben. Tatsächlich gehört der Laumontit wegen der grossen Beweglichkeit seiner Calciumatome zu den klassischen Beispielen für den Basenaustausch. Durch Einwirken von Natriumcarbonatlösung bildet sich aus Laumontit leicht Analcim und dieser kann wiederum in Leucit umgewandelt werden; diese Umwandlungen sind auch rückläufig möglich. Der Ussingit¹⁾ von Kangerdluarsuk (Grönland) tritt gemeinsam mit Feldspat und Sodalith auf; die daraus ersichtliche Genesis (in Analogie zu ähnlichen Erscheinungen, Leucit, etc.) spricht für die oben angenommene Konstitution.

Schöne Beispiele von Einlagerungsverbindungen mit partiellem Basenaustausch und partieller Hydrolyse haben wir in den folgenden, früher schon besprochenen Verbindungen.



Faujasit.

Im Faujasit sind 2 H₂O fester gebunden als die übrigen, was in obiger Formel gut zum Ausdruck kommt. Die Verteilung der Wassermolekeln auf die Basen erfolgt in Analogie zum bereits besprochenen Verhalten der übrigen Zeolithe, besonders des Laumontits. Die Minerale Laubanit, Gonnardit und Faujasit sind ein besonders schönes Beispiel für den auch in der Natur sich abspielenden Basenaustausch; im Gonnardit ist bereits ein Teil des Calcium durch Natrium substituiert worden; im Faujasit liegt zudem noch ein saures Salz vor, denn es wurde mehr Calcium fortgeführt, als durch Natrium ersetzt wurde.

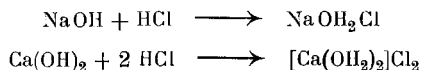
Überblicken wir obige Zusammenstellung und die bisher betrachteten wasserhaltigen Minerale, so können wir summarisch folgende Einteilung machen. Die wasserhaltigen silikatischen Minerale rekrutieren sich

¹⁾ Anal. Chr. Christensen bei O. B. Böggild, Meddel. om Grönl. 51, 107 (1914).

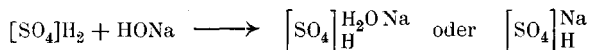
1. aus Verbindungen mit teilweise erhaltenen oder aber teilweise regenerierten komplexen Hydrationen (Laumontit, Analcim, etc.),
2. aus sauren Salzen, denn es handelt sich bei diesen Verbindungen immer um vielbasische Säuren (Natrolith, Prehnit, etc.),
3. aus Verbindungen, die saure Salze sind, aber zugleich Hydrationen enthalten (Skolezit, Apophyllit, etc.),
4. aus Verbindungen, die eigentlich unter 1., 2. oder 3. gehören, die aber zudem in zweiter Sphäre noch (OH)-haltige Verbindungen addiert enthalten (Amesit, Strigovit, etc.),
5. aus wasserfreien Neutralsalzen, die noch (OH)-haltige Verbindungen addiert enthalten (Zoisit, Epidot, etc.).

Die Bildungsweise aller dieser wasserhaltigen Minerale kann zweierlei Art sein.

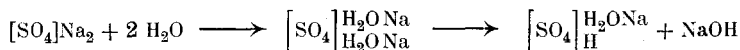
a) Sie können sich bilden durch Neutralisieren einer Säure mit einer Base. Als schematische Beispiele seien hier Verbindungen des Laboratoriums benützt:



Die infolge Neutralisation gebildeten Wassermolekeln können entweder sekundär abgespalten werden (Typus NaCl), oder sie können sich als Konstitutionswasser im Krystall erhalten (Typus $[\text{Ca(OH)}_2]\text{Cl}_2$); das Calciumchlorid addiert aber noch weitere vier Molekeln H_2O und krystallisiert mit sechs Molekeln H_2O . Bei mehrbasischen Säuren können sich, falls zu wenig Basen hinzukommen, saure Salze bilden, die wiederum je nach dem feineren chemischen Charakter die durch Neutralisation gebildeten Wassermolekeln erhalten oder abspalten können. Schematisch sei dies durch folgenden Fall illustriert:



b) Die wasserhaltigen Minerale können sich bilden durch Einlagerung von Wassermolekeln in Neutralsalze und eventuell nachherige Dissoziation zu sauren Salzen.



Die durch partielle Dissoziation aus mehrbasigen silikatischen Salzen entstandenen Hydroxyde können sich sekundär an irgendwelche andere Molekeln in zweiter Sphäre addieren; ein Beispiel haben wir im Zoisit oder in der Amesitmolekel.

Eine bald folgende Arbeit wird die Mischkrystallbildung und mehrere damit zusammenhängende Fragen behandeln.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. *U. Grubenmann* spreche ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank aus. Herrn Prof. Dr. *P. Niggli* in Tübingen danke ich für die vom Standpunkte der Krystallstrukturlehre aus erhaltenen sehr wertvollen Anregungen.

Zürich, Mineralog.-petrogr. Institut der Eidg.
Technischen Hochschule.

Das Verhalten des Glykokolls und seiner Verwandten bei der elektrochemischen Oxydation

von

Fr. Fichter und Max Schmid.

(4. IX. 20.)

Unsere Kenntnisse über die elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen wären heute schon viel weiter entwickelt, wenn die bisherige Literatur auf diesem Gebiete nicht durch so viele Irrtümer und haltlose Behauptungen entstellt wäre. Ein treffendes Beispiel hiefür bietet die Elektrolyse der Aminosäuren. Die schöne *Kolbe'sche* Elektrosynthese des Aethans aus Alkaliacetat lässt sich auf dem Papier leicht auf alle möglichen Essigsäureabkömmlinge ausdehnen, und so sollte denn auch nach den Angaben von *M. Lilienfeld*¹⁾, die durch die Versuche von *O. Kühling*²⁾ bis zu einem gewissen Grad bestätigt zu sein schienen, Glykokoll am besten in Form seines Kupfersalzes an der Anode glatt Aethylendiamin liefern.

1) DRP. 147943; Frdl. 7, 83; C. 1904, I. 133.

2) B. 38, 1638 (1901).

Vor kurzem ist von uns¹⁾ „wahrscheinlich gemacht worden, dass die *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese stets über ein Peroxyd als Zwischenprodukt, und deshalb nur mit solchen Säuren verläuft, deren Kohlenwasserstoffrest oxydationsbeständig ist. Der letzteren Forderung genügt nun Glykokoll keineswegs; ausserdem funktioniert es gar nicht als richtige Säure, und kann nicht in derselben Art wie Essigsäure als neutral reagierendes Alkalisalz elektrolysiert werden.

In der Tat ergab eine Nachprüfung der Versuche von *Lilienfeld* bald, dass die vermeintliche Bildung von Aethylendiamin ganz anders zu erklären ist.

1. Glykokoll.

Eine wässrige Glykokoll-lösung leitet den Strom viel zu schlecht, um praktische Elektrolysen zu erlauben; wir verwendeten darum eine Lösung von 7,6 gr Glykokoll in 40 cm³ n. Schwefelsäure, die in einer Tonzelle an einer kleinen Platinanode mit 0,5 Amp./cm² Stromdichte elektrolysiert wurde, bis etwa die Hälfte des Glykokolls oxydiert war. Die Anodenflüssigkeit von mehreren derartigen Versuchen wurde hierauf mit kalt gesättigter Baryumhydroxydlösung alkalisch gemacht und abdestilliert; blinde Versuche haben gezeigt, dass Glykokoll selbst unter diesen Umständen kein Ammoniak abspaltet. Die in Salzsäure aufgefangenen Basen gaben beim Eindampfen ein Gemisch von Chloriden, dessen Chlorgehalt nahe dem des reinen Ammoniumchlorids (66,28% Cl), aber etwas darunter liegt (gef. 65,82, 65,94% Cl). Durch Extraktion mit Alkohol liess sich daraus in kleiner Menge ein hygroskopisches Chlorid von bedeutend niedrigerem Chlorgehalt (gef. 48,89, 47,90% Cl) isolieren. Die daraus freigemachten Basen zeigten den bekannten fischartigen Geruch des Methylamins und seiner Verwandten; für Methylaminchlorid berechnet sich 52,52% Cl, für Dimethylaminchlorid 43,49% Cl, für Trimethylaminchlorid 37,11% Cl. Das ist offenbar der Stoff oder richtiger das Stoffgemisch, das *Lilienfeld*²⁾ und *Kühling* für Aethylendiaminchlorid (ber. 53,32% Cl) ansahen.

¹⁾ *Fr. Fichter* und *Eduard Kruppenacher*, *Helv.* **1**, 146 (1918).

²⁾ Versuche mit Glykokollkupfer in genauer Befolgung der *Lilienfeld'schen* Vorschrift ergaben ein ganz ähnliches Chloridgemisch.

Um seine Bildung zu verstehen, müssen die übrigen Produkte der Elektrolyse des Glykokolls berücksichtigt werden. Schon *Kühling* hat auf die Gegenwart von Ameisensäure aufmerksam gemacht (neben Kohlendioxyd und Kohlenoxyd), die wir bestätigen können, aber er erwähnt nichts vom *Formaldehyd*, der in reichlicher Menge vorhanden ist und sich sofort durch den Geruch sowie durch die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure zu erkennen gibt. Die *Kühling*'schen Versuche sind eben unter sehr ungünstigen Bedingungen angestellt worden, mit verdünnter, schlecht leitender Glykokoll-lösung, hoher Spannung an den Elektroden und ausserordentlich langer Versuchsdauer¹⁾.

Formaldehyd kondensiert sich nun mit Ammoniumsalzen nach *Plöchl*²⁾ zu den Salzen des Mono-, Di- und Trimethylamins. Etwas ganz ähnliches geht offenbar während der Elektrolyse des Glykokolls vor sich: es entstehen durch den Angriff der Glykokollmolekel gleichzeitig Formaldehyd und Ammoniak resp. Ammoniumsalze, und die Stromwärme an der Anode veranlasst die Kombination der beiden zu einem Gemisch von Mono-, Di- und Trimethylamin³⁾. Wir konnten in der Tat durch elektrolytische Oxydation einer Mischung von Formaldehyd und Ammoniumsulfatlösung (wobei ein Teil des Aldehyds oxydiert wird und die zur Kondensation des andern Teiles nötige Wärme liefert) ein ganz ähnliches Basengemisch darstellen, wie wir es bei der Glykokollelektrolyse erhalten hatten. Die Untersuchung des Basengemischs aus Glykokoll selbst ist noch besonders erschwert, weil infolge der komplizierten Bildungsweise nur sehr wenig von den organischen Basen entsteht.

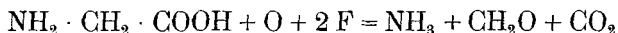
Erklärt sich so die Bildung der organischen Basen aus Glykokoll auf eine ganz einfache Weise, so ist damit allerdings die Frage der elektrochemischen Oxydation noch nicht erledigt; es interessierte uns hauptsächlich, herauszufinden, wo und wie die Oxydationswirkung eingreift. Eine grosse Zahl von syste-

1) Bei sehr lange fortgesetzter elektrolytischer Oxydation des Glykokolls beobachteten wir auch etwas *Cyanwasserstoff*, vielleicht über Oximidoessigsäure oder aus Methylamin oder nach *R. Fosse*, C. R. **163**, 1164 (1919) entstanden.

2) B. **21**, 2117 (1888).

3) Die ebenfalls denkbare Bildung von Hexamethylentetramin konnten wir nicht nachweisen.

matischen Versuchen unter verschiedenen Bedingungen¹⁾ zeigte uns, dass es wenig ausmacht, ob man das Glykokoll für sich oder mit Schwefelsäure oder mit Alkalisulfat oder als Kupfersalz mit oder ohne Diaphragma elektrolysiert; es wird im wesentlichen zu Ammoniak, Kohlendioxyd und Formaldehyd oxydiert, im Sinne der Gleichung:



Es liegt somit eine Art „oxydativer Desaminierung“ vor: einen ähnlichen Reaktionsverlauf beobachtete *C. Neuberg*²⁾ am Serin, das bei der elektrochemischen Oxydation neben Ammoniak und Kohlendioxyd Glykolaldehyd liefert.

Wir haben diese Oxydationsgleichung durch Messungen des Ammoniaks und des Kohlendioxyds zu beweisen versucht. Zur Verwendung kamen jeweils 6 cm³ einer 3,3-n. Lösung von Glykokoll in n. Schwefelsäure in einer kleinen Tonzelle; das entwickelte Kohlendioxyd wurde mit Hilfe eines Luftstroms am Schluss des Versuchs vollständig in den Kaliapparat übergeführt. Zur Ammoniakbestimmung wurde der Elektrolyt mit Bariumhydroxylösung versetzt und in titrierte Salzsäure hineindestilliert.

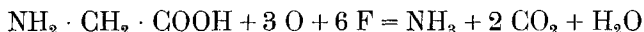
No.	Str.-Dichte Amp./cm ²	Str.-Menge Amp.-Min.	CO ₂ gr	CO ₂ /Farad	NH ₃ gr	NH ₃ /Farad	CO ₂ : NH ₃
1	0,36	2,44	0,0245	16,342	0,0113	7,504	1 : 1,200
2	0,38	5,12	0,0561	17,542	0,0216	6,754	1 : 1,000
3	0,37	10,08	0,0943	15,076	0,0323	5,136	1 : 0,887
4	0,39	21,08	0,1937	14,225	0,0617	4,686	1 : 0,825
5	0,40	44,32	0,3459	12,495	0,1038	3,752	1 : 0,780
6	0,40	62,70	0,4549	11,615	0,1256	3,207	1 : 0,712

Der Gleichung gemäss sollten sich auf 1 Farad 8,5 gr Ammoniak und 22 gr Kohlendioxyd bilden; beobachtet wurden im Versuch 2 Werte, welche dieser Forderung ziemlich gut entsprechen. Im Verlaufe der Elektrolyse nehmen die Ausbeuten ab, aber die von Ammoniak vergleichsweise stärker, weil nun der

¹⁾ Bezügl. der Einzelheiten siehe *Max Schmid*, Diss. Basel 1920.

²⁾ Bio. Z. **7**, 527 (1908).

Formaldehyd ebenfalls oxydiert wird, sodass im Endstadium nach



auf 1 Farad 2,83 gr Ammoniak und 14,66 gr Kohlendioxyd kommen und das Molekularverhältnis $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$ sich 1 : 0,5 nähert.

Es sei darauf hingewiesen, dass die rein chemische Oxydation des Glykokolls mit Natriumhypochlorit nach *Kurt Langheld*¹⁾ ebenfalls Ammoniak, Formaldehyd und Kohlendioxyd liefert; ebenso verläuft die oxydative Spaltung des Glykokolls mit Tyrosinase nach *R. Chodat* und *K. Schweizer*²⁾.

2. Acetursäure.

Glykokoll ist ungeeignet für eine *Kolbe*'sche Elektrosynthese, weil es eine viel zu schwache Säure ist, um wasserbeständige Alkalisalze zu geben. Wir suchten darum die Molekel so zu substituieren, dass der Säurecharakter verstärkt wird.

Acetursäures Natrium, durch Neutralisieren von Acetursäure³⁾ mit 2-n. Natronlauge dargestellt, krystallisiert im Vakuumexsikator in derben glasklaren Krystallen mit 3 Mol. Krystallwasser.

1,4317 gr Subst. verloren bei 150°	0,3980 gr H ₂ O
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{NNa} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	Ber. H ₂ O 27,97 % Gef. H ₂ O 27,79 %
0,6175 gr Subst. (bei 150° getrocknet)	gaben 0,3127 gr Na ₂ SO ₄
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{NNa}$	Ber. Na 16,53 % Gef. Na 16,40 %

Das Salz wurde in möglichst konzentrierter, mit Acetursäure angesäuerter Lösung (3 gr $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONa} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ und 0,2 gr $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ in 5 cm³) an einem dünnen, wasserdurchflossenen Platin-U-rohr als Anode elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,66 Amp./cm², wobei die Temperatur des Elektrolyten 16° betrug: alle Bedingungen sind also für eine *Kolbe*'sche Synthese günstig.

1) B. **42**, 2360 (1909).

2) Arch. Gen. [4] **35**, 140 (1913).

3) Dargestellt nach *Radenhausen*, J. pr. [2] **52**, 438 (1895).

No.	Str.-Menge Amp./Min.	CO ₂ gr	CO ₂ /Farad	NH ₃ gr	NH ₃ /Farad	CO ₂ : NH ₃
1	4,94	0,0442	14,32	0,0204	6,611	1 : 1,2
2	14,54	0,1769	19,48	0,0654	7,206	1 : 0,956
3	24,7	0,2921	18,93	0,1198	7,765	1 : 1,06
4	47,1	0,4723	16,05	0,1829	6,22	1 : 1,00
5	65,2	0,5871	14,44	0,1907	4,68	1 : 0,84

Es wurden in der Tat höhere Kohlendioxydausbeuten erzielt als mit Glykokoll; aber gleichzeitig wurde, genau wie beim Glykokoll, Ammoniak vom ersten Moment an abgespalten, und zwar in ganz ähnlichen Mengen wie dort. Das Ammoniak lässt sich aus dem Elektrolyten nur langsam austreiben, es ist vielleicht teilweise in Form von verseifbaren Verbindungen vorhanden. Essigsäure tritt schon während der Elektrolyse auf; ausserdem wurden Formaldehyd und Ameisensäure nachgewiesen.

3. Iminodiessigsäure (Diglykolamidssäure).

Der Essigsäurerest lässt sich auch mit seiner Methylgruppe in die Molekel des Glykokolls einführen: die so entstehende Iminodiessigsäure ist eine einbasische Säure.

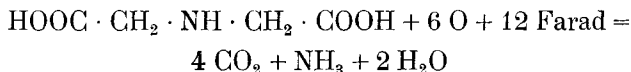
Iminodiessigsäures Natrium, durch Neutralisation der Säure¹⁾ dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich.

1,2142 gr Subst. verloren bei 110° 0,1264 gr H₂O und gaben 0,4997 gr Na₂SO₄

C₄H₆O₄NNa + H₂O Ber. H₂O 10,41 Na 13,29%

Gef. „ 10,41 „ 13,31%

Eine Lösung von 3,5 gr dieses Natriumsalzes in 10 cm³ Wasser wurde an der Platin-U-rohranode mit 0,8 Amp./cm² Stromdichte unter Kühlung elektrolysiert, und gab beispielsweise in 8 Amp.-Min. 0,0744 gr CO₂, entsprechend 14,778 gr CO₂/Farad und 0,0072 gr NH₃, entsprechend 1,425 gr NH₃/Farad. Aus diesen Zahlen folgt, dass eine völlige Oxydation der Iminodiessigsäure eintritt, entsprechend der Gleichung

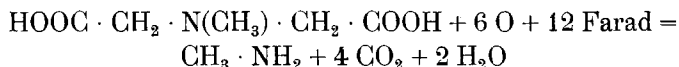


¹⁾ Dargestellt nach W. Eschweiler, A. 278, 529 (1894).

wonach pro Farad 14,6 gr CO₂ und 1,4 gr NH₃ entstehen müssten. Dieser Glykokollabkömmling verhält sich demgemäss wie die anderen, er wird rasch und glatt oxydativ abgebaut.

4. Methyliminodiessigsäure.

Man könnte daran denken, dass der anodische Sauerstoff an der Aminogruppe seinen Angriffspunkt findet, weil die Abkömmlinge der Aminoessigsäure der elektrochemischen Oxydation so viel leichter zugänglich sind als die Essigsäure selbst. Darum versuchten wir auch noch das letzte Wasserstoffatom in der Imino-diessigsäure zu verriegeln, durch Anwendung der Methylimino-diessigsäure HOOC · CH₂ · N(CH₃) · CH₂ · COOH¹⁾. Ihr Natriumsalz gibt aber bei der Elektrolyse ebenfalls von Anfang an Basen, ein Gemisch von Ammoniak und Methylamin, und ein Verhältnis zwischen Kohlendioxyd und Base, welches dem völligen oxydativen Abbau entspricht und woran auch Änderungen in der Stromdichte oder Anwendung schwefelsaurer Elektrolytlösung nichts ändern. Die Oxydationsgleichung



würde verlangen pro Farad 1,15 gr N und 14,6 gr CO₂; gefunden wurden z. B. in 15,6 Amp.-Min. 1,149 gr N/Farad und 14,932 gr CO₂/Farad.

5. α -Amino-isobuttersäure.

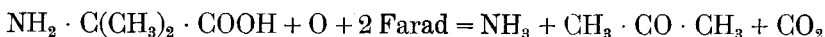
Im Glykokoll und in seinen bisher untersuchten Derivaten steht eine CH₂-Gruppe neben dem Stickstoff. Die Abspaltung des Stickstoffs könnte veranlasst sein durch Eintritt von Sauerstoff am benachbarten Kohlenstoffatom. Wir suchten dies zu verhindern durch Alkylierung der CH₂-Gruppe: dies veranlasste uns zur Untersuchung der α -Amino-isobuttersäure²⁾.

Die elektrochemische Oxydation der α -Amino-isobuttersäure liefert aber Aceton (erkannt am Geruch und durch die Jodoform-

¹⁾ W. Eschweiler, A. 279, 39 (1894); die Säure wurde in Form ihres schwer löslichen Kupfersalzes vom gleichzeitig entstandenen Sarkosin getrennt und schmolz bei 226°.

²⁾ Dargestellt nach J. V. Dubski und W. D. Wensink, B. 49, 1134 (1916).

reaktion), Ammoniak und Kohlendioxyd entsprechend der Gleichung



und verläuft also trotz der Gegenwart der beiden Methylene ganz analog wie die des Glykokolls. Auch mit Natriumhypochlorit erhielt *K. Langheld*¹⁾ Aceton.

α-p-Tolylsulfamino-isobuttersäure. Zur Erhöhung des Säurecharakters wurde eine aromatische Acidylgruppe eingeführt, indem *α*-Aminoisobuttersäure in Anlehnung an die Angaben von *Ihrfeld*²⁾ mit *p*-Tolylsulfochlorid in alkalischer Lösung kombiniert wurde. Das Produkt krystallisiert aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln vom Smp. 147°; über den Oxydationsversuch siehe unten.

- I. 0,2210 gr Subst. gaben 0,4165 gr CO₂ und 0,1156 gr H₂O
- II. 0,4805 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 3,76 cm³ 0,5 - n. HCl
- III. 0,1075 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0978 gr BaSO₄

C₁₁H₁₅O₄NS Ber. C 51,33 H 5,88 N 5,45 S 12,46 %
 Gef. „ 51,39 „ 5,83 „ 5,47 „ 12,49 %

α-Benzolsulfamino-isobuttersäure. In ganz gleicher Art, wie das *p*-Tolylsulfamidoderivat dargestellt, krystallisiert die *α*-Benzolsulfamino-isobuttersäure in weissen Nadeln vom Smp. 144°.

- I. 2,2804 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 17,85 cm³ 0,5 - n. HCl.
- II. 0,1779 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1730 gr BaSO₄

C₁₀H₁₃O₄NS Ber. N 5,76 S 13,19 %
 Gef. „ 5,48 „ 13,36 %

N-Methyl-α-benzolsulfamino-isobuttersäure. 20 gr *α*-Benzolsulfamino-isobuttersäure wurden mit 15 gr Methyljodid und einer Lösung von 7 gr Natriumhydroxyd in 50 cm³ Wasser 6 Stunden lang am Rückfluss im Wasserbad erhitzt³⁾ und nach dem Verjagen des überschüssigen Methyljodids durch Salzsäure gefällt. Das Produkt ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisiert in Nadeln vom Smp. 171°.

- I. 0,1315 gr Subst. gaben 0,2494 gr CO₂ und 0,0659 gr H₂O
- II. 2,2829 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 18,00 cm³ 0,5 - n. HCl

C₁₁H₁₅O₄NS Ber. C 51,33 H 5,88 N 5,45 %
 Gef. „ 51,73 „ 5,61 „ 5,15 %

Die *α-p*-Tolylsulfamino-isobuttersäure und die *N*-Methyl-*α*-benzolsulfamino-isobuttersäure wurden der elektrochemischen Oxydation in Form der wässrigen

1) B. **42**, 2368 (1909).

2) B. **22**, R. 692 (1889).

3) Vergl. *E. Fischer* und *Max Bergmann*, A. **398**, 118 (1903).

Lösung ihrer Natriumsalze unterworfen. Bei beiden setzt nun aber sofort eine tiefgreifende Oxydation ein unter Freiwerden von Schwefelsäure, wodurch Abscheidung der schwer löslichen organischen Säure um die Anode herum veranlasst und der regelmässige Verlauf der Elektrolyse gestört wird. Ammoniak, bezw. Methylamin zeigt sich wie in allen andern Fällen von Anfang an ungefähr in dem Verhältnis neben Kohlendioxyd und Schwefelsäure, wie es nach der Zusammensetzung der Molekel zu erwarten ist; der Angriff begann also wieder am Stickstoff.

6. β -Alanin.

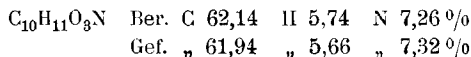
β -Alanin gab bei der Elektrolyse in n. schwefelsaurer Lösung an einer Platin-U-rohranode mit einer Stromdichte von 0,66 Amp./cm² sofort Ammoniak und Kohlendioxyd. An Stelle des erwarteten Acetaldehyds wurde Essigsäure und ausserdem Formaldehyd gefunden.

No.	Amp.-Min.	CO ₂ gr	CO ₂ /Farad	NH ₃ gr	NH ₃ /Farad	CO ₂ : NH ₃
1	6,8	0,0291	6,851	0,00705	1,801	1,8 : 1
2	15,4	0,0611	6,352	0,0119	1,237	1,98 : 1
3	37,9	0,1447	6,112	0,0207	0,876	2,69 : 1

Die niedrige Kohlendioxydausbeute zeigt, dass von einer *Kolbe*'schen Synthese nicht die Rede sein kann; aus dem Verhältnis von Kohlendioxyd zu Ammoniak geht hervor, dass immer mehr eine vollständige Zerstörung des Kohlenstoffskeletts platzgreift.

Benzoyl- β -Alanin, nach der Methode von *Schotten* und *Baumann* in der Kälte dargestellt, wird von der reichlich beigemengten Benzoësäure durch Extraktion mit trockenem Benzin befreit. Es krystallisiert aus heissem Wasser in farblosen glänzenden Blättchen vom Smp. 119°; ein Gemisch mit Benzoësäure schmilzt bei 90—92°. *Benzoyl- β -Alanin* ist in Äther merklich, in Benzin kaum löslich.

- I. 0,1797 gr Subst. gaben 0,4081 gr CO₂ und 0,0917 gr H₂O
 II. 0,4721 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 4,97 cm³ 0,5 - n. HCl



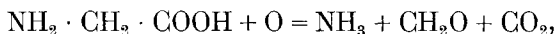
Das *Benzoyl- β -Alanin* wurde als Natriumsalz elektrolysiert; es wird vom Strom nur langsam angegriffen, aber die Dunkelfärbung deutet auf Abspaltung des Benzoylrestes und Hydroxylierung des letzteren. Es tritt von Anfang an Ammoniak unter den Oxydationsprodukten auf.

7. Theoretisches über die elektrochemische Oxydation
der Aminosäuren der Fettreihe.

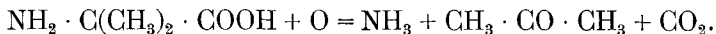
Überblicken wir nochmals die Ergebnisse der angeführten Oxydationsversuche von Aminosäuren der Fettreihe, so fällt als gemeinsames Merkmal auf die von Anfang an einsetzende Abspaltung von Ammoniak oder Amin, die weder durch Acidylierung der NH_2 -Gruppe noch durch Alkylierung der benachbarten CH_2 -Gruppe gehemmt wird. Der Angriffspunkt für den anodischen Sauerstoff ist demnach an der Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zu suchen und der Angriff äussert sich in sofortiger Entfernung des basischen Restes.

Die elektrochemische Oxydation der Aminosäuren kann mit der „oxydativen Desaminierung“¹⁾, die diese Stoffe im lebenden Organismus erleiden, verglichen werden; doch ist die elektrochemische Oxydation viel heftiger und zerstört viel tiefgreifender, sodass sich vom Kohlenstoffskelett nur noch Bruchstücke einfachster Art vorfinden. Würde eine normale oxydative Desaminierung eintreten, so sollte aus Glykokoll zunächst Aminoglykolsäure entstehen und diese sich zu Ammoniak und Glyoxylsäure verseifen. Es gelang uns indes weder Glyoxylsäure noch ihr nächstes Oxydationsprodukt Oxalsäure im Elektrolyten sicher nachzuweisen.

Beim Glykokoll verläuft die Oxydation nach der Gleichung



bei der α -Amino-isobuttersäure nach der Gleichung



Ob diese einfachste Formulierung den intimeren Verlauf der Reaktion wiedergibt, ist aus den gemessenen Werten für NH_3 und CO_2 natürlich nicht zu entnehmen. Selbstverständlich besteht die Möglichkeit, dass zunächst die Carboxylgruppe peroxydiert wird²⁾, und dass erst die hypothetische Aminoperessigsäure

¹⁾ E. Abderhalden, Lehrbuch d. physiol. Ch. I. 461 (3. Aufl. Berlin 1914).

²⁾ Die Bildung von Persäuren erfolgt nach Fr. Fichter und E. Kruppenacher an der Anode viel leichter als die Bildung von Peroxyden, Helv. 1, 161 (1918).

$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOOH}$ über den Aminomethylalkohol $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ in die beobachteten Spaltstücke zerfällt; ein Anhaltspunkt für die Annahme von solchen Perderivaten wurde nicht gefunden.

Mit Sicherheit muss aus allen Versuchen geschlossen werden, dass mit Aminofettsäuren keine *Kolbe'sche* Synthese durchgeführt werden kann, weil diese Körperklasse an Platinanoden sofort der elektrolytischen Oxydation und tiefgreifender Zerstörung anheimfällt. Alle derartigen Angaben sind aus der Literatur zu streichen; die Behauptungen von *Lilienfeld* bezüglich des Verhaltens der p-Aminobenzoësäure verdienen ebensowenig Vertrauen, weil schon Benzoësäure selbst die *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese wegen oxydativen Angriffs im Kern nicht geben kann.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie,
August 1920.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1919.

Décembre.

214. *Arx (Rudolf von)*. Über aktive Isorhodanatoammin-diäthylendiamin Kobaltisalze. Diss. Zürich (Prof. Werner).
215. *Bernoulli (A. L.)*. Bildungswärmen berechnet aus der Wellenlänge von Absorptionsstreifen. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **2**, 720.
216. *Berthoud (A.)*. Thermodynamique et probabilité. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. Ch. phys. **17**, 589.
217. *Blumfeldt (Alexander E.)*. Die Haupt- und Nebenvalenzenkräfte der Verbindungen höherer Ordnung. Diss. Zürich (Dr. Dubsy).
218. *Brenken (Bruno)*. Synthese von Abkömmlingen des 1,3-Oxthiophans. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
219. *Briner (E.)* et *Baerfuss (A.)*. Sur la fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique au moyen de l'arc électrique. Genève. Lab. de ch. tech. et théor. de l'Univ. — Helv. **2**, 663.
220. *Briner (E.)*, *Tykociner (A.)* et *Alfimoff (B.)*. Etudes comparatives sur l'électrolyse de divers chlorures alcalins. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **2**, 666.
221. *Bürki (Fr.)*. Ein neuer Versuch zur Demonstration der geringen Masse eines Wasserstoffatoms. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **2**, 703.
222. *Eramian (K.)*. Contribution à l'étude des alcaloïdes des quinquinas. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
223. *Fellenberg (Th. von)*. Untersuchungen über die Backfähigkeit der Mehle. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **10**, 229.
224. *Fischlin (Hermann)*. Über optisch aktive Chloro-aquodiäthylendiamin-kobaltisalze. Diss. Zürich (Prof. Werner).
225. *Goldstein (Henri)*. Sur quelques dérivés de la diphényldihydroacridine. Sur une naphthophénoxazine nouvelle. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrman).
226. *Goldstein (Henri)* et *Ludwig-Semelitch (Zdenka)*. Sur les 1,2-naphthophénazoxines. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **2**, 655.
227. *Grossmann (Eugen)*. Über das Säuern der Wolle in der Militärtuch-Angelegenheit. Riehen. — Schw. Ch. Z. **1919**, 465. 491.
228. *Herzfeld (E.)* und *Klingler (R.)*. Zur Chemie des Blutfarbstoffes. Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygiene-Inst. der Univ. — Bio. Z. **100**, 64.

229. *Jermstad (Axel)*. Contribution à l'histoire de l'étude chimique de l'opium. Bâle. Lab. de pharm. de l'Univ. — Rép. de Pharm. **30**, 321.
230. *Karrer (P.)*. Die Konstitution der Arseno-metallverbindungen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — B. **52**, 2319.
231. *Kehrmann (F.)*. Zur Geschichte der Entdeckung der Oxonium-Salze aus Phenol-äthern. Lausanne. Organ. Lab. der Univ. — B. **52**, 2119.
232. *Knüsel (Josef)*. Quantitative Untersuchungen über polypeptidartige Abbauprodukte im Blutserum. Diss. Zürich (Dr. Herzfeld).
233. *Kussmaul (Walter)*. Über einige stickstoffhaltige Campherderivate. Diss. Basel (Prof. Rupe).
234. *Löffler (Wilhelm)*. Über die bei akuter Porphyriurie im Harn und Kot auftretenden Porphyrine. Basel. Med. Univ.-Klinik. — Bio. Z. **98**, 105.
235. *Namyslowski (Jan v.)*. Über die Einwirkung von Diphenylchloroessigsäure auf m- und p-Toluidin und auf die beiden Naphtylamine. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
236. *Pictet (Amé) et Goudet (Henry)*. Sur la distillation de quelques glucosides sous pression réduite. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **2**, 698.
237. *Preiswerk (E.)*. Über Anomalien bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol. Basel. Wissenschaftl. Lab. der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. — Helv. **2**, 647.
238. *Reverdin (Frédéric)*. Sur la benzylation de quelques combinaisons aromatiques hydroxylées ou aminées. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **2**, 729.
239. *Rivier (H.) et Schneider (Ch.)*. Sur quelques dérivés de l'acide diméthylpara-aminobenzoïque. Neuchâtel. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **2**, 717.
240. *Rosenbohm (Ernst)*. Über den Magnetismus von Metallammoniak. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Z. ph. Ch. **93**, 693.
241. *Schneider (Charles)*. Etude de quelques iminomonosulfures complètement substitués. Neuchâtel. — Bull. Soc. neuch. Sc. nat. **44**, 3 et Thèse. Neuchâtel. (Prof. Rivier).
242. *Schweizer (Karl)*. Die Wirkung des Kupfers auf die alkoholische Gärung. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **10**, 261.
243. *Staudinger (H.) und Meyer (Jules)*. Versuche zur Herstellung neuer Stickstoffverbindungen. Zürich. Chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 608.
244. *Staudinger (H.) und Meyer (Jules)*. Über neue organische Phosphorverbindungen. Zürich. Chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 612.
245. *Staudinger (H.) und Meyer (Jules)*. Über neue organische Phosphorverbindungen. Phosphazine. Zürich. Chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 619.
246. *Staudinger (H.) und Meyer (Jules)*. Über neue organische Phosphorverbindungen. Phosphinmethylenderivate und Phosphimine. Zürich. Chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 635.
247. *Treadwell (W. D.)*. Zur Theorie der elektrometrischen Titration. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 672.

248. *Treadwell (W. D.)* und *Tauber (F. A.)*. Ein Beitrag zur gasanalytischen Trennung von Acetylen, Aethylen und Benzol. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. Helv. **2**, 601.
249. *Treadwell (W. D.)* und *Weiss (L.)*. Ein Beitrag zur elektrometrischen Titration. Zürich Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 680.
250. *Tschirch (A.)*. Der Kreislauf des Stickstoffes. Bern. — Schw. Ap. Z. **57**, 691, 703.
251. *Vautier (E.)*. Détermination quantitative de la caféine dans les mélanges de café et de succédanés et dans les cafés sans caféine. Berne. Lab. du service féd. de l'hygiène publique. — Travaux ch. alim. **10**, 273.
252. *Zimmermann (Jeremias)*. Beiträge zur Analyse der Chinonspektren. Diss. Zürich (Dr. Lifschitz).

1920

Janvier.

1. *Couchet (Renée)*. Contribution à la connaissance de l'isomérisation des composés éthyléniques. Thèse. Genève (Dr Reich).
2. *Gabathuler (Alexander)*. Der Abbau der Eiweisskörper einiger Milcharten in den gebräuchlichsten Genussformen durch Pepsinsalzsäure und Pankreatin, unter Berücksichtigung von Elektrolyt- und Nichtelektrolytzusätzen. Davos. Lab. der Kontroll- und Zentralmolkerei. — Fermentforschung **3**, 81.
3. *Kehrmann (F.)* und *Sandoz (M.)*. Absorptions-Spektren einiger Cyan-acridin- und Cyan-pyronin-Farbstoffe. Lausanne. Organ. Univ.-Lab. — B. **53**, 63.
4. *Lifschitz (J.)* und *Rosenbohm (Ernst)*. Studien über Chromophorfunktion. Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Z. wiss. Photogr. **19**, 198.
5. *Löffler (W.)* und *Spiro (K.)*. Milieu und Arzneiwirkung. Basel. Lab. der med. Univ.-Klinik. — Kolloid-Zeitschr. **26**, 27.
6. *Lourié (Heinrich)*. Über die Chromophore von farbigen Molekülverbindungen und Farbstoffen. Diss. Zürich (Dr. Lifschitz).
7. *Meyer (Jules)*. Versuche zur Herstellung von Formylchlorid und über neue organische Stickstoff- und Phosphorderivate. Prom.-Arbeit. Zürich (Prof. Staudinger).
8. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäure-Frage. Über die Samen von *Schleichera trijuga*. Bern. Schw. Ap. Z. **58**, 17.
9. *Rupe (H.)* und *Akermann (Arthur)*. Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Normale und anomale Rotationsdispersion und deren Berechnungen. Basel. Chem. Lab. der Univ. — A. **420**, 1.
10. *Rupe (H.)* und *Kägi (H.)*. Die Rotationsdispersion der Menthylester einiger Ketosäuren. Basel. Chem. Lab. der Univ. — A. **420**, 33.

11. *Serpek (H. O.)*. Contribution à l'étude des réactions de l'hydrure de calcium. Thèse. Genève (Dr. Reich).
12. *Staudinger (H.)* und *Meyer (Jules)*. Darstellung eines Ketenimid-Derivates aus dem Diphenyl-keten. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **53**, 72.
13. *Tauber (Friedrich Adolph)*. Beitrag zur gasanalytischen Trennung von Azetylen, Aethylen und Benzol. Prom.-Arbeit. Zürich (Prof. Treadwell).

Février.

14. *Abelin (J.)*. Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine. Wirkung der proteinogenen Amine auf den Gaswechsel. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **101**, 197.
15. *Abelin (J.)*. Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine. Einfluss von Dijodtyramin und Tyramin auf die Entwicklung von Froschlarven. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **102**, 58.
16. *Abelin (J.)* und *Jaffé (J.)*. Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine. Über den Einfluss der proteinogenen Amine Phenyl- und p-Oxyphenyläthylamin auf den Kohlenhydratstoffwechsel der Leber. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **102**, 39.
17. *Bach (Nathalie)*. Pouvoirs floculants de quelques électrolytes (nombre d'opacité). Lausanne. Lab. de ch. minérale de l'Univ. — J. Ch. phys. **18**, 46 et Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
18. *Bamberger (Heinr.)*. Über neue Ausgangsmaterialien zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe. Basel. — Z. ang. Ch. **33**, 8.
19. *Blanc (Emile)*. Détermination de la constante de dissociation de quelques acides minéraux. Lausanne. Lab. de ch. minérale de l'Univ. — J. Ch. phys. **18**, 28.
20. *Brenner (C.)*. Beitrag zur Theorie der Farblacke. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **3**, 90.
21. *Briner (E.)*, *Tykociner (A.)* et *Alfimoff (B.)*. Etudes physico-chimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Recherches comparatives sur l'électrolyse des chlorures de sodium, de potassium et de lithium. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — J. Ch. phys. **18**, 3.
22. *Ephraïm (Fritz)*. Zur Nomenklaturfrage anorganischer Verbindungen. Bern. Ch. Z. **44**, 165.
23. *Fichter (Fr.)* und *Schölly (Chr.)*. Das Verhalten von Cercarbid gegenüber Stickstoff. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **3**, 164.
24. *Fichter (Fr.)* und *Uhl (Eldor)*. Die elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds und der Benzoëssäure. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **3**, 22.
25. *Gränacher (Ch.)*. Zur Kenntnis des Rhodanins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 152.
26. *Herzfeld (E.)* und *Klinger (R.)*. Beiträge zur Chemie der Eiweisskörper. Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygiene-Inst. der Univ. — Bio. Z. **102**, 89.

27. *Kehrmann (F.) et Sandoz (Maurice)*. Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption. Lausanne. Ecole de Chimie de l'Univ. — Helv. **3**, 104.
28. *Lifschitz (J.) und Beck (Georg)*. Zur Optik disperser Systeme. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Kolloid-Zeitschr. **25**, 10, 58.
29. *Jovitchitch (Mil. Z.)*. Chromichromat. Glion und Genf. — Helv. **3**, 40.
30. *Jovitchitch (Mil. Z.)*. Zur Formel des Chromihydroxyds. Glion und Genf. — Helv. **3**, 46.
31. *Reich (S.) et Lenz (E.)*. Sur l'aldéhyde 2-nitro-4-cyanobenzoïque et le 6,6'-dicyano-indigo. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 144.
32. *Reich (S.) et Serpek (H. O.)*. Sur quelques réactions de l'hydrure de calcium. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 138.
33. *Rivier (H.) et Schneider (Ch.)*. Etude de quelques iminosulfures aromatiques complètement substitués. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **3**, 115.
34. *Rupe (Hans), Seiberth (Max) und Kusmaul (Walter)*. Stereoisomere Abkömmlinge des Aminomethylencamphers. Basel. Organ. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **3**, 50, 71.
35. *Ruzicka (L.)*. Die Grundlagen der Geruchschemie. Zürich. — Ch. Z. **44**, 93, 129.
36. *Schaffner (Ernst)*. Vorschläge zur Verarbeitung von Pyritasche in der Schweiz. Diss. Basel (Prof. Fichter).
37. *Stahrross (Knut)*. De l'action de l'ortho-aminothiophénol sur les orthoquinones. Naphto-phénothiazime-6. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 134.
38. *Verda (O.)*. Studio comparativo delle acque potabili del Cantone Ticino, dal punto di vista chimico e dal punto di vista microbiologico. Lugano. Lab. cant. d'igiene. — Helv. **3**, 3.

Mars.

39. *Balavoine (P.)*. Sur une propriété du cidre et la recherche de celui-ci dans le vin. Genève. Lab. cant. — Travaux ch. alim. **11**, 13.
40. *Fichter (Fr.) und Schölly (Christoph)*. Das Verhalten von Magnesiumnitrid gegenüber Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **3**, 298.
41. *Fritsch (R.)*. Findet sich Selen im pflanzlichen und tierischen Organismus? Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **109**, 186.
42. *Karrer (P.)*. Beitrag zur Konstitution und Konfiguration der Glucoside. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 258.
43. *Karrer (P.) und Kaase (W.)*. Beiträge zur Walden'schen Umkehrung. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 244.
44. *Karrer (P.), Rebmann (A.) und Zeller (E.)*. Einwirkung von Bromcyan auf Kohlenwasserstoffe und Phenoläther unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 261.

45. *Karrer (P.) und Weidmann (H.)*. Synthese des β -Gaultherins, des β -Tetracetyl-glucosido-anthranilsäuremethylesters und des β -Glucosido-resorcyllsäuremethylläthers. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 252.
46. *Lubomirski (Alexandre)*. Electroréduction du nitrate de barium. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
47. *Reich (S.) et Chang (N. Y.)*. Sur les acides o- et p-nitro- α -bromocinnamiques. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 235.
48. *Reich (S.) et Couchet (Renée)*. De l'influence du poids des radicaux sur l'isomérisation des composés éthyléniques. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 240.
49. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäure-Frage. Die Treubischen Hypothesen. Bern. — Schw. Ap. Z. **58**, 137.
50. *Rupe (H.) und Läger (P.)* 1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-carbinol-1 und seine Derivate. Basel. Organ. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **3**, 272.
51. *Schaffer (F.)*. Zum Nachweise von Obstwein im Traubenwein. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **11**, 11.
52. *Schweizer (Karl)*. Über ein Eisensalz der Kohlenhydrat-Phosphorsäure. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **11**, 16.
53. *Smirnoff (Alexander P.)*. Zur Stereochemie des Platinatoms; über relativ asymmetrische Synthese bei anorganischen Komplexen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 177.

A. P.

Errata.

Helv. **3**, 488, ligne 7 en haut. Le renvoi¹⁾ se rapporte à la mention de la page précédente. Biffer en conséquence le renvoi¹⁾ *Reverdin*, Helv. **1**, 205 (1918) au bas de la page 488.

Über die Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffdioxyd

von

Ch. Gränacher¹⁾.

(28. IX. 20.)

Das Bestreben, auf synthetischem Wege Fettsäuren aus Nichtfetten, wie z. B. den mineralischen Kohlenwasserstoffen, herzustellen, ist besonders in den vergangenen Kriegsjahren in den Vordergrund des Interesses getreten. Es ist daher nicht zu verwundern, dass man der theoretisch ja recht nahe liegenden Überführung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe in Fettsäuren durch einen Oxydationsprozess besonderes Augenmerk schenkte, indem uns einerseits das Mineralreich dieses Ausgangsmaterial in Form von Petroleum, Schmierölen, Vaseline und Paraffin in fast unbeschränkten Mengen liefert, andererseits auch ungesättigte und gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe in beträchtlicher Menge in den Braunkohlenteerölen enthalten sind.

Die erfolgreiche Oxydation ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Fettsäuren haben *C. Harries*, *R. Koetschau* und *E. Fonrobert*²⁾ durchgeführt, indem es ihnen gelang, die im Braunkohlenteeröl enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Ozonide überzuführen, und aus diesen Fettsäuren abzuspalten. In den Spaltprodukten konnten neben den niederen Fettsäuren hauptsächlich Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure nachgewiesen werden³⁾.

Recht frühzeitig, wenn auch mit geringem Erfolg, sind schon Versuche zur Oxydation gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu höheren Fettsäuren unternommen worden. So haben *Gill* und *Meusel*⁴⁾ die Einwirkung von Chromsäuregemisch, *Hofstätter*⁵⁾, *Filipuzzi* und *Meusel*⁶⁾ sowie *Pouchet*⁷⁾ die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paraffin studiert, und als Oxydationsprodukte in der Hauptsache die niederen flüssigen Fett-

¹⁾ Auszug aus der Habilitationsschrift, Zürich 1920. Das Original liegt im Chem. Institut der Univers. Zürich auf.

²⁾ Ch. Z. **41**, 117 (1917).

³⁾ B. **52**, 65 (1919).

⁴⁾ Z. **1869**, 65.

⁵⁾ Berz. J. **1855**, 630.

⁶⁾ Z. **1869**, 65.

⁷⁾ B. **7**, 1453 (1874).

säuren erhalten, indem die Kohlenwasserstoffe weitgehend abgebaut werden.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte *E. Willigk*¹⁾, der die Oxydation des Paraffins mit rauchender Salpeterschwefelsäure versuchte.

Den ersten Versuch, das Oxydationsverfahren zur Überführung von Kohlenwasserstoffen in Säuren technisch zu verwenden, hat *Schaal*²⁾ unternommen, der ebenfalls durch Einwirkung von Salpetersäure, Chlorkalk oder Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkalien auf die Kohlenwasserstoffe des Petroleums Säuren herzustellen versuchte, jedoch ohne nennenswerten Erfolg; auch beziehen sich seine Resultate wohl in der Hauptsache auf Naphtenkohlenwasserstoffe.

Auffallend ist die schon recht frühzeitig gemachte Beobachtung von *Bolley* und *Tuchschnid*³⁾ sowie von *Jazukowitsch*⁴⁾, die konstatiert haben, dass das Braunwerden von Paraffin bei längerem Erhitzen an der Luft durch Sauerstoffabsorption, einen Oxydationsprozess, hervorgerufen wird.

Eine recht interessante Arbeit über die Produkte der gemässigten Verbrennung von Isopentan und n-Hexan mit Luft ist durch *R. v. Stepsky*⁵⁾ ausgeführt worden, die Anhaltspunkte über den sonst noch ganz unklaren Mechanismus der Oxydationsreaktion bei gesättigten Kohlenwasserstoffen geben dürfte. Da er eine ganze Reihe von Äthylenkohlenwasserstoffen als Oxydationsprodukte isolieren konnte, so liegt die Vermutung nahe, der Sauerstoff wirke derart auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe ein, dass er denselben zunächst unter Bildung von Wasser zwei Atome Wasserstoff entzieht, wobei in erster Linie Olefinkohlenwasserstoffe mit gleicher Kohlenstoffatomzahl entstehen, die als reaktionsfähige Verbindungen bei weiterer Einwirkung des Sauerstoffs an der Lückenbindung gespalten werden, und die bekannten Oxydationsprodukte liefern.

In neuerer Zeit ist besonders die Oxydation des Paraffins bearbeitet worden; *Gray*⁶⁾ versucht dieselbe unter Anwendung von ultravioletten Strahlen mit oder ohne Zusatz von Kontakt-

¹⁾ B. **3**, 138 (1870).

²⁾ D. R. P. 32 705 (1884); B. **18**, R. 680 (1885).

³⁾ Z. **1868**, 500. ⁴⁾ B. **8**, 768 (1875). ⁵⁾ M. **23**, 796 (1902).

⁶⁾ Amerik. Pat. 1 158 205 (1917).

metallen und Sauerstoff durchzuführen, während nach dem Verfahren der *Chem. Fabrik Troisdorf*¹⁾ durch zwei bis drei Wochen langes Einblasen von Luft oder Sauerstoff in auf 100° bis 120° erhitztes Paraffin ein „Oxydationsprodukte des Paraffins enthaltendes Erzeugnis“ erhalten wird. *Bergmann*²⁾ führt den Prozess bei etwas höheren Temperaturen aus (130° bis 135°), verwendet ferner auch Katalysatoren, wie z. B. fettsaure Uransalze, und erhält nach 15- bis 18-tägigem „Blasen“ eine braune salbenartige Masse von sauren Eigenschaften. An tiefer siedenden Säuren fand *Bergmann* darin Ameisensäure, Essigsäure und normale Butter-säure; aus den Anteilen, die ein höheres Molekulargewicht besaßen, hoffte er Palmitin- oder Stearinsäure isolieren zu können, jedoch ohne Erfolg. Dagegen gelang es ihm, aus den höher siedenden Anteilen die Lignocerinsäure und noch zwei unbekannte Säuren $C_{11}H_{22}O_2$ und $C_{16}H_{22}O_2$ zu isolieren. Das Verfahren der *A.-G. für Mineralölindustrie in Pardubitz*³⁾ bietet nichts wesentlich neues; es werden eine Reihe neuer Katalysatoren in Form von Metallen, Metalloxyden und deren Salzen, aber auch Säuren wie Ölsäure, Naphtensäuren und oxydiertes Paraffin angewendet, sowie durch Einhaltung höherer Temperaturen⁴⁾ die Verharzung des Oxydationsproduktes so weit getrieben, dass eine braune, zähflüssige gummiartige Masse resultiert, die in der Lackfabrikation verwendet werden kann.

Recht auffallend im Vergleich mit diesen früheren Ergebnissen sind dagegen die Versuchsergebnisse von *Kelber*⁵⁾, indem es ihm gelingt, nach einer von den obigen Oxydationsmethoden prinzipiell nicht verschiedenen Art — Einblasen von Sauerstoff in das erhitzte Paraffin bei Gegenwart von Katalysatoren — die Oxydation des Paraffins wesentlich zu beschleunigen. Die Gegenwart von Manganverbindungen wie z. B. Manganooxyd, Mangansilikat usw. soll die Überführung des Paraffins in Säuren derart beschleunigen, dass nach der Durchführung des Prozesses während mehrerer Stunden schon das Paraffin nur noch wenige Pro-

1) Schw. P. 75 653 (1917), Schw. Ch. Z. 2, 29 (1918).

2) Z. ang. Ch. 31, 69, 115, 148, (1918).

3) Schw. P. 82 057 (27. XI. 18); Schw. Ch. Z. 1919, 303.

4) Schw. P. 83 504 (27. XI. 18); Schw. Ch. Z. 1920, 35.

5) B. 53, 66 (1920).

zente Unverseifbares enthält. Ähnliche Versuche haben *Ubbelohde* und *Eisenstein*¹⁾ ausgeführt.

*Franz Fischer*²⁾, den Abbau und die Oxydation des Montanwachses verfolgend, führt die Oxydation desselben im Druckautoklaven in Gegenwart alkalischer Medien durch, benutzt also ein ähnliches Verfahren, wie es bereits *Schaal* zur Oxydation von Petrolkohlenwasserstoffen angewendet hat. In derselben Weise führen *Franz Fischer* und *W. Schneider*³⁾ die Druckoxydation des Paraffins aus, indem Paraffin mit schwachen Sodalösungen in druckfesten Stahlapparaten auf etwa 170° erhitzt und gleichzeitig Luft unter Druck eingeblasen wird. Was die Oxydationsprodukte anbelangt, stellten sie fest, dass die erhaltenen Säuren jedenfalls nicht die bekannten Fettsäuren, wie Palmitin- und Stearinsäure sind, sondern dass es Fettsäuren mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen sind, wie z. B. $C_{13}H_{26}O_2$, $C_{15}H_{30}O_2$, $C_{17}H_{34}O_2$, $C_{19}H_{38}O_2$. Ferner machten sie die Beobachtung, dass bei der gewöhnlichen Oxydation von Paraffin mit Luft, bei Abwesenheit von Wasser, in der Hauptsache nicht die Fettsäuren selbst, sondern deren Anhydride entstehen.

Systematische Oxydationsversuche speziell auch an einheitlichen gesättigten aliph. Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff hat *A. Grün*⁴⁾ unternommen.

Von einem andern Gesichtspunkte ausgehend, hat *Frank*⁵⁾ die Oxydation der Paraffinkohlenwasserstoffe versucht. Indem er durch einen Crackprozess das inaktive Ausgangsmaterial in leichter reaktionsfähiges verwandelt, und den ganzen Prozess derart ausführt, dass die bei dieser destruktiven Destillation entstehenden Spaltstücke in statu nascendi mit Sauerstoff zusammentreffen, gelingt ihm eine glatte Überführung des Paraffins in Fettsäuren. Die Gegenwart geeigneter Katalysatoren setzt die Reaktionsgeschwindigkeit herauf, die Reaktionstemperatur herunter.

Experimenteller Teil.

Nachfolgende Versuche sind vor etwas mehr als einem Jahre, also zu einer Zeit, wo die erfolgreichen Untersuchungen von *Kelber*, *Frank* und *Grün* noch nicht bekannt waren, unternommen

1) C. 1920, H. 23. 2) D. P.-Ann. F. 42 997. 3) B. 53, 922 (1920).

4) B. 53, 987 (1920). 5) Ch. Z. 44, 309 (1920).

worden. Von den damals schon veröffentlichten Methoden zur Überführung gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe in Fettsäuren, die vielleicht auch schon technisch ausgeführt wurden, sind die Verfahren von *Schaal*, dann diejenigen nach den Patenten des *Chem. Fabrik Troisdorf* und der *A.-G. für Mineralölindustrie* in Pardubitz zu nennen.

Die aus den Patentschriften zu ersehenden Hauptnachteile dieser Verfahren sind:

1. die lange Dauer des Oxydationsprozesses,
2. die Unmöglichkeit, eine durchgreifende Oxydation der Kohlenwasserstoffe zu erzwingen, indem mit fortschreitender Oxydation eine Verfärbung der Reaktionsmasse eintritt; letzteres soll z. T. nach dem Patent der *A.-G. für Mineralölindustrie* behoben sein.

Ich entschloss mich daher, die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf die aliphat. gesättigten Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, was, soviel mir bekannt ist, noch nicht untersucht worden ist. Meinen Versuchen lag folgender Gedankengang zugrunde: Aus den schon längst bekannten Versuchen der Oxydation der Paraffinkohlenwasserstoffe mit Salpetersäure hat sich ergeben, dass mit letzterer eine durchgreifende Oxydation der Kohlenwasserstoffe möglich ist, ohne dass Verharzung eintritt, indem, falls solche Produkte entstehen, diese offenbar gleich auch vollständig verbrannt werden. Allerdings geht die Oxydation mit Salpetersäure viel zu weit, indem als Endprodukte der Reaktion in der Hauptsache Wasser, Kohlendioxid und niedere Mono- und Dicarbonsäuren, wie Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure u. dgl. resultieren, woraus zu schliessen ist, dass die Salpetersäure oder die Stickstoffoxyde unter geeigneten Umständen sehr stark oxydierend auf aliphatische Kohlenwasserstoffe wirken.

Andererseits hatte sich aus den obengenannten Patenten ergeben, dass die Oxydation mit Luftsauerstoff langsam, nicht durchgreifend und mit Verfärbung der Masse vor sich geht, so dass ich den Mittelweg einschlug, indem ich vermutete, bessere Oxydationsresultate durch Anwendung eines Stickstoffdioxid enthaltenden Luftstromes zu erreichen. Ich dachte dabei, die unvermeidlichen Stickstoffdioxid enthaltenden Abgase der Luftsalpetersäurefabriken, oder direkt das Gasgemisch, wie es die Luftver-

brennungsöfen verlässt, verwenden zu können. Meine Vermutungen wurden durch die Versuche insofern bestätigt, als es gelang, unter Einhaltung bestimmter Bedingungen mit Stickstoffdioxydgasen in viel kürzerer Zeit, verglichen mit den früher angegebenen, als mit blossem Luftsauerstoff oder reinem Sauerstoff Paraffin zu oxydieren. Auch konnte die Oxydation ohne wesentliche Dunkel-färbung der Reaktionsmasse soweit geführt werden, bis das Produkt in Alkali vollständig löslich war, ohne dass hingegen ein allzuweitgehender Abbau der Kohlenwasserstoffe durch den Oxydationsprozess eingetreten wäre.

Als Ausgangsmaterial zur Oxydation wurde zunächst Paraffin verwendet. Die ersten Versuche wurden in einem Bodenrohrkolben ausgeführt, in welchem sich das geschmolzene Paraffin befand, und der in einem Ölbad erhitzt wurde. Durch das Bodenrohr wurde ein ca. 2% Stickstoffdioxyd enthaltender Luftstrom geleitet, wobei die Versuche bei Temperaturen des Gemisches von 110° bis 150° in Intervallen von je 10° wiederholt wurden. Während des Einleitens des Gasstromes wurde das Paraffin kräftig mit der Turbine verrührt, um eine möglichst gute Verteilung des Gases in der Flüssigkeit zu bewirken; dies ist besonders beim Arbeiten bei den niederen Temperaturen (110° bis 130°) nötig, da die Reaktion ziemlich träge verläuft, und da das meiste Stickstoffdioxyd, ohne reagiert zu haben, entweichen würde. Beim Oxydieren bei den höheren Temperaturen (130° bis 150°) ist das Rühren mit der Turbine nicht unbedingt notwendig, da das Stickstoffdioxyd, wenn es in fein verteilter Form mit Luft in den Kohlenwasserstoff hineingeblasen wird, augenblicklich mit letzterem reagiert. Die Oxydation des Paraffins auf die beschriebene Art bei 110° bis 120° mit verd. Stickstoffdioxyd dauerte ca. zehn Tage, wobei das Reaktionsprodukt aber noch nicht vollständig verseifbar war, während bei 140° die Reaktion fünf bis sechs Tage dauerte und eine hellgelbe, bei gewöhnlicher Temperatur halb feste, nach Fettsäuren riechende Masse resultierte, die in Alkali fast vollständig löslich ist und damit schäumende Lösungen bildet.

Bei diesen Oxydationsversuchen mit Stickstoffdioxyd-haltiger Luft zeigte sich nun, dass, wenn der Gasstrom nicht sehr langsam durch die Masse geleitet wurde, in den Abgasen immer noch beträchtliche Mengen von Stickstoffdioxyd enthalten waren, auch beim Oxydieren bei 150°, sodass letzteres nicht unverändert durch

die Masse hindurchgegangenes Stickstoffdioxyd sein konnte. Es wurden daher die Versuche wiederholt, aber statt eines Stickstoffdioxyd-enthaltenden Luftstromes direkt reines Stickstoffdioxydgas eingeleitet, wobei sich zeigte, dass die Abgase neben geringen Mengen von Kohlendioxyd, Blausäure und Stickstoff, in überwiegender Menge aus Stickstoffmonoxyd bestanden. Es spielt somit das Stickstoffdioxyd bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe in der Hauptsache nur die Rolle eines chem. Katalysators, indem es als Überträger den Sauerstoff an die Kohlenwasserstoffe abgibt und dabei in Stickoxyd übergeht, das bei Gegenwart von freiem Sauerstoff sich sofort wieder zu NO_2 Stickstoffdioxyd oxydiert, worauf die Reaktion von neuem beginnen kann. Der Prozess verläuft aber nicht ideal, d. h. in der Weise, dass es etwa möglich wäre, mit einer bestimmten Menge Stickstoffdioxyd unbeschränkte Mengen Kohlenwasserstoff zu oxydieren, indem immer ein kleiner Teil der Stickstoffoxyde bei der Oxydation auch anderweitig zersetzt wird, was man durch das Auftreten von Blausäure und freiem Stickstoff in den Abgasen folgern muss.

Bei diesen Oxydationsversuchen mit reinem Stickstoffdioxyd zeigte sich ferner, dass die Dauer der Oxydation ausserordentlich verkürzt wird, indem der ganze Prozess innerhalb einiger Stunden vollzogen werden kann, ohne dass, was zu befürchten war, ein allzustarker Abbau der Kohlenwasserstoffe stattfindet. Bei einer ev. technischen Verwertung des Prozesses könnten also unter Anwendung eines Kreislaufsystems für die Stickoxydgase mit relativ geringen Mengen Stickstoffdioxyd grosse Mengen Kohlenwasserstoff oxydiert werden.

Das durch Oxydation mit reinem Stickstoffdioxydgas erhaltene Säuregemisch aus Paraffin bildet als Rohprodukt je nach den Reaktionstemperaturen und der Dauer der Einwirkung eine gelbe halb feste Masse, die Butterkonsistenz besitzt. Beim Verseifen färbt sich die Masse allerdings bräunlich bis rot, wahrscheinlich infolge der Anwesenheit geringer Mengen von Nitroverbindungen, die mit Alkalien die roten nitrolsauren Salze bilden. Diese gefärbten Substanzen bleiben aber beim Aussalzen der Seife zum grossen Teil in der Salzlösung, andererseits können die Seifen mit geeigneten Bleichmitteln aufgehellt werden. Das rohe Säuregemisch wurde durch Lösen in Alkali, Trennen von unan-

gegriffenen Kohlenwasserstoffen, und dann Wiederausfällen mit Mineralsäuren in zwei Hauptteile getrennt, nämlich in

- a) die wasserlöslichen Säuren,
- b) die wasserunlöslichen Fettsäuren.

Die wässrige Lösung der Säuren wurde abermals neutralisiert, die Salzlösung auf dem Wasserbade eingedampft, dann wieder angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das dabei übergelassene Säuregemisch, das ein kompliziertes Gemenge der niederen Fettsäuren ist, enthält als Hauptbestandteil Essigsäure und Buttersäure, und beträgt 10 bis 20% der oxydierten Masse.

Das in Wasser ungelöste Fettsäuregemisch besteht, wie sich aus der Neutralisationszahl ergibt (190 bis 200), aus höher-molekularen Fettsäuren (die Neutralisationszahl der meisten natürlichen Fettsäuren liegt bei 190 bis 200), deren Trennung und nähere Charakterisierung noch im Gange ist.

Es interessierte mich ferner, einen einheitlichen normalen gesättigten Kohlenwasserstoff mit höherem Molekulargewicht in grösseren Mengen herzustellen, um an diesem den Oxydationsprozess mit Stickstoffdioxyd zu studieren.

Einheitliche höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe sind nun in grösserer Menge verhältnismässig recht schwer zugänglich. Wohl hat *Krafft*¹⁾ eine Methode ausgearbeitet, um aus höheren Ketonen und Fettsäuren durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und nachherige Reduktion mit Jodwasserstoffsäure die entsprechenden Kohlenwasserstoffe herzustellen. Sobald es sich aber darum handelt, grössere Mengen der letzteren zu erhalten, erweist sich die Methode von *Krafft* als recht ungeeignet und langwierig, da stets nur einige Gramm des Ausgangsmaterials im Bombenrohr mit hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure reduziert werden können.

Ich habe daher versucht, die Reduktion eines höhern aliphatischen Ketons in einer andern Weise durchzuführen, nämlich dadurch, dass ich die *Clemmensen'sche*²⁾ Reduktionsmethode — Reduktion durch Einwirkung von Salzsäure auf amalgamiertes Zink bei höheren Temperaturen — anwendete, und damit auch zu recht guten Resultaten gelangte.

¹⁾ B. 15, 1692 (1882).

²⁾ B. 46, 1837 (1913).

Als Ausgangsmaterial benützte ich das Methylnonylketon, den Hauptbestandteil des Rautenöles, aus dem es verhältnismässig leicht und in grösseren Mengen zu isolieren ist. Bei der Reduktion nach der gewöhnlichen *Clemmensen'schen* Methode erhält man aber nur eine sehr geringe Ausbeute an Kohlenwasserstoff, indem das Keton bei der Reduktion einfach auf der Oberfläche der Säureschicht schwimmt und nicht reduziert wird. Ich versuchte daher diesem Übelstand dadurch abzuhelpen, dass das Öl in der Säure emulgiert wurde, was durch starkes Rühren des Gemisches mit der Turbine erreicht werden konnte. Auf diese Weise gelang es glatt, innerhalb acht bis zehn Stunden 100 gr Methylnonylketon mit einer Ausbeute von 80% der theoretischen in das norm. Undekan überzuführen.

Die Oxydationsversuche mit dem Undekan wurden in derselben Weise durchgeführt wie beim Paraffin. Es wurde bei einer Temperatur von 140° reines Stickstoffdioxyd durch Kapillaren in dasselbe eingeblasen. Bei nicht allzu starkem Gasstrom bestanden die Abgase aus Kohlendioxyd, Cyanwasserstoff, Stickstoff und Stickstoffmonoxyd; es zeigte sich aber, dass die Oxydation im Verhältnis zu der des Paraffins, unter gleichen Bedingungen, ausserordentlich viel langsamer fortschreitet. Nachdem während zehn Stunden oxydiert worden war, wurde der Prozess unterbrochen und die Reaktionsprodukte wurden untersucht. Neben viel unverändertem Undekan war ein Gemisch aller niederen Fettsäuren entstanden, hauptsächlich Essigsäure und Buttersäure; die Säure mit dem höchsten Molekulargewicht, die noch nachgewiesen und isoliert werden konnte, ist die Nonylsäure.

Es ergibt sich somit auch aus diesem Versuch, dass das Paraffin wohl in der Hauptsache nicht aus normalen gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, sondern grösstenteils aus verzweigten Kohlenwasserstoffen bestehen muss, da es sich viel leichter als ein normaler Kohlenwasserstoff wie z. B. Undekan oxydieren lässt. Vielmehr enthält wohl der schwer oxydierbare Rückstand bei der Paraffinoxydation auch beträchtliche Mengen der norm. Kohlenwasserstoffe des Paraffins. Aus den oxydativen Abbauprodukten des Undekans ist ferner zu ersehen, dass aus einem gesättigten normalen aliph. Kohlenwasserstoff durch Oxydation auf diesem Wege nicht eine bestimmte Säure in überwiegender Menge erhalten werden kann, dass dagegen, da alle Angriffspunkte der

Molekel für das Oxydationsmittel gleichwertig sind, die Oxydation an verschiedenen Stellen der Molekel einsetzen kann, und dass demzufolge eine ganze Reihe von Oxydationsprodukten auftreten.

Es stimmen diese Resultate mit den Beobachtungen von *v. Stepsky*¹⁾ überein, der durch unvollständige Verbrennung gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe gefunden hat, dass die Oxydation an verschiedenen Stellen der Molekel einsetzt, woraus sich die entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe erklären lassen. Falls man auch bei den Oxydationen mit Stickstoffdioxyd einen ähnlichen Mechanismus der Reaktion annehmen will, so werden natürlich in diesem Falle keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu erwarten sein, sondern es wird die Lücke sofort gesprengt, und bei den nun geschaffenen Angriffspunkten die weitere Oxydation einsetzen.

Die Apparatur.

Bei den ersten Oxydationsversuchen mit Stickstoffdioxydhaltiger Luft und mit Stickstoffdioxyd allein zeigte es sich, dass es nicht vorteilhaft ist, das Stickstoffdioxyd durch fortwährendes Entwickeln desselben aus Bleinitrat, und direktes Einleiten desselben in das Oxydationsgemisch, anzuwenden, da oft Störungen in der Gasentwicklung eintreten. Ich zog es daher vor, zuerst durch Erhitzen von getrocknetem Bleinitrat in einer Kupferretorte grössere Mengen von Stickstoffdioxyd herzustellen und es in flüssiger, verdichteter Form zu gebrauchen.

Zur Verarbeitung wurde das flüssige Stickstoffdioxyd in ein starkwandiges Druckgefäss mit Ableitungsrohr und sehr gut eingeschliffenem Glashahn gebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur war der Druck des darin verdampfenden Stickstoffdioxydes zu gering, es wurde daher das Gefäss in ein elektrisch geheiztes Ölbad mit Kontaktthermometer gebracht, das konstant auf 40° C. erhitzt wurde. Auf diese Weise konnte ein sehr gleichmässiger Stickstoffdioxydstrom von mässigem Druck erhalten werden. Die Stromgeschwindigkeit wurde mittels des Hahnes reguliert, und durch einen eingeschalteten, mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler kontrolliert.

¹⁾ M. 23, 796 (1902).

Bei den Versuchen mit luftverdünntem ca. 2%-igem Stickstoffdioxyd wurde letzteres aus dem Druckgefäß in einen grossen Glasballon geleitet, in den entsprechend mehr Luft hineingesaugt wurde; es hat sich aber sehr bald gezeigt, dass das Arbeiten mit konz. Stickstoffdioxyd vorteilhafter ist. In letzterem Falle wurde das Gas direkt aus dem Druckgefäß in den Oxydationskolben geleitet.

Bei den Oxydationsversuchen mit verdünntem Stickstoffdioxyd bei den niederen Temperaturen (110° bis 130°), wurde als Oxydationsgefäß ein Bodenrohrkolben verwendet. Um eine möglichst gute Verteilung des Gases in der Flüssigkeit zu erreichen, wurde letztere mittelst eines aufgesetzten Rührers kräftig verrührt.

Beim Arbeiten mit reinem Stickstoffdioxyd, sowie bei hohen Temperaturen (130° bis 150°), erwies sich das Rührwerk als unnötig; das Gas wurde durch ein Glasrohr, das in einer kapillaren Spitze endigte, in das Gemisch eingeblasen.

Die Abgase wurden durch einen kleinen Kühler, der mit einer Vorlage versehen war, geleitet, wo sich das gebildete Wasser, die Salpetersäure und die niederen Fettsäuren kondensierten, während die entströmenden Gase durch mit Wasser und Barytwasser beschickte Waschflaschen geleitet wurden.

Oxydation von Paraffin mit verdünntem Stickstoffdioxyd.

Als Ausgangsmaterial diente bei allen Versuchen das weisse Tafelparaffin vom Smp. 50° bis 52°. Die Jodzahl desselben liegt zwischen 1 und 2.

Es möge nur der Versuch mit dem besten Resultat ausführlicher erwähnt sein, während bei den andern nur die Hauptresultate angegeben werden.

a) Oxydation bei 110°.

Dauer des Prozesses: zehn Tage. Produkt ist schwach gelblich gefärbt, beim Kochen mit Alkalilösung färbt sich diese rötlich; 18% der Reaktionsmasse gehen dabei nicht in Lösung, sind also nicht verseifbar.

b) Oxydation bei 120°.

Dauer des Prozesses: sieben Tage. Produkt ist gelb gefärbt, besitzt in der Kälte die Konsistenz von Butter und hinterlässt

beim Kochen mit Alkalien einen unlöslichen Rückstand, der 15,5% der Reaktionsmasse beträgt.

c) Oxydation bei 135°.

Dauer des Prozesses: sechs Tage. Er wurde unterbrochen, weil eine etwas dunklere Farbe der Reaktionsmasse sich einstellte. Die tiefgelbe Reaktionsmasse (320 gr aus 300 gr Paraffin) wurde mit überschüssiger Alkalilösung aufgekocht, wobei sie sich bis auf eine geringe Trübung auflöste. Die Lösung wurde dann in der Wärme angesäuert, und die sich abscheidenden Fettsäuren (B) von der wässrigen Lösung (A) getrennt.

Die wässrige Lösung (A) wurde nochmals alkalisch gemacht, und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Ansäuern schied sich wieder eine ölige Schicht ab. Letztere wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet, verdampft und der Rückstand, der stark nach Buttersäure roch, der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Öl begann bei 130° zu sieden, wobei der Siedepunkt aber fortwährend stieg, bis bei 250° der geringe Rückstand im Fraktionierkolben sich bräunte und zersetzte, so dass hier zweifellos ein Gemisch der niederen Fettsäuren vorliegt.

Die beim Ausschütteln mit Äther zurückgebliebene wässrige Lösung enthielt noch beträchtliche Mengen Essigsäure.

Das Fettsäuregemisch (B), das in der Kälte vollständig erstarrt und Butterkonsistenz besitzt, jetzt aber nach dem Freimachen aus dem Alkalisalz bräunliche Farbe angenommen hatte, ergab folgende analytische Daten:

5 gr des Säuregemisches in ca. 100 cm³ Alkohol gelöst und mit Phenolphthaleïn und Kalilauge direkt titriert, ergaben einen Verbrauch von 34,6 cm³ Kalilauge (1 cm³ = 0,019878 gr KOH); daraus ergibt sich die Säurezahl = **137,6**.

Die Bestimmung des Unverseifbaren nach *Spitz* und *Hönig*¹⁾ (Ausschüttelung einer alkoholischen Seifenlösung mit Petroläther) ergab auf 5 gr Säuregemisch 0,627 gr, daher Unverseifbares = **12,54 0/0**.

Nach Entfernen des Unverseifbaren wurde die stark alkalische Seifenlösung wiederholt zur Trockene verdampft, aus der wässrigen Lösung wurden die Fettsäuren mit verd. Schwefelsäure abgeschieden und nach der Ätherextraktion

1) Z. ang. Ch. **1891**, 565.

bei 105° getrocknet. In alkoholischer Lösung mit Phenolphthaleïn und Kalilauge titriert, wurde Folgendes gefunden:

3 gr verbrauchten 28,8 cm³ Kalilauge (1 cm³ = 0,019878 gr KOH) daraus berechnet sich die Neutralisationszahl = **190,8**.

Berechnet man die Neutralisationszahl wie geschehen auf völlig verseifbares Produkt und vergleicht dieselbe mit der Säurezahl, die sich nach Ausschaltung des Unverseifbaren ergibt, so hat man

Neutralisationszahl	190,8
Säurezahl	157,3

woraus folgt, dass das Produkt Körper enthält, die verseifbar sind, ursprünglich aber nicht als freie Säuren, sondern vermutlich als Lactone oder Anhydride im Oxydationsgemisch vorhanden sind.

Nach *Hübl* bestimmt, ergab sich die Jodzahl = **0,83**.

d) Oxydation bei 150°.

Schon nach viertägigem Hindurchleiten des Gasgemisches durch das Paraffin zeigte eine herausgenommene Probe, dass dasselbe vollständig oxydiert worden war, indem sich letztere beim Kochen mit Alkali vollständig auflöste. Die oxydierte Masse war bräunlich gefärbt, und wurde beim Kochen mit Alkali tief dunkelbraunrot. Auch erstarrte sie in der Kälte nicht mehr zu einer festen Masse, sondern war von halbfester, schmieriger Konsistenz, ein Zeichen, dass die Oxydation schon zu weit gegangen war.

Bei all diesen Versuchen sammelte sich in der Vorlage eine wässerige, stark sauer riechende, Salpetersäure-haltige Flüssigkeit an, die auch beträchtliche Mengen Essigsäure enthielt. Die Abgase wurden noch durch je eine Waschflasche mit Wasser und eine mit Barytwasser geschickt, welch letzteres immer durch den Gasstrom stark getrübt wurde, ein Zeichen, dass bei der Oxydation auch beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd entstehen.

Oxydation von Paraffin mit reinem Stickstoffdioxyd.

In ein hohes Cylindergefäß, das mit Kühler und Vorlage versehen war und in dem sich 300 gr Paraffin befanden, die im Ölbad auf 140° erhitzt waren, wurde mittelst einer Kapillare reines Stickstoffdioxydgas in ziemlich starkem Strome eingeleitet. Sobald

die Luft aus dem Apparat verdrängt war, verschwand die braune Farbe des Stickstoffdioxydgases beim Einleiten sofort und die Abgase waren vollständig farblos. Nach dem Waschen mit Wasser trat beim Hindurchleiten derselben durch Barytwasser eine weisse Trübung ein.

100 cm³ des zu Anfang des Oxydationsprozesses über Wasser aufgefangenen farblosen Abgases nahmen beim Schütteln mit konz. Kalilauge um 11,5 cm³ ab, woraus hervorgeht, dass das Abgas ca. 11,5 Vol.-Prozente Kohlendioxyd enthält. Der Gehalt der Abgase an Kohlendioxyd ändert sich aber mit dem Fortschreiten des Oxydationsprozesses, indem gleich zu Anfang des Prozesses am meisten davon auftritt; mit fortschreitender Oxydation nimmt dessen Menge etwas ab.

Das von Kohlendioxyd befreite, farblose Gasgemisch färbt sich beim Vermischen mit Sauerstoff momentan intensiv tiefbraun, was erkennen lässt, dass es fast ausschliesslich aus Stickoxyd besteht.

Der Oxydationsprozess mit reinem Stickstoffdioxyd, bei 140° ausgeführt, ist nach acht- bis zehnstündigem Einleiten beendet. Eine Probe der Reaktionsmasse löste sich in Alkali mit braunroter Farbe klar auf; aus 300 gr Paraffin wurden 295 gr des oxydierten Gemisches erhalten. Nach dem Erkalten bildete das Produkt eine gelbe weiche Masse; sie wurde durch Aufkochen mit Wasser von etwa noch anhaftenden Stickoxyden oder deren Hydraten befreit, wonach folgende Analysenresultate erhalten wurden:

Säurezahl	152
Neutralisationszahl	210,5
Unverseifbares	3,2 %
Jodzahl	0,56 %

10,05 mgr Subst. gaben 0,166 cm³ N₂ (16°, 722 mm), dies entspricht N = 1,85 %.

Vergleicht man die Oxydationsprodukte, die durch Einwirkung von verdünntem und reinem Stickstoffdioxyd auf Paraffin hergestellt wurden, so ergibt sich aus den Neutralisationszahlen, dass durch Einwirkung des konz. Stickstoffdioxyd ein etwas weiter gehender Abbau der Kohlenwasserstoffe stattfindet, der aber nicht nachteilig ist. Die Vorteile bei der Verwendung von unverdünntem Stickstoffdioxyd zur Oxydation sind der rasch durchführbare Oxydationsprozess, die nahezu vollständige Durchoxydierung der

Kohlenwasserstoffe, sowie die leichte Zurtückgewinnung des Stickstoffdioxydes aus den Abgasen.

In der Vorlage sammelten sich auch bei der Oxydation mit reinem Stickstoffdioxyd bedeutende Mengen einer wässerigen Flüssigkeit, die stark nach Essigsäure und Buttersäure roch. Ferner zeigte die wässerige Waschflüssigkeit der Abgase deutliche Blausäurereaktion.

Die aus dem rohen Fettsäuregemisch hergestellten Kali- und Natronseifen bilden feste, hellbraune amorphe Massen, die Schaumvermögen und einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch besitzen. Die Farbe der Seifen lässt sich durch Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln bedeutend aufhellen, da sie jedenfalls von geringen Mengen beigemischter Nitroverbindungen herührt, die z. T. auch schon durch blosses Aussalzen der Seifen beseitigt werden können.

n-Undekan.



Das als Ausgangsmaterial dienende Methyl-Nonylketon wurde aus Rautenöl (*Ol. rutae germ. ver.*) gewonnen, indem letzteres fraktioniert, und die Fraktion 220° bis 230° besonders aufgefangen wurde. Durch Abkühlen mit Eis erstarrte diese Fraktion zu einem Krystallbrei des Ketons, der rasch auf einer abgekühlten Nutsche abgesaugt und abgepresst wurde. Das bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssige Keton siedete dann bei 224° bis 225°.

Die Reduktion nach *Clemmensen*¹⁾ wurde in der Weise durchgeführt, dass 500 gr granuliertes Zink, die während ca. einer Viertelstunde bei Zimmertemperatur in einem Liter einer 5%-igen Sublimatlösung gelegen haben, in einen Weithalskolben gebracht werden, der mit Rückflusskühler und Rührwerk versehen ist. Nach Zugabe von 100 gr Methylnonylketon und 200 cm³ gewöhnlicher konz. Salzsäure wird nun das Gemisch so kräftig mit der Turbine verrührt, dass sich das Öl in der Säure emulgiert. Dann wird das Gemisch unter fortwährendem Rühren direkt über freier Flamme erwärmt, bis lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzt. Man führt den Prozess in der Weise unter häufigem Zugeben kleiner Portionen von konz. Salzsäure während acht bis zehn

¹⁾ B. 46, 1837 (1913).

Stunden fort, wobei das sich anfänglich rot färbende Öl vollständig farblos wird und allmählich fluoreszierende Eigenschaft, ähnlich dem Petrol, annimmt. Nach beendigter Reduktion wird das Öl von der Säureschicht getrennt, im Scheidetrichter zuerst mit Wasser, dann mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, wieder getrennt, und schliesslich fraktioniert, wobei die Fraktion 190° bis 195° besonders aufgefangen wird. Nach nochmaligem Destillieren dieser Fraktion über Natrium besitzt das Öl den richtigen Siedepunkt des norm. Undekans von 193° bis 194°.

9,62 mgr Subst. gaben	13,28 mgr H ₂ O und	29,73 mgr CO ₂
6,38 mgr Subst. gaben	8,60 mgr H ₂ O und	19,71 mgr CO ₂
C ₁₁ H ₂₂	Ber. C 84,62	H 15,38 %
	Gef. „ 84,31; 84,26	„ 15,45; 15,08 %

Oxydation des n-Undekans mit Stickstoffdioxid.

Die Oxydation wurde in derselben Weise wie beim Paraffin durchgeführt. In 50 gr n-Undekan wurde während zehn Stunden bei einer Temperatur von 140° mittelst einer Kapillare reines Stickstoffdioxidgas eingeblasen, wobei der Gasstrom so reguliert wurde, dass die Abgase farblos waren. Letztere bestanden wie bei den früheren Versuchen in der Hauptsache aus Stickoxyd, neben geringen Mengen Blausäure und Kohlendioxyd. Nach beendigtem Einleiten wurde das im Oxydationsgefäss zurückgebliebene Öl mit Alkalilösung geschüttelt, wobei sich zeigte, dass ein grosser Teil derselben (20 gr) sich nicht auflöste, also nicht oxydiert worden war. Die wässrige Lösung, die nun die gebildeten Säuren in Form ihrer Alkalisalze gelöst enthielt, wurde vom unveränderten Undekan getrennt und eingeengt, worauf sie wieder angesäuert wurde. Es schied sich dabei eine geringe Menge eines öligen Säuregemisches ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Äthers wurde das zurückgebliebene Öl der fraktionierten Destillation unterworfen.

Das Gemisch begann bei 150° zu sieden, ohne jedoch einen konstanten Siedepunkt zu zeigen, indem bis zu 250° ölige Destillate übergingen. Die tiefer siedenden Anteile riechen stark nach Buttersäure, und sind ein Gemisch der niederen Fettsäuren. Aus der höchst siedenden Fraktion versuchte ich durch Herstellung von Salzen eine einheitliche Säure zu isolieren.

Das ölige, bei 245° bis 250° übergehende Säuregemisch, das in der Kälte nicht erstarrte, wurde in der zur Auflösung eben notwendigen Menge Natronlauge gelöst, und je eine Probe der neutralen Lösung mit einer konzentrierten Strontiumnitratlösung und einer Lithiumchloridlösung versetzt.

In beiden Fällen fielen sofort die schwerlöslichen fettsauren Salze der betreffenden Metalle aus, die abgesaugt, und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser als einheitliche weisse Blättchen erhalten wurden. Bei 105° im Trockenschrank getrocknet, ergaben die beiden Salze folgende Analysenresultate:

Lithiumsalz. 10,560 mgr Subst. gaben 3,550 mgr Li_2SO_4
 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Li}$ Ber. Li 4,23 %
 Gef. „ 4,24 %

Strontiumsalz. 5,780 mgr Subst. gaben 2,66 mgr SrSO_4
 7,430 mgr Subst. gaben 5,40 mgr H_2O und 14,560 mgr CO_2
 $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2)_2\text{Sr}$ Ber. Sr 21,80 C 53,73 H 8,53 %
 Gef. „ 21,97 „ 53,47 „ 8,14 %

Somit ist die isolierte Säure Nonylsäure (Pelargonsäure).

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Stereochemie des Rutheniumatoms

von

A. Werner † und Al. P. Smirnow¹⁾.

(30. IX. 20.)

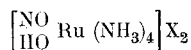
Komplexe Rutheniumsalze waren schon dem Entdecker dieses Elements, *C. Claus* bekannt; *A. Joly* vermehrte später das vorhandene Material beträchtlich und berichtete einige Irrtümer bezüglich der Zusammensetzung der schon bekannten Verbindungen²⁾.

¹⁾ Vergl. *Helv.* **3**, 472, Fussnote 1 (1920).

²⁾ *C. Claus*, *Bl. Ac. Pétersb.* **1**, 99 (1858); *A. Joly*, *C. R.* **107**, 994 (1888).

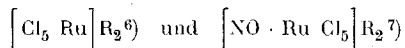
Er untersuchte unter anderem eine eigenartige Reihe ammoniakhaltiger komplexer Rutheniumsalze, welche schon *Claus* zum Teil in den Händen gehabt hatte, und erkannte richtig ihre Zusammensetzung, ohne indessen in ihr Wesen eindringen zu können; er hielt ihren Aufbau sogar für völlig verschieden von demjenigen der bekannten Platinammoniaksalze¹⁾.

Vor mehr als zehn Jahren wurde nun von *A. Werner* gezeigt, dass sowohl diese, als Nitroso-hydroxo-tetrammin-ruthenesalze anzusprechende Reihe:



als auch die ihr verwandten, durch Ersatz der Hydroxylgruppe erhaltenen Nitroso-chloro- bzw. Nitroso-bromo- und Nitroso-aquoreihen ganz ähnliche Gesetzmässigkeiten aufweisen, wie zahlreiche komplexe Reihen des Platins resp. des Kobalts²⁾. Dadurch wurde die Gültigkeit der Koordinationszahl sechs für das Rutheniumatom festgestellt und die Grundlage zur Interpretation anderer komplexer Rutheniumverbindungen geschaffen.

Es blieb aber noch die weitere Folgerung aus der Koordinationslehre, nämlich die oktaëdrische Anordnung der sechs Gruppen um das Zentralatom, zu beweisen übrig. Diese Lücke sollte nun ausgefüllt werden, nachdem der analoge Beweis u. a. für drei Elemente der Platingruppe, Pt³⁾, Ir⁴⁾ und Rh⁵⁾, unter Auswertung der durch jene Anordnung unter gewissen Umständen bedingten Molekelasymmetrie gelungen war. Dies erschien umso wichtiger, als das Rutheniumatom in manchen Verbindungen die Neigung zeigt, scheinbar nur fünf Gruppen an sich direkt zu ketten, während in einigen koordinativ gesättigten Komplexen dieses Elements eine der sechs Stellen vorzugsweise durch besondere Gruppen besetzt ist, wie wenn sie den übrigen fünf nicht gleichwertig wäre. So kennt man sehr stabile Reihen:



(R = ein einwertiges positives Radikal).

¹⁾ *C. Claus*, Bl. Ac. Pétersb. **4**, 455 (1862); *A. Joly*, C. R. **108**, 1300 (1889).

²⁾ B. **40**, 2616 (1907).

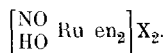
³⁾ Vierteljahrsschr. der Naturf. Ges. Zürich, **62**, 563 (1917).

⁴⁾ Helv. **3**, 472 (1920). ⁵⁾ B. **45**, 1228 (1912).

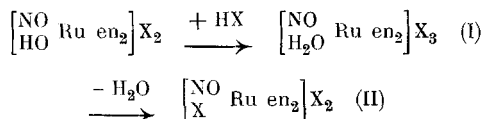
⁶⁾ *J. L. Howe*, Am. Soc. **23**, 78 ff. (1901).

⁷⁾ *A. Joly*, C. R. **107**, 994 (1888).

Auch hier, wie bei den ähnlichen Iridiumverbindungen, musste erst ein zur Erforschung von räumlichen Verhältnissen günstiges Material zugänglich gemacht werden, und wiederum erwies es sich — wie dort — als äusserst schwierig, die nötigen Brücken in der Gestalt von Äthylendiaminmolekeln einzuführen, wenn man die Substitution an Halogenokomplexen des drei- bzw. vierwertigen Rutheniums vornahm. Nach vielen misslungenen Versuchen in dieser Richtung fanden wir endlich, dass die oben erwähnte Nitroso-hydroxo-tetrammin-ruthenereihe ihr sämtliches Ammoniak leicht gegen Äthylendiamin austauscht, wobei eine Molekel Diamin an Stelle von zwei Ammoniakmolekeln eintritt. Die so erhaltene neue Reihe ist somit ein Analogon des Mutterkomplexes, wie z. B. die 1,2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltreihe der 1,2-Dinitro-tetrammin-kobaltreihe analog ist; in der Tat enthält der neue Komplex die beiden Gruppen NO und HO noch intakt. Wir werden nun fortan die Salze dieser Reihe als Nitrosohydroxo-diäthylendiamin-ruthenesalze bezeichnen und uns folgender Formel bedienen:



Die Eigenschaften dieser und der Nitrosohydroxo-tetrammin-ruthenereihe sind recht ähnlich. Die Salze sind gelb bis orange-gelb gefärbt und geben rein gelbe, neutrale Lösungen; sie krystallisieren gut und grösstenteils ohne Krystallwasser. An sich sehr beständig, gehen diese Salze durch Behandlung mit sehr konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren in orangefarbene, sauer reagierende Salze der entsprechenden Aquoreihe (I) über; bei hoher Temperatur unter Druck wirken diese Säuren weiter, indem das primär gebildete Komplexwasser durch Halogen ersetzt wird, wobei tief braunrote Salze der entsprechenden Chloro- bzw. Bromoreihe (II) entstehen:



Ob den beiden Gruppen NO und HO die Stellung 1,2 (cis) oder 1,6 (trans) zukommt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden,

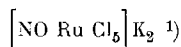
weil man vor allem die von der Theorie vorausgesehenen Stellungsisomeren der Nitroso-hydroxo-diäthylendiamin-ruthene- bzw. Nitroso-hydroxo-tetrammin-ruthenereihen nicht kennt. Da aber Salze der beiden Reihen sehr ähnliche Lichtabsorption zeigen und fast alle wasserfrei krystallisieren, lässt sich die gleiche Struktur der beiden Komplexe mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen.

Die Anwesenheit von zwei Brücken im neuen Komplex ermöglicht indessen einen weiteren Einblick in seine Struktur, denn die Theorie sieht bekanntlich nur für die 1,2-Diacido-diäthylendiamin-metallkomplexe zwei optisch-aktive Formen voraus. Es sollte daher die Spaltung der neuen Reihe mittelst der so oft erprobten Salzbildungsmethode versucht werden; die Spaltbarkeit des Komplexes würde sowohl für seine oktaëdrische Anordnung wie für die 1,2-Stellung der beiden negativen Gruppen zugleich beweisend sein.

Fünf verschiedene optisch-aktive Säuren wurden nacheinander als Spaltungsmittel verwendet, und zwar: d-(α -Brom)- π -camphersulfonsäure, d- α -Camphersulfonsäure, d-Camphersäure, d-Nitrocampher und d-Weinsäure — alle ohne den gewünschten Erfolg (s. exp. Teil). Dieses Ergebnis lässt — immerhin mit Vorbehalt — auf 1,6-(trans-)Stellung der Gruppen NO und HO schliessen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials: Kalium-nitroso-pentachloro-rutheneat.



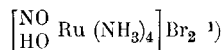
50 gr käufliches Ruthenichlorid RuCl_3 wurden in einer Porzellanschale auf dem Sandbade mit 500 cm^3 konzentrierter Salpetersäure bis zur Syrupdicke eingedampft. Hierauf wurden 500 cm^3 konzentrierter Salzsäure zugegeben und die Flüssigkeit wurde auf die Hälfte eingedampft. Man wiederholte den Zusatz von 500 cm^3 Salzsäure und engte dann auf ca. 250 cm^3 ein. Als die Flüssigkeit auf 30° C. abgekühlt war, fügte man die Lösung von 50 gr Kaliumchlorid in 150 cm^3 Wasser hinzu, wobei sofort das violettbraune Kalium-nitroso-pentachloro-rutheneat ausfiel.

1) Vergl. A. Werner, B. 40, 2620 (1907).

Nach einer Viertelstunde wurde das Salz abgesaugt, mit gesättigter Kaliumchloridlösung und dann mit etwas Alkohol und Äther gewaschen. Das auf die Hälfte eingeengte Filtrat lieferte beim Erkalten noch ziemlich viel Salz, vermengt mit Kaliumchlorid. Die abgesaugte Krystallisation wurde vorsichtig mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgelaugt, wobei alles Kaliumchlorid mit wenig Ruthenverbindung in Lösung ging; das zurückgebliebene Salz wurde wie die erste Fällung behandelt.

Die Gesamtausbeute an lufttrockenem Salz betrug 50 gr.

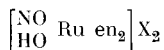
Darstellung des Nitroso-hydroxo-tetrammin-ruthenebromids



Das obige Kaliumsalz wurde in zwei Portionen wie folgt verarbeitet:

25 gr davon wurden in 150 cm³ Wasser von 30° C. gelöst, filtriert und mit 50 cm³ ca. 18proz. Ammoniak versetzt. Die Flüssigkeit wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis ihre anfänglich rote Farbe einer gelbbraunen gewichen war. Man versetzte die abgekühlte Lösung in einer Schale mit 100 gr pulverisiertem Natriumbromid, und förderte die Krystallisation durch Reiben der Wandung. Nach ca. 20 Minuten wurde der gebildete graugelbe Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol und etwas Äther gewaschen. Ausbeute (lufttrocken) 12,5 gr. Die zweite Portion ergab 12,8 gr.

Darstellung der Nitroso-hydroxo-diäthylendiamin-ruthenereihe.



20 gr Nitroso-hydroxo-tetrammin-ruthenebromid wurden in einem Kölbchen mit 80 cm³ 10proz. wässriger Äthylendiaminlösung übergossen und eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das gelbe Salz ging dabei unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak in Lösung. Nachdem die grösste Menge des entstandenen Ammoniaks verjagt war, wurde die gelbbraune Lösung filtriert und das abgekühlte Filtrat mit 25 gr pulverisiertem Kaliumjodid versetzt, wodurch rasch ein dicker Brei von glänzenden, gold-

¹⁾ Vergl. A. Werner, B. 40, 262 (1907).

gelben Blättchen ausgeschieden wurde. Diese Fällung wurde abgeseugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet; aus dem auf die Hälfte eingedampften Filtrat krystallisierte beim Erkalten noch eine beträchtliche Menge des gleichen, jedoch weniger reinen Salzes, welche gleich der ersten behandelt wurde. Die Gesamtausbeute betrug 12 gr.

Dieses Rohjodid der neuen Reihe stellte kleine Blättchen von hellgelber Farbe mit einem graubraunen Stich dar, welcher wohl durch eine Spur kolloidal verteilten Rutheniums verursacht ist. Diese Verunreinigung lässt sich auch durch wiederholtes Umkrystallisieren des Salzes aus den sorgfältig filtrierten Lösungen nicht entfernen; das mehrmals umkrystallisierte Jodid lieferte folgende Analysendaten.

0,0810 gr Subst. gaben	0,0158 gr Ru;
36,41 mgr Subst. gaben	32,96 mgr AgJ;
17,64 mgr Subst. gaben	5,97 mgr CO ₂ und 5,66 mgr H ₂ O;
10,40 mgr Subst. gaben	1,2348 cm ³ (korr.) N ₂ (18,5°, 726 mm)
C ₄ H ₁₇ O ₂ N ₅ J ₂ Ru	Ber. Ru 19,46 J 48,56 C 9,18 H 3,28 N 13,40 %
	Gef. „ 19,51 „ 48,93 „ 9,23 „ 3,59 „ 13,28 %

Diese Befunde lassen über die Zusammensetzung sowohl als über die Natur der Verunreinigung keinen Zweifel übrig.

Salze der Nitroso-hydroxo-diäthylendiamin-ruthenereihe.

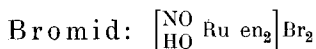


Wie schon erwähnt, lässt sich das Rohjodid der Reihe durch Umkrystallisieren nicht reinigen; man gelangt indessen leicht auf einem Umwege zum Ziel. Lässt man nämlich in der Lösung des durch Rutheniumschwarz verunreinigten Jodides einen voluminösen, doch gut filtrierbaren Niederschlag entstehen, so wird die Verunreinigung mitgerissen und das Filtrat völlig frei davon.

Demgemäss wurde die konzentrierte Lösung von 10 gr Rohjodid mit soviel 10proz. Silbernitratlösung tropfenweise unter Umrühren versetzt, als zur Fällung ungefähr eines Viertels des gesamten Jods ausreichend war. Man erhitzte eine kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtrierte das Silberjodid ab und fällte das klare, grünlichgelbe Filtrat nach genügendem Einengen mit pulverisiertem Kaliumjodid im Überschuss; das reine Jodid scheidet sich dabei in schön glänzenden, goldgelben Blättchen aus (lufttrocken 9,5 gr).

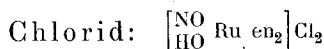
Das Salz ist bei Zimmertemperatur ziemlich gut löslich in Wasser, leicht beim Erwärmen. Man erhält es beim Umkrystallisieren als kleine wetzsteinförmige Täfelchen. Es ist wasserfrei.

0,0883 gr Subst. gaben	0,0171 gr Ru
34,86 mgr Subst. gaben	31,28 mgr AgJ
$C_4H_{17}O_2N_5J_2Ru$	Ber. Ru 19,46 J 48,56 %
	Gef. „ 19,37 „ 48,50 %



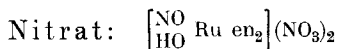
1 gr reines Jodid wurde mit frisch gefälltem Silberbromid (aus 1 gr Silbernitrat) und 10 cm³ Wasser angerührt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die hierauf von den Silberhalogeniden abgesaugte Lösung wurde samt dem Waschwasser des Niederschlages auf ca. 5 cm³ eingengt und über konzentrierter Schwefelsäure in einem Exsikkator zur Krystallisation gestellt. Über Nacht bildeten sich schöne, gelbe, dünne Prismen (Nadeln). Das Bromid wurde abgesaugt und auf einer Tonplatte an der Luft getrocknet. Ausbeute 0,6 gr. Das Salz ist wasserfrei und leicht löslich in Wasser.

0,0810 gr Subst. gaben	0,0191 gr Ru
32,14 mgr Subst. gaben	28,13 mgr AgBr
$C_4H_{17}O_2N_5Br_2Ru$	Ber. Ru 23,72 Br 37,28 %
	Gef. „ 23,58 „ 37,24 %



1 gr reines Jodid wurde mit frisch gefälltem Silberchlorid aus 1 gr Silbernitrat in der gleichen Weise umgesetzt und auf Chlorid verarbeitet, wie bei der Darstellung des Bromids beschrieben ist. Es wurden 0,5 gr feine, gelbe Nadeln erhalten. Das leicht lösliche Chlorid enthält kein Krystallwasser.

0,0784 gr Subst. gaben	0,0234 gr Ru
30,26 mgr Subst. gaben	25,45 mgr AgCl
$C_4H_{17}O_2N_5Cl_2Ru$	Ber. Ru 29,93 Cl 20,87 %
	Gef. „ 29,85 „ 20,81 %



Man setzte 1,5 gr reines Jodid mit 0,975 gr Silbernitrat in 10 cm³ Wasser auf dem Wasserbade um, engte die vom Silber-

jodid abgesaugte klare, gelbe Lösung bis auf ca. 6 cm³ ein und liess über konzentrierter Schwefelsäure stehen. Nach mehreren Stunden krystallisierte das Nitrat der Reihe in Form von schönen, derben, dunkelgelben Prismen aus. Das auf Ton an der Luft getrocknete Salz wog 0,6 gr. Das Nitrat ist leicht löslich und enthält kein Krystallwasser.

0,0826 gr Subst. gaben 0,0212 gr Ru
 5,12 mgr Subst. gaben 1,1466 cm³ (korr.) N₂ (19°, 724 mm)

C ₄ H ₁₇ O ₈ N ₇ Ru	Ber.	Ru 25,82	N 24,90 %
Gef. „	„	25,67	„ 25,05 %

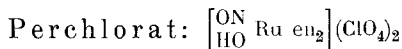


1,2 gr reines Jodid wurden mit 0,716 gr Silbersulfat und 10 cm³ Wasser angerührt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die vom Silberjodid abgesaugte Lösung wurde auf ca. 5 cm³ eingengt und über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einigen Stunden krystallisierte das Sulfat in Form von gelben Nadeln aus. Das in üblicher Weise isolierte Salz wog lufttrocken 0,6 gr. Das Sulfat ist wasserfrei und leicht löslich in Wasser.

0,0745 gr Subst. gaben 0,0212 gr Ru

0,1218 gr Subst. gaben 0,0543 gr BaSO₄

C ₄ H ₁₇ O ₆ N ₆ SRu	Ber.	Ru 28,52	SO ₄ 26,33 %
Gef. „	„	28,46	„ 26,23 %



Dieses schöne Salz wurde aus dem weiter unten beschriebenen d-(α-Brom)-π-Camphersulfonat der Reihe bereitet. 3 gr davon wurden mit 70proz. Überchlorsäure gerade überschichtet, gut durchgerieben und mit 5 cm³ Alkohol verrührt. Das gelbe Krystallmehl des Perchlorats wurde scharf abgesaugt und mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen. Das so erhaltene Salz wurde in 6 cm³ heissem Wasser gelöst und über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einigen Stunden wurden die auskrystallisierten grossen flachen Prismen (Tafeln) von schöner gelber Farbe in üblicher Weise isoliert (0,8 gr).

Das leicht lösliche Perchlorat enthält kein Krystallwasser.

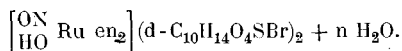
0,0852 gr Subst. gaben 0,0184 gr Ru

7,48 mgr Subst. gaben 1,0094 cm³ (korr.) N₂ (19°, 724 mm)

C₄H₁₇O₁₀N₅Cl₂Ru Ber. Ru 21,74 N 14,97 0/0

Gef. „ 21,60 „ 15,03 0/0

d-(α-Brom)-π-camphersulfonat:



Dieses Salz wurde zum Zweck der Spaltung des neuen Rutheniumkomplexes in optisch-aktive Komponenten dargestellt.

3 gr Rohjodid der Reihe wurden mit 4,996 gr d-(α-brom)-π-camphersulfonsaurem Silber und 20 cm³ Wasser so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die gelbe Lösung über dem zusammengeballten Silberjodid ganz klar erschien. Hierauf wurde sie vom Niederschlag abgesaugt, der letztere wurde mit ca. 5 cm³ Wasser nachgewaschen und die vereinigten Filtrate wurden auf ca. 10 cm³ eingengt. Beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure erreichte die Lösung zuerst eine syrupöse Konsistenz, dann (nach 48 Stunden) krystallisierten derbe, gelbe, vielfach verwachsene Prismen aus. Nach dem Verdünnen der Mutterlauge mit etwas Alkohol wurden die Krystalle abgesaugt und auf Ton getrocknet, wobei sie rasch verwitterten. Im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergab das Salz folgende Analysenwerte:

0,2432 gr Subst. gaben 0,0275 gr Ru

C₂₄H₄₅O₁₀N₅S₂Br₂Ru Ber. Ru 11,44 0/0 Gef. Ru 11,31 0/0

Eine kleine Probe des leicht löslichen Salzes wurde in wenig warmem Wasser gelöst und durch Zusatz von pulverisiertem Kaliumjodid in das entsprechende Jodid verwandelt; dieses schied sich dabei sofort in schön glänzenden Täfelchen vom Aussehen des Ausgangsjodids aus. Die Polarisation seiner wässrigen Lösung ergab in der Tat keine Drehung.

Das Salz wurde auf Perchlorat verarbeitet (s. d.).

d-Campher-α-sulfonat: $\left[\begin{array}{c} \text{NO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Ru en}_2 \right] (\text{d-C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{S})_2$

In Fortsetzung der Spaltungsversuche wurde 1 gr Jodid der Reihe mit 1,3 gr d-campher-α-sulfonsaurem Silber in 6 cm³

Wasser auf dem Wasserbade umgesetzt. Nach dem Filtrieren wurde die klare Lösung samt dem Waschwasser des Silberjodidniederschlages bis auf ca. 3 cm³ eingengt und über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurden die ausgeschiedenen Krystalle des d-Campher- α -sulfonates abgesaugt und an der Luft getrocknet. Das leicht lösliche Salz stellt grosse gelbe Blätter dar und enthält kein Krystallwasser.

0,2185 gr Subst. gaben 0,0301 gr Ru

$C_{24}H_{47}O_{10}N_5S_2Ru$ Ber. Ru 13,91 % Gef. Ru 13,77 %

Als eine kleine Menge des Salzes in das entsprechende Jodid verwandelt wurde, erwies sich seine wässrige Lösung als optisch inaktiv.

Weitere Versuche zur Spaltung der Reihe in optisch-aktive Komponenten.

a) Mittelst der d-Camphersäure.

1 gr Jodid wurde mit 6 cm³ Wasser und 1 gr (ber. 0,8 gr) d-campher-saurem Silber angerührt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung über dem zusammengehaltenen Gemisch von gebildetem Silberjodid und überschüssigem Silbercamphorat klar erschien. Die filtrierte Lösung samt Waschwasser wurde durch einen vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure von einer Spur Silber (als Camphorat in der Lösung enthalten) befreit. Die hierauf filtrierte Lösung wurde auf ca. 3 cm³ eingengt, wobei feine gelbe Nadelchen krystallisierten, welche nach dem Erkalten die Flüssigkeit watteähnlich ausfüllten.

Das Salz hielt beim Absaugen so hartnäckig die Mutterlauge zurück, dass es zwischen Filtrierpapier abgepresst werden musste. Die so erhaltene gelbe Masse zeigte kein deutliches krystallinisches Gefüge mehr; von einer Analyse wurde abgesehen.

Das aus dem Salz bereitete Jodid erwies sich als optisch inaktiv.

b) Mittelst der d-Weinsäure.

1 gr Jodid wurde in 6 cm³ Wasser gelöst und auf dem Wasserbade mit 0,7 gr Silber-d-tartrat umgesetzt, bis die Lösung über dem Niederschlag klar erschien. Sie wurde abgesaugt; den Niederschlag wusch man mit ca. 2 cm³ Wasser aus. Die vereinigten Filtrate wurden auf ca. 3 cm³ eingengt und über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Lösung nahm allmählich eine syrupöse Konsistenz an; nach 48 Stunden krystallisierten dicke, verwachsene, braungelbe Prismen aus. Man war gezwungen, die Mutterlauge mit etwas Alkohol zu verdünnen, um die Krystalle absaugen zu können. Sie hielten immer noch nicht unbedeutliche Teile des dicken Syrups zurück und mussten durch Zerreiben auf einer Tonplatte davon befreit werden. Von einer Analyse des so erhaltenen gelben Pulvers wurde abgesehen.

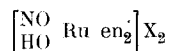
Das entsprechende, aus diesem Salz durch Umsatz mit Kaliumjodid dargestellte Jodid erwies sich in wässriger Lösung ebenfalls als inaktiv.

c) Mittelst d-Nitrocamphers.

Mit diesem Spaltungsmittel konnten wir noch weniger erzielen, weil das entsprechende Salz nicht kristallisierte.

Zusammenfassung.

1. Es wird über die Bildung der Nitroso-hydroxo-diäthylen-diamin-ruthenereihe:



berichtet, welche den ersten Typus der Rutheniumkomplexe mit Aminen (Diaminen) darstellt.

2. Es werden einige Salze dieser Reihe beschrieben.
3. Es wird auf Grund der negativen Resultate der Spaltungsversuche der Reihe mit Hilfe von fünf verschiedenen optisch-aktiven organischen Säuren mit Vorbehalt auf die 1,6-(trans-)Stellung der NO- und OH-Gruppen im Komplex geschlossen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität,
28. September 1920.

Zur Kenntnis des Camphers

von

L. Ruzicka.

(4. X. 20.)

I. Über die direkte Gewinnung reinen Bornylens.

(Mithgearbeitet von E. Rothheim.)

Die Methode der Zersetzung quaternärer Ammoniumbasen, deren Anwendung bei Alkaloidverbindungen zu so schönen Erfolgen führte, wurde in der Terpenchemie, soweit aus der Literatur ersichtlich ist, bisher noch nicht benützt. Sie dürfte gerade hier in manchen Fällen von Vorteil sein, wenn es sich um die Gewinnung wenig beständiger Terpenkohlenwasserstoffe handelt. Die als Ausgangsstoffe für die Anwendung dieser Methode nötigen Amine sind einmal über die Nitrosochloride von Kohlenwasserstoffen und dann hauptsächlich aus Ketonen über die Oxime oder durch direktes Behandeln mit Ammoniumformiat leicht zugänglich.

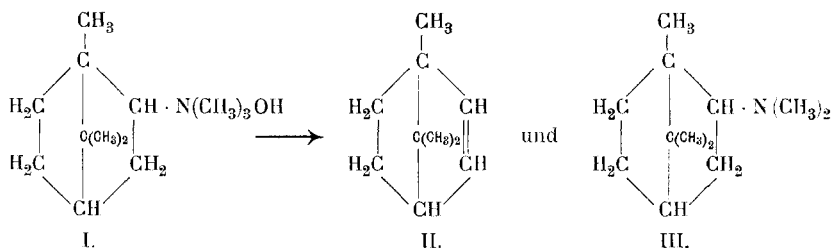
Die gewöhnlichen Darstellungsmethoden der Kohlenwasserstoffe (Wasser- oder Halögenwasserstoffabspaltung) führen oft zu Umlagerungen, wobei nur an das bekannte Beispiel der *Wagner*-schen Umlagerung zu erinnern wäre, die in der Campherreihe eintritt, wenn man das normalerweise anzunehmende Produkt einer Abspaltungsreaktion aus Bornylderivaten — das Bornylen (II) — zu gewinnen versucht. Auch die gelindeste bisherige Abspaltungsmethode für die Gewinnung von Terpenkohlenwasserstoffen — die Zersetzung der Xanthogensäureester nach *Tschugaeff* — verläuft hier wenigstens teilweise unter Umlagerung. So ist es *Tschugaeff*¹⁾ zwar gelungen, aus Bornyl-xanthogenat Bornylen zu gewinnen, das aber durch Camphen verunreinigt war, und auch nach der Entfernung des letzteren etwa den gleichen Schmelzpunkt von ca. 103° zeigte, den das Bornylen aufweist, das aus Bornylhaloiden durch Einwirkung von alkoholischem Kali²⁾ neben Camphen erhalten wird. Es scheint also, dass sich das Bornylen nicht ganz von Camphen oder sonstigen Begleitstoffen befreien

¹⁾ C. 1905, I. 94.

²⁾ *Wagner* und *Brykner*, B. 33, 2121 (1900), geben den Smp. zu 97,5 bis 98°; *J. Kondakow*, C. 1910, I. 2089, zu 103—104° an.

lässt, denn reines Bornylen, das von *Bredt*¹⁾ auf Umwegen (aus der Bornylen-carbonsäure) erhalten wurde, schmilzt bei 113°.

Bei direkten Abspaltungsreaktionen aus Bornylderivaten ist es also bisher nicht gelungen, die *Wagner*'sche Umlagerung vollständig zu vermeiden. In dieser Beziehung erwies sich nun die Methode der Zersetzung quaternärer Ammoniumbasen den anderen überlegen, denn durch Destillation des Bornyl-trimethylammoniumhydroxyds (I) konnten wir neben Bornyl-dimethylamin (III) reines, camphenfreies Bornylen (II) vom Smp. 111—112° (unkorr.; beim nicht umkrystallisierten Rohprodukt) erhalten.



Hiemit, wie durch die in anderem Zusammenhange zu beschreibende Herstellung von Pinen auf analogem Wege dürfte die Brauchbarkeit dieser Methode in der Terpenreihe erhärtet sein und soll noch an anderen Beispielen erprobt werden.

Experimentelles.

Darstellung des Bornyl-trimethylammoniumjodids.

Das zur Gewinnung der quaternären Ammoniumbase I nötige Bornylamin stellten wir nach der Vorschrift von *Leuckart*²⁾ her, und zwar wurde beim Verarbeiten von je 60 gr Campher und Ammoniumformiat in einem Autoklaven mit 0,8 Liter Inhalt ein Druck von 60 Atmosphären erhalten. Aus dem bei der Aufarbeitung entstehenden Gemisch von Campher und Bornylamin wurde letzteres durch Aufnehmen in Salzsäure, Abfiltrieren des ungelösten Camphers und vollständiges Eindampfen auf dem Wasserbade als Chlorhydrat gewonnen, und so direkt in üblicher Weise der erschöpfenden Methylierung unterworfen. Das hiebei

1) A. **366**, 50 (1909).

2) Siehe *Wallach* und *Griepenkerl*, A. **269**, 347 (1892).

entstehende Bornyl-trimethylammoniumjodid ist nach der gleichen Methode schon von *Forster*¹⁾ dargestellt worden. Wir fanden folgende Aufarbeitung am zweckmässigsten: Nachdem das Bornylaminchlorhydrat wiederholt mit molekularen Mengen Natriumäthylat und Methyljodid in kochender alkoholischer Lösung behandelt worden war, entfernten wir den Alkohol vollständig (zum Schluss im Vakuum) und extrahierten den festen Rückstand mit Chloroform im *Soxhlet*apparat. Aus der konzentrierten Chloroformlösung kann durch Füllen mit Äther reines Bornyl-trimethylammoniumjodid erhalten werden. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 245° (unkorr.) unter Zersetzung (*Forster* Smp. 250°) und besteht aus weissen Blättchen.

Das gleiche Bornyl-trimethylammoniumjodid entstand beim Zusammengeben von Bornyl-dimethylamin (III) mit Methyljodid. Das auch von *Forster*²⁾ beschriebene Bornyl-dimethylamin stellten wir her durch Erhitzen von Bornylamin-chlorhydrat mit der vierfachen Gewichtsmenge 35%iger Formaldehydlösung auf ca. 130° im Autoklaven nach der Methode von *Eschweiler*³⁾. Das mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Produkt wurde in Äther aufgenommen und destilliert; es ist flüssig und zeigt den von *Forster* angegebenen Sdp. von ca. 210—212°.

Darstellung des Bornylens aus dem Bornyl-trimethylammoniumhydroxyd (I).

Das Jodid wurde in konzentrierter wässriger Lösung eine Stunde mit Silberoxyd geschüttelt, filtriert und die Lösung im Vakuum bei 30° zu einem dicken Syrup eingedampft. Beim weiteren Erhitzen im absoluten Vakuum ($\frac{1}{8}$ mm), wobei die Temperatur allmählich gesteigert wurde, verwandelt sich die Substanz in eine feste weisse Masse, die sich erst bei etwa 200° ohne zu schmelzen zersetzt. Unter diesen Bedingungen ist die Zersetzungsdauer von 10 gr Bornyl-trimethylammoniumhydroxyd mindestens zwei Stunden. Die entweichenden Produkte wurden in einer mit Kohlendioxyd-Äther gekühlten Vorlage aufgefangen; durch Versetzen mit Essigsäure wurden die basischen Anteile entfernt und das sofort fest abgeschiedene Bornylen abfiltriert

¹⁾ Soc. **75**, 945 (1899).

²⁾ Soc. **75**, 945 (1899).

³⁾ B. **38**, 880 (1905).

und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abpressen auf Ton oder Trocknen in konzentrierter ätherischer Lösung mit Natrium schmilzt es bei ca. 111—112°¹⁾ und besitzt die schon bekannten Eigenschaften des Bornylens, von denen nur die ungemein grosse Flüchtigkeit hervorgehoben sei. Sogar beim vorsichtigen Abddestillieren des Äthers scheidet sich ein beträchtlicher Anteil des Körpers fest im Kühler ab.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Bornylen in Camphersäure übergeführt. 0,6 gr Kohlenwasserstoff wurden mit einigen Tropfen Benzol verflüssigt und mit einer 2proz. Lösung von 2,0 gr Kaliumpermanganat bis zum Verschwinden der Violett-färbung zwei Tage geschüttelt. Nach dem Entfärben mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure wurde im Extraktionsapparate mit Äther ausgezogen; der Extrakt liefert beim völligen Eindampfen 0,8 gr fester Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 185—186° schmilzt und nach der Mischprobe mit der gleich schmelzenden d-Camphersäure identisch ist (185—186°).

Aus der oben gewonnenen essigsäuren Lösung der basischen Anteile von der Zersetzung des Bornyl-trimethylammoniumhydroxyds wurde durch Versetzen mit Natronlauge etwas flüssige Base (etwa die Hälfte der Bornylenmenge) abgeschieden. Diese wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen desselben mit Methyljodid versetzt, wobei sofort festes Bornyl-trimethylammoniumjodid gebildet wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Äther wird es als schwach gefärbtes Krystallpulver gewonnen, das beim Trocknen im Vakuum bei ca. 60° farblos wird und bei 278—279° unter Zersetzung schmilzt.

0,2664 gr Subst. gaben²⁾ 0,1929 gr Ag J

$C_{13}H_{26}NJ$	Ber. J 39,30%
	Gef. „ 39,13%

Das regenerierte Jodid ist also vom Ausgangsjodid im Schmelzpunkt verschieden und soll als Isobornyl-trimethylammoniumjodid bezeichnet werden, da es sich dabei wohl um die gewöhnliche Borneol-Isoborneol-Isomerie handelt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass schon im Ausgangsjodid ein Gemisch von Stereoisomeren,

¹⁾ Bei zwei Darstellungen konstant.

²⁾ In wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, wobei sofort AgJ ausfällt, und mit Salpetersäure angesäuert.

entsprechend dem Bornylamin und Neobornylamin *Forsters*¹⁾, vorliegt, die bei der Zersetzung der Ammoniumbasen in verschiedenen Richtungen (Bornylen II und Iso- oder Neobornyl-dimethylamin III) gespalten werden.

II. Über die Natriumkondensation des Homocamphersäure-esters.

(Mitbearbeitet von *W. Kuhn*.)

Dieser Versuch wurde in der Absicht unternommen, eine Methode ausfindig zu machen, die geeignet wäre für den Aufbau der unbeständigen bicyclischen Terpenklassen mit einem Dreiring oder Vierring (Thujon und Pinen bezw. Pinocamphon). Zur Synthese von Campher- und Fenchonketonen, die nur aus Fünf- oder Sechsringen bestehen, wurde in den meisten Fällen²⁾ bisher die trockene Destillation der Calcium- und Bleisalze von Dicarbonsäuren (Homocamphersäure und Analoge) benützt. Seltener fand die Zersetzung der mittels Essigsäureanhydrid³⁾ gewonnenen Dicarbonsäureanhydride Anwendung. Die hierzu nötigen Temperaturen würden bei der Übertragung dieser Methoden auf das Tri- und Tetroceansystem Ringaufspaltung bewirken. So konnten weder *Wallach*⁴⁾ aus dem Calciumsalze der Pinocamphersäure, noch *Bonsdorff*⁵⁾ aus dem der Pinsäure bicyclische Verbindungen erhalten.

Die Natriumkondensation derartiger Dicarbonsäureester dürfte bei Temperaturen verlaufen, die von den erwähnten empfindlichen Körperklassen noch vertragen werden. Diese Methode ist zwar für die Herstellung bicyclischer Terpenverbindungen noch nicht benützt worden; dass sie jedoch zu dem Zwecke gut brauchbar ist, folgt aus der von uns recht glatt bewirkten Überführung des Homocamphersäure-esters (I) durch Natrium in Camphocarbonester (II), der bei der Spaltung Campher (IV) lieferte. Versuche zur Anwendung dieser Reaktion bei den angeführten Aufgaben sind in Angriff genommen.

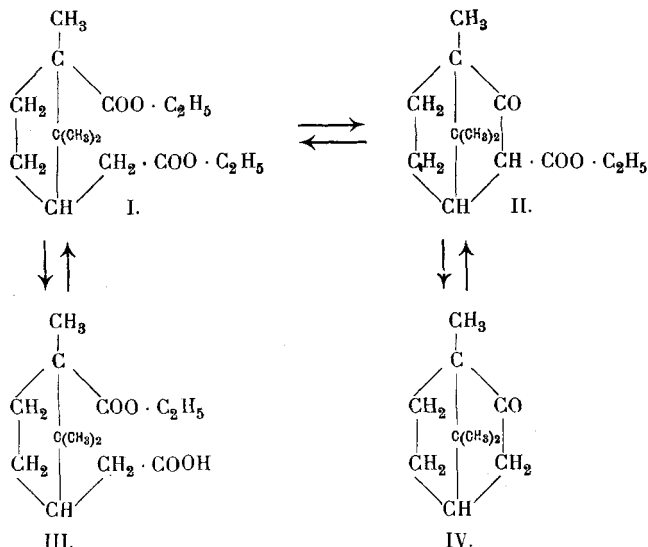
¹⁾ Soc. **73**, 386 (1898); **75**, 934 (1899); **77**, 1152 (1900).

²⁾ Als erste sind zu nennen *Haller*, C. R, **122**, 446 (1896), sowie *Bredt* und *v. Rosenberg*, A. **289**, 1 (1896).

³⁾ Methode von *Blanc*, C. **1907**, II. 685.

⁴⁾ A. **346**, 236 (1906).

⁵⁾ B. **44**, 3208 (1911) auf Anregung von *G. Komppa*.



Experimentelles.

Bei den Versuchen sind wir ausgegangen von der in bekannter Weise aus d-Campher hergestellten Camphocarbonsäure, die nach der Vorschrift von *Roser*¹⁾ durch alkoholische Salzsäure verestert wurde. Der Camphocarbonsäure-äthylester (II) siedet bei 150—152° (12 mm)²⁾ und zeigt auch in verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine starke Grünfärbung.

Herstellung des Homocamphersäure-esters (I).

Haller und *Minguin*³⁾ geben an, dass durch Erhitzen von Camphocarbonester mit Natriumäthylat auf 150—200° neben Campher und unverändertem Camphocarbonester etwas Homocamphersäure-ester erhalten wird. Ein Vorversuch zeigte uns, dass bei 150° noch keine merkliche Bildung von Homocamphersäure-ester eintritt. Im Bestreben, die Aufspaltung des Camphocarbonesters möglichst vollständig durchzuführen, erhitzen wir daher 14 gr dieses Esters mit einer Lösung von 1,4 gr Natrium in 90 cm³ absolutem Alkohol im Autoklaven 24 Stunden auf ca.

¹⁾ B. **18**, 3113 (1885); siehe auch *Brühl*, B. **24**, 3391 (1891).

²⁾ Nach *Brühl* (l. c.) 167° (21 mm).

³⁾ C. R. **110**, 410 (1890).

200°. Bei der Aufarbeitung war das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, einen Homocamphersäure-ester zu erhalten, der unbedingt frei von bicyclischen Verbindungen ist. Nach schwachem Ansäuern mit Eisessig wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure wird ein Öl abgeschieden, das keine Eisenchloridreaktion zeigte (wodurch die Abwesenheit von Camphocarbonester nachgewiesen ist) und bald erstarrte. Nach seinem Smp. von ca. 75°, der auch nach der Destillation im Vakuum unverändert bleibt, besteht es aus der Homocampher-estersäure III¹⁾ und verdankt seine Entstehung dem Vorhandensein geringer Mengen Wasser, das auch bei vorsichtigem Arbeiten im Autoklaven nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Die Menge der Estersäure variierte auch bei verschiedenen Versuchen und ist unten bei der Gesamtausbeute an Homocamphersäure-ester berücksichtigt.

Die in Äther gelösten neutralen Anteile von der Aufarbeitung bestehen aus Campher und Homocamphersäure-ester, der bei 170—172°²⁾ (12 mm) siedet. Auch hier war Camphocarbonester nicht einmal durch die Eisenchloridreaktion nachweisbar. Der so gewonnene Homocamphersäure-ester wurde trotzdem vorsichtshalber nicht direkt zur Kondensation benützt, sondern zuerst durch 15stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure in die Estersäure III vom Smp. 75° übergeführt, die hierbei praktisch quantitativ gebildet wird.

Die Gesamtmenge der festen Estersäure wurde zur weiteren Reinigung in alkalischer Lösung durch Ausschütteln mit Äther von etwaigen neutralen Produkten befreit und dann durch zwölfstündiges Kochen mit der fünffachen Menge 20proz. absolut-alkoholischer Schwefelsäure in den Homocamphersäure-ester übergeführt, der zur Kondensationsreaktion benützt wurde. Derselbe siedet wie oben angegeben und zeigt keine Eisenchloridreaktion.

Nachdem so der Verlauf der Aufspaltung des Camphocarbonesters aufgeklärt war, wurde bei späteren Versuchen unter Vereinfachung des Verfahrens gleich nach dem Abdestillieren des

¹⁾ *Haller*, B. **22**, R. 576 (1889) gibt den Smp. zu 77—78° an

²⁾ Nach *Haller*, B. **22**, R. 576 (1889) liegt der Sdp. bei 208—218° (65 mm).

Alkohols das ganze Gemisch mit konzentrierter Salzsäure gekocht, auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Natronlauge aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt und noch Wasserdampf durchgeleitet, um Spuren von Campher zu entfernen; durch Anäuern wurde die Estersäure III isoliert und verestert. Man erhält so ca. 60 Prozent Ausbeute an reinem Homocamphersäure-ester.

Natriumkondensation des Homocamphersäure-esters.

4 gr des Esters werden mit 0,45 gr Natrium in 6 cm³ Xylol am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsausschluss aufgeköcht, wozu nach die Reaktion eintritt und eine kurze Zeit das Xylol von selbst im Sieden erhält. Nach vierstündigem Kochen im Ölbade wurde die gelatinöse Masse mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und mit Äther ausgezogen. Die Lösungsmittel wurden vollständig entfernt (zum Schluss im Vakuum bei 100°), auf die Isolierung des Camphocarbonesters (dessen Anwesenheit schon aus der starken Eisenchloridreaktion folgt) wurde verzichtet, da sie nur sehr mühsam quantitativ durchführbar ist, und der ganze Rückstand fünf Stunden mit konzentrierter Salzsäure am Rückfluss gekocht. Dabei scheidet sich die Hauptmenge des gebildeten Camphers im Kühler ab und der Rest kann aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden. Man erhält so mindestens 1,5 gr Campher entsprechend 68 Prozent Ausbeute, der nach der weiteren Reinigung durch Sublimation nach Schmelzpunkt und Mischprobe als d-Campher identifiziert wurde (ca. 175°). Das in der üblichen Weise hergestellte Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 235°¹⁾.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Wallach, A. 353, 214 (1907).

Zur Kenntnis des Pinens I. Über eine neue partielle Synthese des Pinens aus einem Pinenderivat

von

L. Ruzicka und H. Trebler.

(4. X. 20.)

Aus einigen Derivaten des Pinens, die noch das unveränderte Tetroceanskelett aufweisen, war es möglich, den Kohlenwasserstoff zu regenerieren. Ihrem Mechanismus nach sind nur zwei dieser Methoden derart gestaltet, dass sie als Endreaktionen für einen weitergreifenden Aufbau des Pinens in Betracht kommen könnten: die von *Wallach*¹⁾ beobachtete Bildung eines Kohlenwasserstoffgemisches mit 10% α -Pingenhalt bei der Destillation der Nopinol-essigsäure, und hauptsächlich die Zersetzung des Pinocamphylxanthogenats von *Tschugaeff*²⁾, die anscheinend zu reinem α -Pinen führt³⁾. Die Gewinnung des Pinens aus seinem Nitrosochlorid⁴⁾ sowie aus Myrtenol⁵⁾ sind als Endpunkte eines direkten Aufbaus dieses Kohlenwasserstoffs weniger gut denkbar.

Eine weitere Methode der ersteren Art schien uns die Zersetzung des Pinocamphyl-trimethylammoniumhydroxyds (III) zu sein. Es entsteht dabei in der Tat neben Pinocamphyl-dimethylamin (V) reines α -Pinen (IV).

Das als Ausgangskörper nötige Pinocamphylamin (II), das von *Wallach*⁶⁾ durch Reduktion des Pinocamphonoxims (VI) und von *Tilden*⁷⁾ aus Nitrosopinen (VII) hergestellt wurde, verschafften wir uns durch katalytische Reduktion des Pinylamins (I). Die Deri-

1) A. **368**, 1 (1909).

2) *ZK.* **39**, 1324 (1908).

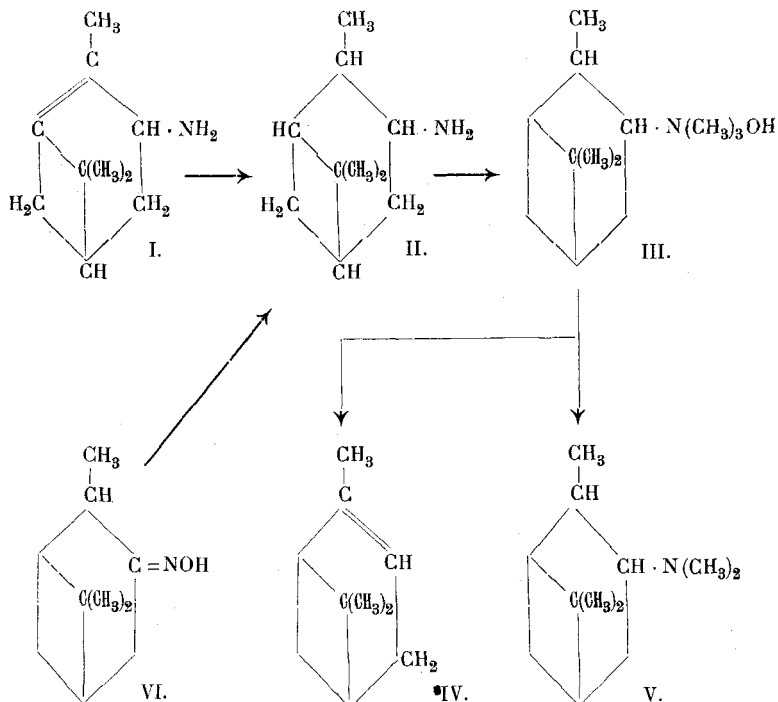
3) Soweit sich aus dem Referat C. **1908**, I. 1180 entnehmen lässt.

4) *Wallach*, A. **253**, 251 (1889)

5) *Semmler und Bartelt*, B. **40**, 1368 (1907).

6) A. **313**, 367 (1900); s. *Tschugaeff* C. 1908, I. 1179.

7) *Soc.* **89**, 1560 (1906).



vate des so gewonnenen Pinocampheylamins¹⁾ weichen in ihren Schmelzpunkten durchwegs von den schon bekannten ab, was nicht zu verwundern ist, da infolge der vier asymmetrischen Kohlenstoffatome dieses Körpers bei verschiedenen Reaktionen die möglichen Isomeren nicht immer in gleichem Mengenverhältnis²⁾ entstehen werden. So führt auch die Anlagerung von Methyljodid an das Pinocampheyl-dimethylamin (V) zu einem Pinocampheyl-trimethylammoniumjodid (analog der Formel III), das sich vom Ausgangsjodid, welches durch erschöpfende Methylierung des Pinocampheylamins gewonnen war, als verschieden erwies. Die einzelnen isomeren Ammoniumbasen zersetzen sich also anscheinend auch hier in verschiedener Richtung (IV und V), wie schon in der Bornylreihe beobachtet wurde³⁾.

¹⁾ Sowohl dieses wie auch die erwähnten Ausgangsstoffe sind optisch inaktiv.

²⁾ Es ist anzunehmen, dass die Pinocampheylamine aus Gemischen stereoisomerer Basen bestehen.

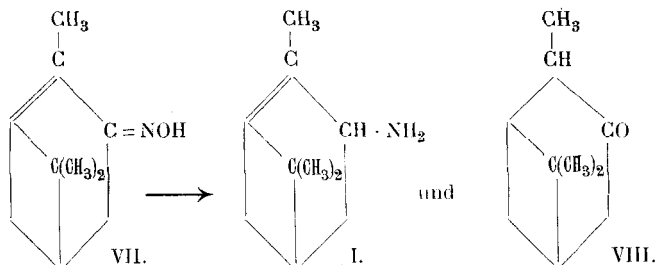
³⁾ Vergl. Helv. 3, 748 (1920).

Experimenteller Teil.

Über die Herstellung des Pinen-nitroschlorids.

Nach der hiezu meistens benützten Vorschrift von *Wallach*¹⁾ wird zu einem Gemenge von Pinen, Eisessig und Äthylnitrit bei tiefer Temperatur vorsichtig konzentrierte Salzsäure zugesetzt und so ein bei 103° schmelzendes Pinen-nitroschlorid erhalten. Wir fanden, dass man bei Anwendung alkoholischer Salzsäure ein höher schmelzendes Produkt erhalten kann. Durch diesen Ersatz des Wassers wird eine gleichmässiger Durchmischung der Reaktionsprodukte und ein gelinderer Verlauf der Umsetzung erzielt. Von den in verschiedener Weise variierten Versuchsbedingungen erwiesen sich die folgenden als recht günstig. Das Gemisch von je 50 gr Pinen (Sdp. ca. 155°) und Eisessig wird in Kältemischung zum Erstarren gebracht, mit 60 gr Äthylnitrit versetzt und unter andauernder guter Kühlung im Laufe von vier Stunden 35 cm³ 20proz. alkoholischer Salzsäure zugegeben. Schon während des Salzsäurezusatzes beginnt die Abscheidung des Pinen-nitroschlorids, das nach zwölfstündigem Stehen im Eisschranke abfiltriert wurde. Das mit etwas Alkohol gewaschene weisse Pulver schmilzt bei 107—108°. Die Ausbeute hängt bekanntlich sehr von der Drehung des Pinens ab.

Über die Reduktion des Nitrosopinens (VII) zum Pinyllamin (I) und Pinocamphon (VIII).



Gearbeitet wurde nach der etwas vereinfachten Vorschrift *Wallachs*²⁾.

¹⁾ A. **253**, 251 (1889).

²⁾ A. **268**, 198 (1892); **346**, 240 (1906).

Zur heissen Lösung von 60 gr rohen Nitrosopinens¹⁾ in 400 cm³ Eisessig und 100 cm³ Wasser wurde allmählich unter Erwärmen auf dem Wasserbade 300 gr Zinkstaub zugegeben und noch acht Stunden erhitzt. Das entstandene Pinocamphon wird aus der noch sauren Lösung mit Wasserdampf abgeblasen und durch Ausschütteln mit Äther, Trocknen über Pottasche und Destillieren gereinigt; es siedet bei 90° (12 mm) und die Ausbeute betrug 13 gr. Der essigsaurerückstand von der Wasserdampfdestillation wird noch heiss vom ungelösten Zinkstaub abfiltriert, und nach dem Übersättigen mit konzentrierter Natronlauge²⁾ kann durch nochmalige Wasserdampfdestillation das Pinyllamin gewonnen werden. Man erhält so 28 gr vom Sdp. ca. 90° (12 mm).

Reduktion des Pinyllamins (I) zum Pinocamphylamin (II).

Nach *Tilden*³⁾ ist diese Reaktion durch Natrium und Alkohol nur sehr unvollständig durchführbar. Wir wandten daher die katalytische Reduktion an.

25 gr Pinyllamin wurden in 100 cm³ Alkohol mit 2 gr Platinschwarz nach *Willstätter* reduziert, wobei rasch eine Mol. Wasserstoff absorbiert wird. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird das erhaltene Pinocamphylamin destilliert; es geht bei ca. 90° (12 mm) als farbloses, dünnflüssiges Öl über.

In folgender Tabelle seien die Schmelzpunkte der von *Wallach*⁴⁾ und *Tilden*⁵⁾ gewonnenen Derivate des Pinocamphylamins mit den unsrigen zusammengestellt. Das Ammoniumjodid war noch unbekannt.

	<i>Wallach</i>	<i>Tilden</i>	R. und T.
Acetat	120°	108–110°	112°
Pikrat	—	208°	217°
Chlorhydrat	—	über 300°	ca. 340°
Harnstoff	204°	204°	170°

¹⁾ Dargestellt nach *Wallach*, A. **245**, 252 (1888); **268**, 198 (1892).

²⁾ Die Lösung kann nach Belieben vorher noch am Dampfbade konzentriert werden.

³⁾ Soc. **89**, 1560 (1906).

⁴⁾ A. **313**, 367 (1900).

⁵⁾ Soc. **89**, 1560 (1906).

Das Acetat wurde hergestellt durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Wasserbade, Fällern mit Wasser und Umkrystallisieren aus Petroläther.

0,1568 gr Subst. gaben 0,4237 gr CO₂ und 0,1552 gr H₂O

C ₁₂ H ₂₁ ON	Ber. C 73,77	H 10,85 %
	Gef. „ 73,55	„ 11,08 %

Das Pikrat fällt in konzentrierter alkoholischer Lösung aus und wurde aus den gleichen Lösungsmitteln umkrystallisiert.

Das Chlorhydrat, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Pinocamphylamins als weisses Pulver gewonnen, beginnt sich bei ca. 300° zu verfärben, um bei ca. 340° unscharf unter Zersetzung zu schmelzen.

Der Pinocamphylamin-harnstoff wird durch Erhitzen des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Kaliumcyanat in wässriger Lösung erhalten und aus Essigester umkrystallisiert.

0,1355 gr Subst. gaben 17,2 cm³ N₂ (18°, 724 mm)

C ₁₁ H ₂₀ ON ₂	Ber. N 14,28 %
	Gef. „ 14,20 %

Das Pinocamphyl-trimethylammoniumjodid¹⁾ (analog Formel III) wurde in üblicher Weise durch erschöpfende Methylierung des Amins gewonnen. Nach dem vollständigen Abdestillieren des Alkohols (zuletzt im Vakuum) wurde der Rückstand im Soxhletapparat mit Chloroform extrahiert. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Äther wird das Produkt in Form glänzender, schwach gefärbter oder farbloser Schuppen vom Smp. 255° erhalten. Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Essigester sehr schwer löslich und praktisch unlöslich in Äther und Petroläther.

0,2222 gr Subst. gaben 0,1622 gr AgJ

C ₁₃ H ₂₆ NJ	Ber. J 39,30 %
	Gef. „ 39,49 %

Zersetzung des Pinocamphyl-trimethylammoniumhydroxyds (III).

Das Jodid wurde in wässriger Lösung mit überschüssigem Silberoxyd in die Ammoniumbase verwandelt und nach dem Abfiltrieren das Wasser im Vakuum durch Erwärmen entfernt. Der

¹⁾ Die Versuche mit dem Jodid und der Ammoniumbase wurden zum Teil von E. Rotheim ausgeführt.

Rückstand wird dann im absoluten Vakuum ($\frac{1}{7}$ mm) weiter erhitzt, wobei er sich in eine feste, schwach gefärbte Masse verwandelt, die bei 150° allmählich, ohne sonst eine äussere Veränderung zu zeigen, in Form gasförmiger Produkte in die auf -80° gehaltene Vorlage übergeht. Bei der Verarbeitung von 15 gr Jodid ist die Dauer der Zersetzung mindestens zwei Stunden. Die Zersetzungsprodukte wurden durch Zusatz von verdünnter Essigsäure in einen neutralen und einen basischen Anteil zerlegt. Der erstere wird in wenig Äther aufgenommen und mit Natrium getrocknet. Die farblose Flüssigkeit siedet bei $155-156^{\circ}$ (725 mm, abgekürztes Normalthermometer), besitzt Pinengeruch und ist ohne Fraktionierung analysenrein.

0,2115 gr Subst. gaben 0,6811 gr CO_2 und 0,2230 gr H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (IV)	Ber. C	88,23	H	11,77 %
	Gef. „	87,86	„	11,80 %

Das nach der oben angegebenen Vorschrift daraus hergestellte Pinen-nitrosochlorid schmilzt bei 108° und gibt mit dem Nitrosochlorid aus Terpentinöl keine Depression.

Die essigsäure Lösung der basischen Anteile von der Zersetzung der Ammoniumbase wurde mit Natronlauge übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und das erhaltene basisch riechende Öl mit Methyljodid versetzt, wobei es fast momentan erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Äther schmilzt es bei $300-301^{\circ}$. Die dem oben beschriebenen Jodid äusserlich ähnliche Substanz besteht aus einem isomeren Pinocamphyl-trimethylammoniumjodid (analog Formel III).

0,0608 gr Subst. gaben 0,0440 gr AgJ

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{NJ}$	Ber. J	39,30 %
	Gef. „	39,13 %

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Zur Kenntnis des Pinens II.

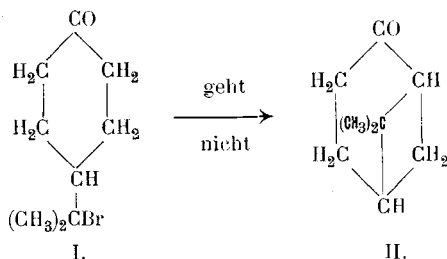
Versuche zur Herstellung der Homopinocampfersäure aus Pinonsäure. Überführung der Pinonsäure in Tetrahydrocarvon

von

L. Ruzicka und H. Trebler.

(4. X. 20.)

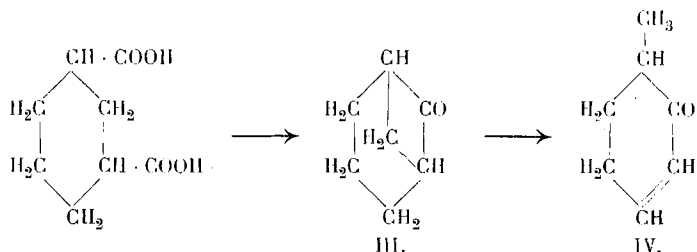
Ein Körper vom Typus des Pinens konnte bisher weder aus monocyclischen noch anderen bicyclischen Verbindungen gewonnen werden. Es sind nur zwei Versuche in dieser Richtung bekannt geworden. Nach *W. H. Perkin, jun.*¹⁾ entsteht bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Hydrobromid I kein Nopinon (II).



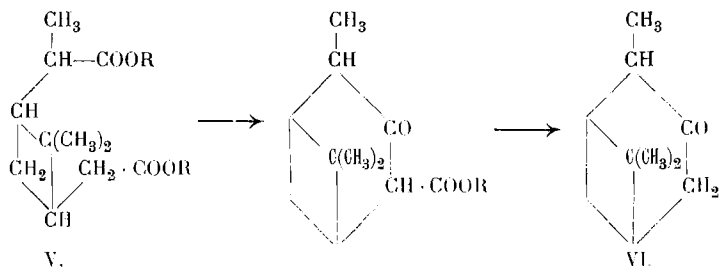
*O. Stark*²⁾ behauptet zwar, dass bei der Destillation des Calciumsalzes der Hexahydro-isophtalsäure ein Keton der Formel III entstehen solle, die von ihm beschriebenen Eigenschaften desselben sprechen jedoch für das Vorliegen des isomeren monocyclischen 1-Methyl-3-cyclohexen-2-ons (IV).

¹⁾ Soc. **91**, 1736 (1907).

²⁾ B. **45**, 2369 (1912); schon die bei der Molekularrefraktion gefundene Exaltation von 2,9 Einheiten ist sogar für ein ungesättigtes Keton reichlich und bei einem bicyclischen nach allen Erfahrungen ausgeschlossen. Eine momentane Bromaufnahme, wenn auch unter Bromwasserstoffentwicklung, beobachtet man auch bei andern ungesättigten Ketonen. Der angegebene Smp. des Semicarbazons 178° stimmt überein mit dem des Ketons IV. (s. *Kötz und Steinhorst*, A. **379**, 10 [1911]).

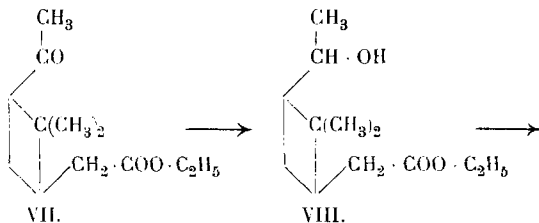


Es ist also nötig, ein neues Prinzip bei Versuchen zur synthetischen Herstellung des Tetroceansystems einzuführen. Ein solches dürfte unter Zugrundelegung der bei der Natriumkondensation des Homocamphersäure-esters gemachten Erfahrungen¹⁾ die analoge Reaktion mit dem Homopinocampfersäure-ester (V) darstellen. Das so vielleicht synthetisch zugängliche Pinocamphon (VI) lässt sich nach einer bekannten²⁾ und der von uns durchgeführten neuen Methode³⁾ in Pinen umwandeln.



Bei unseren bisherigen Versuchen zur Gewinnung der noch unbekanntenen Homopinocampfersäure gingen wir von dem leicht zugänglichen Oxydationsprodukt des Pinens, der Pinonsäure (VII), aus und schlugen dabei folgende drei Wege ein.

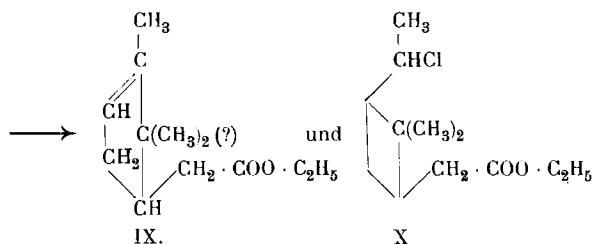
1. Der durch katalytische Reduktion aus Pinonsäure-ester hergestellte Pinolsäure-ester VIII liefert beim Behandeln mit



¹⁾ Helv. 3, 752 (1920).

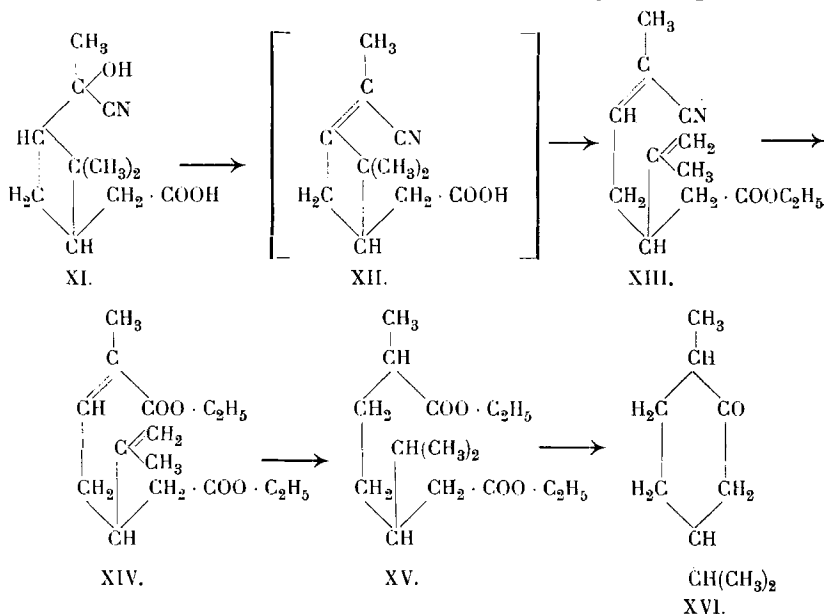
²⁾ Tschugaeff, ЖР. 39, 1324 (1908).

³⁾ Helv. 3, 756 (1920).



Phosphorpentachlorid hauptsächlich Pinocampholensäure-ester (Formel IX, wenn die noch nicht ganz sichergestellte Ansicht von *Tiemann* und *Kerschbaum*¹⁾ über die Konstitution dieser Säure richtig ist) und nur wenig des gewünschten Chloresters X. Dieser sollte durch Umsetzen mit Kaliumcyanid und nachheriges Verseifen in Homopinocampfersäure umgewandelt werden. Aber weder in den Chlorestern noch in den analogen Jodestern war es möglich, die Cyangruppe in nennenswerter Ausbeute einzuführen.

2. Aus dem Cyanhydrin der Pinonsäure (XI) wollten wir durch Phosphorpentachlorid nach der üblichen Reaktion der α -Oxy-säurenitrile die Dehydro-homopinocampher-nitrilsäure XII herstellen; die nebenbei entstehende Chlor-homopinocampher-nitril-

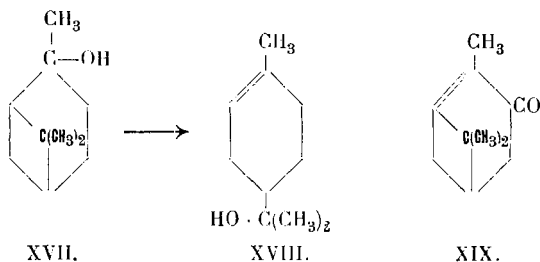


¹⁾ B. **33**, 2668 (1900). Im Zusammenhang mit den Ergebnissen unserer Methode 2 soll die Konstitution der Pinocampholensäure näher untersucht werden.

säure (analog der Formel XI) sollte durch Chlorwasserstoffabspaltung in die gleiche Dehydrosäure XII übergeführt werden. Wir hofften, dass bei der Wasser- bzw. Chlorwasserstoffabspaltung hier die Umlagerung in den Cyclopentenring, wie sie beim Übergang der Pinolsäure in die Pinocampholensäure (VIII→IX) vielleicht stattfindet, nicht eintreten wird, da bei der ungesättigten Säure in unserem Falle die der Pinocampholensäure analoge Lage der Doppelbindung nicht möglich ist oder aber verschoben werden müsste.

Es erwies sich jedoch, dass der Dehydronitrilsäure die Konstitution einer aliphatischen Verbindung entsprechend der Formel XIII zukommen muss, da die bei ihrer Verseifung entstehende Dicarbonsäure nach den Ergebnissen der katalytischen Reduktion zwei Doppelbindungen besitzt und aus der 2-Carboxyl-6-methyl-2,6-heptadien-5-essigsäure (nach Formel XIV) oder ihren durch Verschiebung der 6-Doppelbindung resultierenden Isomeren besteht¹⁾. Die gesättigte Dicarbonsäure wurde als α -Methyl- β' -isopropylpimelinsäure (XV) erkannt, denn sie liefert beim Ringschluss durch Destillation ihres Bleisalzes sowie durch Kondensation des Esters mit Natrium als alleiniges Produkt Tetrahydrocarvon (XVI).

Eine derartige Umlagerung (XI→XIII) ist bei Pinolsäurederivaten noch nicht beobachtet; man kann sie der Bildung von α -Terpineol (XVIII) aus Methylnopinol (XVII) an die Seite stellen²⁾.



Es scheint danach, sowie hauptsächlich nach den Untersuchungen *Wallachs*³⁾, dass Pinen- und Pinonsäurederivate mit einer am Vierring „semicyclisch“ sitzenden Doppelbindung kaum beständig sind und sich unter Ringumlagerung oder -aufspaltung stabili-

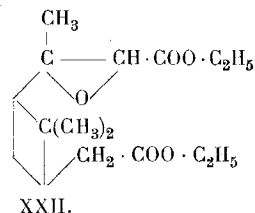
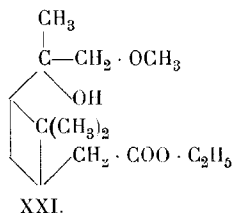
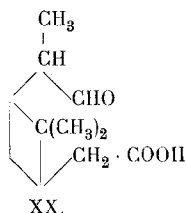
¹⁾ Über die Bildung von Carvacrol aus dieser Säure vergl. Exp. Teil, S. 778.

²⁾ *Wallach*, A. 356, 239 (1907); 360, 88 (1908).

³⁾ *Terpene und Campher*, Leipzig (1909) S. 253.

sieren. Eine Ausnahme würde nur die Carvopinon- (XIX) oder Nitrosopinengruppe darstellen, deren Konstitution¹⁾ allerdings nicht sicher nachgewiesen ist. Für die Versuche zur Gewinnung der Homopinocampfersäure ergibt sich so immerhin die Richtlinie, Methoden zu vermeiden, wo eine solche Doppelbindung entstehen könnte.

3. Es wurde demzufolge versucht, Derivate der Pinonsäure zu gewinnen, die sich in die Homopinocampher-aldehydsäure (XX) überführen liessen, woraus dann durch Oxydation die Dicarbonsäure (V) zugänglich sein sollte. Aus Pinonsäureester und Chlor-



methyläther mit Zink²⁾ konnte das Produkt XXI, das in diesem Sinne brauchbar wäre, nicht erhalten werden. Dagegen liefert die Einwirkung von Chloressigester auf Pinonsäureester in Gegenwart von Natriumamid³⁾ den Glycidester der Formel XXII. Über die Weiterverarbeitung dieses Esters sowie über andersartige Darstellungsversuche der Homopinocampfersäure soll später berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Über die Gewinnung der r-Pinonsäure.

Zur Verwendung für unsere Versuche kam nur die r-Pinonsäure, die wir im wesentlichen nach der Methode von *Baeyer*⁴⁾ herstellten. 600 gr Pinen vom Sdp. 155—156° (730 mm) wurden in 4 Liter Wasser unter Rühren mit der Turbine suspendiert und während sechs Stunden eine Lösung von 1400 gr Kaliumpermanganat in 16 Liter Wasser zulaufen lassen, wobei die Temperatur

1) Vergl. die beiden vorhergehenden Fussnoten, sowie *Wallach*, A. **389**, 185 (1912).

2) Methode von *Béhal*, D. R. P. 180 202 (C. **1907**, I, 680).

3) Methode von *Claisen*, B. **38**, 693 (1905).

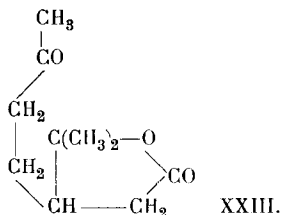
4) B. **29**, 22 (1896).

der Lösung ohne Aussenkühlung auf ca. 30° stieg. Es wurde über Nacht weiter gerührt, dann durch Methylalkoholzusatz das noch vorhandene Kaliumpermanganat zerstört, vom Braunstein abfiltriert, der grösste Teil des Alkalis durch konzentrierte Salzsäure abgestumpft und am Dampfbade auf ca. vier Liter eingedampft. Nach dem Erkalten wurde von den abgeschiedenen anorganischen Salzen abfiltriert; ein Ausschütteln mit Äther von neutralen Produkten, wie es *Baeyer* empfiehlt, erwies sich als unnötig, da bei dieser Arbeitsweise fast keine entstehen. Nach dem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure wurde die Hauptmenge der sauren Oxydationsprodukte durch einmaliges Ausschütteln mit Äther gewonnen und der Rest durch Extrahieren im Extraktionsapparate. Durch Einstellen der Rohsäure während einer Woche (oder womöglich länger) in den Eisschrank und Abnutschen der Krystalle wird ein grosser Teil der vorhandenen r-Pinonsäure gewonnen, deren Menge bekanntlich je nach der Drehung des Pinens stark variiert. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist die Säure genügend rein für die Weiterverarbeitung (Smp. ca. 103°). Um aus dem flüssigen Hauptanteile der Rohsäure den Rest der Pinonsäure möglichst vollständig zu gewinnen, ist es von Vorteil, nach dem Entfernen des vorhandenen Wassers im Vakuum (bis 100°), das Säuregemisch durch alkoholische Salzsäure zu verestern, am besten nach der unten beschriebenen Methode. Die Destillation der Rohsäure (auch im abs. Vakuum) ist wegen hiebei eintretender starker Zersetzung zu verlustreich; ebenso ist auch die weitere Aufarbeitung nach *Baeyer* wenig empfehlenswert, da die günstigsten Bedingungen dabei nicht leicht einzuhalten sind. Durch Mischen der nötigen Mengen l-Pinonsäure-ester (aus französischem Terpentinöl) und d-Pinonsäure-ester (aus amerikanischem Öl) kann der r-Pinonsäure-ester hergestellt werden und daraus lässt sich, wenn nötig, durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge die r-Pinonsäure gewinnen.

Darstellung des Pinonsäure-äthylesters (VII).

Nach *Baeyer*¹⁾ entsteht aus der Pinonsäure beim Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure sehr leicht das Ketolacton XXIII.

¹⁾ B. 29, 326 (1896).



Um die Bedingungen ausfindig zu machen, bei denen sich Pinonsäure durch saure Agentien verestern lässt¹⁾, ohne diese Umlagerung auch nur teilweise befürchten zu müssen, erhitzten wir *r*-Pinonsäure mit 20proz. Salzsäure einige Stunden am Wasserbade und verdampften nachher vollständig. Der Rückstand erstarrt und besteht nach dem Smp. von 63° aus obigem Ketolacton. Auch beim Kochen von Pinonsäure mit gesättigter alkoholischer Salzsäure entsteht wenigstens teilweise das Lacton. Es zeigte sich dann, dass Pinonsäure unter Einhaltung der für die Herstellung des Lävulinesters²⁾ ausgearbeiteten Bedingungen schon durch ganz schwache alkoholische Salzsäure glatt verestert werden kann.

60 gr Pinonsäure wurden in 200 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit 20 cm³ gesättigter alkoholischer Salzsäure acht Stunden gekocht, die Hälfte des Alkohols am Wasserbade abdestilliert und der Rest im Vakuum fast vollständig abgesaugt. Nach dem Versetzen mit Sodalösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und destilliert, wobei etwa 60 gr Äthylester vom Sdp. ca. 100° (¹/₃ mm) erhalten werden. Durch Einwirkung von Semicarbazid-acetat kann daraus das nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 136° schmelzende Semicarbazon gewonnen werden.

0,1282 gr Subst. gaben 0,2726 gr CO₂ und 0,1027 gr H₂O

C ₁₃ H ₂₃ O ₃ N ₃	Ber. C 57,95	H 8,59 %
	Gef. „ 58,01	„ 8,76 %

Zum Vergleich wurde ein Pinonsäure-äthylester bei Abwesenheit von anorganischer Säure hergestellt. 1,3 gr Pinonsäure wurde mit einer Lösung von 0,3 gr Natrium in 5 cm³ absolutem Alkohol und 2,5 gr Äthyljodid 5 Stunden gekocht. Der wie üblich isolierte Ester lieferte ein nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit obigem identisches Semicarbazon.

¹⁾ *Perkin und Simonsen*, Soc. **95**, 1174 (1909) (C. **1909**, II. 803) stellten den Ester durch alkoholische Schwefelsäure her ohne Angabe der Konzentration und Ausbeute. ²⁾ *Ruzicka*, B. **50**, 1366 (1917).

Darstellung von Pinolsäure und Pinolsäure-äthylester (VIII).

Die Vorschrift von *Tiemann* und *Semmler*¹⁾ zur Gewinnung dieser Säure durch Erhitzen von Pinonsäure mit konzentriertem alkoholischen Kali (wir nahmen auf 16 gr Pinonsäure 20 gr Ätzkali und 40 cm³ Alkohol) im Bombenrohr auf 180° ist für die Gewinnung grösserer Mengen Pinolsäure umständlich; zudem beträgt die Ausbeute nur höchstens 50% und ist auch ungewiss infolge der oft eintretenden merkwürdigen Bildung der Pinocampholensäure (IX) bei der Destillation der Pinolsäure im Vakuum. Auch im absoluten Vakuum blieb uns die Hälfte der Rohsäure im Destillierkolben als zähes Harz zurück; daneben erhielten wir immer einen Vorlauf vom Sdp. 100—120° (¹/₃ mm), bestehend aus unreiner Pinocampholensäure; die bei ca. 150° siedende Pinolsäure krystallisierte auch bei längerem Stehen nicht, während *Tiemann* wenigstens teilweise Krystallisation erzielte. Durch den negativen Ausfall der Semicarbazonprobe überzeugten wir uns von der Abwesenheit nennenswerter Mengen Pinonsäure.

Wir suchten daher eine ergiebigere Reduktionsmethode für die Gewinnung der Pinolsäure ausfindig zu machen.

a) Natriumamalgam wirkt auf Pinonsäure in wässriger Lösung nach der für die Reduktion der Lävulinsäure brauchbaren Vorschrift²⁾ nur sehr langsam ein und in der so gewonnenen Pinolsäure war immer noch Pinonsäure durch Semicarbazid nachweisbar.

b) Mit Natrium und Alkohol. 40 gr Pinonsäure wurden mit 100 cm³ absolutem Alkohol versetzt, 43 gr Natrium in grossen Stücken zugegeben und unter Erwärmen am Wasserbade im Laufe von zwei Stunden noch 450 cm³ Alkohol zugetropft. Nach der Auflösung des Natriums wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, im Rückstand unter Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure die Natronlauge grösstenteils abgestumpft und die noch schwach alkalische Lösung am Dampfbade konzentriert. Nach vorsichtigem Ansäuern mit starker Salzsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt. Das im Vakuum scharf getrocknete zähe Öl krystallisierte nicht, auch konnte durch Behandeln mit Lösungsmit-

¹⁾ B. **30**, 409 (1897); siehe auch B. **33**, 2661 (1900).

²⁾ *H. Erdmann*, Anleitung zur Darst. organ. Präparate, Stuttgart, S. 310 (1904).

teln keine Krystallisation erzielt werden; die Semicarbazonprobe war gleichfalls negativ. Die Destillation im absoluten Vakuum verlief mit annähernd gleichem Ergebnis wie bei der nach *Tiemann* hergestellten Pinolsäure.

Zur Charakterisierung der nicht krystallisierenden destillierten Pinolsäure wurde eine kleine Probe mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wässriger Lösung zur Pinonsäure oxydiert. Das beim Aufarbeiten erhaltene saure Öl erstarrte nicht, lieferte aber reichlich das bei 203° schmelzende Pinonsäure-semicarbazon (Mischprobe!).

Wird die rohe Pinolsäure nicht destilliert, sondern in den Ester übergeführt, so erhält man eine regelmässige, vom Zufall unabhängige Ausbeute von ca. 60 Prozent Pinolsäureester, da sich letzterer beim Destillieren im absoluten Vakuum nicht zersetzt. Zur konzentrierten alkoholischen Lösung der Säure wurde ein kleiner Überschuss von Natriumäthylatlösung zugesetzt und mit Äthyljodid acht Stunden auf 120° im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Entfernen des Alkohols und Versetzen mit Sodalösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und destilliert. Der Pinolsäureäthylester ist ein dünnflüssiges farbloses Öl vom Sdp. ca 100° (¹/₁₀ mm) (Analyse a). Auch aus destillierter Pinolsäure wurde der gleiche Ester erhalten (Analyse b).

a) 0,1990 gr Subst. gaben 0,4901 gr CO₂ und 0,1780 gr H₂O

b) 0,1782 gr Subst. gaben 0,4397 gr CO₂ und 0,1671 gr H₂O

0,1936 gr Subst. gaben 0,4760 gr CO₂ und 0,1779 gr H₂O

C₁₂H₂₂O₃(VIII) Ber. C 67,30 H 10,28 %

Gef. a) „ 67,19 „ 10,00 %

Gef. b) „ 67,33; 67,08 „ 10,50; 10,28 %

Vom Ester aus der undestillierten Pinolsäure wurde zur Charakterisierung eine Probe mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig am Wasserbade oxydiert. Bei der Aufarbeitung durch Absaugen des Eisessigs im Vakuum und Übersättigen des Rückstands mit Sodalösung konnte aus dem mit Äther ausgeschüttelten neutralen Öl das bei 136° schmelzende Semicarbazon des Pinonsäureäthylesters erhalten werden (Mischprobe!).

c) Katalytische Reduktion. Beim Schütteln von 60 gr Pinonsäureäthylester in Eisessiglösung mit einem Zehntel der Gewichtsmenge Platinschwarz nach der Methode von *Willstätter* wird glatt in einigen Stunden eine Mol. Wasserstoff aufgenommen.

Die Eisessiglösung wird mit viel Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Sodälösung geschüttelt und das neutrale Öl destilliert; es ist nach dem Sdp. (ca. 100° bei $\frac{1}{3}$ mm) mit dem oben beschriebenen Pinolsäure-äthylester identisch. Eine Probe des Esters wurde nach vorheriger Behandlung mit Semicarbazid-acetat, wobei keine Spur Semicarbazon erhalten werden konnte, durch zehnstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die so gewonnene Pinolsäure krystallisiert sehr rasch vollständig und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und Petroläther bei 99—100° entsprechend den Angaben *Tiemanns* (l. c.). Die Ausbeuten an Ester und Säure sind nach dieser Methode annähernd quantitativ.

0,1049 gr Subst. gaben 0,2484 gr CO₂ und 0,0931 gr H₂O

C₁₀H₁₈O₃ (VIII, Pinolsäure) Ber. C 64,47 H 9,74 %
 Gef. „ 64,60 „ 9,93 %

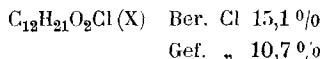
Chlorierung des Pinolsäure-esters und Umsatz mit Kaliumcyanid.

Versuche, eine Bromierung des Pinolsäure-esters mit Phosphortribromid durchzuführen, hatten wenig günstige Resultate ergeben, indem dabei zum Teil phosphorhaltige Substanzen entstehen, die sich bei der Destillation zersetzen und schliesslich nur ein unscharf bei 100—150° ($\frac{1}{3}$ mm) siedendes Produkt von ca. 30% des theoretischen Bromgehaltes (ber. für den Bromester analog der Formel X) erhalten werden konnte.

Von den verschiedenen Chlorierungsversuchen soll nur folgender beschrieben werden. 54 gr des durch katalytische Reduktion gewonnenen Pinolsäure-äthylesters wurden in 200 cm³ absoluten Äther mit 66 gr Phosphorpentachlorid ($\frac{1}{4}$ Mol.) allmählich unter Kühlung mit Kältemischung versetzt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur nicht über 0° stieg. Nachdem das Phosphorpentachlorid aufgelöst war und die Salzsäureentwicklung fast aufhörte, wurde noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, das hellgefärbte Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, gut durchgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Sodälösung digeriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Destillieren (0,3 mm) werden folgende Fraktionen erhalten:

- | | | |
|----|----------|-----------|
| 1) | 80— 90° | ca. 25 gr |
| 2) | 90—120° | ca. 10 gr |
| 3) | 120—130° | ca. 15 gr |

Die Fraktion 1 ist fast chlorfrei und besteht wahrscheinlich aus dem Pinocampholensäure-ester¹⁾ (IX); in der Fraktion 3 ist nach einer Chlorbestimmung zu etwa zwei Drittel der gesuchte Chloresther X enthalten



Beim Erhitzen des Chlorproduktes mit Kaliumcyanid in schwach wasserhaltiger alkoholischer Lösung wird hauptsächlich Halogenwasserstoff abgespalten, was aus dem starken Sinken des Siedepunktes beim Reaktionsprodukte folgt, ohne dass eine stickstoffhaltige Fraktion erhalten wurde.

Wir stellten dann noch durch Kochen des Chloresters in alkoholischer Lösung mit Natriumjodid den Jodester her. Da sich derselbe beim Destillieren teilweise zersetzt, wurde das Rohprodukt in wässrig-alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid gekocht, wobei wieder in erster Linie Jodwasserstoff abgespalten wird und nur in kleiner Menge eine bei 110—130° ($\frac{1}{3}$ mm) siedende stickstoffhaltige Fraktion erhalten wurde, die für eine weitere Untersuchung ungenügend war.

Cyanhydrin der Pinonsäure (XI).

340 gr Kaliumcyanid wurden in 600 cm³ Wasser gelöst, auf –10° abgekühlt und allmählich eine Aufschlemmung von 125 gr Pinonsäure in 300 cm³ Wasser zugegeben. Nachdem Lösung eingetreten war, wurde unter andauernder Eiskühlung im Laufe von zwei Tagen 500 cm³ konzentrierter Salzsäure portionsweise eingetragen in dem Masse, dass keine Erwärmung über ca. 5° stattfindet. Die braungefärbte Lösung wurde dann mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und einige Mal mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Lösung, um eine leichtere Trennung zu ermöglichen, von suspendierten geringen Harzmengen abfiltriert werden muss. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird am Wasserbade konzentriert und schliesslich im Vakuum vollständig abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wird das Öl in Chloroform aufgenommen, nochmals mit Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform durch Evakuieren völlig entfernt. Das so gewonnene

¹⁾ Derselbe soll noch näher untersucht werden.

rohe zähflüssige, hellbraune Cyanhydrin (mindestens 90% Ausbeute) wurde für die weitere Verarbeitung direkt verwendet. Es wurden Proben von zwei verschiedenen Darstellungen zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet und durch Stickstoffbestimmungen der Prozentgehalt des Rohprodukts an Pinonsäurecyanhydrin ermittelt.

$C_{11}H_{17}O_3N$ (XI) Ber. N 6,64 %
 Gef. „ 5,32 und 5,99 %
 entsprechend ca. 80 und 90 % Cyanhydrin.

Bei langem Stehen krystallisiert das Cyanhydrin grösstenteils; nach dem Abpressen auf Ton wurden die farblosen Krystalle aus Benzol umkrystallisiert und zeigen einen Smp. von ca. 94° nach vorhergehendem Sintern. Zur Gewichtskonstanz wurde im absoluten Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,1610 gr Subst. gaben 9,0 cm³ N₂ (20°, 725 mm)
 $C_{11}H_{17}O_3N$ (XI) Ber. N 6,64 %
 Gef. „ 6,21 %

Dieses Cyanhydrin enthält wohl noch geringe Mengen Pinonsäure.

Verseifung des Pinonsäure-cyanhydrins.

a) Durch Erwärmen mit wässrigem Alkali wird, wie zu erwarten war, die Blausäure unter Regenerierung der Pinonsäure wieder abgespalten.

b) Eine Probe wurde mit 20 proz. Salzsäure zwölf Stunden gekocht, dann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Aus der konzentrierten Lösung scheidet sich das Ketolacton XXIII vom Smp. und Mischprobe 63° ab.

c) Durch zwölfstündiges Kochen mit der zehnfachen Menge 10 proz. absoluter alkoholischer Salzsäure, Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum, Ausschütteln mit Äther des mit Sodalösung versetzten Rückstandes und Destillieren des so erhaltenen Öls bei 1 mm wird neben etwas Pinonsäure-äthylester vom Sdp. ca. 110° eine bei ca. 140° siedende Hauptfraktion erhalten, die nach dem Erstarren bei 63° schmilzt und durch die Mischprobe mit dem Ketolacton XXIII identifiziert werden konnte.

Das Semicarbazon des dabei gewonnenen Pinonsäure-äthylesters schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 141°. Die Mischung mit dem oben beschriebenen bei 136° schmelzenden Semicarbazon des Pinonsäure-äthylesters, der durch direkte Veresterung der Pinonsäure hergestellt war, zeigte den Smp. von etwa 138°—139°. Die beiden Semicarbazone sind vielleicht stereoisomer.

0,1519 gr Subst. gaben 0,3214 gr CO₂ und 0,1229 gr H₂O
 0,1130 gr Subst. gaben 0,2389 gr CO₂ und 0,0915 gr H₂O

C₁₃H₂₃O₃N₃ Ber. C 57,95 H 8,59 %
 Gef. „ 57,73; 57,68 „ 9,05; 9,06 %

Es wird also auch durch Salzsäure aus dem Cyanhydrin Blausäure abgespalten.

Darstellung des Äthylesters von Pinonsäure-cyanhydrin
 (nach Formel XI).

Zu 10,8 gr rohen Pinonsäure-cyanhydrin in 50 cm³ absolutem Äther wurde eine Lösung von 20 gr Thionylchlorid in der gleichen Menge Äther unter Kühlung mit Kältemischung tropfenweise zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde sechs Stunden am Wasserbade gekocht, dann 10 cm³ absoluten Alkohol zugegeben und nochmals aufgeköcht. Aufgearbeitet wurde durch Schütteln mit Eiswasser und Sodalösung (beim Ansäuern derselben tritt keine Abscheidung ein). Das in Äther gelöste neutrale Produkt siedet neben einem geringen Vorlauf von Pinonsäure-äthylester in der Hauptsache bei 155—165° (0,7 mm). Das dickflüssige Öl wurde nochmals destilliert und eine Mittelfraktion vom Sdp. 150—152° (0,4 mm) analysiert. Es besteht aus dem Cyanhydrin des Pinonsäure-äthylesters.

0,2445 gr Subst. gaben 0,5819 gr CO₂ und 0,1980 gr H₂O
 0,2715 gr Subst. gaben 13,9 cm³ N₂ (80,720 mm)

C₁₃H₂₁O₃N Ber. C 65,27 H 8,79 N 5,85 %
 Gef. „ 64,94 „ 9,06 „ 5,89 %

Bei einem Versuche, wo das Thionylchlorid ohne Kühlung zugesetzt wurde, erhielt man eine geringe Ausbeute an Cyanhydrinester, daneben aber eine grössere Menge Pinonsäure-äthylester. Um die Blausäureabspaltung zu vermeiden, muss also bei ganz gelinden Bedingungen gearbeitet werden.

Ein analoger Versuch in Gegenwart von Chinolin bei tiefer Temperatur durchgeführt ergab ein undestillierbares schwefelhaltiges Reaktionsprodukt.

Beim Kochen des analysierten Cyanhydrinesters mit alkoholischem Kali wird Pinonsäure erhalten, wodurch seine Konstitution bewiesen ist.

Herstellung des 2-Cyan-6-methyl-2,6-heptadien-5-essigsäure-äthylesters (XIII).

94,5 gr des rohen Pinonsäurecyanhydrins wurden in 300 cm³ Chloroform unter Kühlung mit Kältemischung allmählich mit 260 gr gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur des Gemisches unter +5° blieb. Nach jedem Zusatz erfolgt heftige Salzsäureentwicklung. Die rotviolette Lösung wurde über Nacht im Eiskeller stehen gelassen und dann langsam unter Einhaltung obiger Vorsichtsmassregeln 500 cm³ absoluten Alkohols eingetragen. Aufgearbeitet wurde durch längeres kräftiges Durchschütteln mit Eisstücken und mehrmaliges Ausziehen der wässrigen Lösung mit Chloroform. Die Chloroformlösung wurde mit Sodalösung digeriert, wobei nur geringe Mengen saurer Substanzen durch Ansäuern der Letzteren gewonnen werden, die nicht weiter untersucht wurden. Die neutralen Anteile wurden der Destillation im Vakuum unterworfen und zwar entfernte man zuerst durch Erhitzen bis auf 150° (12 mm) die Phosphorsäureester. Durch dreimaliges Fraktionieren des Restes im absoluten Vakuum wurden etwa 20 gr Pinonsäureäthylester erhalten vom Sdp. ca. 100° ($\frac{1}{3}$ mm), der einmal als Semicarbazon vom Smp. 136° und dann auch durch Analyse identifiziert wurde.

0,1455 gr Subst. gaben 0,3611 gr CO₂ und 0,1259 gr H₂O

C₁₂H₂₀O₃ (VII) Ber. C 67,94 H 9,43 %

Gef. „ 67,70 „ 9,68 %

Neben einer Zwischenfraktion von etwa 10 gr (Sdp. 100–120°) siedet die Hauptmenge als gelbliches Öl (40 gr) unscharf bei 120–150° ($\frac{1}{3}$ mm) und konnte auch durch mehrmaliges Destillieren nicht in scharf gesonderte Anteile getrennt werden. Alle Fraktionen erwiesen sich als chlor- und stickstoffhaltig und entfärben momentan Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Die höchste

Fraktion ist zudem phosphorhaltig, wie auch der Destillationsrückstand.

Da es sich in einem Vorversuche erwies, dass zur vollständigen Chlorabspaltung die Behandlung mit Dimethylanilin ungeeignet ist, wurden die gesamten bei 120—150° siedenden Fraktionen mit 60 gr Chinolin in 100 cm³ Xylol zwölf Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure das Chinolin entfernt, die Xylollösung durch Äther verdünnt (zur bessern Trennung) und mit Sodalösung ausgeschüttelt; in der Letzteren waren nur Spuren saurer Substanzen enthalten. Die Hauptmenge der neutralen Produkte (= 32 gr) siedet von 120 bis 130° bei $\frac{1}{3}$ mm, ist chlorfrei und besteht aus dem in der Aufschrift genannten Körper, der nicht ganz rein erhalten werden konnte. Ein mittlerer Anteil wurde nach zweimaliger Fraktionierung analysiert. Das Öl ist schwach gelb gefärbt.

0,2034 gr Subst. gaben 0,5212 gr CO₂ und 0,1608 gr H₂O

0,1966 gr Subst. gaben 0,5035 gr CO₂ und 0,1544 gr H₂O

0,2380 gr Subst. gaben 12,3 cm³ N₂ (14°, 729 mm)

C₁₃H₁₉O₂N (XIII) Ber. C 70,58 H 8,60 N 6,33 %

Gef. „ 69,92; 69,87 „ 8,84; 8,78 „ 5,80 %

Es wurden auch Versuche unternommen, die Umsetzung des Pinonsäurecyanhydrins mit Phosphortribromid durchzuführen, da bei dieser Reaktion und Aufarbeitung weniger von den starken anorganischen Säuren entstehen, die Anlass zur Umlagerung geben könnten. Diese Arbeitsweise erwies sich jedoch als ungünstig, da eine schlechte Ausbeute erhalten wurde und nebenbei mehr phosphorhaltige Verbindungen entstehen, die sich bei der Destillation zersetzen.

Auch die Chlorierung des Cyanhydrins des Pinonsäure-äthylesters bot keine Vorteile vor der Anwendung des Pinonsäure-cyanhydrins.

Herstellung der Ester der 2-Carboxyl-6-methyl-2,6-heptadien-5-essigsäure (bezw. der Isomeren, Formel XIV).

32 gr des Cyanesters XIII wurden mit 60 cm³ 50 proz. Kalilauge und Alkohol bis zur homogenen Lösung versetzt und zwei Tage am Wasserbade gekocht. Da nach dem Abdampfen des Alkohols und mehrstündigem Erhitzen auf 100° der Rückstand immer noch Ammoniak entwickelt, wurde mit noch 50 cm³ 50-proz. Kalilauge versetzt und weitere zwei Tage gekocht, worauf die Verseifung beendet war. Nach dem Ansäuern und Ausschüt-

teln mit Äther wird die Dicarbonsäure XIV als zähe gelbliche Masse erhalten, die stickstofffrei ist und auch bei langem Stehen nicht krystallisierte.

Diäthylester. Zur konzentrierten alkoholischen Lösung der rohen Dicarbonsäure wurde eine Lösung von zwei Mol. Natrium in Alkohol zugegeben, wobei das schwer lösliche Natriumsalz abgeschieden wird. Nach achtstündigem Erhitzen im Bombenrohr mit überschüssigem Äthyljodid auf 120° wurde das Lösungsmittel verdampft, mit Sodalösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der Sodalösung kann durch Ansäuern etwas unveresterte Säure zurückgewonnen werden. Das neutrale Produkt siedet bei 110—120° ($\frac{1}{3}$ mm) als dünnflüssiges, farbloses Öl. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 115° wurde analysiert.

0,1797 gr Subst. gaben 0,4420 gr CO₂ und 0,1508 gr H₂O

0,2282 gr Subst. gaben 0,5597 gr CO₂ und 0,1719 gr H₂O

C ₁₅ H ₂₄ O ₄ (XIV)	Ber. C 67,11	H 9,02 %
	Gef. „ 67,10; 66,91	„ 9,17; 9,40 %

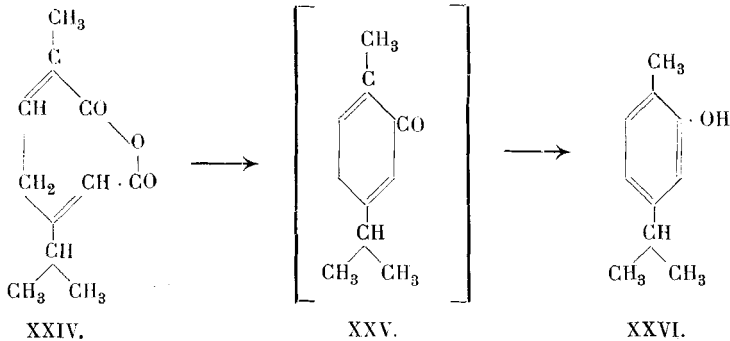
Dimethylester. 30 gr der rohen Dicarbonsäure XIV werden in einer eiskalten Lösung von 17 gr Stangenkali in 40 cm³ Wasser mit 35 gr Dimethylsulfat zwölf Stunden geschüttelt. Auch anfangs tritt keine wesentliche Erwärmung ein. Es wird mit etwas Sodalösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung kann man durch Ansäuern einige Gramm saurer Substanzen (wohl z. T. Estersäure) gewinnen, die durch erneute Behandlung mit Dimethylsulfat in den neutralen Ester überführbar sind. Der gesamte neutrale Anteil wurde im absoluten Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge als farbloses, dünnflüssiges Öl bei 110—120° ($\frac{1}{3}$ mm) siedet. Nach zweimaliger Fraktionierung wurde eine Mittelfraktion vom Sdp. 115° ($\frac{1}{3}$ mm) analysiert; dieselbe erwies sich als der Dimethylester der Säure XIV.

0,2034 gr Subst. gaben 0,4843 gr CO₂ und 0,1563 gr H₂O

C ₁₃ H ₂₀ O ₄	Ber. C 64,96	H 8,40 %
	Gef. „ 64,97	„ 8,60 %

Beim Verseifen der beiden reinen Ester durch zwanzigstündiges Kochen mit alkoholischem Kali, Verdampfen zur Trockne, Ansäuern und Ausziehen mit Äther konnte keine krystallisierte Säure erhalten werden.

Überführung der 2-Carboxyl-6-methyl-2,6-heptadien-5-essigsäure (XIV)
in Carvacrol.



2 gr der rohen Dicarbonsäure XIV wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid im Bombenrohre zehn Stunden auf etwa 180° erhitzt und dann der Destillation im Vakuum unterworfen. Durch Zersetzung des intermediär entstehenden Anhydrids der Dicarbonsäure (XXIV) bildet sich hierbei wohl das zweifach ungesättigte Keton XXV, das durch Enolisierung sofort in Carvacrol (XXVI) übergeht. Letzteres wird unter den Versuchsbedingungen acetyliert. Das bei der Destillation erhaltene oberhalb 100° (12 mm) siedende neutrale Öl (etwa 0,5 gr), das als Carvacryl-acetat betrachtet wurde, verseiften wir durch 15-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand angesäuert und das abgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt. Es siedet nach dem Trocknen über Pottasche bei etwa 110° (12 mm), zeigt Carvacrolgeruch und gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine Grünfärbung. Durch 20-stündiges Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 100° und Waschen des in der Kälte erstarrenden Reaktionsproduktes mit Petroläther werden feine Nadelchen erhalten, die direkt sowie nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und Petroläther bei 136—137° schmelzen und nach der Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Phenylurethan des Carvacrols¹⁾ identisch sind.

Diese Reaktion stellt eine neue Gewinnungsart eines Phenols dar.

¹⁾ Nach H. Goldschmidt, B. 26, 2086 (1893) liegt der Smp. bei 134—135°.

Darstellung der α -Methyl- β' -isopropylpimelin-ester (XV).

Die beiden ungesättigten Ester XIV wurden in äthylalkoholischer bezw. methylalkoholischer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von ein Zehntel des Gewichts Platinschwarz der Reduktion unterworfen, wobei in einigen Stunden zwei Mol. Wasserstoff aufgenommen werden. Die gesättigten Ester wurden zur Reinigung im Vakuum destilliert.

Der Diäthylester ist ein dünnflüssiges farbloses Öl vom Sdp. 110—120° ($1/3$ mm); eine Mittelfraktion vom Sdp. ca. 115° wurde analysiert.

0,1344 gr Subst. gaben	0,3273 gr CO ₂	und	0,1200 gr H ₂ O
	C ₁₅ H ₂₈ O ₄ (XV)	Ber. C	66,18 H 10,29 %
		Gef. „	66,43 „ 10,00 %

Der Dimethylester siedet bei 105—115° ($1/3$ mm) als dünnflüssiges farbloses Öl; eine Analysenfraktion wurde bei ca. 108° entnommen.

0,1621 gr Subst. gaben	0,3784 gr CO ₂	und	0,1410 gr H ₂ O
	C ₁₃ H ₂₄ O ₄ (analog XV)	Ber. C	63,93 H 9,83 %
		Gef. „	63,69 „ 9,73 %

Durch Verseifung der beiden Ester nach dem für die ungesättigten Ester XIV angegebenen Verfahren wurde eine zähe amorphe Masse gewonnen, welche die gesättigte Säure darstellt und auch bei monatelangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Gewinnung des Tetrahydrocarbons (XVI) aus dem α -Methyl- β' -isopropylpimelin-ester.

7,4 gr des Dimethylesters wurden mit 0,8 gr gepulvertem Natrium in 20 cm³ Xylol fünf Stunden im Ölbad gekocht, nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, die Xylollösung abgetrennt und die wässrige Lösung mit Äther ausgezogen. Die vereinigte Xylol-Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel vollständig entfernt (zum Schluss durch längeres Erhitzen im Vakuum auf 100°). Der Ketoester, dessen Anwesenheit aus der starken Eisenchloridreaktion des

Rückstandes (= 6,8 gr) folgt, wurde nicht isoliert, da er sich auch bei oftmaligem Ausziehen mit 10 proz. Natronlauge nicht vollständig gewinnen lässt. Es wurde daher der ganze Rückstand der Verseifung (sowohl sauer wie alkalisch) unterworfen.

Bei einem Versuch wurde mit der fünffachen Menge 10 proz. alkoholischer Kalilauge 15 Stunden gekocht, mit Wasser bis zum Aufhören der Trübung versetzt, ausgeäthert und der Extrakt nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum destilliert.

Bei einem andern Versuch wurde der rohe Ketoester mit konzentrierter Salzsäure 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen wie oben im Vakuum destilliert.

In beiden Fällen wird eine bei 80—100° (12 mm) siedende Fraktion von starkem Geruch nach Kümmel und Pfeffermünz erhalten. Daraus lässt sich das r-Tetrahydrocarvon isolieren, das die von *Wallach*¹⁾ beschriebenen Eigenschaften besitzt. Die gesamte Menge wurde ins Semicarbazon verwandelt, das schon nach etwa einer halben Stunde vollständig gebildet ist. Es schmilzt in rohem Zustande sehr unscharf und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol werden Krystalle vom Smp. 170—171° erhalten; die leichter löslichen Anteile schmelzen tiefer (etwa zwischen 140 und 160°), wie auch *Wallach* beobachtete.

Das ganze Semicarbazon wurde durch Kochen mit 20-proz. Salzsäure im Destillierkolben gespalten, wobei das sehr rasch regenerierte Tetrahydrocarvon mit den Wasserdämpfen übergeht. Es wurde mit Äther ausgezogen, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum destilliert. Man erhält so aus der angewandten Menge Ester etwa 1 gr eines scharf bei 90° (11 mm) siedenden, farblosen, dünnflüssigen Öls, das den oben beschriebenen Geruch aufweist.

0,1171 gr Subst. gaben 0,3336 gr CO₂ und 0,1249 gr H₂O

C₁₀H₁₈O (XVI) Ber. C 77,85 H 11,77%

Gef. „ 77,72 „ 11,93%

Oxim. 0,5 gr Tetrahydrocarvon wurde in methylalkoholischer Lösung mit einer Lösung von 1 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 1 cm³ Wasser versetzt und mit 1,2 gr Natriumbicarbonat drei Stun-

¹⁾ Zusammengestellt in *Terpene und Campher* (1909), S. 375. Semicarbazon Smp. 174°, Oxim 105°.

den gekocht. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und aus wässrigem Alkohol in Form feiner Nadelchen vom Smp. 103—104° (nach dem Trocknen) erhalten wurden.

0,1568 gr Subst. gaben 0,4049 gr CO₂ und 0,1589 gr H₂O

C₁₀H₁₉ON Ber. C 70,94 H 11,32 %
Gef. „ 70,45 „ 11,34 %

Die Destillation des Bleisalzes der α -Methyl- β' -isopropylpimelinsäure (hergestellt durch Auflösen der rohen Säure in Ammoniak, Vertreiben des Überschusses an Letzterem am Wasserbade, Füllen mit Bleiacetat und Trocknen des Niederschlags bei 100°) im Kohlendioxydstrom liefert ebenfalls Tetrahydrocarvon.

Anmerkung. Die Ausführung dieser Arbeit war durch Mittel gefördert, die dem einen von uns von der *van't Hoff-Stiftung der Kgl. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam* gewährt wurden, wofür auch hier bestens gedankt sei.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

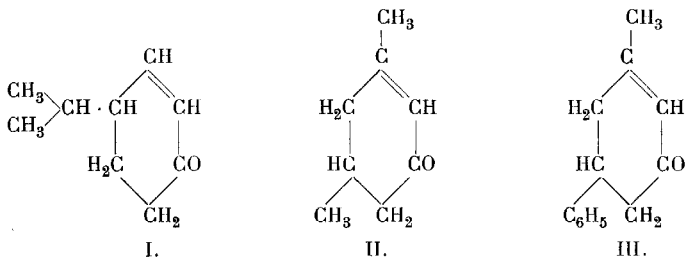
Über die Polymerisation der 1,2-Cyclohexenone

von

L. Ruzicka.

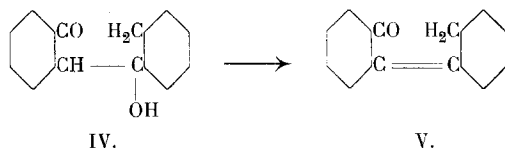
(4. X. 20.)

Bei vereinzelt 1,2-Cyclohexenonen wurde die Beobachtung gemacht, dass durch die Einwirkung alkalischer Reagentien



Polymerisation zu einem dimolekularen Produkt eintritt. So erwähnt *Wallach*¹⁾, dass das Isopropylcyclohexanon (I) schon in ätherischer Lösung durch Pottasche zu einer kristallisierten Verbindung polymerisiert wird, die sich nach den Molekulargewichtsbestimmungen als dimolekular erwies. *Knoevenagel*²⁾ konnte das Dimethylcyclohexanon (II) und das Phenylmethylcyclohexanon durch Kochen mit starker Kalilauge gleichfalls in kristallisierte Dimere umwandeln, bemerkt aber, dass ihm dies beim analogen Methylcyclohexanon (VII) nicht möglich war³⁾. Weitere Literaturangaben in dieser Richtung konnte ich nicht auffinden. Wie vorliegende Arbeit zeigt, ist dieser Umstand wohl darauf zurückzuführen, dass die polymeren Cyclohexenone nicht immer kristallisieren und so als „Harze“ keiner Untersuchung unterzogen wurden.

Über die Konstitution dieser Polymerisationsprodukte hat sich nur *Knoevenagel* (l. c.) näher geäußert, wobei er folgende von ihm beobachtete Eigenschaften derselben berücksichtigte: es ist nur eine Carbonylgruppe in der Molekel nachweisbar (Oxim, Phenylhydrazon), das zweite Sauerstoffatom konnte nicht näher charakterisiert werden (reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid³⁾ und Phenylisocyanat), auch lässt sich kein Wasser aus den Körpern abspalten. *Knoevenagel* hat daraufhin als die wahrscheinlichste Konstitution der polymeren Cyclohexenone die eines β -Ketonalkohols bezeichnet vom Typus der unbeständigen Zwischenprodukte (IV), wie sie bei der Selbstkondensation der gesättigten Ketone angenommen werden.



Es ist ohne weiteres klar, dass es sich dabei nur um eine Verlegenheitsformulierung handelt, denn es ist nicht einzusehen, warum sich im Falle der ungesättigten Ketone beim Typus IV überhaupt kein Wasser abspalten lassen soll, wo doch bei den

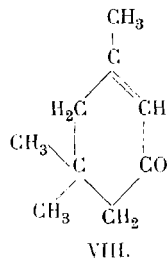
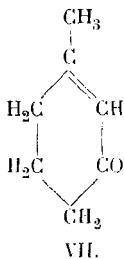
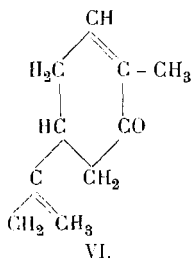
¹⁾ A. 359, 279 (1908).

²⁾ B. 32, 423 (1899).

³⁾ Vergl. dagegen folgende Untersuchung.

gesättigten Ketonen ein derartiger Körper infolge der überaus leichten Wasserabspaltbarkeit nicht einmal isolierbar ist, sondern sofort ein dimolekulares ungesättigtes Keton V liefert.

Eine zufällige Beobachtung der Polymerisation des Carvons (VI) bei der in anderer Absicht unternommenen Einwirkung von Natriumamid¹⁾ veranlasste mich, näher auf diese Erscheinungen einzugehen. In erster Linie prüfte ich die Frage, ob die Reaktion auch bei anderen Cyclohexenonen auftritt, was in der Tat bei allen untersuchten Fällen bestätigt werden konnte. So entstehen in der gleichen Weise Dimere aus Isophoron (VIII), Methylcyclohexenon (VII) und Dimethylcyclohexenon (II). Das Polymerisationsprodukt des letzteren ist identisch mit dem von *Knoevenagel* durch Kalilauge hergestellten.



Die drei neu beobachteten Dimeren sind flüssig, destillierbar und geben Monosemicarbazone. Bei energischer Behandlung mit Essigsäureanhydrid wurden quantitativ Monoacetate erhalten, also ist das zweite Sauerstoffatom als Hydroxylgruppe gebunden. Beim Bis-[1,3-Methylcyclohexenon]²⁾ (XIII) konnte durch katalytische Hydrierung die Anwesenheit einer Doppelbindung in der Molekel nachgewiesen werden und das Dihydroprodukt gab gleichfalls ein Monoacetat.

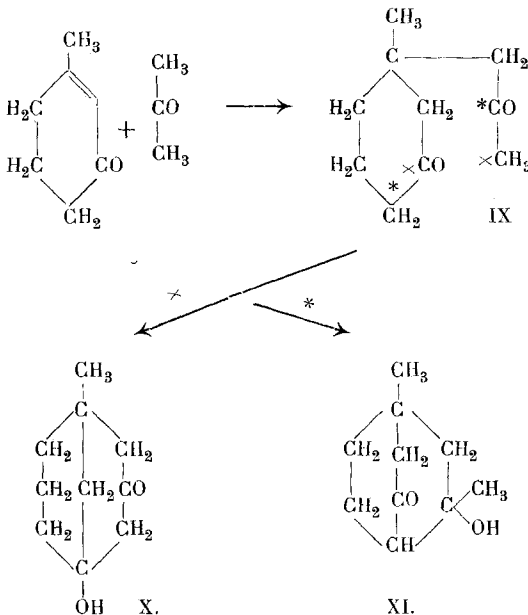
Um auf Grund aller dieser Tatsachen auf den richtigen Weg zur Aufstellung einer Konstitutionsformel der Bis-Cyclohexenone zu gelangen, ist noch die allgemeine Erscheinung bei α, β -ungesättigten Ketonen zu berücksichtigen, dass Anlagerungen von

¹⁾ Auch die bei der Methylierung des Isothujons mit Natriumamid und Methyljodid von *Haller*, C. R. **157**, 965 (1913) beobachtete starke Harzbildung dürfte auf Polymerisation beruhen.

²⁾ Als von der genaueren Konstitution unabhängige und einfache Nomenklatur der polymeren Cyclohexenone möchte ich vorschlagen, der üblichen Bezeichnung des monomolekularen Ketons das Präfix „Bis“ voranzustellen.

Verbindungen mit reaktionsfähigem Methylen nicht an der Carbonylgruppe, sondern an der Kohlenstoffdoppelbindung des ungesättigten Ketons stattfinden. Als erstes Reaktionsprodukt bei der Polymerisation der Cyclohexenone wird also kein Körper vom Typus IV in Betracht kommen, sondern ein Diketon der Formel XII.

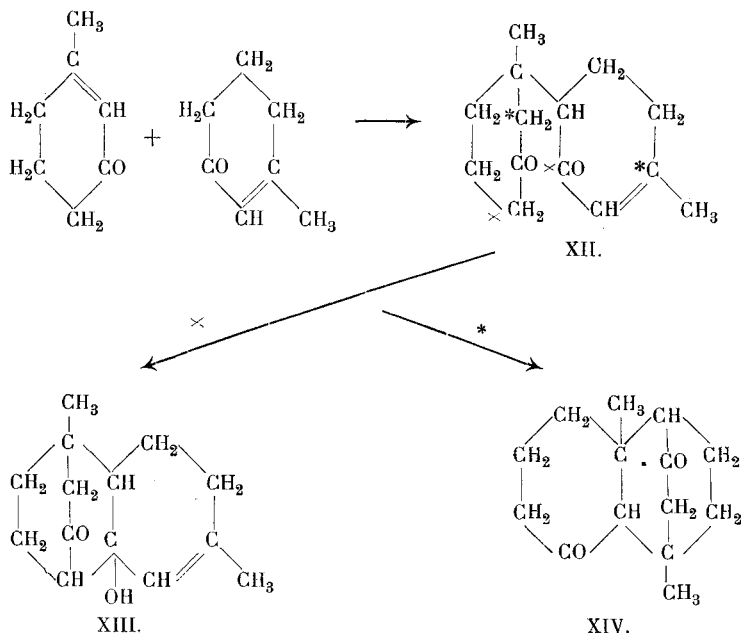
Ein direkt brauchbares Schema für den weiteren Verlauf der Polymerisationsreaktion liefert uns die von *Rabe* und seinen Mitarbeitern¹⁾ aufgeklärte Anlagerung von Acetessigestern an Cyclohexenone (1,3-Methylcyclohexenon und Carvon), die nach erfolgter alkalischer Verseifung des primären Anlagerungsproduktes zu einem bicyclischen Ketonalkohol führt. Da bei der Verseifung zugleich die Carboxäthylgruppe abgespalten wird, so kommt die ganze Reaktion praktisch auf eine Acetonanlagerung hinaus und ist hier zum bessern Verständnis des Folgenden kurz angedeutet. Das primäre, nicht fassbare Produkt IX könnte dann in zweifacher Weise zu einem Ketonalkohol führen, indem jeweils die zwei gleich bezeichneten (\times und $*$) Kohlenstoffatome unter Sechsringbildung Kondensation eingehen würden. Die von *Rabe* bevorzugte Formulierung X ist auch im Gegensatz zur



¹⁾ B. **36**, 225 (1903); **37**, 1667 (1904); A. **360**, 265 (1908).

Formel XI¹⁾ geeignet, die Beständigkeit dieser Ketonalkohole (wie auch der Bis-Cyclohexenone nach der analogen Formel XIII) gegen Wasserabspaltung zu erklären, da hierbei ein Körper entstehen müsste mit einer Doppelbindung an einem Kohlenstoffatome, das zwei Ringen gemeinsam ist, und derartige Körper sind nach *Bredt*²⁾ bei dem ähnlich konstituierten Camphersystem nicht existenzfähig und auch nicht bekannt.

Übertragen wir nun diese Erfahrungen weiter auf die Poly-



merisation der Cyclohexenone (speziell des 1,3-Methylcyclohexenons), so sehen wir, dass auch hier beim primären Anlagerungsprodukt XII zwei Möglichkeiten für die weitere Kondensation gegeben sind, von denen aber nur die eine (×) zum ungesättigten Ketonalkohol XIII führt, die andere dagegen mit der Bildung eines gesättigten Diketons verbunden wäre und vielleicht für eine einmal beobachtete Nebenreaktion³⁾ in Betracht kommt. Eine

¹⁾ Diese wurde neuerdings von *E. Mohr*, J. pr. [2] **98**, 328 (1918) in Erwägung gezogen.

²⁾ *Bredt* und Mitarbeiter, J. pr. [2] **95**, 133 (1917); B. **35**, 1286 (1902).

³⁾ Siehe Spez. Teil beim 1,3 Methylcyclohexenon S. 788 oben. Die Formel XII scheint mir dafür weniger wahrscheinlich zu sein.

Erklärung dafür, warum die Reaktion XIII die bevorzugte ist, lässt sich allerdings nicht geben, da chemisch die Bildung einer Verbindung XIV eher anzunehmen wäre.

Die Formulierung XIII erklärt zur Genüge alle bei den Bis-Cyclohexenonen beobachteten Eigenschaften und dürfte als eine genügend gestützte Konstitutionsformel für diese Körperklasse betrachtet werden. Das bisher nicht bekannte¹⁾ tricyclische System lässt sich vom hydrierten Naphtalinring durch Hinzufügen einer Zweikohlenstoffbrücke ableiten.

Bei den untersuchten Ketonen sind alle Typen der 1,2-Cyclohexenone vertreten, mit Substituenten in 1-, 2- und 3-Stellung zum Carbonyl. Es dürfte danach die hier beschriebene Polymerisation wahrscheinlich eine allgemeine Erscheinung in dieser Gruppe darstellen²⁾.

Spezieller Teil.

Über die Arbeitsmethoden.

Die Polymerisation verläuft bei den untersuchten Ketonen um so glatter, je mehr Natriumamid bei der Reaktion zur Anwendung kommt. Für einen möglichst vollständigen Umsatz ist es nötig, mindestens eine Mol. Natriumamid anzuwenden, da sonst unter den eingehaltenen Bedingungen ein bestimmter Betrag des Ketons unverändert bleibt, der von der Menge des Natriumamids und der Einwirkungsdauer abhängt. Es ist dies leicht begreiflich, da das Natriumamid sowohl von den monomolekularen Ketonen, wie auch von den Polymerisationsprodukten unter Bindung des Natriums zerlegt wird und die Natriumketone selbst anscheinend auf den Polymerisationsprozess keinen wesentlichen Einfluss ausüben. Für den Verlauf der Reaktion und die Ausbeuten ist es

¹⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich in der Reihe der Sesqui- und Polyterpene derartige oder ähnliche Ringsysteme vorfinden werden.

²⁾ Am leichtesten dürfte die Polymerisation bei Ketonen mit unsubstituierter Kohlenstoffdoppelbindung eintreten (vergl. Typus I). Von Interesse wäre im Zusammenhange damit eine Untersuchung der Polymerisation des Cyclohexenons, die wir noch auszuführen gedenken. Kötz, der diesen Körper zuerst herstellte, J. pr. [2] **80**, 489 (1909), erwähnt eine solche nicht, aber die schlechten Ausbeuten bei der Darstellung dürften auf Polymerisation zurückzuführen sein.

gleichgültig, ob man das Natriumamid langsam in die Ketonlösung einträgt oder umgekehrt verfährt.

Es wurde in die Lösung des Ketons in der vier- bis fünffachen Menge absoluten Äthers eineinhalb Mol. fein gepulverten Natriumamids eingetragen, und zwar in dem Masse, als es das jeweils erfolgende starke Aufkochen der Lösung erlaubt. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde die erkaltete braungefärbte Lösung mit Eiswasser versetzt, von etwa abgeschiedenen, geringen Harzmengen abfiltriert und das in Äther gelöste Produkt im Vakuum destilliert. Die Polymerisationsprodukte waren immer schon nach einmaligem Destillieren analysenrein.

Die in der üblichen Weise angesetzten Darstellungen der Semicarbazone der Bis-[1,2-Cyclohexenone] sowie der Acetate derselben wurden in der Regel zwei bis vier Wochen stehen gelassen, um zu sehen, ob so vielleicht langsam entstehende Di-semicarbazone gebildet werden. Es ist zwar anzunehmen¹⁾, dass Diketone vom Typus der Formel XIV ziemlich glatt in Di-semicarbazone übergehen sollten. Man erhält aber schon nach etwa drei- bis viertägiger Reaktionsdauer die gleichen Ergebnisse (d. h. Monosemicarbazone-Bildung), wie bei längerem Stehen.

Die Acetate der Bis-[1,2-Cyclohexenone] wurden gewonnen durch zweitägiges Erhitzen der Polymeren mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid im Bombenrohre auf 180°. Eine sechs- bis achtstündige Reaktionsdauer erwies sich als ungenügend für den quantitativen Verlauf der Acetatbildung. Aufgearbeitet wurde durch direkte Destillation des braungefärbten Reaktionsgemisches im Vakuum, wobei die Acetate in guter Ausbeute und sofort analysenrein erhalten wurden; sie unterscheiden sich in letzterer Beziehung charakteristisch von den nicht acetylierten Dimeren um einen Mindergehalt von ca. 3% Kohlenstoff und bis 1% Wasserstoff. Die Semicarbazone der Acetate neigen sehr wenig zur Krystallisation.

Polymerisation des 1,3-Methylcyclohexenons (VII).

Bis-[1,3-Methylcyclohexenon] (Formeln XIII und XIV). Das fast farblose, sehr zähflüssige Öl siedet bei 200—205° (12 mm)

¹⁾ Nach den Erfahrungen in der Campher- und Fenchonreihe.

bezw. bei 220° (30 mm). Es entfärbt momentan Brom in Schwefelkohlenstofflösung unter Bromwasserstoffentwicklung und kristallisiert auch nach längerer Zeit nicht.

0,1284 gr Subst. gaben 0,3589 gr CO₂ und 0,1072 gr H₂O

C₁₄H₂₀O₂ (XII) Ber. C 76,37 H 9,09 %

Gef. „ 76,26 „ 9,34 %

Semicarbazone der Dimeren XIII und XIV. Aus der Lösung des Semicarbazon-Ansatzes scheidet sich das in Alkohol sehr schwer lösliche Disemicarbazon des Diketons XIV quantitativ ab. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus sehr viel Alkohol bei 246° unter heftiger Gasentwicklung; seine Menge beträgt höchstens 15 % des Gesamt-semicarbazons. In Eisessig und konzentrierter Salzsäure ist es in der Kälte leicht löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

0,1014 gr Subst. gaben 0,2129 gr CO₂ und 0,0722 gr H₂O

0,1072 gr Subst. gaben 0,2251 gr CO₂ und 0,0770 gr H₂O

0,0861 gr Subst. gaben 19,6 cm³ N₂ (22°, 722 mm)

0,0803 gr Subst. gaben 18,0 cm³ N₂ (18°, 725 mm)

C₁₆H₂₀O₂N₆ Ber. C 57,49 H 7,78 N 25,16 %

(Disemicarbazon XIV) Gef. „ 57,28 „ 7,97 „ 25,02 %

„ 57,02 „ 8,02 „ 25,08 %

Die vom Di-semicarbazon abfiltrierte Mutterlauge des Semicarbazon-Ansatzes liefert beim freiwilligen Verdunsten das leicht lösliche Semicarbazon des Ketonalkohols XIII, das nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol bei 215° unter Gasentwicklung schmilzt.

0,1167 gr Subst. gaben 0,2781 gr CO₂ und 0,0876 gr H₂O

C₁₆H₂₃O₂N₃ Ber. C 64,98 H 8,30 %

(Semicarbazon XIII) Gef. „ 65,01 „ 8,40 %

Das Acetat des Dimeren XIII ist eine bei 205° (12 mm) siedende zähe, gelbliche Masse.

0,1263 gr Subst. gaben 0,3400 gr CO₂ und 0,0980 gr H₂O

C₁₆H₂₃O₃ Ber. C 73,28 H 8,40 %

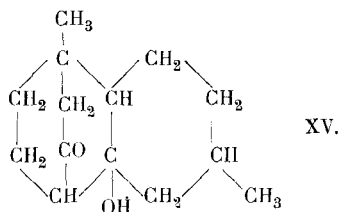
(Acetat XIII) Gef. „ 73,45 „ 8,68 %

Bei der Semicarbazon-Herstellung konnten kleine Mengen des Di-semicarbazons des Diketons XIV isoliert werden, die nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem schon beschriebenen

246°-Semicarbazon identisch waren. Das in der Mutterlauge enthaltene Semicarbazon des Acetates konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Die Anwesenheit von 10—15% Diketon kann durch Analyse weder beim Acetat noch bei dem Dihydroprodukt mit einiger Sicherheit nachgewiesen werden.

Dihydro-bis-[1,3-Methylcyclohexenons] (Formel XV).



Das Bis-[1,3-Methylcyclohexenon] nimmt in alkoholischer Lösung in Gegenwart von 10% Platinschwarz in einigen Stunden etwa eine Mol. Wasserstoff auf. Das durch Destillation gereinigte Dihydroprodukt ist ein farbloses, zähflüssiges Öl vom Sdp. etwa 200° (12 mm).

0,1206 gr Subst. gaben 0,3354 gr CO₂ und 0,1084 gr H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O ₂ (XV)	Ber. C 75,67	H 9,91%
	Gef. „ 75,88	„ 10,01%

Das Semicarbazon der Dihydroverbindung neigt nur sehr wenig zur Krystallisation.

Acetat des Dihydro-bis-[1,3-Methylcyclohexenons].

Das farblose, zähe Öl siedet bei 215° (23 mm).

0,1452 gr Subst. gaben 0,3845 gr CO₂ und 0,1197 gr H₂O

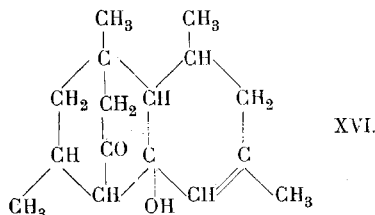
C ₁₆ H ₂₄ O ₃	Ber. C 72,73	H 9,09%
(Acetat XV)	Gef. „ 72,43	„ 9,21%

Von diesem Acetat konnte wenigstens ein Teil des Semicarbazons krystallisiert gewonnen werden, während die Hauptmenge amorph blieb. Die Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 220° und bilden das einzige bisher im festen Zustande abgeschiedene Semicarbazon eines Acetats der dimeren Cyclohexenone.

0,1021 gr Subst. gaben 0,2381 gr CO₂ und 0,0800 gr H₂O
 $C_{17}H_{27}O_3N_3$ Ber. C 63,54 H 8,41 N 13,08 %
 (Semicarbazon vom Acetat XV) Gef. „ 63,63 „ 8,76 „ 12,97 %

Polymerisation des 1,5-Dimethyl-1-cyclohexen-3-ons. (II).

Bis-[1,5-Dimethyl-1-cyclohexen-3-on] (Formel XVI).
 Das nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Produkt kry-
 stallisierte schon vor der Destillation vollständig und zeigte den
 von *Knoevenagel*¹⁾ angegebenen Smp. 112°. Auch der Sdp. (185°
 bei 11 mm), den *Knoevenagel* beobachtete, stimmt annähernd mit
 dem unserer anderen Dimeren überein.



Acetat des Bis-[1,5-Dimethyl-1-cyclohexen-3-ons].
 Die zähe hellgelbe Masse siedet bei 200—202° (12 mm).

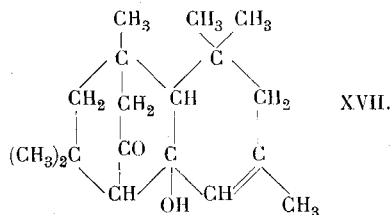
0,1638 gr Subst. gaben 0,4490 gr CO₂ und 0,1345 gr H₂O
 $C_{18}H_{26}O_3$ Ber. C 74,79 H 8,97 %
 (Acetat XVI) Gef. „ 74,78 „ 9,18 %

Das Semicarbazon desselben krystallisierte nicht.

Polymerisation des Isophorons (VIII).

(Mitbearbeitet von V. Fornasiv.)

Das Bis-Isophoron (XVII) stellt ein bei 203—205° (17 mm)



bezw. 140° (¹/₅ mm) siedendes zähes gelbes Öl dar.

¹⁾ B. 32, 423 (1899).

0,1239 gr Subst. gaben 0,3553 gr CO₂ und 0,1115 gr H₂O

C ₁₈ H ₂₈ O ₂ (XVII)	Ber. C 78,25	H 10,14 %
	Gef. „ 78,21	„ 10,11 %

Das Semicarbazon des Bis-Isophorons schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 215° unter Gasentwicklung.

0,1063 gr Subst. gaben 0,2678 gr CO₂ und 0,0908 gr H₂O

C ₁₉ H ₃₁ O ₂ N ₃	Ber. C 68,47	H 9,31 %
(Semicarbazon XVII)	Gef. „ 68,74	„ 9,56 %

Das Acetat des Bis-Isophorons siedet als zähe gelbliche Masse bei etwa 200° (12 mm).

0,1067 gr Subst. gaben 0,2954 gr CO₂ und 0,0924 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₀ O ₃	Ber. C 75,48	H 9,43 %
(Acetat XVII)	Gef. „ 75,53	„ 9,69 %

Bei längerem Stehen krystallisierte das Acetat teilweise in grossen farblosen, durchsichtigen Prismen, die durch Waschen mit Alkohol von anhaftendem Öl befreit wurden und bei 126° schmelzen.

0,0795 gr Subst. gaben 0,2203 gr CO₂ und 0,0690 gr H₂O

Gef. C 75,60	H 9,70 %
Ber. s. oben.	

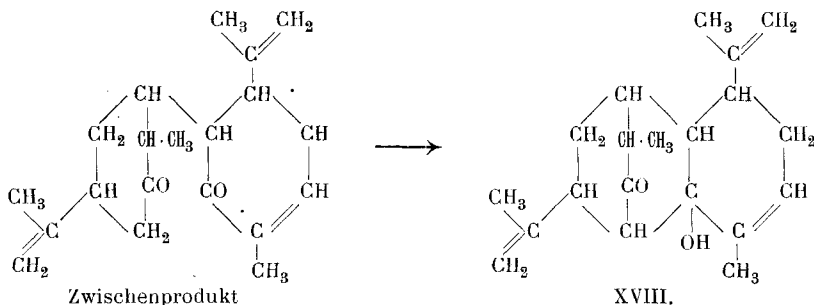
Polymerisation des Carvons (VI).

Über die Polymerisation dieses eingehend erforschten Naturkörpers liegen in der Literatur keine Angaben vor. *Wallach*¹⁾ erwähnt nur, dass Carvon bei andauerndem Kochen mit alkoholischer Natronlauge durchgreifend verändert wird. Eine Polymerisation des Carvons wird auch wohl sonst selten eintreten, da dieser Körper durch starke Säuren und Alkalien in das isomere Benzolderivat Carvacrol übergeht, während durch Natriumamid eine solche Umlagerung nicht bewirkt wird. Um zu sehen, ob sich Carvon vielleicht bei langem Stehen polymerisiert, wurde ein Kilo eines mindestens zehn Jahre alten Carvonpräparates destilliert. Man erhält so etwa 20 gr eines unscharf bei 200—220° (12 mm) siedenden, hellgelbbraunlich gefärbten zähen Öls, dessen einzelne Fraktionen jedoch kein krystallisiertes Semicarbazon (s.

¹⁾ Terpene und Campher, S. 356 (1909).

unten) liefern. Wenn hier trotzdem Bis-Carvon vorliegen sollte, müsste es stark durch andere gleichsiedende Körper verunreinigt sein.

Das nach dem beschriebenen Verfahren mittelst Natriumamid gewonnene Bis-Carvon (XVIII) ist eine bei etwa 225° (12 mm) siedende zähe, gelbliche Masse.



0,1284 gr Subst. gaben 0,3767 gr CO₂ und 0,1097 gr H₂O

C ₂₀ H ₂₈ O ₂ (XVIII)	Ber. C 80,00	H 9,33 %
	Gef. „ 80,04	„ 9,56 %

Das Bis-Carvon krystallisiert auch bei längerem Stehen nicht. Beim Verreiben mit wenig Alkohol konnten etwas Krystalle erhalten werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 118—120° schmelzen und wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurden.

Das Semicarbazon des Bis-Carvons schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 194—195° unter Gasentwicklung.

0,0850 gr Subst. gaben 0,2191 gr CO₂ und 0,0704 gr H₂O

C ₂₁ H ₃₁ O ₂ N ₃	Ber. C 70,58	H 8,68 %
(Semicarbazon XVIII)	Gef. „ 70,33	„ 8,70 %

Das Acetat des Bis-Carvons ist eine bei ca. 225° (11 mm) siedende zähe, gelbe Masse und liefert ein amorphes Semicarbazon.

0,1682 gr Subst. gaben 0,4763 gr CO₂ und 0,1317 gr H₂O

C ₂₂ H ₃₀ O ₃	Ber. C 77,20	H 8,77 %
(Acetat XVIII)	Gef. „ 77,27	„ 8,76 %

Zürich, Chemisches Institut der Eid. Techn. Hochschule.

Sur les acides chloro- α -bromocinnamiques et leur affinité pour le brome

par

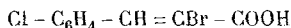
S. Reich †, J. Araus, J. Potok et H. Tempel.

(7. X. 20.)

L'existence de doubles liaisons éthyléniques dans la molécule d'un composé organique est considérée comme conférant à ce composé la faculté de fixer par addition certains éléments comme les halogènes ou l'hydrogène. Il s'en faut cependant que cette règle soit générale, et l'on connaît un nombre important de corps qui possèdent manifestement une double liaison et dont l'affinité, pour le brome par exemple, est très faible ou même nulle.

On a cherché à expliquer ces anomalies par la présence, chez ces corps, de groupes électronégatifs, tels que les radicaux NO_2 , C_6H_5 , COOH , CN , situés dans le voisinage de la double liaison. Mais, ainsi que l'a montré l'un de nous¹⁾, cette explication reste insuffisante dans certains cas, et l'on doit admettre que d'autres facteurs peuvent intervenir pour diminuer ou abolir le pouvoir additif des composés non saturés. Ce sont, en particulier, la *masse* ou le *volume* des groupes en question (empêchement stérique), leur *position* dans le noyau benzénique (lorsqu'il s'agit de dérivés aromatiques) et enfin la *configuration* de la molécule chez certains isomères stéréochimiques.

Toutes ces influences ont été constatées, mais sans que jusqu'ici l'on ait songé à les mesurer et à comparer entre elles les valeurs numériques ainsi obtenues. Nous avons cherché à combler cette lacune en établissant la *vitesse de bromuration* des six acides chlorobromocinnamiques



possédant l'atome de chlore dans les positions *ortho*, *méta* et *para*, et pouvant chacun exister sous les deux formes stéréo-

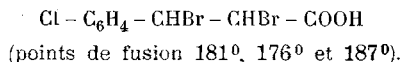
¹⁾ S. Reich. Etude de l'acide m-nitrocinnamique bromé dans la chaîne latérale. Arch. Gen. [4] **45**, 191 et 259 (1918).

isomériques *cis* et *trans*. Le choix de cette série a été motivé par l'avantage qu'elle semblait présenter de permettre, par comparaison avec la vitesse de bromuration de l'acide cinnamique lui-même, d'apprécier à la fois l'influence exercée par trois des facteurs cités plus haut, c'est-à-dire

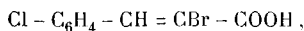
par l'atome de brome voisin de la double liaison,
par la position du chlore dans le noyau aromatique
et par la configuration de la molécule.

Aucun de ces six acides n'était connu. Nous les avons préparés en utilisant les réactions suivantes:

Nous avons pris comme point de départ les aldéhydes *o*, *m* et *p*-chlorobenzoyques, que nous avons transformées, au moyen de la réaction de *Perkin*, dans les acides cinnamiques correspondants (points de fusion 200°, 165° et 245°). Ceux-ci, traités par le brome en solution acétique, nous ont fourni les acides *o*, *m* et *p*-chlorodibromophénylpropioniques



Pour convertir ces derniers en acides chloro- α -bromocinnamiques

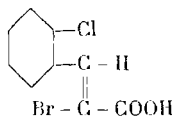


on dissout dans l'alcool une mol. de l'acide dibromé, on ajoute deux mol. de potasse caustique, également en solution alcoolique, et on chauffe au bain-marie jusqu'à disparition de la réaction alcaline, soit pendant 2—3 heures. On chasse ensuite la majeure partie de l'alcool par distillation, on ajoute de l'eau et on précipite les acides par l'acide chlorhydrique. Si l'on procède à cette dernière opération par additions successives de petites quantités d'acide, on s'aperçoit que les précipités obtenus ne sont pas identiques. Cela vient de ce que, par l'action de la potasse sur l'acide dibromé, il se forme toujours un mélange des deux modifications *cis* et *trans* de l'acide monobromé. La précipitation fractionnée, suivie de cristallisations dans des dissolvants appropriés, nous a permis, dans les trois cas, de les séparer. Nous les avons caractérisées par leurs principales propriétés, ainsi que par celles de leurs *éthers méthyliques* (préparés en saturant de gaz chlorhydrique leurs solutions dans l'alcool méthylique) et de

leurs sels d'aniline (obtenus en mélangeant les solutions benzéniques des deux constituants, pris en proportion équimoléculaire).

Nous donnerons tout d'abord un court résumé de ces observations.

1. *Acide o-chloro-α-bromocinnamique trans.*



Il cristallise dans l'eau chaude en aiguilles fusibles à 161°. Il est peu soluble, à froid, dans l'eau, dans le benzène (0,73 gr. dans 100 gr. de solution saturée), insoluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique glacial.

0,0990 gr. subst. ont donné 0,1480 gr. CO₂ et 0,0229 gr. H₂O

0,1020 gr. subst. ont donné 0,1290 gr. AgCl + AgBr

Calculé pour C ₉ H ₆ O ₂ ClBr	C	41,31	H	2,30	Cl + Br	44,14
Trouvé	"	40,73	"	2,57	"	44,06

Cryoscopie dans l'acide acétique :

Subst. 0,4538 gr. — acide acétique 17,9854 gr. — abaissement 0,37°

Poids moléculaire calculé pour C₉H₆O₂ClBr 261

Trouvé 262

Le sel de potassium est presque insoluble dans l'alcool. L'éther méthylique est en cristaux fusibles à 51°.

0,1006 gr. subst. ont donné 0,1606 gr. CO₂ et 0,0282 gr. H₂O

Calculé pour C₁₀H₈O₂ClBr C 43,55 H 2,90 %

Trouvé " 43,53 " 3,11 %

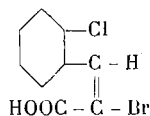
Le sel d'aniline fond à 134°.

0,2704 gr. subst. ont donné 10,1 cm³ N₂ (25°, 733 mm.)

Calculé pour C₁₀H₁₃NO₂ClBr N 3,95 %

Trouvé " 3,95 %

2. *Acide o-chloro-α-bromocinnamique cis.*



Il cristallise dans l'eau chaude ou dans la ligroïne bouillante en très longues aiguilles, fusibles à 128°. Il est plus soluble

que l'acide *trans* dans l'eau froide, ainsi que dans le benzène (1,74 gr. dans 100 gr. de solution saturée). Il est insoluble à froid dans la ligroïne, et facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique glacial.

0,1031 gr. subst. ont donné 0,1544 gr. CO₂ et 0,0223 gr. H₂O
 0,0970 gr. subst. ont donné 0,1230 gr. AgCl + AgBr
 Calculé pour C₉H₆O₂ClBr C 41,31 H 2,30 Cl + Br 44,14 0/0
 Trouvé „ 40,92 „ 2,40 „ 44,17 0/0

Cryoscopie dans l'acide acétique :

Subst. 0,9174 gr. — acide acétique 22,3152 gr. — abaissement 0,62°.

Poids moléculaire calculé pour C₉H₆O₂ClBr 261
 Trouvé 257

Dissous dans le benzène et exposé à la lumière solaire, l'acide *cis* est entièrement transformé, au bout de quinze jours, dans la modification *trans*. Il en est de même lorsqu'on ajoute quelques gouttes de brome à sa solution dans la ligroïne.

Le sel de potassium est très soluble dans l'alcool. L'éther méthylique fond à 61°.

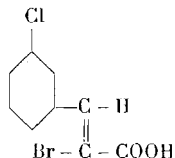
0,0958 gr. subst. ont donné 0,1526 gr. CO₂ et 0,0260 gr. H₂O
 Calculé pour C₁₀H₈O₂ClBr C 43,55 H 2,90 0/0
 Trouvé „ 43,43 „ 3,01 0/0

Le sel d'aniline fond à 123°.

0,1868 gr. subst. ont donné 7,1 cm³ N₂ (24°, 732 mm.)

Calculé pour C₁₅H₁₃NO₂ClBr N 3,95 0/0
 Trouvé „ 4,20 0/0

3. Acide *m*-chloro- α -bromocinnamique *trans*.



Il cristallise dans l'eau chaude ou dans l'acide acétique dilué en petites aiguilles fusibles à 140°. Il est très peu soluble dans l'eau froide, la ligroïne et le benzène (1,81 gr. dans 100 gr. de

solution saturée). Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial.

0,1120 gr. subst. ont donné 0,1390 gr. AgCl + AgBr

Calculé pour $C_9H_6O_2ClBr$ Cl + Br 44,14 %

Trouvé „ 44,01 %

L'éther méthylique cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 56°.

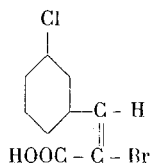
Le sel d'aniline se dépose dans un mélange de benzène et de ligroïne en aiguilles qui fondent à 116°.

0,1456 gr. subst. ont donné 5,2 cm³ N₂ (17°, 737 mm.)

Calculé pour $C_{15}H_{13}NO_2ClBr$ N 3,95 %

Trouvé „ 4,07 %

4. Acide *m*-chloro- α -bromocinnamique *cis*.



Il cristallise dans la ligroïne ou dans l'acide acétique étendu en petites aiguilles incolores, fusibles à 100°. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial, presque pas dans la ligroïne. Il est un peu plus soluble que l'isomère *trans* dans l'eau froide, et presque huit fois plus dans le benzène (13,65 gr. dans 100 gr. de solution saturée).

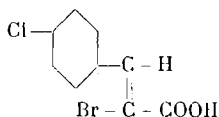
0,1638 gr. subst. ont donné 0,2071 gr. AgCl + AgBr

Calculé pour $C_9H_6O_2ClBr$ Cl + Br 44,14 %

Trouvé „ 44,08 %

L'éther méthylique forme de longues aiguilles fusibles à 53°. Le sel d'aniline cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne. Son point de fusion est situé à 77°. L'acide se transforme dans la modification *trans* lorsqu'on expose au soleil sa solution benzénique, lorsqu'on le chauffe à 220° pendant une demi-heure ou lorsqu'on ajoute quelques gouttes de brome à sa solution dans le sulfure de carbone ou dans l'acide acétique glacial, et qu'on laisse reposer pendant 18 heures.

5. *Acide p-chloro-α-bromocinnamique trans.*



Il cristallise dans l'alcool dilué et fond à 256°. Il est insoluble à froid dans l'eau, le benzène, la ligroïne, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone. Il se dissout facilement dans l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique glacial.

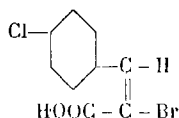
0,1038 gr. subst. ont donné 0,1542 gr. CO₂ et 0,0206 gr. H₂O

Calculé pour C₉H₆O₂ClBr C 41,31 H 2,30

Trouvé " 40,53 " 2,22

Son éther méthylique fond à 82°. Il ne forme pas de *sel d'aniline* dans les conditions indiquées plus haut.

6. *Acide p-chloro-α-bromocinnamique cis.*



Il cristallise dans la ligroïne bouillante et fond à 129°. Il est insoluble dans l'eau froide et dans l'éther de pétrole, et facilement soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone.

0,1096 gr. subst. ont donné 0,1659 gr. CO₂ et 0,0220 gr. H₂O

Calculé pour C₉H₆O₂ClBr C 41,31 H 2,30 %

Trouvé " 41,30 " 2,25 %

L'éther méthylique cristallise dans l'alcool bouillant et fond à 50°. Le sel d'aniline se précipite lorsqu'on ajoute de la ligroïne à sa solution benzénique. Son point de fusion est 192°.

L'acide est converti dans la modification *trans* lorsqu'on ajoute quelques gouttes de brome à sa solution chloroformique et qu'on chauffe au bain-marie pendant une heure.

Vitesse de bromuration des 6 acides chloro-α-bromocinnamiques.

Nous avons pris des quantités semblables de chacun de ces acides, et après les avoir finement pulvérisés, nous les avons

étalés dans autant de cristallisoirs. Ceux-ci ont été placés sous une cloche de verre, au centre de laquelle se trouvait un septième récipient contenant quelques cm³ de brome. La cloche a été ensuite enfermée dans une caisse en bois, afin que la réaction se passât dans l'obscurité, et le tout a été abandonné à lui-même pendant 18 heures à la température du laboratoire. Les cristallisoirs ont été ensuite introduits dans un dessiccateur, dans lequel on a fait le vide, afin de chasser le brome retenu par adhérence, puis les six échantillons ont été repesés. Ils avaient tous augmenté de poids, mais dans des proportions très diverses, ainsi que le montre le tableau suivant :

		<i>Poids primitif.</i>	<i>Augmentation.</i>
acide <i>ortho</i>	{	cis 0,3683 gr.	0,2140 gr.
	}	trans 0,4688 "	0,0061 "
acide <i>méta</i>	{	cis 0,4811 "	0,2179 "
	}	trans 0,4697 "	0,0339 "
acide <i>para</i>	{	cis 0,4870 "	0,2566 "
	}	trans 0,4771 "	0,2396 "

Si l'on exprime ces mêmes augmentations par rapport à 100 gr. de substance, on arrive aux chiffres suivants (l'augmentation théorique après absorption de 2 atomes de brome serait 61,18%).

	<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>
<i>cis</i>	58,2	45,2	52,6
<i>trans</i>	1,4	7,2	50,3

De ces chiffres, on peut tirer les déductions suivantes :

1. Les modifications *trans*, qui sont les plus stables et les moins fusibles, sont aussi celles qui fixent le plus lentement le brome à l'état de vapeur.

2. La position du chlore dans le noyau n'a qu'une faible influence sur la vitesse de bromuration des modifications *cis*. On remarque cependant une légère augmentation de cette vitesse dans l'ordre $m < p < o$.

3. Chez les formes *trans* au contraire, la position *ortho* ou *méta* de l'atome de chlore a une influence beaucoup plus grande; elle abolit presque complètement l'affinité de l'acide pour le brome. En revanche, ce même atome de chlore n'exerce presque

pas d'action lorsqu'il se trouve dans la position *para*. Il y a là un fait curieux et pour lequel nous ne trouvons pas d'explication.

On voit par ce qui précède que les causes qui influent sur le pouvoir additif des composés organiques non saturés sont encore loin d'être entièrement connues et qu'elles méritent d'être l'objet de recherches plus approfondies.

Genève, Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

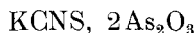
Über Komplexverbindungen zwischen Rhodaniden und arseniger Säure

von

Fritz Ephraim.

(8. X. 20.)

Für Zwecke, die hier nicht näher zu erörtern sind, wurden Verbindungen benötigt, die möglichst voluminöse einwertige Anionen enthielten. Solche Anionen findet man vorzugsweise bei Komplexverbindungen, aber die Zahl der bekannten, leicht zugänglichen ist nicht gerade sehr gross. Auf der Suche nach neuen Objekten erwies sich die Kaliumverbindung



als leicht darstellbar.

Das analoge Jodid, $\text{KJ} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$, ist seit langem bekannt und vielfach untersucht. Es ähnelt in seinem Bau, wie bereits *Weinland* und *Gruhl*¹⁾ hervorheben, den Additionsprodukten des Schwefeldioxyds an Jodide, bei denen *Ephraim* und *Kornblum*²⁾ den Typus $\text{Me}[\text{J}(\text{SO}_2)_2]$ aufgefunden haben. Diese hatten nun

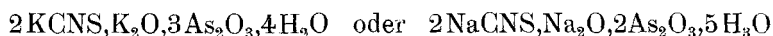
1) Arch. Pharm. **225**, 474 (1917).

2) B. **49**, 2007 (1916).

festgestellt, dass auch Rhodanide, wie die Jodide, Schwefeldioxyd aufzunehmen vermögen, und so lag der Gedanke nahe, den Arsenigsäure-Jodiden Arsenigsäure-Rhodanide an die Seite zu stellen. Die leichte Realisierbarkeit desselben ist ein weiterer Hinweis auf die Ähnlichkeit der SO_2 -Additionsprodukte mit den As_2O_3 -Additionsprodukten.

Über die Konstitution dieser Verbindungen ist ein abschliessendes Urteil noch nicht möglich. Gegen die Formel $\text{K}[\text{CNS}(\text{As}_2\text{O}_3)_2]$, die in vieler Beziehung zutreffend erscheint, können Bedenken erhoben werden; denn der Zusammenhang zwischen dem Arsentrioxyd und dem Kation ist näher, als durch obige Schreibweise ausgedrückt wird. Sicher entspricht aber auch die Formulierung $[\text{K}(\text{As}_2\text{O}_3)_2]\text{CNS}$, die den Komplex als rein kationischen bezeichnen würde, nicht den Verhältnissen. Vielmehr muss man annehmen, dass das Arsentrioxyd sowohl zum Anion wie auch zum Kation in näherer Beziehung steht. Über die Art, wie dies geschehen kann, wird später berichtet werden.

Noch weniger lässt sich über den Bau von Verbindungen dieser Klasse aussagen, die bei Gegenwart von Alkali entstehen und die z. B. die Formeln



besitzen. Sie ergeben, wie unten ausgeführt wird, verschiedene Mischungsreihen, sodass schon die rein empirische Aufstellung der Formeln auf Schwierigkeiten stösst. Sie sind nur schwach komplex und stehen den „Doppelsalzen“ schon sehr nahe, immerhin tritt bei ihrer Verwendung z. B. die physiologische Arsenwirkung merklich langsamer ein, als bei derjenigen entsprechender Mengen freier Arsenite. Gegen die üblichen Fällungsreagentien zeigen ihre Bestandteile keinerlei Maskierung und zerfallen beim Versuche, sie umzukristallisieren, indem ihre Lösung arsenreichere Krystallisationen ausscheidet (Näheres vgl. unten). In Wasser ist die Verbindung $\text{KCNS}, 2\text{As}_2\text{O}_3$ schwer löslich, diejenigen Verbindungen, die mehr Alkali enthalten, sind leicht, z. T. sehr leicht löslich.

Es darf die Vermutung ausgesprochen werden, dass in der pharmazeutisch viel benutzten „Fowler’schen Lösung“, einer Lösung, die im wesentlichen durch Behandeln von arseniger Säure

mit Kaliumcarbonatlösung erhalten wird, ähnliche Komplexe bestehen wie in den Arsenit-rhodaniden, nämlich Arsenit-carbonate. Man weiss nämlich seit langem, ohne dafür eine Erklärung gegeben zu haben, dass die Kohlendioxydentwicklung beim Eintragen von arseniger Säure in die Carbonatlösung auffallend lange unterbleibt und dass sich auch mehr Arsentrioxyd im Carbonat auflöst, als bei der blossen Arsenitbildung zu erwarten wäre. Den Carbonatkomplex in reinem Zustande zu isolieren, ist mir aber bisher nicht gelungen, bei der Krystallisierung entsteht in grossen Mengen Bicarbonat.

Versuche.

KCNS, $2As_2O_3$. — 39,6 gr Arsentrioxyd (2 Mol.) und 11,2 gr Kaliumhydroxyd (2 Mol.) werden in 50 cm^3 Wasser gelöst und die Lösung mit einer solchen von 9,7 gr Kaliumrhodanid (1 Mol.) in 20 cm^3 Wasser versetzt. Das Gemisch erstarrt unter schwacher Selbsterwärmung sofort zu einer sehr dicken, weissen Paste, die, stark abgesaugt und getrocknet, 64,36% As_2O_3 und 11,36% CNS enthält. Man krystallisiert sie aus heissem Wasser um; dabei ergibt sie langsam *KCNS*, $2As_2O_3$ in kleinen Krystallen, die unter dem Mikroskop als undeutliche, sechsseitige Plättchen erscheinen.

0,2572 gr Subst. verbrauchten $41,62\text{ cm}^3$ 0,1-n. J-lösung

0,8891 gr Subst. verbrauchten $17,35\text{ cm}^3$ 0,1-n. $AgNO_3$

0,9847 gr Subst. verbrauchten $20,00\text{ cm}^3$ 0,1-n. $AgNO_3$

Ohne Umkrystallisieren erhält man die Verbindung sofort, wenn man die obige Lösung von arseniger Säure in Kalilauge zuerst mit Kohlendioxyd behandelt, bis ein Niederschlag entsteht und dann mit Rhodanid fällt:

0,0643 gr Subst. verbrauchten $10,48\text{ cm}^3$ 0,1-n. J-lösung

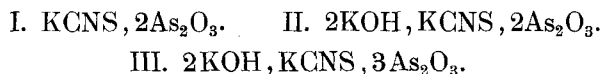
1,0550 gr Subst. verbrauchten $21,00\text{ cm}^3$ 0,1-n. $AgNO_3$

$KCNS, 2As_2O_3$	Ber. As_2O_3 80,33	CNS 11,76%
	Gef. „ 80,10, 80,64	„ 11,32; 11,78; 11,54%

Beim Eindunsten der Mutterlauge krystallisieren dann Verbindungen, die mehr Alkali enthalten, deren Zusammensetzung aber schwankt. Sie sind stets besser krystallisiert als die Verbindung $KCNS, 2As_2O_3$; die besten Krystalle entstanden als zweiter Anschluss aus der Mutterlauge der letztbeschriebenen Darstellung von $KCNS, 2As_2O_3$; sie bildeten sehr schöne, $\frac{1}{2}$ cm grosse Sterne, die aus Gruppen von seidenglänzenden Nadeln bestehen, ihre Analyse führte aber zu keiner bestimmten Formel.

Sie enthielten 4,42 % Wasser, das bei 130° entwich, und nach der Trocknung 66,70 bis 66,80 % As_2O_3 , ferner 11,92 % CNS, ausserdem noch Kali, und ihre Zusammensetzung entsprach ungefähr der Formel 2KOH , $3\text{As}_2\text{O}_3$, 2KCNS , aq.; aber in den weiteren Anschüssen stieg der Arsengehalt und fiel der Rhodangehalt regelmässig noch weiter, obgleich auch diese noch gut krystallisiert waren. Der Arsen trioxyd-Gehalt betrug im dritten Anschuss 69,48 %, im vierten 72,40 %, der Rhodan-Gehalt im dritten 10,22 %, im vierten 9,63 %, der Wassergehalt im vierten 3,75 %.

Es handelt sich also offenbar um eine Mischungsreihe verschiedener Substanzen. Systematische Versuche zeigten, dass dabei einerseits das Verhältnis $\text{KCNS}:\text{As}_2\text{O}_3$ zwischen 2:3 und 1:2 schwanken kann und andererseits das Verhältnis $\text{KOH}:\text{As}_2\text{O}_3$ zwischen 0:1 und 1:1. Je nach den Arbeitsverhältnissen können zahlreiche dazwischen liegende Kombinationen auftreten, die auffallenderweise oft besonders gut krystallisieren. Die alkaliärmsten Verbindungen zeigen die mangelhafteste Krystallisationskraft und auch die geringste Löslichkeit. Typische Endglieder der Reihen sind:



Eine vollkommene Übersicht könnte nur durch systematische Bodenkörper-Analyse erhalten werden. Diese wurden vorläufig noch unterlassen. Folgende Beispiele seien aber aus einer grösseren Reihe von Versuchen ausgewählt, um die Entstehung einiger Glieder dieser Reihen zu zeigen.

1. *Synthese aus einer Mol. Kaliumrhodanid und je zwei Mol. Kaliumhydroxyd und Arsen trioxyd.* — Das Arsen trioxyd wird bei Gegenwart der zweieinhalbfachen Gewichtsmenge Wasser durch Zugabe des festen Kaliumhydroxyds gelöst und mit der konzentrierten Lösung des Kaliumrhodanids vermischt. Die ganze Masse erstarrt zu einem krystallinischen Brei, der, scharf abgesaugt und getrocknet, ungefähr das Gewicht des angewandten Arsen trioxyds besitzt.

0,3372 gr Subst. verbrauchten 43,85 cm³ 0,1-n. J-Lösung

0,9497 gr Subst. gaben 0,1079 gr CNS

Gef. As_2O_3 64,36 CNS 11,36 %

Mol.-Verh. „ 0,32 „ 0,20

2. *Überschuss an Rhodanid. Synthese aus einer Mol. Arsen trioxyd und je zwei Mol. Kaliumhydroxyd und Kaliumrhodanid.*

— Die Gesamtwassermenge betrug das doppelte des angewandten Arsenrioxyds, die Lösungen wurden heiss vereinigt und krystallisierten erst beim Erkalten und noch mehrere Stunden danach in büschelförmig vereinigten kleinen Nadeln, die beim Trocknen verfilzten und eine seidenglänzende Masse gaben. Auf Ton getrocknet.

0,2462 gr Subst. verbrauchten 31,5 cm³ 0,1-n. J-lösung
 0,8702 gr Subst. verbrauchten 19,8 cm³ 0,1-n. AgNO₃
 0,7784 gr Subst. gaben bei 125° 0,0584 gr H₂O und bei 170° 0,0624 gr H₂O
 0,5062 gr Subst. gaben 0,1562 gr K₂SO₄
 K₂O, 3As₂O₃, 2KCNS, 4H₂O. Ber. K 16,14 CNS 12,16 As₂O₃ 62,25 H₂O 7,52%
 Gef. „ 15,72 „ 13,20 „ 63,33 „ 7,50-8,02%

Diese Substanz ist in kaltem Wasser glatt löslich, ebenso in nicht zu wenig heissem Wasser. Krystallisiert man sie aber aus einer geringen Menge heissen Wassers um, so zerfällt sie wieder unter Abscheidung von KCNS, 2As₂O₃.

0,9205 gr umkryst. Subst. verbrauchten 18,80 cm³ 0,1-n. AgNO₃
 0,2657 gr Subst. verbrauchten 42,41 cm³ 0,1-n. J-lösung
 KCNS, 2As₂O₃ Ber. As₂O₃ 80,33 CNS 11,76%
 Gef. „ 79,01 „ 11,85%

Beim Eindunsten der Mutterlauge von K₂O, 3As₂O₃, 2KCNS, 4H₂O an der Luft schieden sich Krystalle aus, die verhältnismässig weniger As₂O₃ enthielten als die ersten. Ihr Gehalt betrug:

57,11 % As₂O₃ 12,97 % CNS

Dies entspricht einem Herabsinken des Verhältnisses As₂O₃ : CNS von 3 : 2 auf 2,5 : 2.

Erhöht man den Rhodanidüberschuss noch mehr, z. B. auf vier Molekel, so ist das entstehende Produkt doch von der gleichen Zusammensetzung K₂O, 3As₂O₃, 2KCNS, 4H₂O. Der Gehalt an Arsenrioxyd sinkt nur noch wenig und wohl nur infolge mechanischer Beimengungen von Kaliumrhodanid. Auf die Anführung zahlreicher ausgeführter Analysen mag hier verzichtet werden.

3. *Überschuss von Alkali. Synthese aus vier Mol. Kaliumhydroxyd, zwei Mol. Arsenrioxyd und einer Mol. Kaliumrhodanid bei Gegenwart von Kohlensäure.* — Das Arsenrioxyd wurde bei Gegenwart der zweieinhalbfachen Gewichtsmenge Wasser durch Zugabe von zwei Mol. Kaliumcarbonat gelöst und mit einer konzentrierten Lösung des Rhodanids versetzt. Die äusseren Erscheinungen waren wie bei Versuch 1. Das auf Ton getrocknete Produkt ent-

hielt nur so wenig Carbonat als Verunreinigung, dass die Menge des Kohlendioxyds ungefähr 1% betrug.

0,1910 gr Subst. verbrauchten 22,50 cm³ 0,1-n. J-Lösung

0,4785 gr Subst. verbrauchten 7,65 cm³ 0,1-n. AgNO₃

1,7285 gr Subst. gaben 0,5504 gr K₂SO₄

0,1758 gr Subst. verloren bei 100° 0,0940 gr H₂O

Gef. K 14,29 As₂O₃ 58,83 CNS 9,27 H₂O 5,45 %

Mol.-Verhältnis „ 0,36 „ 0,30 „ 0,16 „ 0,30

Die Zusammensetzung ist also nahe der Formel KCNS, 2 As₂O₃, 1,6 K₂O aq.

Aus der Mutterlauge krystallisierten bei weiterem Verdunsten wieder kleine, asbestglänzende Nadeln.

Eine Natriumverbindung sehr ähnlicher Zusammensetzung, jedoch von etwas höherem Alkaligehalt, wurde in folgender Weise erhalten: zwei Mol. Arsentrioxyd wurden in einem kleinen Überschuss von Natriumhydroxyd und der zweieinhalbfachen Gewichtsmenge des Arsentrioxyds Wasser gelöst und mit einer konz. Lösung von 1 Mol. Ammoniumrhodanid versetzt. Die Lösung blieb zunächst klar, erstarrte aber nach einigem Stehen im offenen Gefäss an der Luft, schneller nach Einleiten von etwas Kohlendioxyd, zu einer Masse mikroskopischer, sehr feiner, asbestähnlicher Nadeln, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden. Sie sind frei von Ammoniak, während die Mutterlauge stark nach Ammoniak riecht. Die Ausbeute war etwa gleich dem Gewicht des angewandten Arsentrioxyds.

0,4100 gr Subst. verbrauchten 6,35 cm³ 0,1-n. AgNO₃

0,2200 gr Subst. verbrauchten 28,15 cm³ 0,1-n. J-Lösung

0,7855 gr Subst. verloren bei 110° 0,1003 gr H₂O

0,7855 gr Subst. gaben 0,2148 gr Na₂SO₄

1,0444 gr Subst. verbrauchten 17,4 cm³ 0,1-n. AgNO₃

2 NaOH, NaCNS, 2 As₂O₃, 4 H₂O Ber. As₂O₃ 63,00 CNS 9,37 %

Gef. „ 63,34; 63,64 „ 8,98; 9,66 %

Ber. Na 7,43 H₂O 11,63 %

Gef. „ 8,87 „ 12,77 %

Beim Umkrystallisieren erleidet auch diese Verbindung Zersetzung. Sie löst sich leicht in Wasser, besonders beim Erwärmen; nach dem Erkalten bleibt die Lösung lange klar, mit der Zeit jedoch, besonders nach dem Reiben mit einem Glasstab, erhält man Krystallisationen, die reicher an arseniger Säure und ärmer an Alkali sind.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

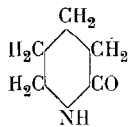
Synthese des γ -Piperidons

von

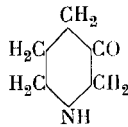
L. Ruzicka und V. Fornasir.

(11. X. 20.)

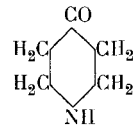
Die einfachen Ketone des Piperidins sind noch nicht bekannt. Die einzige unsubstituierte Ketoverbindung der Piperidinreihe — das α -Piperidon (I) — ist seinen Eigenschaften und seiner Konstitution nach kein Keton, sondern ein δ -Säurelactam; als wirkliche Ketone sind nur die isomeren β - und γ -Piperidon (II und III) aufzufassen.



I.

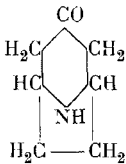


II.

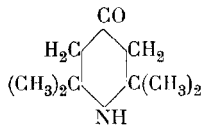


III.

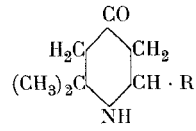
β -Ketoverbindungen des Piperidins sind in der Literatur überhaupt nicht erwähnt. Dagegen kennt man schon längere Zeit einige Derivate des γ -Piperidons: das Nortropinon¹⁾ (IV) sowie das Triaceton-amin (V), das Vinyl-diaceton-amin und Analoga des letzteren (VI). Diese Verbindungen haben ein gemeinsames Merk-



IV.



V.



VI.

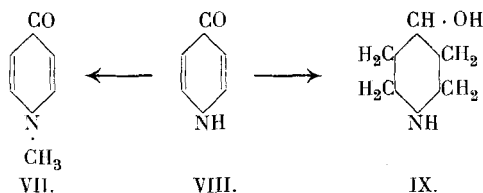
mal, nämlich Substitution an den beiden der Iminogruppe benachbarten Kohlenstoffatomen. Sie sind alle als ziemlich beständige Körper beschrieben, welcher Umstand uns bei den Versuchen zur Isolierung des γ -Piperidons insofern hinderlich war, als wir glaub-

¹⁾ R. Willstätter, B. **29**, 393, 1578 (1896); G. Ciamician und P. Silber, B. **29**, 490 (1896).

ten, auch bei diesem eine ähnliche Beständigkeit voraussetzen zu dürfen.

Zur Herstellung des γ -Piperidons haben wir verschiedene Wege einzuschlagen versucht (1—4).

1. Das γ -Oxypyridin verhält sich bei manchen Reaktionen (z. B. Methylierung, wobei die N-Methylverbindung VII entsteht¹⁾) tautomer als γ -Pyridon (VIII). Es wurde daher zunächst versucht,



ob sich nicht daraus durch katalytische Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur direkt das γ -Piperidon gewinnen liesse. *W. Borsche*²⁾ hatte in ähnlicher Weise aus γ -Pyron das Tetrahydro- γ -pyron gewonnen. Wir konnten jedoch das γ -Oxypyridin durch Platin und Wasserstoff bei einem Überdruck von 0,1 Atmosphäre in wässriger Lösung nicht reduzieren. Unter energischeren Bedingungen, in Eisessiglösung, erhielt *B. Emmert*³⁾ bei dieser Reduktion das γ -Piperidol (γ -Oxypiperidin) (IX). Jedenfalls ist hier die Reduktion nur bis zum Keton (wie bei γ -Pyron) nicht durchführbar. Das γ -Oxypyridin gleicht in dieser Beziehung dem Phenol, bei dem *Willstätter* und *Hatt*⁴⁾ nach der gleichen Methode kein Cyclohexanon erhalten konnten. Aber auch beim N-Methyl- γ -pyridon (VII), einer Verbindung mit festgelegter Ketogruppe, gelang uns die Durchführung der katalytischen Reduktion zum N-Methyl- γ -piperidon nicht⁵⁾.

2. Weiter versuchten wir durch Oxydation des γ -Oxypiperidins (IX) mit Chromsäure das γ -Piperidon zu gewinnen, welche Methode für die Herstellung mancher der eingangs angeführten γ -Piperidonderivate benutzt wurde⁶⁾. Es konnte so aber nach der üblichen Aufarbeitungsmethode des Oxydationsprodukts zu-

¹⁾ *Haitinger* und *Lieben*, M. **6**, 309 (1885).

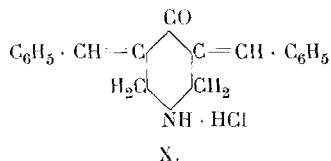
²⁾ B. **48**, 682 (1915).

³⁾ D. R. P. 292 456 (C. **1916**, II, 41).

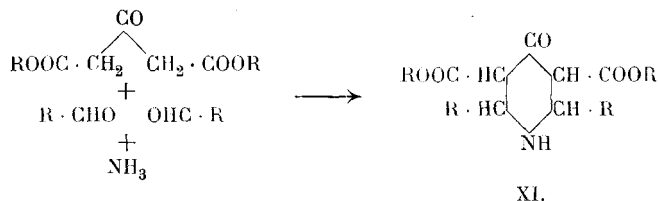
⁴⁾ B. **45**, 1475 (1912).

⁵⁾ Auch hier erhielt *B. Emmert* in Eisessiglösung das N-Methyl- γ -piperidol, D. R. P. 292 871 (C. **1916**, II, 116).

nächst kein Anhaltspunkt für das Vorhandensein des γ -Piperidons aufgefunden werden. Nach den Eigenschaften dieses Körpers — die dann zuerst bei dem nach der Methode 4 gewonnenen Produkte erkannt wurden — ist dies leicht begreiflich, da das γ -Piperidon in freiem Zustande Selbstkondensation erleidet und nur in Salzform beständig ist, während z. B. das Nortropinon¹⁾ sogar aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf unverändert destilliert werden kann. Man musste also trachten, womöglich in saurer Lösung Derivate des γ -Piperidons herzustellen. Es konnte auch dementsprechend aus der ursprünglichen Eisessiglösung des Oxydationsproduktes vom γ -Oxypiperidin durch Behandeln derselben mit Benzaldehyd und Salzsäuregas das gleiche Dibenzal- γ -piperidonchlorhydrat (X), wie es nach der Methode 4 entsteht, gewonnen werden.



3. *Petrenko-Kritschenko*²⁾ erhielt bei der Kondensation einiger Aldehyde mit Acetondicarbonester und Ammoniak substituierte γ -Keto-piperidin-dicarbonester (XI). Wir versuchten, diese Reaktion auf Formaldehyd auszudehnen, da man aus dem so etwa



resultierenden γ -Piperidondicarbonester durch Ketonspaltung das γ -Piperidon gewinnen sollte. Formaldehyd reagiert jedoch mit Acetondicarbonester anscheinend in anderer Weise³⁾, da hiebei nur wenig eines basischen Körpers und in überwiegender Menge

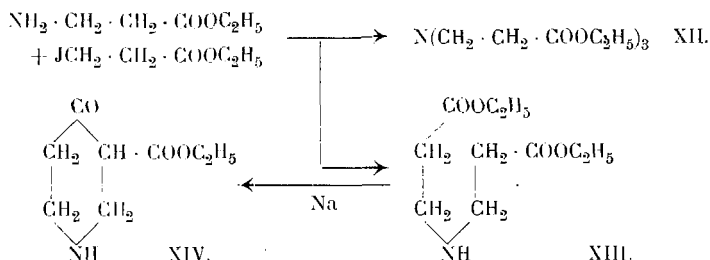
¹⁾ Vergl. z. B. *R. Willstätter*, B. **29**, 1581 (1896).

²⁾ *J. pr.* [2] **85**, 1 (1912); C. **1916**, I. 1055.

³⁾ *Petrenko-Kritschenko* (l. c.) beobachtete auch bei Furfurol und Zimmtaldehyd einen anderen Verlauf der Reaktion.

neutrale harzartige Kondensationsprodukte entstehen. Nach dem Kochen der beiden Anteile mit Salzsäure konnte kein γ -Piperidon nachgewiesen werden.

4. Entsprechend der Kondensation aliphatischer Dicarbonester durch Natrium zu cyclischen β -Ketonestern sollte versucht werden, aus β, β' -Imino-dipropionester (XIII) zum γ -Piperidoncarbonester (XIV) zu gelangen, der bei der Ketonspaltung zum γ -Piperidon führen dürfte.



*Heintz*¹⁾ beschreibt die Bildung der β, β' -Imino-dipropionsäure beim Erhitzen von β -Jodpropionsäure mit starkem Ammoniak, *E. Mulder*²⁾ konnte jedoch diese Beobachtung nicht bestätigen. Die Behandlung von β -Jodpropionsäure mit überschüssigem Ammoniak erscheint auch nicht als geeignete Methode für die Darstellung eines derartigen Produktes. Wir konnten den β, β' -Imino-dipropionester in anderer Weise durch Umsetzung von β -Jodpropionester mit β -Aminopropionester gewinnen. Als Nebenprodukt entsteht dabei in grösserer Menge der tertiäre β, β', β'' -Ammoniak-tripropionester³⁾ (XII).

Die Kondensation des β, β' -Imino-dipropionesters mit Natrium verläuft unter den genau gleichen Erscheinungen wie die des Adipinesters. Der entstandene β -Ketonester wurde nicht isoliert, sondern direkt mit Salzsäure verkocht. Aus dem Chlorhydrat des Reaktionsprodukts kann in guter Ausbeute das Dibenzal- γ -piperidonchlorhydrat (X) erhalten werden. Versucht man jedoch, das γ -Piperidon selbst aus seinem Chlorhydrat durch Übersättigen

¹⁾ A. 156, 41 (1870).

²⁾ B. 9, 1904 (1876).

³⁾ Nomenklatur nach *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch der organ. Chemie Bd. 1, Teil 2, S. 1378 (1913).

mit Alkali in freier Form zu gewinnen, so verwandelt sich das anfangs in Chloroform leicht lösliche und piperidinähnlich riechende Öl schon bei kurzem Stehen, noch leichter bei schwachem Erhitzen, in ein festes geruchloses Kondensationsprodukt. Nach den Analysen des rohen Kondensationsproduktes, das sich nicht weiter reinigen liess, scheint es durch Wasserabspaltung aus zwei oder mehreren Molekeln des γ -Piperidons zu entstehen. Letzteres verhält sich somit anscheinend ähnlich einigen aliphatischen Aminoketonen¹⁾, die auch in freiem Zustande Selbstkondensation unter Wasserabspaltung zwischen der Keton- und der Aminogruppe erleiden (z. B. Aminoaceton).

Die Beständigkeit der eingangs erwähnten α, α' -substituierten Derivate des γ -Piperidons beruht wahrscheinlich auf einer Behinderung der Reaktionsfähigkeit der Iminogruppe durch die benachbarten Substituenten. In analoger Weise ist auch das aliphatische Diaceton-amin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ — bei dem das die Aminogruppe tragende Kohlenstoffatom völlig methyliert ist — beständig im Gegensatz zu den aliphatischen Aminoketonen mit primär oder sekundär gebundener Aminogruppe.

Wird das Kondensationsprodukt des γ -Piperidons mit Salzsäure erwärmt, so tritt wieder Entkondensation ein; beim Übersättigen mit Alkali wird der Piperidingeruch wahrnehmbar und aus dem Chlorhydrat kann in reichlicher Menge das salzsaure Dibenzal- γ -piperidon erhalten werden.

Diese Darstellungsmethode des γ -Piperidons ist die erste Anwendung der Acetessigesterkondensation bei einer Iminoverbindung. Bei Aminosäureestern mit primärer Aminogruppe ist eine derartige Reaktion unseres Wissens in der Literatur nicht beschrieben. Dagegen hat kürzlich *Willstätter*²⁾ die cyclische Kondensation eines Aminoesters mit tertiärer Aminogruppe (N-Methylpyrrolidin-diessigestere) durchgeführt.

Wir gedenken diese Reaktion auch für die Gewinnung anderer Ketoverbindungen der Piperidinreihe zu benutzen; auch wollen wir versuchen, in entsprechender Weise das einfachste Keton der Pyrrolidinreihe — das β -Pyrrolidon — herzustellen.

¹⁾ *Gabriel*, B. **35**, 3805 (1892).

²⁾ D. R. P. 302 401 (C. **1920**, IV, 42).

Experimentelles.

Zur Herstellung des Aceton-dioxalesters.

Die ursprüngliche Vorschrift *Claisens*¹⁾ zur Gewinnung des Aceton-dioxalesters wurde von *Willstätter* und *Pummerer*²⁾ wesentlich vereinfacht; wir haben dieselbe noch weiter modifiziert und wie folgt gearbeitet: 46 gr Natrium wurden in 500 gr absolutem Alkohol gelöst und zur einen Hälfte der noch warmen Lösung das Gemisch von 58 gr Aceton und 150 gr Oxalester durch einen Tropftrichter unter Umschütteln nicht zu langsam einlaufen gelassen. In die dünnflüssige heisse dunkelgelbe Lösung werden sofort, um das Erstarren zu vermeiden (die sonst nachher durchzuführende Auflösung durch Erwärmen ist bei Arbeiten mit obigen Mengen ziemlich lästig), 160 gr Oxalester und hierauf der Rest des am Anfang hergestellten Natriumäthylats zugegeben. Indem so sämtliche Materialien in die flüssige Masse eingetragen werden, ist auch für eine gute Durchmischung Gewähr geboten. Das schliesslich nach einigen Minuten unter Selbsterwärmung erstarrende Gemisch wird noch eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt und durch Abdestillieren aus einem Ölbad von 120° über die Hälfte des angewandten Alkohols regeneriert. Nach dem Erkalten wird durch Eintragen in das Anderthalbfache der theoretischen Menge 10 proz. Salzsäure und gutes Verreiben im Mörser der Aceton-dioxalester in Freiheit gesetzt. Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 210 gr (81% der Theorie aufs Aceton berechnet).

Herstellung des N-Methyl- γ -pyridons (VII)

(mitbearbeitet von *F. Zwillgmeyer*).

Diese Verbindung wurde von *Haitinger* und *Lieben*³⁾ durch Behandeln von γ -Pyridon mit Methyljodid und Kalilauge gewonnen. Wir haben unter Benützung der von *Skraup*⁴⁾ für die Darstellung des N-Methyl-lutidons gegebenen Vorschrift folgendermassen verfahren: 9,5 gr γ -Pyridon wurden mit 30 cm³ Methylalkohol und 16 gr Methyljodid drei Stunden im Bombenrohr auf

¹⁾ B. **24**, 111 (1894).

²⁾ B. **37**, 3745 (1904); **38**, 1465 (1905).

³⁾ M. **6**, 309 (1885).

⁴⁾ M. **31**, 363 (1910).

140° erhitzt, wobei klare Lösung eintrat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Aceton umkrystallisiert, wobei man das Jodhydrat des N-Methyl- γ -pyridons in Form feiner hellroter Blättchen erhält. Smp. über 250° (unscharf unter Zersetzung).

0,2525 gr Subst. gaben 0,2507 gr AgJ

C_6H_8ONJ Ber. J 53,59 %

Gef. „ 53,65 %

Zur Isolierung der freien Base kann man den erwähnten Rückstand nach dem Abdestillieren des Methylalkohols direkt mit konzentrierter Kalilauge versetzen, mit fester Pottasche sättigen und mit Chloroform ausziehen. Die durch Destillation im Vakuum (Ölbad über 250°) gereinigte Substanz ist ausserordentlich hygroskopisch und schmilzt bei ca. 86°¹⁾ im zugeschmolzenen Röhrchen.

Oxydation des γ -Oxypiperidins mit Chromsäure.

6,2 gr γ -Oxypiperidin (dargestellt nach *E. Königs* und *Neumann*²⁾ durch Reduktion des γ -Oxypyridins mit Natrium und Alkohol) wurden mit einer Lösung von 4,1 gr Chromtrioxyd (ber. Menge) in 100 cm³ Eisessig am Wasserbade anfangs schwach und nach ca. einer Stunde stärker erwärmt (Gesamtdauer circa drei Stunden). Die rein grüne Lösung wurde mit 16 gr Benzaldehyd versetzt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, nach 24 Stunden nochmals Salzsäure durchgeleitet und nach weiterem zweitägigem Stehen der Eisessig bei ca. 50° im Vakuum fast vollständig abgesaugt. Der flüssige Rückstand wurde zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds einige Mal mit Äther ausgezogen, dann mit wenig gesättigter Pottaschelösung alkalisch gemacht und mit soviel fester Pottasche versetzt, bis ein dicker Brei entstand, und mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Beim Behandeln der Chloroformlösung mit verdünnter Salzsäure scheidet sich ein hellgelber Niederschlag ab, bestehend aus dem salzsauren Dibenzal- γ -piperidon (X). Nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol

¹⁾ *Haitinger* und *Lieben* (l. c.) geben nur an, dass der Körper „jedenfalls über 89°“ schmilzt.

²⁾ B. **48**, 956 (1915).

wird derselbe in Form gelblicher Nadelchen erhalten vom Smp. 275—277^o (unter Zersetzung).

0,1073 gr Subst. gaben 0,2874 gr CO₂ und 0,0587 gr H₂O

0,0874 gr Subst. gaben 3,8 cm³ N₂ (22^o, 721 mm)

0,1197 gr Subst. gaben 0,0552 gr AgCl

C₁₉H₁₈ONCl Ber. C 73,18 H 5,78 N 4,49 Cl 11,40

Gef. „ 73,08 „ 6,12 „ 4,77 „ 11,41

Wird die grüngefärbte Lösung direkt nach der Oxydation des γ -Oxypiperidins (bei diesen Versuchen wurde in wässriger 10 proz. Essigsäurelösung gearbeitet) mit Kalilauge übersättigt, vom Chromhydroxyd abfiltriert und die wässrige Lösung im Extraktionsapparate mit Äther erschöpfend extrahiert, so resultiert beim Destillieren des Extraktes im Vakuum nur etwas unverändertes γ -Oxypiperidin.

Benzoylierung des γ -Oxypiperidins.

Da sich die Oxydation des γ -Oxypiperidins als ungeeignet zur Gewinnung des reinen γ -Piperidons erwies, wurde versucht, das N-Benzoat des γ -Oxypiperidins zu gewinnen, um dieses mit Chromsäure zur Ketoverbindung zu oxydieren. Beim Erhitzen des salzsauren γ -Oxypiperidins mit Benzoylchlorid entsteht nach *B. Emmert und Dorn*¹⁾ das O-Benzoat. Nach der *Schotten-Baumann*'schen Methode erhielten wir auch fast ausschliesslich das basische O-Benzoat und nur wenig eines neutralen Körpers. Das Resultat bleibt gleich beim Erhitzen des freien γ -Oxypiperidins mit einer Mol. Benzoylchlorid in Benzol.

Kondensation von Acetondicarbonester mit Formaldehyd und Ammoniak.

Nach einigen Vorversuchen sind wir zu folgender Arbeitsweise gekommen: 35 gr Aceton-dicarbonester und 100 gr 33 proz. Formaldehydlösung (ca. 6 Mol.) wurden unter Umschütteln und Eiskühlung mit einer 3 gr NH₃ (1 Mol.) entsprechenden Menge wässrigen Ammoniaks allmählich versetzt, wobei sich eine zähe Masse bildet. Es wurde nach eintägigem Stehen mit Salzsäure angesäuert und das Ungelöste mit Chloroform ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde am Wasserbade eingedampft; der Rückstand gibt beim Aufnehmen in Eisessig und Behandeln mit Benzaldehyd in der beschriebenen Art keine Spur des salzsauren Dibenzal- γ -piperidons.

In der Chloroformlösung befindet sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in Form einer zähen, glasigen, gelben Masse²⁾, die auch bei monatelangem Stehen nicht krystallisierte. Dieselbe ist schwach stickstoffhaltig, in

¹⁾ *B.* **48**, 687 (1915). Das O-Benzoat siedet entgegen den Angaben von *E.* und *D.* (170^o, 12 mm) bei ca. 240^o (12 mm).

²⁾ Dieselbe entspricht vielleicht dem Produkte, das *Knoevenagel*, *A.* **288**, 354 (1895), aus 2 Mol. Aceton-dicarbonester und 1 Mol. Formaldehyd erhielt.

Natronlauge kaum löslich, zersetzt sich stark beim Erhitzen und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen zur Trockne wird ein festes Harz erhalten, das sich etwa zur Hälfte in Eisessig löst. Diese Lösung mit Benzaldehyd und Salzsäuregas behandelt liefert kein Dibenzal- γ -piperidonchlorhydrat.

Darstellung des β,β' -Imino-dipropionesters.

Zur Reaktion wurde nicht der freie β -Aminopropionester, sondern dessen salzsaures Salz angewandt, da die Isolierung des sehr unbeständigen Aminooesters nur mit grossen Verlusten möglich ist¹⁾. Die schlechten Ausbeuten am β,β' -Imino-dipropionester sind wohl auch auf die Unbeständigkeit des β -Amino-propionesters zurückzuführen.

76,5 gr β -Amino-propionester-chlorhydrat²⁾ wurden in 300 cm³ absolutem Alkohol gelöst, mit einer aus 11,5 gr Natrium hergestellten Äthylatlösung versetzt, und mit 114 gr β -Jodpropionester (je 1 Mol.) acht Stunden gekocht. Um die entstehende Jodwasserstoffsäure, die eine vollständige Umsetzung der Ausgangskörper hindern könnte, zu entfernen, wurde jetzt die Hälfte einer aus 11,5 gr Natrium zubereiteten Äthylatlösung zugegeben und wieder acht Stunden gekocht. Diese Operation wurde noch zweimal unter Zusatz von je ein Viertel der Äthylatlösung wiederholt; es wurden also im ganzen 2 Mol. Natriumäthylat angewandt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und nach Entfernung der letzten Reste im Vakuum bei 50° wurde der Rückstand unter Eiskühlung mit gesättigter Pottaschelösung und fester Pottasche versetzt und mit Äther mehrmals ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche wurde dieselbe verdampft und der Rückstand im absoluten Vakuum destilliert. Neben einem geringen Vorlauf erhält man etwa 20 gr des von 110—120° (¹/₅ mm) siedenden β,β' -Imino-dipropionesters und die gleiche Menge des bei ca. 160° siedenden β,β',β'' -Ammoniak-tripropionesters, beide als farblose Flüssigkeiten. Beim Versuch, die Reaktion im Bombenrohr bei ca. 140° durchzuführen, sowie beim Zusatz von nur insgesamt 1 Mol. Natriumäthylat, werden die Ausbeuten noch geringer; bei der letzteren Variation entsteht relativ weniger des höher siedenden Esters.

¹⁾ *Abderhalden und Fodor*, H. **85**, 116 (1913).

²⁾ Dargestellt nach der von *Hale und Honan*, C. **1919**, III. 598, modifizierten Vorschrift von *S. Hoogewerff und Van Dorp* (C. **1891**, II. 164).

Zur Analyse wurden die beiden Ester nochmals destilliert. Der reine β, β' -Imino-dipropionester siedet bei 112—114° ($1/5$ mm) und ist im Wasser sehr leicht löslich.

0,1745 gr Subst. gaben 0,3554 gr CO₂ und 0,1381 gr H₂O

0,2182 gr Subst. gaben 0,4412 gr CO₂ und 0,1750 gr H₂O

C₁₀H₁₉O₄N (XIII) Ber. C 55,30 H 8,75 %
 Gef. „ 55,55; 55,23 „ 8,86; 8,98 %

Der bei 158—160° ($1/5$ mm) siedende reine β, β', β'' -Ammoniak-tripropionester ist im Wasser kaum löslich.

0,1866 gr Subst. gaben 0,3896 gr CO₂ und 0,1467 gr H₂O

C₁₅H₂₇O₆N (XII) Ber. C 56,78 H 8,52 %
 Gef. „ 56,94 „ 8,79 %

*Kondensation des β, β' -Imino-dipropionesters mit Natrium.
 Eigenschaften des γ -Piperidons¹⁾.*

Bei Vorversuchen wurden als Lösungsmittel Benzol und Toluol angewandt, wobei jedoch in der Siedehitze das Natrium nur sehr langsam angegriffen wird. Es wurde daher später immer in Xylollösung gearbeitet.

3 gr Imino-ester wurden mit 0,4 gr gepulvertem Natrium und 5 cm³ Xylol bei sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd am Rückflusskühler aufgeköcht. Alsbald trat heftige Reaktion ein, das Sieden hält auch nach Entfernung der Heizquelle noch kurze Zeit an, nach einigen Minuten ist das Natrium grösstenteils gelöst und eine weisse Masse beginnt sich abzuschneiden. Um die Reaktion zu beenden, wurde noch einige Stunden zum Sieden erhitzt. Die anfangs angewandte Vorsichtsmassregel, die Reaktion in Wasserstoffatmosphäre durchzuführen, erwies sich als unnötig, da auch bei Sauerstoffzutritt keine nennenswerte Verfärbung des Reaktionsgemisches eintritt. Eine kleine Probe desselben gab in alkoholischer Lösung eine starke Eisenchloridreaktion. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Reaktionskolbens in Eiswasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und zur Verseifung am Wasserbade erhitzt. Als nach mehrstündigem Erhitzen die Kohlendioxydentwicklung beendet war, wurde das Xylol und das Wasser bei gelinder Temperatur im Vakuum ab-

¹⁾ Teilweise mitbearbeitet von W. Kuhn.

gesaugt. Bei einem Versuche wurde der Rückstand, der das salzsaure γ -Piperidon enthalten sollte, mit absolutem Alkohol ausgezogen; die darin gelöste Substanz zeigte keine Neigung zur Krystallisation. Auch konnte durch Kochen mit Benzoylchlorid in Benzol kein krystallisiertes Benzoat erhalten werden. Es wurde daher bei späteren Versuchen obiger Rückstand mit wenig 50-proz. Kalilauge und fester Pottasche versetzt und mit Chloroform ausgezogen (durch Äther kann nur wenig Substanz gewonnen werden). Nach dem Verdampfen der mit Pottasche kurz getrockneten Lösung erhielt man 0,6 gr eines hellgefärbten anfangs ziemlich leicht beweglichen Öles. Dasselbe besitzt charakteristischen basischen piperidinähnlichen Geruch, reagiert gegen Lackmus alkalisch, wird beim Stehen allmählich dickflüssig und zäh und erstarrt gewöhnlich nach einem oder mehreren Tagen zu einer hellgefärbten, praktisch geruchlosen amorphen Masse, die bei monatelangem Aufbewahren im Exsikkator unter Luftzutritt sich nur wenig dunkler färbt. Beim Versuch, obiges Öl direkt nach der Herstellung im absoluten Vakuum zu destillieren, tritt sofort Selbstkondensation ein.

Das kondensierte γ -Piperidon ist in Äther auch in der Hitze unlöslich, in Wasser, Alkohol und Chloroform kalt sehr schwer löslich, und auch in der Siedehitze löst es sich noch recht schwer; beim Konzentrieren der Lösungen scheiden sich Produkte von weniger gutem Aussehen als der Ausgangskörper ab. Da es sich also nicht gut umkrystallisieren lässt, wurde es bei 80° im abs. Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert; das so gewonnene Produkt zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 300° ohne charakteristischen Schmelzpunkt.

0,1003 gr Subst.	gaben	0,2522 gr CO ₂	und	0,0827 gr H ₂ O
0,1321 gr Subst.	gaben	0,3309 gr CO ₂	und	0,1084 gr H ₂ O
0,1228 gr Subst.	gaben	15,75 cm ³ N ₂	(16°, 725 mm)	
C ₅ H ₉ ON (γ -Piperidon)	Ber.	C 60,6	H 9,1	N 14,1 %
C ₁₀ H ₁₆ ON ₂ (2 C ₅ H ₉ ON - H ₂ O)	Ber.	„ 66,7	„ 8,9	„ 15,5 %
C ₁₅ H ₂₃ ON ₃ (3 C ₅ H ₉ ON - 2 H ₂ O)	Ber.	„ 69,0	„ 8,8	„ 16,1 %
	Gef.	„ 68,6	„ 9,2	„ 14,5 %
		„ 68,3	„ 9,2	„ 14,5 %

Das Produkt wurde nach halbjährigem Stehen mit etwas Chloroform ausgekocht und das Ungelöste nochmals analysiert.

0,0982 gr Subst.	gaben	0,2450 gr CO ₂	und	0,0759 gr H ₂ O
	Gef.	C 68,1	H 8,7	%

Aus dem kondensierten γ -Piperidon konnte weder ein zur Krystallisation neigendes Oxim noch ein solches Benzoat gewonnen werden; wird es direkt nach der Darstellung oder nach längerem Stehen mit Salzsäure einige Zeit erwärmt, so tritt beim Übersättigen mit Alkali wieder der Piperidingeruch auf. Zur Vervollständigung der Aufspaltung wurde einige Stunden mit konzentrierter Salzsäure gekocht, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 2 Mol. Benzaldehyd versetzt und in Eisessiglösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen scheiden sich in guter Ausbeute Nadelchen des salzsauren Dibenzal- γ -piperidons ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 275—277° unter Zersetzung schmelzen und mit dem entsprechenden Produkt aus γ -Oxypiperidin gemischt keine Depression ergeben. Wird die essigsäure Mutterlauge im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther und Wasser versetzt, so erhält man durch Abfiltrieren des ungelösten noch eine weitere Menge des Produkts in etwas weniger reinen Form.

Kondensation des Benzoyl- β,β' -imino-dipropionesters mit Natrium.

Es wurde versucht, das N-Benzoyl- γ -piperidon durch Kondensation des Benzoyl-iminoesters und nachherige sowohl alkalische wie saure Verseifung zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg.

10 gr β,β' -Imino-dipropionester wurden mit $1\frac{1}{3}$ Mol. Benzoylchlorid in Benzollösung bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht und schliesslich einige cm^3 absoluten Alkohols zugegeben, um das überschüssige Benzoylchlorid in den Ester zu verwandeln. Nach dem Schütteln der Benzollösung mit Sodälösung und nachher mit verdünnter Salzsäure wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand im absoluten Vakuum destilliert. Das Reaktionsprodukt ging in guter Ausbeute als dickflüssiges Öl bei 195—205° ($\frac{1}{3}$ mm) über und besteht, wie die Analysen einer bei 198° siedenden Fraktion zeigen, aus dem Benzoyl- β,β' -imino-dipropionester.

0,1521 gr Subst. gaben 0,5555 gr CO_2 und 0,1021 gr H_2O

0,1535 gr Subst. gaben 0,3585 gr CO_2 und 0,1030 gr H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$ Ber. C 63,50 H 7,16 %

Gef. „ 63,74; 63,70 „ 7,49; 7,50 %

12 gr des so erhaltenen Benzoats wurden auf ganz analoge Weise wie der freie Imino-ester mit Natrium kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde zur Aufarbeitung mit Eiswasser geschüttelt und die Xylollösung abgetrennt. Letztere zeigt keine Eisenchloridreaktion; die wässrige Lösung wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, wobei sich 7 gr eines dickflüssigen Öls abschieden, das in Äther aufgenommen wurde und mit Eisenchlorid eine starke violette Färbung gab. Dieses Öl ist in Sodalösung löslich (nicht in Natriumbicarbonatlösung) und daraus mit Salzsäure wieder fällbar. Es wurde versucht, durch Erwärmen mit 10proz. alkoholischer Salzsäure am Wasserbade die Carboxäthylgruppe allein abzuspalten, ohne die Benzoylgruppe anzugreifen; zu diesem Zwecke wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und auf Eisenchloridreaktion geprüft. Nach dem Verschwinden der Letzteren zeigte es sich aber, dass zugleich die Benzoylgruppe abgespalten war. Auch die Produkte der Spaltung durch wässrige Kalilauge in der Kälte gaben keine Andeutung für die Entstehung des Benzoyl- γ -piperidons. Diese Reaktion wird noch untersucht.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Fluor auf Kaliumbisulfat

von

E. Brunner.

(12. X. 20.)

Die bekannteste Eigenschaft des Fluorgases ist seine ausserordentlich grosse Affinität zu andern Elementen; weniger bearbeitet ist das Gebiet der Oxydationswirkung des Fluors, von der ein neues Beispiel gezeigt werden soll.

Schon lange weiss man, dass ein Zusatz von Kaliumfluorid zum Elektrolyten die Bildung von Kaliumpersulfat¹⁾ sehr erleichtert; die gleiche Erscheinung ist von *Fr. Fichter* und *J. Müller*²⁾ bei der elektrochemischen Darstellung von Perphosphaten und von *A. Riis*³⁾ bei der anodischen Bildung von Wasserstoffperoxyd beobachtet worden. Gelingt es, Persulfate darzustellen durch Einwirkung von Fluorgas auf Sulfate, so wäre damit eine naheliegende Erklärung für die günstige Wirkung des Fluoridzusatzes gegeben.

¹⁾ Siehe *Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, 2. Auflage, S. 736, 755, Leipzig (1915). ²⁾ Helv. 1, 297 (1918). ³⁾ Helv. 3, 355 (1920).

Zur Darstellung von Fluor.

Beim experimentellen Arbeiten mit Fluor ist die Darstellung dieses Gases der schwierigste Teil der Aufgabe, weshalb ich zunächst meine Erfahrungen darüber schildere, soweit sie sich nicht mit den Angaben von *O. Ruff* in seinem Buche „Die Chemie des Fluors“¹⁾ decken. Eine brauchbare, rein chemische Methode zur Darstellung von Fluor kennen wir bis heute nicht; wir sind deshalb auf den von *Moissan* angegebenen Weg der Elektrolyse von wasserfreier Flussäure angewiesen. In neuester Zeit²⁾ ist ein Verfahren mit geschmolzenem Kaliumbifluorid als Elektrolyt veröffentlicht worden; als Anode soll dabei ein Graphitstab anwendbar sein, doch fehlen bis jetzt Angaben über die Reinheit des entwickelten Gases.

Ich arbeite mit wasserfreier Flussäure, die durch Erhitzen von Kaliumbifluorid gewonnen wird. Um dieses Salz zu trocknen, genügt zehnstündiges Erhitzen im Oelbad bei ca. 180° unter Durchleiten eines trockenen Gasstromes; während dieser Zeit wird das Salz zweimal in einer eisernen Schale oder in einer Mühle zerrieben.

Bei der nachfolgenden Destillation aus einer Kupferretorte ist darauf zu achten, dass das Gasableitungsrohr nicht durch mitgerissenes Salz bei zu stürmischer Zersetzung verstopft werde. Diese Gefahr wird beseitigt durch Anbringen einer Blechscheibe von 4 cm Durchmesser in einem Abstand von 1 cm vor der Oeffnung des Gasableitungsrohrs.

Zur Elektrolyse stand mir ein kupferner Apparat, System *Poulenc-frères-Meslans* zur Verfügung, eine Konstruktion, die *O. Ruff*³⁾ infolge ihrer prinzipiellen Mängel als unbrauchbar bezeichnet (das Diaphragma ist in leitender Verbindung mit der Anode). Ich habe auf folgende Weise versucht, die Nachteile zu beheben (siehe Figur 1).

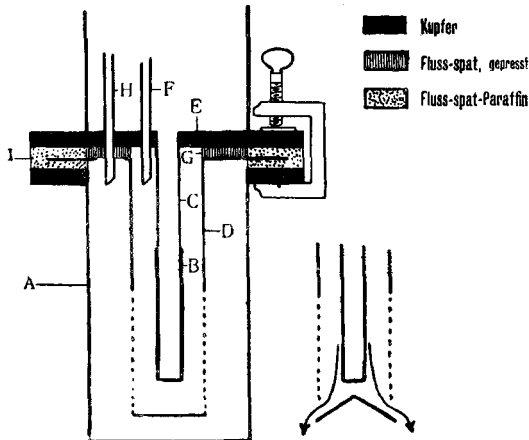


Fig 1

¹⁾ Verlag von *Julius Springer*, Berlin (1921).

²⁾ *Argo, Mathers, Humiston and Anderson*, Journ. phys. chem. **23**, 348 (1919); Tr. Am. El. Ch. Soc. **35**, 335 (1919).

³⁾ l. c. 67.

A enthält die Flussäure und ist gleichzeitig Kathode. Die Anode B ist ein Platincylinder, auf das Kupferrohr C aufgesteckt. Das Diaphragma D ist entgegen der Anordnung von *Poulenc-Meslans* vom Deckel E, der mit der Anode leitend verbunden ist, isoliert befestigt. Die Stromzuführung und die Gasableitung wurden unverändert gelassen. Am oberen Ende des gelochten kupfernen Diaphragmas D ist eine Scheibe aus Blech befestigt, an deren innerem Rand ein Loch zum Durchführen des Rohres H gebohrt ist. Auf der Scheibe wird mit wenig Paraffin ein rundes Flusspatstück von 3–4 mm Dicke und 50 mm Durchmesser festgekittet (Flusspatpulver, mit wenig Wasser angefeuchtet, lässt sich in einer Stahlform mit 20 kg Druck pro mm² zu einem kompakten Stück pressen; das Wasser wird im Trockenschrank entfernt). Auf dem überstehenden Rand der Kupferscheibe wird eine heisse Mischung von Paraffin und viel Flusspatpulver 4 mm dick aufgetragen; die Mischung soll nicht giessbar, aber noch streichbar sein. Auf der Drehbank wird nun die Flusspatscheibe samt der sie umschliessenden Paraffinmischung plangedreht und in der Mitte auf den gleichen Durchmesser wie das Rohr D ausgebohrt; in der Scheibe ist noch ein Loch für das Rohr H anzubringen, worauf das Diaphragma mit wenig Paraffin auf dem umgekehrt gestellten Deckel E, konzentrisch zur Anode, befestigt wird. Den Deckel E umwickelt man hierauf mit einem Papierstreifen und trägt Paraffin-Flusspatmischung etwa .centimeterdick auf; nach dem Erkalten stellt man auf der Drehbank die aus der Figur ersichtliche ringförmige Isolation her.

Bei dieser Anordnung kommt das Fluor nur mit unangreifbaren Materialien in Berührung. Die Isolation muss aber nach wenigen Versuchen erneut werden, da die Flussäure nach und nach die paraffinhaltige Masse unter Dunkelfärbung durchdringt, wodurch sie rissig wird. Nach beendeter Elektrolyse empfiehlt es sich, den Deckel E samt Diaphragma abzuheben, auf ein gleiches zweites Gefäss A zu setzen, und durch einen raschen trockenen Gasstrom die anhaftende Flussäure zu entfernen, wodurch die Isolation nicht länger als notwendig dem Flussäuredampf ausgesetzt bleibt. Das zur Elektrolyse benützte Gefäss A wird während der Ruhepausen mit einem aufgeschliffenen Kupferdeckel verschlossen.

O. Ruff¹⁾ nennt die wasserfreie Flussäure ein gutes Lösungsmittel für Paraffin, was ich allerdings nicht beobachtet habe; an einem Paraffinstück, das zwei Tage in der Kaliumbifluorid-haltigen Säure lag, habe ich keine deutliche Volumenabnahme feststellen können, dagegen hatte es sich durch und durch dunkel gefärbt.

Als Diaphragma benützte ich ursprünglich ein unten offenes, gelochtes Kupferrohr; der Boden des Kathodenraums war mit einem Paraffinstück, mit trichterförmiger Vertiefung zur Aufnahme des herabfallenden Platinschlammes, bedeckt. Ich konnte aber im Anodengas nie Fluor sicher nachweisen; nur Ozon und ein erstickender, an Phosgen erinnernder Geruch war wahrzunehmen; mit Leuchtgas trat bloss Rauchbildung, aber nie Entzündung auf. Das Fluor wurde wohl zum grössten Teil zu Reaktionen mit den aus dem Paraffin stammenden organischen Stoffen verbraucht. Ich habe deshalb den Bodenbelag weggelassen, dafür das Diaphragma geschlossen; dadurch erhöht sich aber der elektrische Widerstand, die Spannung betrug jetzt 18–20 Volt bei 8 Amp. und

¹⁾ l. c. 47.

einer Anodenfläche von ca. 16 cm². Nach dieser Abänderung lieferte der Apparat Fluor, erkenntlich an der sofortigen Entzündung von Leuchtgas.

Während der Elektrolyse wird die Platinanode stark angegriffen; O. Ruff¹⁾ gibt den Gewichtsverlust einer Anode zu ca. 1 gr pro Ampèrestunde an, wobei noch zu bedenken ist, dass die Fluorausbeute bloss etwa 30% der Theorie beträgt. Der abfallende Schlamm füllt im Verlauf des Versuches den Raum im untern Teil des Diaphragmas so aus, dass die Elektrolyse unterbrochen werden muss, um die Anode frei zu legen; vielleicht gelänge es, mit der in der Figur 1 rechts gezeichneten Anordnung, den schweren Schlamm kontinuierlich nach dem Boden des Gefässes A abzuführen. Die effektiven Platinverluste sind bei sorgfältigem Sammeln und Zusammenschmelzen des Schlammes gering.

Das Gefäss A wird während der Elektrolyse von einer auf -15° gekühlten Calciumchloridlösung umspült. Die hohle Anode enthält eine Alkohol-Kohlendioxydmischung.

Einwirkung von Fluor auf Kaliumbisulfat.

Es ist naheliegend, das Gas auf festes Salz einwirken zu lassen, da ja Fluor das Wasser momentan unter Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff zersetzt. Berücksichtigt man aber die viel grössere Bildungswärme des gelösten Fluorwasserstoffs, so ergibt sich das Resultat, dass in wässriger Lösung eine Oxydation der Sulfate zu Persulfaten eher gelingen sollte.

Zu dem Versuche benützte ich eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumbisulfat, das bedeutend löslicher ist als Kaliumsulfat. In einem paraffinierten Kölbchen von 30 cm³ befanden sich 10 cm³ der Lösung, über deren Oberfläche in 0,5 cm Abstand das Fluor aus einem Kupferrohr zugeführt wurde. Unter gelegentlichem Schütteln dauerte die Einwirkung etwa eine Stunde. Wird das Rohr benetzt, so löst sich etwas Kupfer auf. Der Inhalt des Kölbchens zeigte nach dem Versuch folgende Reaktionen:

Starker Geruch nach Ozon.

Eine Spur 0,1-n. Permanganatlösung wird nicht entfärbt, auch nach 8 Stunden ist die schwache Rosafärbung noch vorhanden.

Kaliumjodid gibt sofort starke Jodabscheidung.

Mit Manganochloridlösung vermischt, gibt die Lösung auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge sofort einen schwarzen Niederschlag.

¹⁾ l. c. 65.

Nach drei Tagen war der Ozongeruch verschwunden; die Reaktionen mit Kaliumjodid und Manganochlorid traten aber immer noch sofort ein, letztere nicht mehr so stark wie mit der frisch bereiteten Lösung.

Damit ist bewiesen, dass die Oxydationsreaktionen nicht von Wasserstoffperoxyden oder von gelöstem Ozon herrühren, sondern augenscheinlich von einem Oxydationsprodukt der Schwefelsäure; der sicherste Nachweis wäre die Abscheidung eines Salzes der Perschwefelsäure. Die Versuche konnten leider einstweilen nicht bis zu diesem Ziele fortgeführt werden.

A n h a n g:

Bemerkung zur gasvolumetrischen Fluorbestimmung nach W. Hempel und F. Oettel.

Zur Fluorbestimmung ist die gasvolumetrische Methode weit- aus die bequemste. *F. P. Treadwell*¹⁾ beschreibt einen dazu geeigneten Apparat und bemerkt, dass es unbedingt erforderlich sei, die Zersetzung des Fluorids bei Atmosphärendruck vorzunehmen; bei starkem Minderdruck erhalte man viel zu niedrige Werte, wohl im Zusammenhang mit einem rätselhaften weissen Sublimat, das sich im Apparat gebildet hatte.

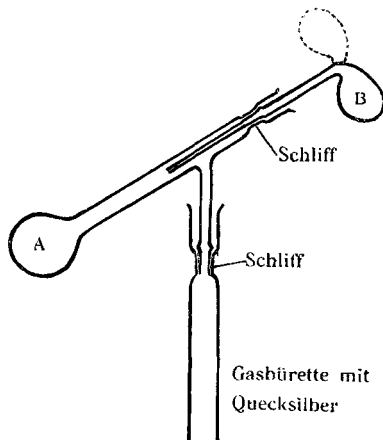


Fig. 2.

¹⁾ Quantitative Analyse, 5. Aufl. S. 682.

Zur raschen Fluorbestimmung kann ich folgenden Apparat empfehlen (siehe Fig. 2): Im Kölbchen A befindet sich die abgewogene Substanz, vermisch mit 2 gr reinem, trockenem Glaspulver; das Gefäß B enthält 15 cm³ wasserfreie Schwefelsäure (die gewöhnliche reine Säure wird in einer Retorte erhitzt, bis etwa ein Viertel wegdestilliert ist). Die beiden Schliche sind durch Schwefelsäure gedichtet. Man liest den Stand des Quecksilbers in der Bürette ab, dreht das Gefäß B in die punktierte Stellung und bewirkt durch Senken des Quecksilbers das Ausfließen der Säure nach A. Unter beständigem Schütteln, um den lästigen Schaum zu zerstören, wird die Säure zum Sieden erhitzt, dann erkalten gelassen und die Volumzunahme in der Bürette ermittelt.

Der während der Zersetzung herrschende Druck ist ohne Einfluss auf das Resultat, wie folgende Analysenresultate mit einem Flusspat des Handels zeigen:

Angewandt	zersetzt bei	cm ³ SiF ₄		% CaF ₂
0,2997 gr	5 cm Hg-Überdruck	40,8	17° 732 mm	86,0
0,2695 gr	10 cm Hg-Unterdruck	37,0	15° 735 mm	87,7
0,2151 gr	20 cm Hg-Unterdruck	29,2	15,5° 738 mm	87,0

Das von *Treadwell* beschriebene weisse Sublimat trat auf, sobald der Schwefelsäure etwas Wasser zugesetzt wurde. 0,4437 gr Substanz, mit 14 cm³ Schwefelsäure und 1 cm³ Wasser zersetzt, ergaben bloss 60,3% CaF₂. Wie *Treadwell* angibt, entwickelt der weisse Beschlag im Kölbchenhals mit konz. Schwefelsäure ein Gas, das nach meiner Beobachtung Siliciumtetrafluorid ist. Unter dem Mikroskop erkennt man kleine Tröpfchen, eingehüllt von einer weissen Haut. Es dürfte wohl folgende Erklärung zutreffend sein: der aus der Säure beim Kochen entweichende Wasserdampf reagiert mit dem Siliciumtetrafluorid unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure, welche Produkte sich im Hals des Kölbchens niederschlagen. Wird das Sublimat mit Schwefelsäure übergossen, so zersetzt sich die Kieselfluorwasserstoffsäure, wie bekannt, im Sinne des Gleichgewichts



Dass *Treadwell* und *Koch* das Sublimat bloss beim Arbeiten unter starkem Minderdruck erhielten, lässt sich wohl durch das Eindringen feuchter Luft erklären (an ihrem Apparat befanden sich, wie aus der Figur ersichtlich, Gummiligaturen).

Für schwer zersetzbare Fluoride eignet sich diese Methode nicht. In einem aus wässriger Flussäure und Bleikarbonat hergestellten, geschmolzenen *Bleifluorid* wurde mit der beschriebenen Methode ein Gehalt von bloss 65% PbF_2 gefunden, trotz feiner Pulverisierung und mehrfachem Aufkochen bei der Zersetzung. Wurde dagegen das Fluorid durch achtstündiges Erhitzen in einer Platinschale mit 2-n. Natronlauge gelöst, hierauf verdünnt und in der Hitze langsam unter Rühren mit Schwefelsäure neutralisiert, so fällt Bleisulfat aus, und im eingedampften Filtrat findet sich das Fluor an Natrium gebunden. Der wasserfreie Rückstand ergab einen Fluorgehalt entsprechend 89,6% PbF_2 .

Herrn Prof. *Fichter* bin ich für die Anregung zu diesen Versuchen sehr zu Dank verpflichtet.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

Ueber Thiobenzoylchlorid

von

H. Staudinger und Joseph Siegwart.¹⁾

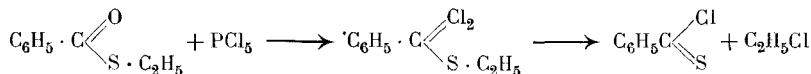
(16. X. 20.)

Thiosäurechloride hatten für uns Interesse, weil wir hofften, sie zur Darstellung von Thioketenen verwenden zu können. Ausser Thiophosgen sind bisher keine weiteren Vertreter dieser Körperklasse bekannt²⁾. Bei den ersten Versuchen zu ihrer Darstellung wurden Thiol-ester mit Phosphorpentachlorid behandelt; man sollte so aus dem Dithiol-oxalester das Dithio-oxalychlorid erhalten,

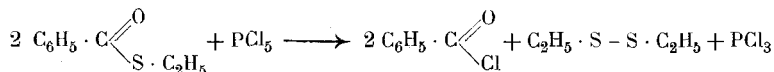
¹⁾ Vergl. *J. Siegwart*, Diss. Zürich 1917.

²⁾ Vergl. das Produkt aus C_2S_3 und Brom, *Stock* und *Praetorius*, B. 45, 3569 (1912).

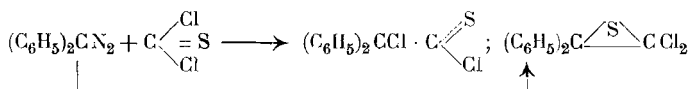
den Ausgangskörper für das interessante $S = C = C = S$; der Thiolbenzoësäure-ester sollte das Thiobenzoylchlorid liefern:



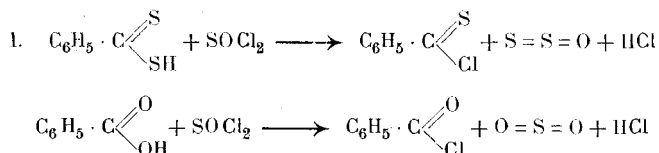
Auf diese Weise bilden sich aber keine Thiosäurechloride; die Umsetzung verläuft beim Thiolbenzoësäure-ester vielmehr nach folgender Gleichung:



Wir hofften weiter, aus Thiophosgen und Diazokörpern zu Thiosäurechloriden zu kommen. Statt dessen erhielten wir Äthylensulfidderivate, wie in einer weiteren Arbeit gezeigt ist ¹⁾:



Um letztere Reaktion aufklären zu können, war es nötig, einfache Thiosäurechloride kennen zu lernen. So wandten wir uns der Darstellung des Thiobenzoylchlorids zu. Aus der bekannten Phenyl-carbithiosäure (Dithiobenzoësäure) ²⁾ und Phosphorpentachlorid lässt es sich nicht gewinnen. In schlechter Ausbeute entsteht es aus dieser Säure mit Oxalychlorid. Leicht und in guter Ausbeute wird es dagegen mit Thionylchlorid erhalten. Formuliert man die Reaktion analog der Umsetzung der Benzoësäure mit Thionylchlorid, so sollte man $S = S = O$ entsprechend $O = S = O$ erhalten.



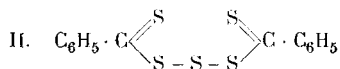
Dieses S_2O entsteht nicht. Die Umsetzung verläuft ziemlich kompliziert über eine Reihe von Zwischenprodukten, durch deren Zersetzung bei höherer Temperatur sich das Thiobenzoylchlorid bildet ³⁾.

¹⁾ Vergl. nachstehende Mitteilung.

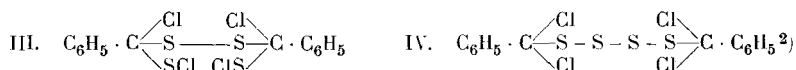
²⁾ Houben, B. **39**, 3224 (1906).

³⁾ M. M. Richter, B. **49**, 1026 (1916), hat aus Xanthogenaten + $SOCl_2$ gemischte Anhydride erhalten; derartige Körper dürften auch hier primär entstehen.

Das S₂O — respektive die Zwischenprodukte — zerfällt dabei in SO₂ und Schwefel, der im Destillationsrückstand nachgewiesen wurde. Dieser Schwefel (oder auch das S₂O selbst) kann zu einer Reihe von Nebenreaktionen Anlass geben. So konnten wir beim Arbeiten in der Kälte ein Sulfid folgender Zusammensetzung isolieren:



Der Schwefel (ev. S₂O) setzt sich weiter mit Thionylchlorid unter Bildung von Schwefelchlorür um; dieses reagiert mit Thiobenzoylchlorid. Es konnte ein festes farbloses Anlagerungsprodukt aus 2 Mol. Thiobenzoylchlorid und 1 Mol. Schwefelchlorür hergestellt werden, dem man eine von folgenden Formeln III oder IV zuschreiben kann ¹⁾:

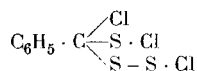


Bei höherem Erhitzen zersetzt sich dasselbe in seine Komponenten. Die Reindarstellung des Thiobenzoylchlorids ist erschwert, weil beide Körper sich beim Abkühlen wieder rasch vereinigen.

Für die Darstellung des Thiobenzoylchlorids ist weiter zu beachten, dass es sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Schwefelchlorür zersetzt, das sich mit unverändertem Thiobenzoylchlorid zu dem genannten Anlagerungsprodukt vereinigt.

Das Thiobenzoylchlorid, eine blautichig-rote Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, zeigt die normalen Reaktionen eines Säurechlorids. Mit Anilin entsteht in heftiger Reaktion das gelbe Thio-benzanilid, mit Alkohol der tiefgelbe Thion-benzoësäure-ester, mit Merkaptan der hellrote Dithio-benzoësäure-ester (Phenyl-carbi-

¹⁾ Wahrscheinlich entsteht auch ein flüssiges Anlagerungsprodukt aus 1 Mol. S₂Cl₂ und 1 Mol. Thiobenzoylchlorid, dem man folgende Formel geben kann:



²⁾ Diese Formel ist weniger wahrscheinlich als Formel III.

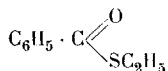
thio-ester) ¹⁾. Diese beiden Ester haben einen sehr unangenehmen Geruch.

Es ist interessant, die Farbe der verschiedenen Thio-carbonylverbindungen zu vergleichen. Der Einfluss des Substituenten auf die Farbe tritt hier bei der stark chromophoren Gruppe besonders deutlich auf. Zum Vergleiche sind die entsprechenden α -Dicarbonylverbindungen und Nitrosoverbindungen in folgende Tabelle aufgenommen.

$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ blau	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{O} \end{array}$ gelb	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{O}$ grün
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ blautichig rot	$\begin{array}{l} \text{Br} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{Br} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ gelb	$\text{Cl} - \text{N} = \text{O}$ rot
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ hellrot	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ hellgelb	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} - \text{N} = \text{O}$ rot ²⁾
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ tiefgelb	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C} = \text{O} \end{array}$ farblos	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{N} = \text{O}$ farblos
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array} \rangle \text{C} = \text{S}$ gelb	$\begin{array}{l} \text{NH}_2 - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} = \text{O} \end{array}$ farblos	$\text{R}_2\text{N} - \text{N} = \text{O}$ farblos

Kauffmann ³⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Amido- und Hydroxylgruppe, die auxochromen Gruppen, in direkter Bindung mit Chromophoren, die Farbe erhöhen. Nach dieser Zusammenstellung üben die SH-Gruppe, resp. die S.C₂H₅-Gruppe und das Halogenatom eine viel schwächer farberhöhende Wirkung aus. Die Wirkung der chromophoren Gruppe tritt also hier stärker

¹⁾ Der Thiol-benzoësäureester, der aus Benzoylchlorid und Merkaptan nach der *Schotten-Baumann*'schen Reaktion sehr leicht hergestellt werden kann, ist, entgegen den Literaturangaben, als Benzoylderivat völlig farblos.



vergl. *J. Obermeyer*, B. **20**, 2922 (1887); *Seifert*, J. pr. [2] **31**, 471 (1885).

²⁾ Vergl. *S. Tasker* und *O. Jones*, C. **1910**, I. 610.

³⁾ *H. Kauffmann*, Farbe und Konstitution, S. 27. Verl. *Enke*, Stuttgart (1904).

hervor. So sind auch Thiophosgen und die Tri-thiokohlensäureester stärker farbig als Thion-kohlensäure-ester und Thioharnstoff¹⁾.

Der eine von uns hat weiter darauf aufmerksam gemacht, dass mit der Erhöhung der Farbe eine Verringerung der Reaktionsfähigkeit Hand in Hand geht²⁾. In den Säurehaloïden resp. Thiosäurehaloïden sollte demnach die C=O resp. C=S-Gruppe reaktionsfähiger sein, als in den sonstigen Säurederivaten; dies könnte die grössere Reaktionsfähigkeit der Säurehaloïde im Vergleich zu den Estern und Säureamiden erklären. Entsprechend beobachtet man weiter, dass Thiobenzoylchlorid durch Autoxydation leicht in Benzoylchlorid übergeht, während der Thionbenzoësäure-ester unter den gleichen Bedingungen nicht autoxydiert wird.

Über die Umsetzung mit Thiobenzoylchlorid mit Diazokörpern wird in einer folgenden Arbeit berichtet.

Es sei noch erwähnt, dass aus der p-Tolyl-carbithiosäure das Thiotoluylsäurechlorid auf analoge Weise erhalten wurde.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Thiobenzoylchlorid.

Als Ausgangsmaterial diente Phenyl-carbithiosäure (Dithiobenzoësäure), die nach den Angaben von *Houben* dargestellt wurde³⁾.

Wir erhielten die Säure in der Regel in einer Ausbeute von 45—50%, während *Houben* 70% angibt. Die Säure wurde meist nicht weiter gereinigt, sondern die konzentrierte ätherische Lösung mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt. Bei einer grossen Reihe von Versuchen stellte sich heraus, dass es zur Gewinnung von guten Ausbeuten am günstigsten ist, die Reaktion nicht etwa möglichst gelind in der Kälte vorzunehmen, sondern

¹⁾ Auch bei Chloriden, resp. Bromiden ungesättigter Säuren macht man die gleiche Beobachtung. Das Zimmtsäurebromid ist gelb im Gegensatz zu den farblosen Zimmtsäureestern oder Amidien. Vergl. *H. Hirzel*, Diss 1916, S. 30. Cinnameryl-malonsäurechlorid ist nach den Beobachtungen von *H. Schneider* im hiesigen Laboratorium tief gelb, die Ester der Säure dagegen nur schwach gelb.

²⁾ *H. Standinger*: Die Ketene (Verl. *Enke*, Stuttgart) S. 106 und B. **42**, 4249 (1909).

³⁾ *Houben*, B. **39**, 3224 (1906).

mit recht konzentrierter Lösung in der Wärme zu arbeiten¹⁾. 53 gr Phenyl-carbithiosäure in 50 cm³ absolutem Äther gelöst, wurde unter Durchleitung von trockenem Kohlendioxyd²⁾ bei gewöhnlicher Temperatur mit 80 gr Thionylchlorid (ber. 39,9 gr) versetzt³⁾; es tritt sofort lebhaftere Reaktion unter Salzsäure- und Schwefeldioxydbildung ein⁴⁾. Dann wurde ca. sieben Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und dabei zuletzt Äther und überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Die Farbe des Reaktionsproduktes, die am Anfang der Reaktion von rotviolett in hellrot überging, war schliesslich braunrot.

Die dicke ölige Flüssigkeit wurde dann noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50° im absoluten Vakuum erhitzt; dabei werden Thionylchlorid und ganz geringe Mengen von Schwefelchlorür entfernt. Die Ölbadtemperatur wird auf 150° gesteigert, unter lebhaftem Schäumen tritt eine starke Zersetzung des Reaktionsproduktes ein, und Thiobenzoylchlorid, mit Schwefelchlorür gemischt, destilliert über. Das im absoluten Vakuum flüchtige Schwefelchlorür wird grösstenteils in einer auf -80° gekühlten Vorlage kondensiert, während das Thiobenzoylchlorid in der ersten, nicht gekühlten Vorlage sich ansammelt. Durch allmähliches Steigern der Ölbadtemperatur bis 240° wurden 41,3 gr des Rohproduktes erhalten, das bei 1 mm Druck zwischen 80—120° siedet, Ausbeute ca. 75%; doch enthält dieses Rohprodukt noch ziemlich reichlich die nachher beschriebene Verbindung von Schwefelchlorür und Thiobenzoylchlorid gelöst. In der auf -80° gekühlten Vorlage haben sich ca. 3—4 cm³ Schwefelchlorür kondensiert. Im Kolben bleibt ein beträchtlicher Rückstand, aus dem durch höheres Erhitzen Schwefel abdestilliert.

Zur Reinigung muss das rohe Thiobenzoylchlorid mehrmals (ca. vier bis fünf Mal) im absoluten Vakuum destilliert werden; zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da es sich bei höherer Temperatur unter Schwefelchlorürbildung zersetzt. Bei diesen wieder-

1) Genauere Angaben über die verschiedenen Versuche finden sich in der Diss. von *J. Siegwart*, Zürich 1917, auf die wegen der Einzelheiten hingewiesen werden muss.

2) Das Thiobenzoylchlorid ist autoxydabel.

3) Der grosse Ueberschuss von Thionylchlorid ist notwendig, weil dasselbe vermutlich mit dem S₂O unter Bildung von Schwefelchlorür reagiert.

4) Die entweichenden Gase wurden bei verschiedenen Versuchen genau geprüft, in keinem Fall konnte die Bildung von S₂O nachgewiesen werden.

holten Destillationen sammelt sich das Schwefelchlorür in der auf -80° gekühlten Vorlage an.

Das reine Thiobenzoylchlorid destilliert bei 0,2 mm zwischen $60-65^{\circ}$. Es ist eine tiefrotviolette, leicht bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich in zugeschmolzenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Röhrcchen einige Monate ohne Zersetzung aufbewahren lässt. Bei jahrelangem Stehen wird die Flüssigkeit dickflüssig und rotbraun; die Zersetzungsprodukte sind aber noch nicht untersucht.

I.	0,1569 gr Subst. gaben	0,3099 gr CO_2 und	0,0456 gr H_2O
II.	0,2138 gr Subst. gaben	0,4174 gr CO_2 und	0,0596 gr H_2O
III.	0,3846 gr Subst. gaben	0,3571 gr AgCl	
IV.	0,2257 gr Subst. gaben	0,2102 gr AgCl	
V.	0,2639 gr Subst. gaben	0,3807 gr BaSO_4	
$\text{C}_7\text{H}_5\text{SCl}$	Ber. C 53,65	H 3,22	S 20,48 Cl 22,64 %
	Gef. „ 53,87; 53,24	„ 3,25; 3,12	„ 19,82 „ 22,98; 23,03 %

Thiobenzoyl-trisulfid (vgl. Formel II).

Um einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurde eine grosse Reihe von Versuchen unternommen; dabei sollten die Zwischenprodukte bei der Thiobenzoylchloridbildung isoliert werden¹⁾. Lässt man Dithio-benzoësäure und Thionylchlorid in ätherischer Lösung langsam miteinander reagieren, so konnte bei einer Reihe von Versuchen (nicht immer) an der Kolbenwand die Ausscheidung von Krusten von violetten Krystallen beobachtet werden, die nach Analyse aus obigem Produkt bestehen. Bei längerem Stehen der Reaktionsflüssigkeit gehen die Krystalle in eine zähflüssige Masse über, die beim Destillieren Thiobenzoylchlorid liefert.

Ebenso wird Thiobenzoylchlorid erhalten, wenn man das reine Thiobenzoyl-trisulfid mit Thionylchlorid erhitzt; möglicherweise stellt deshalb der obige Körper ein Zwischenprodukt bei der Reaktion dar.

I.	0,1231 gr Subst. gaben	0,2231 gr CO_2 und	0,0333 gr H_2O
II.	0,1322 gr Subst. gaben	0,2399 gr CO_2 und	0,0357 gr H_2O
III.	0,1171 gr Subst. gaben	0,4066 gr BaSO_4	
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_5$	Ber. C 49,64	H 2,98	S 47,40 %
	Gef. „ 49,43; 49,49;	„ 3,03; 3,02	„ 47,68 %

¹⁾ Ueber diese Versuche soll hier nicht weiter berichtet werden, sie finden sich zum Teil in der Diss. *J. Siegwart* wiedergegeben.

Thiobenzoylchlorid und Schwefelchlorür (vgl. Formeln III und IV).

Wie erwähnt, entsteht bei der Umsetzung von Dithio-benzoësäure mit Thionylchlorid als Nebenprodukt in reichlicher Menge Schwefelchlorür. Dieses lagert sich an Thiobenzoylchlorid an; wahrscheinlich bildet sich zuerst aus je einer Molekel der Komponenten ein Anlagerungsprodukt, das flüssig ist und bisher nicht in reinem Zustand isoliert wurde. Weiter entsteht ein festes Produkt aus zwei Molekeln Thiobenzoylchlorid und einer Molekel Schwefelchlorür, dem wahrscheinlich eine der oben erwähnten Formeln zukommt. Diesen Körper kann man durch Vermischen der Komponenten herstellen, wobei schwache Erwärmung eintritt. Die anfangs tiefrote Farbe der Mischung hellt sich allmählich auf, und nach zweistündigem Stehen erhält man eine feste Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 101—102° schmilzt. Dieses Anlagerungsprodukt wird auch bei der Thiobenzoylchlorid-bildung gewonnen, wenn man, statt im absoluten Vakuum, bei 15—20 mm destilliert. Die Schwefelchlorürdämpfe werden dabei nicht von dem Thiobenzoylchlorid abgetrennt; es findet auch bei der höheren Temperatur ein teilweiser Zerfall des Thiobenzoylchlorids unter Schwefelchlorürbildung statt. Als Destillat erhält man ein rotes, dickflüssiges Öl, das bei längerem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach Abpressen der schwachroten Mutterlauge¹⁾ werden die Krystalle aus Äther umkrystallisiert, Smp. 101—102°, identisch mit obigem Produkt.

- I. 0,1755 gr Subst. gaben 0,2417 gr CO₂ und 0,0360 gr H₂O
 II. 0,2614 gr Subst. gaben 0,5522 gr BaSO₄
 III. 0,1750 gr Subst. gaben 0,2218 gr AgCl

C ₁₄ H ₁₀ S ₄ Cl ₄	Ber. C	37,48	H	2,25	S	28,62	Cl	31,65	o/o
	Gef. „	37,56	„	2,30	„	29,02	„	31,55	o/o

Beim Erhitzen zerfällt das Anlagerungsprodukt in die Komponenten, und da diese sich nicht momentan verbinden, ist daraus Thiobenzoylchlorid wieder zu gewinnen. So wurde bei der Destillation von 3 gr des Anlagerungsproduktes im absoluten Vakuum 1 gr Thiobenzoylchlorid erhalten, und in der auf -80° gekühlten Vorlage Schwefelchlorür nachgewiesen.

¹⁾ Eventuell ist dieses ölige Nebenprodukt das Anlagerungsprodukt von einer Molekel Schwefelchlorür an eine Molekel Thiobenzoylchlorid.

Reaktionen des Thiobenzoylchlorids.

Mit Anilin setzt sich Thiobenzoylchlorid in ätherischer Lösung heftig um; die rote Farbe verschwindet. Beim Aufarbeiten wurde Thiobenzanilid, Smp. 92° (statt 94°), erhalten.

Mit Methylalkohol entsteht unter Erwärmen Thionbenzoë-säure-methylester¹⁾, der nach der Destillation im Vakuum ein citronengelbes Öl darstellt, vom Sdp. 114—114,5°, bei 13 mm²⁾.

0,0970 gr Subst. gaben 0,2233 gr CO₂ und 0,0481 gr H₂O

C ₈ H ₈ OS	Ber. C 63,1	H 5,3 %
Gef. „	62,8	„ 5,5 %

Mit Methylmerkaptan³⁾ reagiert Thio-benzoylchlorid langsamer als mit Äthylalkohol.

Nach mehrstündigem Stehen erhält man Dithio-benzoë-säure-ester, der ein leuchtend rotes Öl von unangenehmem Geruch darstellt. Der Ester wurde nicht in ganz reinem Zustand erhalten und siedet bei 120° bei 13 mm.

0,1348 gr Subst. gaben 0,2886 gr CO₂ und 0,0673 gr H₂O

C ₉ H ₁₀ S ₂	Ber. C 59,3	H 5,5 %
Gef. „	58,4	„ 5,6 %

Verhalten gegen Sauerstoff: Leitet man Sauerstoff durch Thiobenzoylchlorid (4 gr) während fünf Stunden bei 100—120°, so wird dasselbe vollständig zersetzt. Aus der schwach rötlichen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln von monoklinem Schwefel aus, Smp. 119—120°. Das Filtrat besteht aus Benzoylchlorid, das zur Identifizierung in Benzanilid, Smp. 160—

¹⁾ *Motooki Matsui*, C. 1909, II, 423, erhielt den Thion-benzoë-säure-ester aus Iminbenzoë-äther und Schwefelwasserstoff als gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit.

²⁾ Es sei hier bemerkt, dass man den Thiol-benzoë-säure-ester viel einfacher als nach den früheren Angaben (vergl. *Obermeyer*, B. 20, 2922 (1887), *Seifert*, J. pr. [2] 31, 471 (1885) nach der *Schotten-Baumann'schen* Reaktion herstellen kann. Man schüttelt unter Eiskühlung eine wässrige Lösung von Merkaptan in Natronlauge mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, der ausgeschiedene Ester siedet bei 210—212° und stellt ein farbloses Oel mit unangenehmem Geruch dar. (Nach Versuchen von Herrn Dr. *R. Endle*).

³⁾ *Ignaz Bloch*, C. 1909, II, 1780; D. R. P. 214 888 beschreibt den Aethyl-ester als rotes Oel v. Sdp₂₂ 165—168°. — *Houben*, B. 39, 3226 (1906) versuchte den Phenyl-carbithioester aus phenyl-carbithiosauerm Natrium und Methylsulfat zu gewinnen, das erhaltene Oel zersetzte sich aber bei der Destillation.

162°, übergeführt wurde. In einer Vorlage mit Natronlauge konnte Schwefeldioxyd nachgewiesen werden.

Die gleichen Versuche wurden mit Thion-benzoësäure-ester und Dithio-benzoësäure-ester ausgeführt; der gelbe Thion-benzoësäure-ester war nach sechsstündigem Behandeln mit Sauerstoff noch gänzlich unverändert; der rote Dithio-benzoësäure-ester war zum geringen Teil von Sauerstoff angegriffen, in der vorgelegten Natronlauge konnte wenig schweflige Säure nachgewiesen werden.

Sonstige Reaktionen: Mit Chlor und Brom reagiert Thio-benzoylchlorid rasch unter Entfärbung, doch wurden die Reaktionen nicht weiter untersucht. Mit Säurechloriden (Oxalylchlorid und Thionylchlorid) tritt in der Kälte keine Veränderung ein; Diphenylketen in ätherischer Lösung wirkt auch bei längerem Stehen nicht ein.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Einwirkungen von aliphatischen Diazoverbindungen auf Thioketone¹⁾

von

H. Staudinger und Joseph Siegwart²⁾.

(16. X. 20.)

Nach den Untersuchungen von *F. Schlotterbeck* setzen sich aliphatische Diazokörper, z. B. Diazomethan und Diazoessigester, mit Aldehyden um; man erhält dabei Ketonderivate, die wohl infolge sekundärer Umlagerung aus Aethylenoxydderivaten entstehen³⁾.

¹⁾ Über aliphatische Diazoverbindungen 17. Mitt.; vorige (16.) Mitt. s. *Helv.* **2**, 619 (1919).

²⁾ Vergl. *Jos. Siegwart*, Diss. Zürich 1917.

³⁾ *F. Schlotterbeck*, B. **40**, 479 und 3000 (1907); B. **42**, 2559 (1900), vergl. ferner die Umsetzung von Methylacetyl-diazomethan mit Formaldehyd, *Otto Diels* und *Conrad Ilberg*, B. **49**, 158 (1916). Auch Diphenyl-diazomethan setzt sich leicht mit Chloral um, das mit Diazoessigester besonders leicht reagiert, doch wurde die Reaktion bisher nicht weiter studiert.

Versuche, das Tetraphenyl-äthylensulfid durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat in das Ringsulfon überzuführen, gelangen nicht; der Schwefel wird zu leicht abgespalten.

Vergleicht man die *Reaktionsfähigkeit der verschiedenen substituierten aliphatischen Diazoverbindungen*¹⁾ gegenüber Thiobenzophenon, so zeigt sich hier wie in andern Fällen, dass die nicht carbonylsubstituierten Verbindungen, z. B. Diphenyl-diazomethan, Diphenylen-diazomethan, Phenyl-diazomethan, sehr leicht reagieren²⁾. Die monocarbonyl-substituierten Verbindungen, Diazoessigester und Phenyl-benzoyl-diazomethan, reagieren langsamer und die dicarbonyl-substituierten endlich, Diazomalonester, Benzoyl-diazoessigester, setzen sich gar nicht mit Thiobenzophenon um.

Untersucht man weiter das Verhalten *verschiedener Thiocarbonylderivate* gegenüber ein und demselben Diazokörper, z. B. Diphenyl-diazomethan, so zeigen sich ebenfalls grosse Unterschiede: die aromatischen, stark farbigen Thioketone reagieren leicht, Dithio-benzoësäure-ester, Thiobenzanilid und Thioharnstoff dagegen setzen sich nicht oder nur sehr langsam um; die letzteren schwach farbigen Verbindungen, bei denen die Carbonylgruppe an die „auxochrome Gruppe“ gebunden ist, sind also hier, wie in ähnlichen Fällen, nicht so reaktionsfähig, als die farbigen Verbindungen³⁾.

Man sollte annehmen, dass das Dimethoxy-thio-benzophenon, hauptsächlich aber das Tetramethyl-diamino-thio-benzophenon, reaktionsfähiger seien, als Thiobenzophenon; hat doch das *Michler'sche* Keton eine viel reaktionsfähigere Carbonylgruppe, als das Benzophenon, und vergrössern doch allgemein die Auxochromen, die die Farbe der aromatischen Verbindungen vertiefen, auch deren Reaktionsfähigkeit⁴⁾. Merkwürdigerweise setzt sich das Dimethoxythiobenzophenon träger mit Diphenyl-diazomethan um als das

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *A. Gaule*, B. **49**, 1897 (1916).

²⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *A. Gaule*, B. **49**, 1951 (1916). Das Diphenylen-diazomethan reagiert auch hier etwas langsamer, wie das Diphenyl-diazomethan, entsprechend früheren Beobachtungen.

³⁾ Auffallend ist dagegen die grosse Reaktionsfähigkeit der C=S-Gruppe im Thiobenzoylchlorid, hauptsächlich aber im gelben Thiophosgen, die in der folgenden Arbeit, *Helv.* **3**, 840 (1920), geschildert wird.

⁴⁾ *Staudinger*, Die Ketene. Verlag *Frd. Enke*, S. 115; *Staudinger* und *N. Kon*, A. **384**, 62 (1911).

Thiobenzophenon und das Tetramethyl-diamino-thiobenzophenon reagiert nur sehr langsam¹⁾).

Reaktionsfähigkeit nimmt zu:		Reaktionsfähigkeit nimmt ab:	
		Reagiert mit	
		Diphenyl-keten	
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{farblos} \end{array}$	langsam	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{blau} \end{array}$	sofort
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{farblos} \end{array}$	etwas schneller	$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{blauviolett} \end{array}$	allmählich
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{schwach gelb} \end{array}$	viel schneller	$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{tiefrot} \end{array}$	sehr langsam

Nach *Piccard*, ebenso nach *Straus*²⁾ sollen im Dimethoxy-thiobenzophenon und im Tetramethyl-diamino-thiobenzophenon Farben zweiter Ordnung vorliegen. Nach obiger Zusammenstellung tritt aber bei der C=S-Gruppe durch den Einfluss der Auxochromen keine successive Farbvertiefung ein, die vom blauen Thiobenzophenon über grün nach gelb und rot führen sollte, sondern umgekehrt eine allmähliche Farberhöhung von blau über blauviolett nach rot. Ebenso stellt sich nicht eine grössere Reaktionsfähigkeit ein, wie sie bei Farbvertiefung erfolgen sollte, sondern die Reaktionsfähigkeit nimmt zugleich mit der Farbe ab.

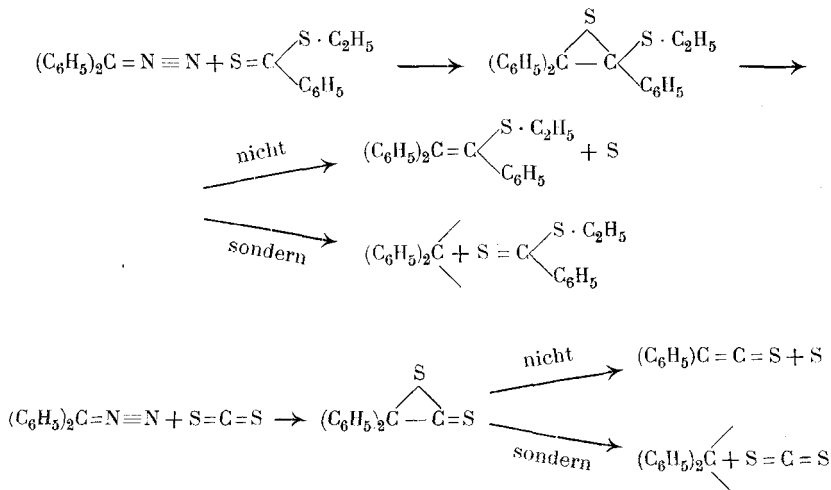
Die Auxochrome wirken demnach nicht bei allen aromatischen Verbindungen farbvertiefend und verstärken nicht in allen Fällen den ungesättigten Zustand der Chromophoren. — Eine Erklärung für diese auffallende, der Auxochromtheorie *Kauffmann's* widersprechende Beobachtung kann bis jetzt nicht gegeben werden.

Diphenyl-diazomethan reagiert langsam mit Dithio-benzoë-säure-ester; dabei erhält man kein Anlagerungsprodukt, sondern Tetraphenyl-äthylen, während der Diazokörper sonst in Ketazin zerfällt. Eine gleiche Zersetzung beobachtet man beim Einwirken von Schwefelkohlenstoff und Senföl, die den in der Kälte ziemlich beständigen Diazokörper nach mehreren Stunden unter Stick-

¹⁾ Auch gegenüber Diphenyl-keten beobachtet man das gleiche Verhalten. Vergl. nachstehende Arbeit.

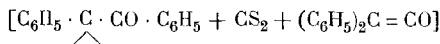
²⁾ Vergl. *Piccard*, B. **46**, 1843 (1913); *F. Straus*, B. **46**, 2267 (1913).

stoffabspaltung in Tetraphenyl-äthylen zersetzen. In allen drei Fällen kann man annehmen, dass die C=S-Verbindungen primär wie Thiobenzophenon auf den Diazokörper einwirken; die Äthylen-sulfid-derivate sind aber hier nicht beständig, sondern zerfallen unter Dreiringspaltung, hier jedoch nicht unter Abspaltung von Schwefel, sondern von Diphenyl-methylen, das sich zu Tetraphenyl-äthylen polymerisiert.



Dass primär tatsächlich eine Anlagerung von Schwefelkohlenstoff an den Diazokörper erfolgt, beobachtet man beim Phenylbenzoyl-diazomethan, wo ein Reaktionsprodukt des Phenylbenzoyl-methylenrestes mit Schwefelkohlenstoff erhalten werden konnte ¹⁾.

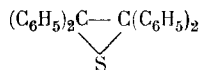
¹⁾ Der bei 153—154° schmelzende Körper hat die Zusammensetzung



Primär wird sich wohl auch hier das Äthylen-sulfid-derivat in einen Fünfring umgelagert haben, in ähnlicher Weise, wie es bei dem in der nächsten Arbeit, *Helv.* **3**, 842 (1920) beschriebenen Thiophosgen-Reaktionsprodukt der Fall ist. Wie das Diphenylketen weiter in Reaktion getreten, ist noch zu bestimmen; die Konstitution des Körpers ist noch nicht aufgeklärt, aber die obige allgemeine Zusammensetzung erhellt aus dem Zerfall bei der Einwirkung von kochendem Alkali; dort erhält man als Spaltprodukte Diphenyl-thioessigsäure (*Bistrzycki* und *Becker*, *B.* **47**, 3149 (1914)), Benzoesäure und Phenylessigsäure (nach Versuchen von Herrn *Jules Meyer*).

Experimenteller Teil.

Tetraphenyl-äthylensulfid.



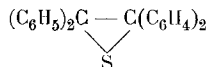
Thiobenzophenon und Diphenyl-diazomethan reagieren unverdünnt sehr heftig unter starker Stickstoffentwicklung und momentaner Entfärbung. In der Regel wurde zu den Versuchen ein unreines Thiobenzophenon angewandt, wie man es nach den Angaben von *Gattermann* durch Umsetzung von Diphenyl-dichlormethan mit Kaliumsulfid erhält¹⁾. Dieses Thiobenzophenon, das oft bis zu 60—70% mit Benzophenon verunreinigt ist, wird in Petroläther gelöst und mit einer Petrolätherlösung von Diphenyl-diazomethan so lange versetzt, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Nach einer lebhaften Stickstoffentwicklung scheidet sich das obige Sulfid als Krystallbrei aus. Die Ausbeute kann dabei nicht genau angegeben werden; doch wurde kein Nebenprodukt beobachtet, und vermutlich ist bei reinen Produkten die Umsetzung quantitativ.

Das Sulfid ist in Petroläther fast unlöslich, etwas leichter löslich in Äther, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther erhält man den Körper in kleinen weissen Krystallen; diese schmelzen bei ca. 175° trüb zusammen, um erst bei 200° klar zu schmelzen. Es tritt eben bei ca. 175° Zersetzung in Tetraphenyl-äthylen, Smp. 220—221°, und Schwefel ein. Diese Zersetzung ist quantitativ, das Tetraphenyl-äthylen wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Benzol gereinigt.

0,1581 gr Subst. gaben 0,4981 gr CO₂ und 0,0778 gr H₂O

C ₂₆ H ₂₀ S	Ber. C 85,67	H 5,54 %
Gef. „	85,93	„ 5,50 %

Diphenyl-diphenylen-äthylensulfid.



Die Reaktion zwischen Diphenylen-diazomethan und Thiobenzophenon ist nicht so lebhaft, wie beim vorigen Versuch, doch

¹⁾ B. 29, 2944 (1896).

Gasentwicklung wahrzunehmen; erst nach längerem Stehen konnte eine solche beim Schütteln der Lösung beobachtet werden. Nach zweitägigem Stehen war die rote Lösung fast farblos geworden; die ausgeschiedenen Krystallblättchen wurden abfiltriert. Ausbeute 3,5 gr. Aus der Mutterlauge liessen sich noch 2,6 gr unreineres Produkt gewinnen.

Die aus Benzol umkrystallisierten, schwachgelben, feinen Nadeln schmolzen bei 164—165°.

0,1853 gr Subst. gaben 10,7 cm³ N₂ (22°, 723,5 mm)

C₃₀H₃₀N₂S Ber. N 6,2 0/0

Gef. „ 6,4 0/0

Beim halbstündigen Erhitzen auf 210°—220° zerfällt das Produkt vollständig in Tetramethyl-diamino-tetraphenyl-äthylen¹⁾ (Smp. 208° aus Essigester) und Schwefel.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über die Einwirkung von Thiosäurechloriden auf aliphatische Diazoverbindungen²⁾

von

H. Staudinger und Joseph Siegwart.³⁾

(16. X. 20.)

Durch Einwirkung von Phosgen auf aliphatische Diazoverbindungen kann man α -chlorsubstituierte Säurechloride erhalten⁴⁾. Man durfte hoffen, dass man ganz analog aus Thiophosgen und Diazokörpern zu α -chlorsubstituierten Thiosäurechloriden kommen

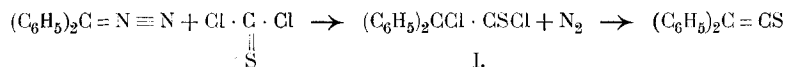
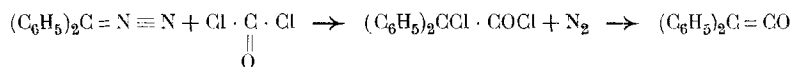
¹⁾ *Staudinger* und *N. Kon* A. **384**, 108 (1911).

²⁾ Über aliphatische Diazoverbindungen, 18. Mitt.; 17. Mitt. vorstehend Helv. **3**, 833 (1920).

³⁾ Vergl. *Jos. Siegwart*, Diss. Zürich 1917.

⁴⁾ Vergl. *Staudinger*, *Anthes* und *Pfenninger*, B. **49**, 1939 (1916).

würde; diese sollten ein geeignetes Ausgangsmaterial für die bis vor kurzem fast unbekanntes Thioketene abgeben ¹⁾).



Thiophosgen wirkt auf die bisher untersuchten Diazoverbindungen (Diazomethan, Phenyl-, Diphenyl-, Diphenylen-diazomethan, Phenyl-benzoyl-diazomethan, Diazoessigester) weit energischer ein als Phosgen, das mit diesen Verbindungen meist nur träg reagiert. Es erfolgt in allen Fällen schon in der Kälte eine sehr heftige Reaktion, am wenigsten lebhaft ist sie, wie zu erwarten war, beim Diazoessigester. Dicarbonylsubstituierte Diazoverbindungen (die Diazoanhydride) treten dagegen mit Thiophosgen nicht in Reaktion.

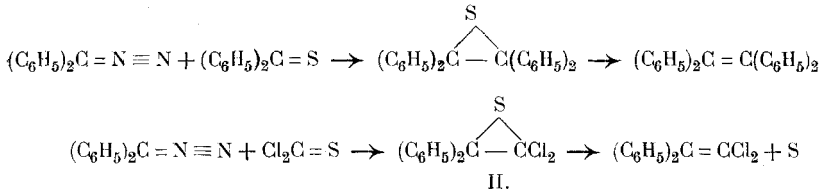
Diese Beobachtungen über das Verhalten der verschiedenen Diazoverbindungen stimmen also mit den in der vorigen Arbeit beschriebenen und mit früheren Untersuchungen überein ²⁾.

Die mit Thiophosgen entstandenen Reaktionsprodukte verhalten sich aber sehr auffallend und stellen nicht die gesuchten Thiosäurechloride dar.

Aus Diphenyl-diazomethan und Thiophosgen erhält man ein Äthylensulfid-Derivat der Formel II, und zwar entsteht dies nicht etwa durch Umlagerung des Thiosäurechlorids der Formel I. Das Thiophosgen ist vielmehr — worauf schon in der vorigen Arbeit hingewiesen wurde — nicht mit dem Chloratom, sondern merkwürdigerweise mit der Thiocarbonyl-Gruppe in Reaktion getreten. Die Anlagerung gleicht also vollständig der des Thiobenzophenons an Diphenyl-diazomethan. Die Konstitution der Äthylensulfid-Derivate geht in beiden Fällen aus dem leichten Zerfall in der Hitze zu Äthylenverbindungen unter Schwefelabspaltung hervor.

¹⁾ Vergl. die folgende Arbeit über Thioketene, Helv. **3**, 853 (1920); ein schon früher bekanntes Thioketen ist das von Alfred Stock und P. Prätorius, B. **45**, 3568 (1912) beschriebene Kohfensulfid.

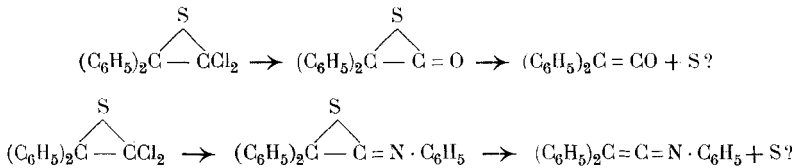
²⁾ Vergl. Helv. **3**, 833 (1920) und B. **49**, 1891 (1916).



Diphenylen-diazomethan verhält sich ganz analog, nur ist das Äthylensulfid-Derivat III hier noch empfindlicher und zersetzt sich schon bei längerem Stehen in der Kälte in das entsprechende Äthylenderivat.



Die Chloratome in den neuen Äthylensulfid-Derivaten sind nicht austauschbar. So konnten durch Behandeln mit Wasser, Alkalien, resp. Anilin, folgende Sauerstoff- resp. Stickstoff-haltigen Produkte nicht erhalten werden; der Zerfall dieser neuen Körper wäre von grossem Interesse gewesen, da man so Ketene, resp. Imene ¹⁾ hätte erhalten sollen ²⁾.



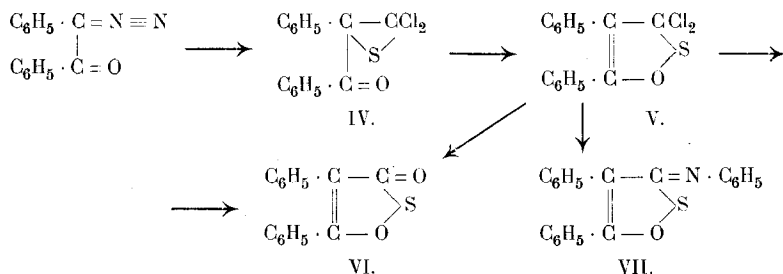
Auffallend anders verhält sich das Reaktionsprodukt aus Phenylbenzoyl-diazomethan und Thiophosgen. Dieses kann nicht ein Äthylensulfid-Derivat der Formel IV sein, denn beim Erhitzen wird kein Schwefel abgespalten; es liegt vielmehr ein Fünfring der Formel V vor, der sich vermutlich durch Umlagern aus dem sehr labilen Dreiring gebildet hat. In diesem Produkt sind nun merkwürdigerweise die Chloratome ausserordentlich reaktionsfähig³⁾; so setzt sich der Körper leicht mit Wasser und Alkohol um, und es entsteht dabei ein Reaktionsprodukt der Formel VI,

¹⁾ Darstellung der Imene vergl. B. 53, 72 (1920).

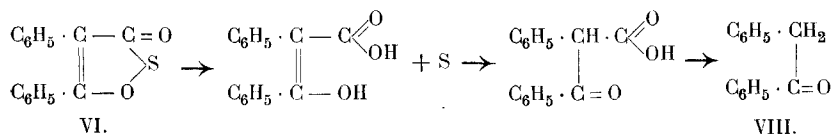
²⁾ Analog auch Thioketene.

³⁾ Auffallend ist, dass die CCl_2 -Gruppe im Fünfring, im Gegensatz zu der gleichen Gruppe im Dreiring, so überaus reaktionsfähige Chloratome besitzt.

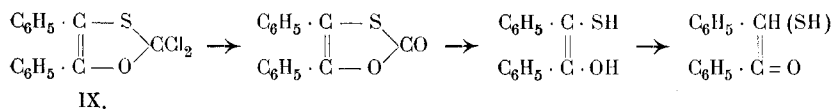
das sich übrigens auch leicht aus dem empfindlichen primären Körper beim Stehen an feuchter Luft bildet. Durch Umsatz mit Anilin werden endlich die Chloratome gegen den Anilinrest ausgetauscht und es entsteht die Verbindung der Formel VII.



Der Sauerstoffkörper der Formel VI enthält einen Ring, der sich durch Alkalien leicht aufspalten lässt; dabei entsteht unter Schwefelabspaltung glatt Desoxybenzoïn (Formel VIII), eine Reaktion, die folgendermassen zu formulieren ist:



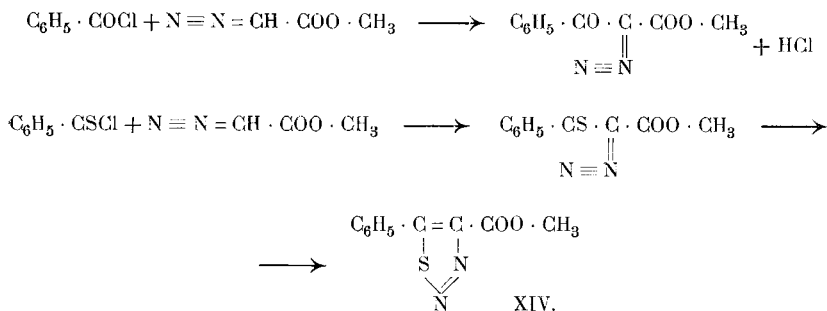
Man könnte schliesslich für das primäre Reaktionsprodukt auch Formel IX in Betracht ziehen; aber bei Aufspaltung dieses Ringkörpers sollte man Thiobenzoïn und nicht Desoxybenzoïn erhalten.



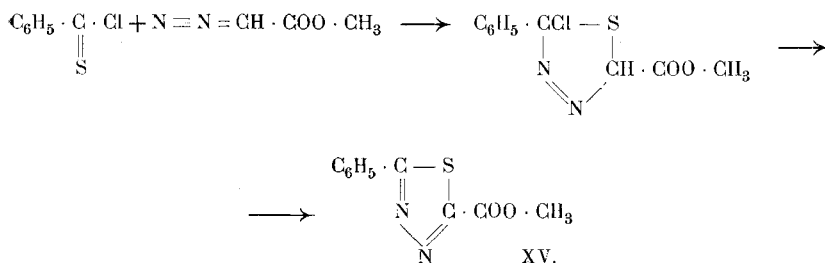
Noch komplizierter geht nach vorläufig noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen die Reaktion zwischen Thiophosgen und Diazoessigester vor sich.

Anschliessend an diese Untersuchungen wurde auch Thio-benzoylchlorid auf aliphatische Diazokörper einwirken gelassen. Gegenüber den verschiedenen substituierten Diazoverbin-

Aus Thiobenzoylchlorid und Diazoessigester erwarteten wir anfangs den von *Wolff*¹⁾ beschriebenen Phenyl-thiodiazolcarbonester (Formel XIV), nach analoger Reaktion, wie wir mittels Benzoylchlorid vor einiger Zeit den Benzoyl-diazoessigester erhalten hatten²⁾.



Die Reaktion zwischen beiden Körpern führt zu einer Reihe von Reaktionsprodukten; ein Körper ist isomer der *Wolff*'schen Verbindung und ist voraussichtlich nach folgender Gleichung entstanden.



Auch hier ist also das Thiobenzoylchlorid nicht, wie das Benzoylchlorid, mit dem Chloratom, sondern mit der CS-Gruppe in Reaktion getreten; das primäre Anlagerungsprodukt hat sich unter Salzsäureabspaltung zu einem isomeren Thio-diazolcarbonester zersetzt (Formel XV).

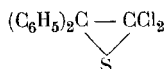
1) *L. Wolff*, A. **333**, 1 (1904).

2) *Staudinger und Hirzel*, B. **49**, 1987 (1916).

Experimentelles.

α,α-Diphenyl-β-dichlor-äthylensulfid.

Nach Versuchen von Hrn. Dr. *Anthes* und Dr. *J. Siegwart*.



Ohne Verdünnung wirkt Thiophosgen auf Diphenyl-diazomethan fast explosionsartig ein. 19,4 gr Diphenyl-diazomethan (1 Mol.) in 100 cm³ Petroläther werden deshalb unter guter Kühlung mit einer Lösung von 12 gr Thiophosgen (1 Mol.) in 100 cm³ Petroläther versetzt, wobei fast momentan unter starker Stickstoffentwicklung die Umsetzung eintritt und sich ein weisser, voluminöser Niederschlag ausscheidet, der nach einigem Stehen abfiltriert wird. Ausbeute ca. 18—19 gr. Aus viel Petroläther oder heissem Alkohol lässt sich der Körper umkrystallisieren; man gewinnt ihn in weissen Nadeln vom Smp. 89—90°.

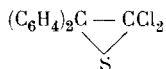
- I. 0,1985 gr Subst. gaben 0,4354 gr CO₂ und 0,0620 gr H₂O
- II. 0,1959 gr Subst. gaben 0,4317 gr CO₂ und 0,0615 gr H₂O
- III. 0,2613 gr Subst. gaben 0,2681 gr AgCl
- IV. 0,1887 gr Subst. gelöst in 12,68 cm³ Benzol, Gefrierpunkts-
erniedrigung T₁-T₂ 0,283°
- V. 0,3593 gr Subst. gelöst in 12,68 cm³ Benzol, Gefrierpunkts-
erniedrigung T₁-T₃ 0,532°

C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ S	Ber. C 59,77	H 3,55	Cl 25,26 %	Mol.-Gew. 281
	Gef. „ 59,81; 60,01	„ 3,47 3,48	„ 25,54 %	Mol.-Gew. 263, 266

Der Körper schmilzt unverändert; bei ca. zweistündigem Erhitzen auf 100° oder bei kurzem Erhitzen auf 160° wird er quantitativ in Schwefel und Diphenyl-dichloräthylen (Smp. 80° aus Petroläther, Mischprobe) verwandelt. Beim kurzen Kochen mit Methylalkohol wird er nicht angegriffen, bei längerem Erhitzen wird er ebenfalls in Diphenyl-dichloräthylen verwandelt. Mit Anilin in ätherischer Lösung reagiert der Körper auch bei längerem Erhitzen nicht. Mit Zink in Äther tritt er nicht in Reaktion; erhitzt man mit Zink ohne Lösungsmittel, so bildet sich wieder Diphenyl-dichloräthylen. Beim Schütteln mit Quecksilber in Äther- oder Benzollösung setzt er sich in der Kälte nicht um.

Diphenylen-dichlor-äthylensulfid.

Nach Versuchen von Hrn. H. Bommer und J. Siegwart.



5 gr feinerriebenes Diphenylen-diazomethan¹⁾ werden in 50 cm³ Petroläther suspendiert und dazu 3 gr Thiophosgen in 10 cm³ Petroläther unter Kühlung zugesetzt. Es tritt sofort unter Stickstoffentwicklung Reaktion ein, das Diazomethan geht in Lösung und meist scheidet sich sofort das Reaktionsprodukt in filzigen Kryställchen ab. Der Körper muss beim Umkrystallisieren sehr sorgfältig behandelt werden, da er sich sonst unter Schwefelabspaltung zersetzt. Man löst ihn in der Kälte in wenig Schwefelkohlenstoff, versetzt die Lösung mit Petroläther und kühlt rasch ab, wobei sich der Körper in fast weissen Krystallnadelchen ausscheidet. Ausbeute fast quantitativ. Smp. 97°.

- I. 0,1541 gr Subst. gaben 0,3422 gr CO₂ und 0,0405 gr H₂O
- II. 0,1325 gr Subst. gaben 0,2939 gr CO₂ und 0,0359 gr H₂O
- III. 0,1793 gr Subst. gaben 0,1432 gr BaSO₄
- IV. 0,1463 gr Subst. gelöst in 12,41 cm³ Benzol, Gefrierpunkts-erniedrigung T₁-T₂ 0,233°
- V. 0,2785 gr Subst. gelöst in 12,41 cm³ Benzol, Gefrierpunkts-erniedrigung T₁-T₃ 0,437°

C₁₄H₈SCl₂ Ber. C 60,22 H 2,87 S 11,40 % Mol.-Gew. 279
 Gef. „ 60,55; 60,50 „ 2,94; 3,03 „ 10,97 % Mol.-Gew. 253, 257

Beim Schmelzen wird das Produkt milchig trübe, weil dabei Zersetzung unter Schwefelabspaltung eintritt. Derselbe Zerfall zeigt sich auch bei längerem, ca. achttägigem Stehen im Exsikator. Beim kurzen Kochen mit Benzol, besser noch mit Eisessig, wird der Körper ebenfalls unter Schwefelabscheidung in das Diphenylen-dichloräthylen übergeführt, auch beim Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff kann dieser Zerfall leicht eintreten.

Lässt man das primäre Produkt mit Methylalkohol oder mit einer ätherischen Anilinlösung einige Zeit in der Kälte stehen, so ist der Zerfall in derselben Weise erfolgt, ohne dass auch nur spurweise eine Chlorabspaltung eingetreten wäre. Ebenso reagiert der Körper auch mit Zink unter Schwefelabspaltung.

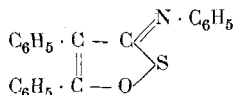
¹⁾ *Staudinger und Kupfer*, B. 44, 2207 (1911).

lässt man wie oben Phenyl-benzoyl-diazomethan und Thiophosgen in Aether- oder Benzollösung reagieren und gibt, ohne das primäre Produkt zu isolieren, sofort wasserhaltigen Methylalkohol zu. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und einmaligem Umkrystallisieren wurden 60—70% des obigen Körpers erhalten. Farblose Krystalle vom Smp. 76—78° aus Methylalkohol. Der Körper ist sehr beständig, im Vakuum lässt er sich in kleinen Mengen unverändert destillieren. Mit konz. Salpetersäure reagiert er heftig, sodass er mit etwas wasserhaltiger Salpetersäure oxydiert wurde. Dabei resultierte, neben anderen Produkten, sehr unreines Benzil, das erst nach öfterem Umkrystallisieren rein erhalten werden konnte und durch Überführen in das Hydrazon identifiziert wurde.

0,1406 gr Subst. gaben 0,3630 gr CO₂ und 0,0506 gr H₂O
 0,3580 gr Subst. gaben 0,3357 gr BaSO₄
 0,2242 gr Subst. gelöst in 18,16 cm³ Benzol, Gefrierpunkts-
 erniedrigung T₁-T₂ 0,243°
 C₁₅H₁₀O₂S Ber. C 70,87 H 3,97 S 12,62% Mol.-Gew. 254
 Gef. „ 70,42 „ 4,03 „ 12,88% Mol.-Gew. 254

Der Körper zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Schwefelabspaltung. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels kann durch Behandeln mit Äther Desoxybenzoïn gewonnen werden, das nach Umkrystallisieren aus Petroläther bei 60° schmilzt.

0,2194 gr Subst. gaben 0,6893 gr CO₂ und 0,1233 gr H₂O
 C₁₄H₁₂O Ber. C 85,7 H 6,1%
 Gef. „ 85,7 „ 6,3%



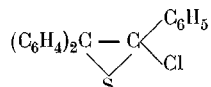
Dieser Körper wurde aus dem reinen, primären Körper mit Anilin erhalten; einfacher noch durch Zugabe von Anilin zu dem Reaktionsprodukte aus Thiophosgen und Phenyl-benzoyl-diazomethan. Er entsteht dabei in schlechterer Ausbeute als der vorhergehende Körper. Weisse Krystalle vom Smp. 129—130° aus Methylalkohol.

0,1507 gr Subst. gaben 0,4222 gr CO₂ und 0,0622 gr H₂O
 0,1773 gr Subst. gaben 6,8 cm³ N₂ (723 mm, 18,8°)
 0,1216 gr Subst. gaben 0,0872 gr BaSO₄
 C₂₁H₁₆ONS Ber. C 76,60 H 4,60 N 4,26 S 9,74%
 Gef. „ 76,37 „ 4,63 „ 4,26 „ 9,85%

Mit Anilin wurde das Chloratom nicht, wie anfangs erwartet, durch den Anilinrest ausgetauscht, sondern es tritt Salzsäureabspaltung ein unter Bildung eines stickstoff- und chlorfreien, aber schwefelhaltigen Körpers vom Smp. 184—185°, der noch nicht näher untersucht ist.

Thiobenzoylchlorid und Diphenylen-diazomethan.

Diphenylen-phenyl-chloräthylensulfid.

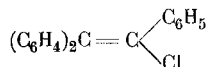


Die Reaktion verläuft ganz analog wie bei dem Diphenyldiazomethan, nur weniger energisch. Zu einer gekühlten Lösung von 2 gr Diphenylen-diazomethan in absol. Äther werden 2 gr Thiobenzoylchlorid in Äther zugegeben; dabei tritt wieder Stickstoffentwicklung ein, und nach mehrstündigem Stehen ist die Lösung entfärbt. Die ausgeschiedene Krystallmasse, 3,1 gr, wird aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert und so der obige Körper in farblosen Nadeln vom Smp. 125—126° erhalten.

0,1428 gr Subst. gaben 0,3924 gr CO₂ und 0,0545 gr H₂O

C ₂₀ H ₁₃ ClS	Ber. C	74,86	H	4,09 %
	Gef. „	74,94	„	4,27 %

Diphenylen-phenyl-chloräthylen.



Dieser Körper entsteht beim längeren Erhitzen (ca. zwei Stunden) des obigen auf ca. 150—180°. Die Schwefelabspaltung geht nicht so glatt vor sich, wie bei den Äthylensulfid-Derivaten, die aus Thiophosgen hergestellt sind, und das noch schwefelhaltige Reaktionsprodukt muss durch öfteres Umkrystallisieren gereinigt werden; aus Petroläther werden so schwachgelbe Krystalle vom Smp. 119—120° erhalten.

0,1018 gr Subst. gaben 0,3099 gr CO₂ und 0,0442 gr H₂O

C ₂₀ H ₁₃ Cl	Ber. C	83,17	H	4,54 %
	Gef. „	83,02	„	4,86 %

Diphenylphenyl-chloräthylensulfid und Alkohol.

In der Kälte reagieren Äthyl- und Methylalkohol nicht mit dem obigen Körper, bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad tritt dagegen fast quantitative Salzsäureabspaltung ein und es bildet sich ein in Alkohol nur sehr schwer lösliches gelbes Produkt. Dieser Körper schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 237—238°; er stellt zitronengelbe Nadeln dar, die chlorfrei aber schwefelhaltig sind. Man sollte bei Salzsäureabspaltung einen Körper von der Zusammensetzung C₂₀H₁₂S erwarten, die Analysen stimmen aber auf C₂₀H₁₄S; eventuell ist das Chloratom durch ein Wasserstoffatom ausgetauscht worden. Die Konstitution des Produktes ist noch nicht ermittelt.

0,0942 gr Subst. gaben	0,2896 gr CO ₂	und	0,0411 gr H ₂ O
0,0953 gr Subst. gaben	0,2928 gr CO ₂	und	0,0431 gr H ₂ O
C ₂₀ H ₁₂ S	Ber. C 84,45		H 4,26 %
	Gef. „ 83,85; 83,78		„ 4,88; 5,06 %
C ₂₀ H ₁₄ S	Ber. „ 83,91		„ 4,93 %

Thiobenzoylchlorid und Diazoessigsäure-methylester.

Vergl. Formel XV.

Diazoessigsäure-äthyl- und -methylester reagieren mit Thiobenzoylchlorid sehr leicht unter Stickstoffentwicklung; ein krytallisiertes Produkt wurde nur beim Methylester erhalten.

Zu einer Lösung von 4,2 gr (2 Mol.) Diazoessigsäure-methylester in 60 cm³ Petroläther wurden 3,5 gr (1 Mol.) Thiobenzoylchlorid unter Kühlung eingetragen. Unter Stickstoffentwicklung entfärbt sich allmählich die blau-rote Lösung und wird schwach gelb; die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, sie schmelzen bei 102°¹⁾ (Ausbeute 2 gr) und verpuffen bei schwachem Erhitzen.

0,1607 gr Subst. gaben	0,3194 gr CO ₂	und	0,0538 gr H ₂ O		
0,1536 gr Subst. gaben	17,9 cm ³ N ₂ (21°, 728,5 mm)				
0,2868 gr Subst. gaben	0,3032 gr BaSO ₄				
0,1092 gr Subst. gelöst in	12,73 gr Benzol, Δ ₁ -Δ ₂		0,209 ⁰		
C ₁₀ H ₈ O ₂ N ₂ S	Ber. C 54,51	H 3,66	N 12,73	S 14,57 %	Mol.-Gew. 220
	Gef. „ 54,21	„ 3,75	„ 12,96	„ 14,52 %	Mol.-Gew. 205

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Phenyl-thiodiazol-carbonsäure-methylester schmilzt bei 60°, B. **49**, 1988 (1916), vergl. ferner *Wolff*, A. **333**, 1 (1904).

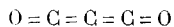
Ketene XXXIV¹⁾: Über das Diphenyl-thioketen

von

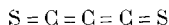
H. Staudinger, G. Rathsam und F. Kjelsberg.

(29. X. 20.)

Von Thioketenen ist bisher nur ein Vertreter bekannt: das Kohlensubulfid, das dem Kohlenoxyd entsprechende Produkt, das von *A. Stock* und *P. Prätorius* aus Schwefelkohlenstoff hergestellt wurde²⁾.

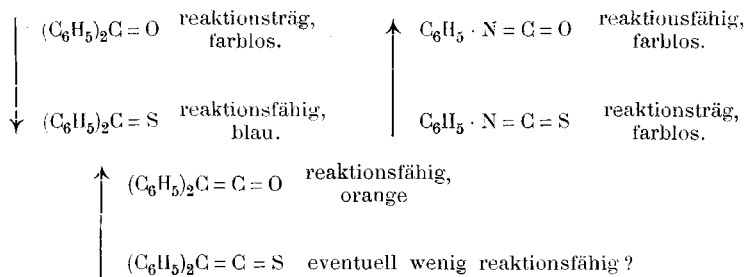


Kohlensuboxyd.



Kohlensubulfid.

Die Herstellung von einfachen Thioketenen bot Interesse, um die Wirkung des Ersatzes einer CO-Gruppe durch eine CS-Gruppe genauer kennen zu lernen. Die Thioaldehyde und Thioketone sind bekanntlich weit unbeständiger als die entsprechenden sauerstoffhaltigen Produkte, während umgekehrt die Senföle reaktionsträger sind als die Isocyanate. Da die Ketene mit den Isocyanaten in vieler Hinsicht zu vergleichen sind, so konnte man erwarten, dass die Thioketene, speziell das Diphenyl-thioketen, beständiger ist als das Diphenyl-keten.

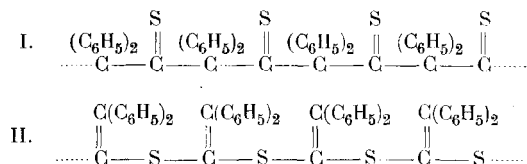


Tatsächlich ist dies nicht der Fall; das Diphenyl-thioketen, dessen Gewinnung im folgenden beschrieben wird, ist so unbeständig, dass es nicht in monomolekularer Form zu fassen ist; es

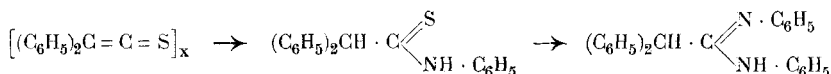
¹⁾ XXXIII. Mitteilung, B. **53**, 1105 (1920).

²⁾ *Stock* und *Prätorius*, B. **45**, 3568 (1912).

geht vielmehr in ein hochmolekulares, recht beständiges Polymerisationsprodukt über. Auch bei Ketenen ist die Polymerisation zu hochmolekularen Produkten schon früher beobachtet worden¹⁾. Dabei kommen zwei Formulierungen in Betracht²⁾: Die erste, die Thioketon-Gruppen enthält (I), ist wenig wahrscheinlich, vielmehr ist anzunehmen, dass die Polymerisation an der stark ungesättigten C=S-Gruppe erfolgt ist (II).



Das polymere Diphenyl-thioketen konnte bisher nur mit Anilin bei hoher Temperatur in Reaktion gebracht werden. Dabei erhält man einmal das Diphenyl-thioacetanilid und dann durch weitere Umsetzung dieses Körpers ein Diphenyl-acetamidinderivat.



Die Eigenschaften des Thioketens sind also sehr überraschend; immerhin zeigt auch das Diphenyl-keten-phenylimin, das kürzlich beschrieben worden ist³⁾, andere Eigenschaften, als man erwarten sollte; es ist nämlich ein überaus beständiger Körper. Wenn man im Phenyl-isocyanat die CO-Gruppe durch eine CS-Gruppe ersetzt, so kommt man zum beständigen Senföl, durch Einführung der Phenylimin-Gruppe gelangt man dagegen zu dem sehr reaktionsfähigen Carbodiphenyl-diimid. Der analoge Ersatz der CO-Gruppe im Diphenyl-keten bringt dagegen ganz andere Wirkung hervor. Also auch hier zeigt sich, wie in anderen Fällen, dass es ausserordentlich schwer ist, von Erfahrungen bei einer Körperklasse Schlüsse auf das Verhalten einer andern — wenn auch ganz ähnlich gebauten — zu ziehen.

¹⁾ Vergl. Polymerisation von halogensubstituierten Ketenen: *E. Ott*, A. **401**, 159 (1913); *Staudinger, E. Anthes* und *M. Schneider*, B. **46**, 3539 (1913).

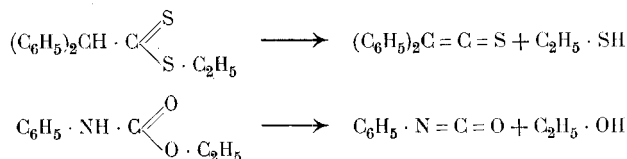
²⁾ Betr. der Auffassung hochmolekularer Polymerisationsprodukte vergl. *Staudinger*, B. **53**, 1073 (1920).

³⁾ *Staudinger* und *Jules Meyer*, B. **53**, 72 (1920).

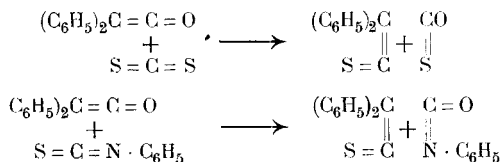
$C_6H_5 \cdot N = C = O$	reaktionsfähig	$(C_6H_5)_2C = C = O$	reaktionsfähig
$C_6H_5 \cdot N = C = S$	reagiert träger	$(C_6H_5)_2C = C = S$	reag. viel stärker
$C_6H_5 \cdot N = C = N \cdot C_6H_5$	reagiert stärker	$(C_6H_5)_2C = C = N \cdot C_6H_5$	reag. viel träger

Wir hatten schon früher auf die verschiedensten Weisen Versuche angestellt, um Thio-ketene herzustellen¹⁾.

In der Meinung, dass das Diphenyl-thioketen recht beständig sei, liessen wir z. B. auf Diphenyl-essigsäurederivate, Diphenyl-essigester und Diphenyl-thiol-essigester Phosphorpentasulfid einwirken, in der Hoffnung, dass der primär entstehende Dithio-ester unter Merkaptan-Abspaltung in Thio-keten* überginge, analog der Bildung von Isocyanaten aus Urethanen. Es tritt auch quantitativ Merkaptan-Abspaltung ein, selbstverständlich ohne dass die Isolierung des unbeständigen Thio-ketens auf diese Weise gelingt.



Auch die Behandlung von Diphenyl-keten mit Phosphor-pentasulfid führte zu keinem Erfolg, ebenso wenig konnten folgende Reaktionen realisiert werden:

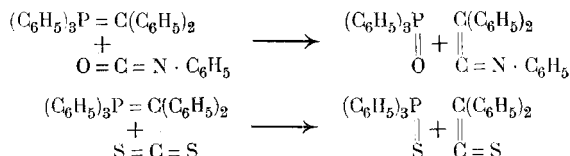


Schwefelkohlenstoff und Senföl wirken auf Diphenyl-keten nicht ein; bei längerem Erhitzen polymerisiert sich das Diphenyl-keten.

Das polymere Diphenyl-thioketen konnten wir schliesslich nach zwei Reaktionen herstellen. Vor Kurzem haben wir die Einwirkung von Phenyl-isocyanat auf das Triphenylphosphin-di-

¹⁾ Vergl. z. B. vorstehende Arbeit von *H. Staudinger* und *J. Siegwart*, *Helv.* **3**, 840 (1920); *Diss. Siegwart*, Zürich 1917. Ferner *Staudinger*, *Die Ketene*, S. 128.

phenylmethylen beschrieben¹⁾. Ganz analog wirkt Schwefelkohlenstoff auf das Phosphin-methylenderivat ein, und dabei bildet sich neben dem Phosphinsulfid das hochmolekulare Thio-keten, ein amorpher gelber Körper.



Weiter können sich die Phosphinsulfide, wie die Phosphin-methylenderivate und Phosphinimine, mit Körpern mit Zwilling-bindung umsetzen; mit Phenylisocyanat z. B. bildet sich beim Erhitzen auf 180° Phosphinoxyd und Senföl²⁾.



Diphenyl-keten setzt sich ziemlich leicht mit Triphenyl- und Triäthyl-phosphinsulfid um, und in beiden Fällen entsteht das hochmolekulare Diphenyl-thioketen, das mit dem nach obiger Methode erhaltenen Produkt identisch ist. Das Triphenylphosphinoxyd konnte als zweites Reaktionsprodukt nachgewiesen werden, dagegen gelang der Nachweis von Triäthyl-phosphinoxyd nicht.



Die Reaktion zwischen Diphenyl-keten und den Phosphinsulfiden verläuft, wie es scheint, recht kompliziert; z. B. wurde als weiteres Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von 1 Mol. Triphenyl-phosphinsulfid und 1 Mol. Diphenyl-keten Thiobenzophenon³⁾ beobachtet, das sich nach folgender Gleichung gebildet haben kann:



¹⁾ H. Staudinger und Jules Meyer, B. 53, 72 (1920).

²⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. Guyer.

³⁾ Freies Thiobenzophenon wurde erst bei höherer Temperatur beobachtet. In der Kälte bildet sich event. ein Anlagerungsprodukt.

Das erwartete zweite Reaktionsprodukt konnte allerdings nicht isoliert werden, da es, wie es scheint, in Kohlenoxyd und Triphenyl-phosphin zerfällt. Es entstehen noch weitere Reaktionsprodukte; die Umsetzung ist noch weiter zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Diphenyl-keten und Diphenyl-essigsäure.

Diphenyl-keten reagiert mit Phosphorpentasulfid in Kohlendioxydatmosphäre sehr heftig; es bilden sich braune, harzige Massen, die eventuell polymeres Thioketen enthalten.

Ähnliche amorphe Massen werden aus Diphenyl-essigsäure resp. Diphenyl-essigester und Phosphorpentasulfid erhalten. Diphenyl-essigsäure-äthylester reagiert mit Phosphorpentasulfid bei 100° ziemlich energisch; dabei spaltet sich fast die theoretische Menge Äthylmerkaptan ab, das in einer auf —80° gekühlten Vorlage kondensiert wurde.

Schliesslich wurde noch Diphenyl-essigsäure-thiolester mit Phosphorpentasulfid zur Reaktion gebracht. Der bisher unbekannte Ester wurde durch Schütteln von Diphenyl-essigsäurechlorid mit einer Lösung von Äthylmerkaptan in verdünnter Natronlauge erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther stellt er ein farbloses Produkt vom Smp. 50° dar, Ausbeute fast quantitativ.

Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid trat wieder fast quantitative Merkaptan-Entwicklung ein, ohne dass die Darstellung von Thioketen gelang.

Diese und ähnliche Versuche mit Phosphorpentasulfid wurden vorgenommen, bevor die Eigenschaften des Thioketens bekannt waren. Da wir anfangs annahmen, das Diphenyl-thioketen sei beständig, so hofften wir, es durch Vakuumdestillation isolieren zu können, was natürlich bei der Unbeständigkeit des Ketens ganz ausgeschlossen ist.

Diphenyl-keten und Schwefelkohlenstoff resp. Senföl.

Bei tiefer Temperatur reagiert Diphenyl-keten mit den obigen Reagentien nicht. Erhitzt man das Keten mit Schwefelkohlenstoff sechs Stunden auf 150°, so scheiden sich Polymerisationsprodukte des Ketens aus; und zwar geringe Mengen des Tetraphenyl-diketo-

cyclobutans vom Smp. 244^o, hauptsächlich aber das Polymere unbekannter Konstitution vom Smp. 186—187^o. Beide Körper können durch Alkohol getrennt werden, worin der erste viel schwerer löslich ist, als der letztere.¹⁾

Senföl wurde mit Keten in molekularen Verhältnissen fünf Tage bei 100^o zur Reaktion gebracht und dabei die gleichen Polymerisationsprodukte wie mit Schwefelkohlenstoff erhalten; ein grosser Teil des Ketens war bei der tiefen Temperatur noch unverändert.

Triphenylphosphin-diphenylmethylen²⁾ und Schwefelkohlenstoff.

Das Phosphinmethylen-Derivat reagiert in der Kälte langsam mit Schwefelkohlenstoff, ziemlich rasch erfolgt die Umsetzung bei ca. 60—70^o. Die Reaktion wurde sowohl mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff vorgenommen, als auch mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff unter Zugabe von Benzol und Petroläther als Lösungsmittel. In allen Fällen war das Resultat das gleiche: es entstand Triphenyl-phosphinsulfid und das polymere Diphenyl-thioketen. Die Körper werden am besten durch Behandeln mit Eisessig getrennt; das Thioketen ist darin fast unlöslich, während das Sulfid in Lösung geht und durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden kann.

3 gr Phosphinmethylen-Derivat wurden mit 5 cm³ Schwefelkohlenstoff ca. 16 Std. auf 60^o erhitzt; die anfangs tiefdunkelrote Lösung war schon nach zwei Std. schmutzigrün. Beim Erkalten scheidet sich ein grosser Teil des Triphenyl-phosphinsulfids aus, das nach dem Waschen mit etwas Schwefelkohlenstoff bei 157^o schmilzt. Die Schwefelkohlenstoff-Mutterlaugen werden durch Absaugen von Lösungsmitteln befreit; durch Behandeln mit Eisessig werden ausser Triphenyl-phosphinsulfid noch etwas harzige Nebenprodukte entzogen; das polymere Keten bleibt als gelbes amorphes Produkt zurück.

Triphenyl-phosphinsulfid und Diphenyl-keten.

Wir erwarteten, dass beide Körper, in molekularen Mengen zur Reaktion gebracht, sich unter Bildung von Thioketen und Triphenyl-phosphinoxyd umsetzen würden; der Reaktionsverlauf ist aber viel komplizierter.

¹⁾ *Staudinger*, die Ketene, S. 39.

²⁾ Dargestellt nach *Staudinger* und *J. Meyer*, B. 53, 72 (1920).

I. Gibt man 1 Mol. des Sulfids (9,5 gr) zu einer Benzollösung von 1 Mol. Keten (6,3 gr), so tritt innerhalb weniger Minuten Reaktion ein, die Flüssigkeit färbt sich dabei grün. Nach 15stündigem Erhitzen unter Luftabschluss auf ca. 80° ist die Lösung gelb gefärbt. Beim Erkalten krystallisiert fast die Hälfte des angewandten Triphenyl-phosphinsulfids (4 gr) unverändert aus. Das Filtrat wurde mit Äther behandelt und so 2,8 gr Diphenyl-thioketen als amorphes, gelbes Produkt ausgefällt.

Aus dem benzolhaltigen, ätherischen Filtrat erhält man eine schmierige Masse, aus der durch Behandeln mit Eisessig noch etwas Thioketen gewonnen werden konnte. In den Mutterlaugen sind wohl ausser etwas Triphenyl-phosphinsulfid noch Triphenyl-phosphinoxid und anderweitige Umsetzungsprodukte enthalten, die nicht weiter untersucht werden konnten, da sie nicht zu trennen waren.

II. Der gleiche Versuch wurde bei Gegenwart von wenig Benzollösung im Bombenrohr wiederholt, und zwar wurden 13,3 gr Phosphinsulfid mit 8,8 gr Keten in ca. 10 cm³ Benzol im Bombenrohr bei 85° zur Reaktion gebracht. Es entstand eine dunkelgrüne Flüssigkeit, deren Farbe nach dreitägigem Erhitzen nicht verschwand. Im Rohr war starker Druck enthalten; es entströmte ein Gas, das mit blauer Flamme brannte, eventuell Kohlenoxyd. Der Röhreninhalt wurde mit Petroläther extrahiert, in demselben befand sich Thiobenzophenon gelöst, das im absoluten Vakuum überdestilliert wurde; Smp. 140—145° bei 0,5 mm Druck = 1,8 gr. Der im Petroläther unlösliche Teil enthielt neben 4,8 gr unreinem Triphenyl-phosphinsulfid ca. 0,9 gr des polymeren Thioketens, ferner konnten noch in geringer Menge andere Produkte isoliert werden, ohne dass ihre Charakterisierung bisher gelang.

III. Endlich wurden 2 Mol. Diphenyl-keten (7,8 gr) auf 1 Mol. Diphenyl-phosphinsulfid in Benzollösung einwirken gelassen; bei zehnstündigem Erhitzen auf 60° hatte sich eine gelbe Lösung gebildet, aus der nur geringe Mengen eines amorphen Niederschlages, aber kein Triphenyl-phosphinsulfid mehr abgeschieden war. Nach Zusatz von viel Äther wurden 5 gr rohes polymeres Thioketen ausgefällt, das durch Behandeln mit Eisessig von Verunreinigungen befreit wurde. Die Filtrate wurden eingedampft und stellten harzige Massen dar; durch Behandeln mit Lösungsmitteln gelang es, eine geringe Menge von Triphenyl-phosphinoxid

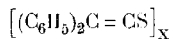
vom Smp. 153° sicher zu charakterisieren. Triphenyl-phosphin-sulfid war nicht mehr vorhanden, was die Bildung des Triphenyl-phosphin-oxyds erleichterte; aus dem nicht krystallisierten Anteil konnte sonst kein definierbarer Körper isoliert werden.

Triäthyl-phosphinsulfid und Diphenylketen.

Die beiden Komponenten wurden ebenfalls in Benzollösung in einem Bombenrohr unter Luftabschluss zur Reaktion gebracht. Bei Einwirkung molekularer Mengen erhielt man Triäthyl-phosphinsulfid zum Teil unverändert zurück, und die Ausbeute an Thioketen war nur gering. Bei Einwirken von 2 Mol. Ketten auf 1 Mol. Sulfid entstand das Thioketen in grösserer Ausbeute, es konnte leicht entweder durch Zugabe von Äther oder durch Behandeln mit Eisessig von den übrigen Reaktionsprodukten isoliert werden.

Weitere Verbindungen waren bei diesen Versuchen bisher nicht zu charakterisieren.

Polymeres Thioketen.



Das polymere Diphenyl-thioketen, nach den vorigen Methoden erhalten, ist in Alkohol, Äther und Eisessig fast unlöslich, in Benzol löst es sich kolloidal und wird durch Zugabe von Äther, Alkohol oder Eisessig wieder ausgefällt; das Verfahren kann zur Reinigung des Thioketens dienen. Sehr gut lässt sich das Thioketen durch öfteres Auskochen mit Eisessig von Verunreinigungen befreien. Das gelbe, amorphe Produkt schmilzt bei ca. 262°; bei höherem Erhitzen lässt sich eine Entpolymerisation zum monomolekularen Körper nicht wahrnehmen, es tritt vielmehr völlige Zersetzung ein.

- I. 0,1594 gr Subst. gaben 0,4619 gr CO₂ und 0,0695 gr H₂O
- II. 0,1595 gr Subst. gaben 0,4672 gr CO₂ und 0,0684 gr H₂O
- III. 0,1498 gr Subst. gaben 0,1791 gr BaSO₄
- IV. 0,1959 gr Subst. gaben 0,2102 gr BaSO₄

C ₁₄ H ₁₀ S	Ber. C 79,95	H 4,80	S 15,25%
	Gef. „ 79,05; 79,93	„ 4,88; 4,80	„ 16,43; 14,74%

Das polymere Thioketen ist ausserordentlich beständig; durch Kochen mit Alkohol oder alkoholischem Kali oder durch Behandeln mit Anilin bei tiefer Temperatur wird es nicht verändert.

Beim Erhitzen mit geschmolzenem Ätzkali tritt Zersetzung ein. Mit konzentrierter Salpetersäure wird es zu hochmolekularen Produkten oxydiert.

Diphenyl-thioketen und Anilin.

Wenn man das Diphenyl-thioketen mit überschüssigem Anilin mehrere Stunden auf ca. 220—240° erhitzt, so beobachtet man beim Öffnen des Rohres starken Schwefelwasserstoffgeruch. Zum Aufarbeiten wurde das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben und der unlösliche Rückstand in Äther aufgenommen. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure wurde das Diphenylacetyl-diphenylamidin erhalten, Smp. 111°, das vollständig identisch war mit einem aus Diphenyl-ketenimin und Anilin erhaltenen Produkt¹⁾.

0,1335 gr Subst. gaben 0,4238 gr CO₂ und 0,0729 gr H₂O

0,1127 gr Subst. gaben 7,9 cm³ N₂ (726 mm, 17,5°)

C₂₆H₂₂N₂ Ber. C 86,2 H 6,1 N 7,7%

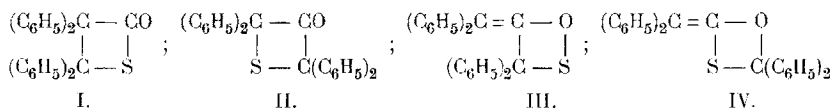
Gef. „ 86,5 „ 6,1 „ 7,7%

Lässt man 1 Mol. Anilin auf 1 Mol. Thioketen im Bombenrohr fünf Stunden bei 220—240° einwirken, so bildet sich nur wenig Schwefelwasserstoff und man erhält neben harzigen Produkten einen Körper vom Smp. 182°, der nach Analyse Diphenylthioacetanilid darstellt. Dieses wird auch bei dem obigen Versuch als neutraler Körper in geringer Menge erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist es eine schwachgelb gefärbte Substanz vom Smp. 182°.

Zürich, chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Fr. Kuhn.

Produkt wirkt Diphenylketen schon in der Kälte sehr leicht ein ¹⁾. Es entsteht ein farbloses Additionsprodukt, das sich beim Erhitzen wieder in die Komponenten spaltet, also nicht unter Abgabe von Kohlenoxysulfid zerfällt, daher kein Thiolacton (I) sein kann. Für die Formulierung kommen folgende Möglichkeiten (II, III, IV) in Betracht:



Formel II wurde schon früher diskutiert, doch dürften auch die Formulierungen III und IV in Betracht zu ziehen sein, nachdem sich neuerdings herausgestellt hat, dass die Carbonylgruppe des Diphenylketens in vielen Fällen sehr leicht in Reaktion tritt.

Die Konstitution des Produktes wurde noch nicht aufgeklärt, denn bisher entstanden bei den Versuchen, charakteristische Derivate zu erhalten, immer Umsetzungsprodukte des Diphenylketens, resp. des Thiobenzophenons; z. B. mit Anilin Diphenyl-acetanilid, neben Benzophenon-anilin. Man könnte also hier annehmen, dass Molekelverbindungen im Sinne der *Schröter*'schen Formulierung ²⁾ vorliegen, hauptsächlich da das aus Dimethoxy-thiobenzophenon und Diphenylketen erhaltene Produkt schon in kochender Xylol-lösung völlig dissoziiert. Doch glaube ich, dass eine Formulierung im Sinne einer der obigen Formeln vorzuziehen ist, da für eine ganze Reihe anderer Produkte, die sich ähnlich verhalten, Strukturformeln bewiesen werden konnten ³⁾.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass Diphenylketen auf Thiosäure-ester und Thiosäure-amide, z. B. auf den Thiobenzoesäure-ester, nicht einwirkt; die Reaktionsfähigkeit der C=S-Gruppe wird also durch anorganische Substituenten aufgehoben, worauf schon in einer vorstehenden Arbeit aufmerksam gemacht worden ist. Auffallend ist nur, dass sich das tiefrote Thiobenzoylchlorid, bei dem man aus der Farbe auf eine reaktionsfähige Gruppe hätte schliessen können, nicht mit Diphenylketen umsetzt.

¹⁾ Auf die merkwürdige Tatsache, dass das blaue Thiobenzophenon sehr viel leichter reagiert, als das tiefrote Tetramethyl-diamido-thiobenzophenon, wurde schon in einer vorstehenden Arbeit aufmerksam gemacht.

²⁾ Vergl. *G. Schröter*, B. **49**, 2697 (1916).

³⁾ Vergl. z. B. *H. Staudinger* und *E. Suter*, B. **53**, 1092 (1920).

Experimenteller Teil.

Diphenylketen und Tetramethyl-diamido-thiobenzophenon.

Nach Versuchen von Hrn. Dr. H. W. Klever, Karlsruhe.

Ca. 16 gr Diphenylketen in Petroläther werden mit einer Lösung von 27,8 gr des Thioketons in 200 cm³ reinem Chloroform versetzt; die Umsetzung erfolgt recht langsam und nach achttägigem Schütteln ist die Flüssigkeit noch nicht vollständig entfärbt, das anfangs ungelöste Thioketon ist aber mittlerweile in Lösung gegangen.

Nach Absaugen des Lösungsmittels erhält man aus der tiefdunkel gefärbten Flüssigkeit eine dunkle, schmierige Krystallmasse, die auf Ton abgepresst wird; sie besteht aus einer Mischung von unverändertem Thioketon und dem Tetramethyl-diamido-tetraphenyläthylen. Durch Umkrystallisieren aus Aceton wurden beide Körper getrennt, und es wurde so das Äthylenderivat, das bei 111—112° schmilzt, rein erhalten. Nach Mischprobe ist es identisch mit einem früher erhaltenen Produkt¹⁾.

Thiobenzophenon und Diphenylketen.

Nach Versuchen von Hrn. St. Bereza, Karlsruhe.

Unreines, Benzophenon-haltiges Thiobenzophenon wird in ätherischer Lösung mit Diphenylketen versetzt, bis nach mehrstündigem Stehen seine blaue Farbe verschwunden ist. Das Anlagerungsprodukt scheidet sich als weisse Krystallmasse aus, und zwar kann man es in einer Ausbeute von 80—90 Prozent (auf Diphenylketen berechnet) erhalten. Der Körper ist in Äther und Benzol unlöslich; aus viel Aceton, Chloroform oder Dichloräthylen kann er umkrystallisiert werden und stellt dann weisse Kryställchen vom Smp. 180—181° dar.

0,1576 gr Subst. gaben 0,4766 gr CO₂ und 0,0736 gr H₂O

C ₂₇ H ₂₀ OS	Ber. C 82,65	H 5,10 %
	Gef. „ 82,47	„ 5,19 %

Beim Schmelzen färbt sich der Körper tiefblau; dabei tritt quantitativer Zerfall in Thiobenzophenon und Diphenylketen ein. Durch Abkühlen vereinigen sich die beiden Komponenten wieder unter allmählicher Entfärbung. Gibt man dagegen die berechnete Menge Benzyliden-anilin zu der Schmelze, so wird das Ketten quantitativ in das schon früher beschriebene Lactam vom Smp. 159—160°

¹⁾ Vergl. H. Staudinger und Kon, A. **384**, 108 (1911).

übergeführt, während das Thiobenzophenon entweder durch Destillation oder Extraktion gewonnen werden kann.

In der Kälte ist das Produkt sehr reaktionsträg, — es reagiert weder mit Anilin, noch mit Säuren oder Alkalien. Durch Erhitzen mit Anilin erhält man Diphenyl-acetanilid neben Thiobenzophenon resp. Benzophenonanilin. Beide Körper lassen sich durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol oder viel Äther trennen. Bei langem Erhitzen mit konz. Kalilauge erfolgt Aufspaltung zu Diphenyl-essigsäure.

Dimethoxy-thiobenzophenon und Diphenylketen.

Nach Versuchen von Hrn. dipl. Ing. A. Corvi, Zürich.

Zu einer Lösung von 7 gr Thioketon in 20 cm³ trockenem Äther werden 5,3 gr Diphenylketen zugegeben; nach zwölfstündigem Stehen hat sich ein farbloser Niederschlag in einer Menge von 9 gr abgeschieden, doch ist die Umsetzung dann noch nicht ganz beendet; hier scheint also die Reaktion langsamer zu verlaufen, als bei dem Thiobenzophenon.

Das Anlagerungsprodukt ist in Äther und Petroläther sehr schwer löslich, in Benzol und Chloroform dagegen leicht. Zum Reinigen wurde es in kaltem Benzol aufgenommen, durch Zusatz von Petroläther allmählich wieder ausgefällt und so ein krystallinisches, farbloses Pulver erhalten. Ein genauer Schmelzpunkt kann nicht ermittelt werden; beim Erhitzen über 80° tritt allmählich Zersetzung unter Blaufärbung ein, und bei ungefähr 120° schmilzt die Substanz zu einer tiefblauen Flüssigkeit; der Zersetzungspunkt ist natürlich von der Art des Erhitzens sehr abhängig.

C ₂₉ H ₂₄ O ₃ S	Ber. C 76,98	H 5,30%
	Gef. „ 76,83	„ 5,31%

Erwärmt man das Anlagerungsprodukt in Benzol, so beobachtet man die beginnende Dissoziation am Auftreten schwacher Blaufärbung; in siedendem Toluol ist sie stärker, in heissem Xylol zerfällt die Substanz vollständig in die Komponenten. Führt man die Zersetzung vorsichtig unter Luftabschluss aus, so entfärbt sich die Lösung beim Abkühlen unter Rückbildung des Anlagerungsproduktes. Ferner wurde zur Lösung in siedendem Xylol 1 Mol. Anilin zugesetzt und so Diphenyl-acetanilid neben Dimethoxy-thiobenzophenon erhalten.

Chemische Institute
der Techn. Hochschulen Karlsruhe und Zürich.

Über die Konstitution der Cellulose.

Bemerkung zu einer Arbeit von Hrn. P. Karrer

von

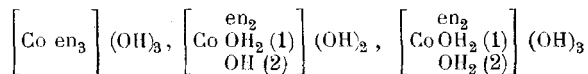
Kurt Hess.

(18. X. 20.)

Unlängst¹⁾ wurde eine Anschauung über die Konstitution hochmolekularer Naturstoffe mitgeteilt und im Besonderen wurden zunächst für die Cellulose Aufbauprinzipien entwickelt, die versuchten, den bisher bekannten Erscheinungen auf dem Cellulosegebiet gerecht zu werden. Wir kamen zu dem vorläufigen Ergebnis, dass zwei Aufbauprinzipien für die Cellulosemolekel anzunehmen sind: einerseits die Vereinigung der die Cellulose ausschliesslich zusammensetzenden Glucosemolekeln zu einem strukturechemisch definierbaren, nämlich als „gerbstoffähnlich“ charakterisierten Gebilde, „Celluxose“; andererseits die Vereinigung der Celluxose-Bausteine nach dem Prinzip der Koordinationslehre, also Vereinigung auf Grund von Nebenvalenzen bzw. Restaffinitäten.

Wir nahmen also zum ersten Male bei der primären Veränderung von Cellulose durch z. B. kalte Alkalien keine hydrolytische Wirkung an, sondern führten die Bildung von „Hydratcellulose“ lediglich auf einen Zerfall der durch Restaffinitäten zusammengehaltenen Celluxose-anteile zurück. So schlugen wir statt der irreführenden Bezeichnung Hydratcellulose die Bezeichnung Celluxose vor.

Wir haben ferner in dem Prinzip des Zusammenhaltes durch Restaffinitäten eine Möglichkeit zur Deutung der Auflösung von Cellulose durch Kupferoxyd-ammoniak und ähnlichen Lösungen gesehen, indem wir annahmen, dass das komplexgebundene Kupfer die Restaffinitäten der Celluxose-anteile auf sich abzieht, wodurch der Celluxose-zusammenhalt innerhalb der Cellulose-molekel gelockert wird und komplexe Lösung der Celluxose als Celluxose-Kupfer-Ammoniak erfolgt. Danach musste die Hydroxylion-Wirkung sowohl der Ätzalkalien wie der Kupferhydroxyd-Ammoniaklösung in den Hintergrund treten, bzw. belanglos für den Lösungsvorgang sein. Wir haben uns inzwischen bemüht, durch Einwirkung von komplexen Basen, die der Alkalität der Ätzalkalien nahe stehen, diese Forderung zu prüfen; in der Tat sind die wässerigen, konzentrierten, stark alkalisch wirkenden Lösungen z. B. folgender Basen²⁾:



sowohl in der Kälte als in der Siedehitze ohne die geringste Wirkung auf Baumwollcellulose. Wir haben zu folgern, dass tatsächlich im Kupferoxyd-

¹⁾ Z. El. Ch. **26**, 232 (1920).

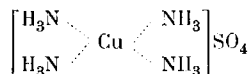
²⁾ Bezw. deren Anhydroformen. Die Basen wurden dargestellt aus den Halogeniden durch Umsatz mit Silberoxyd. An anderer Stelle berichten wir ausführlicher.

ammoniak der Kupferkomplex, in den Alkalien das Metall-Ion, für den Zerfall der Cellulose in Cellulose-anteile verantwortlich zu machen ist¹⁾.

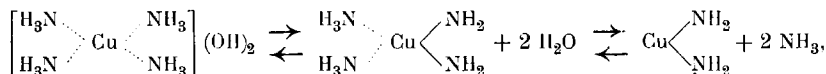
Die Frage nach der Molekulargrösse der Cellulose in bisher üblichem Sinne haben wir abgelehnt und versucht, durch einen Vergleich der als geformtes Element auftretenden Cellulosefaser mit einem definierbaren Krystall die in Frage stehenden Verhältnisse zu überblicken. Wir haben durch den Vergleich z. B. mit dem Diamantkrystall die Vorstellung entwickelt, nach der die Cellulosefaser eine einzige Molekel darstellt, genau so wie im modernen Sinne der Krystall als eine einzige Molekel angesehen werden muss. Durch fortschreitende mechanische Zertrümmerung kann die Cellulosefaser allmählich unter Umständen in Zustände übergeführt werden, die bis hart an die Grenze der mechanischen Teilbarkeit und der beginnenden chemischen Veränderung heranreichen (totgemahlene Cellulose). Wenn wir die Faser mit dem Krystall vergleichen, so können wir natürlich die totgemahlene Cellulose auch mit dem Zustande in Parallele setzen, der erreicht wird, wenn ein Krystall bis zur kolloiden Dispersion zertrümmert wird.

Inzwischen ist nun eine Abhandlung von *P. Karver*²⁾ erschienen, die sich mit demselben Gegenstand befasst, und in der Anschauungen über die Stärke entwickelt werden, die den von uns bereits mitgeteilten vollkommen parallel gehen. Wir würden daher auch auf eine Erörterung dieser Abhandlung verzichten, wenn nicht die von *Karver* hervorgehobene „in mehreren Punkten

1) Aus dem Verhalten von Cellulose den angegebenen und anderen von uns studierten Basen gegenüber ergeben sich auch noch gewisse andere Schlüsse für die Kupferoxyd-ammoniaklösung bzw. Kupferoxyd-äthylendiaminlösung. Nach unseren bisherigen Untersuchungen scheint gerade dem Kupfer von den Schwermetallen die auffällige Eigenschaft, Cellulose zu lösen, ziemlich ausschliesslich allein zuzukommen. Es muss schon auffallen, dass die Nickeloxyd-ammoniaklösung Cellulose nicht angreift, zumal den Nickelsalzen neben der analogen Zusammensetzung auch noch die gleiche Farbe wie den komplexen Kupfersalzen zukommt. Man kommt zu dem Schluss, dass die Anordnung des Kupfers in der Kupferoxyd-ammoniaklösung eine ganz besondere sein muss, die keineswegs der des Kupfer-ammoniak-sulfates entspricht, wie bisher wohl angenommen wurde:



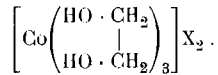
Es scheint sich in dem Kupferoxyd-ammoniak um komplizierte Gleichgewichte wahrscheinlich aller möglichen Hydrate und Anhydride zu handeln, etwa im folgenden Sinne:



wobei der kolloide Zustand dieser oder jener Phase möglicherweise für den Lösungsvorgang mit in Betracht zu ziehen ist.

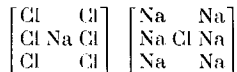
²⁾ Helv. 3, 620 (1920).

grundsätzliche“ Abweichung seiner Auffassung von den von mir entwickelten Ausführungen zu Unklarheiten Veranlassung geben könnte. *Karrer* vergleicht die Stärkemolekel mit dem Silberkrystall und sieht im Aufbau des Stärkekorns dieselben Kräfte wirken, die im Aufbau des Silberkrystalls die Silberatome zusammenhalten. Für die Umwandlung des unlöslichen Stärkekorns in lösliche „Molekeln“ erscheinen ihm die gleichen Prinzipien massgebend, wie bei der Überführung des unlöslichen Silberkrystalls in gelöstes Silber; nämlich Substitution der „Stärkemolekel“. *Karrer* zieht dann die Parallele zu meinen Vorstellungen: „Bis zu einem gewissen Grade ist unsere Auffassung der hochpolymeren Polysaccharide eine ähnliche, wie sie *K. Hess* für die Cellulose kürzlich vertreten hat. Sie weicht von letzteren aber doch in mehreren Punkten grundsätzlich ab. Nach *Hess* sind es die Nebenvalenzen der OH-Gruppen, die den Zusammenhalt der Cellulose bewirken, ähnlich wie in einer komplexen Hydroxoverbindung:



Damit ein solcher Komplex auseinanderfalle, ist es, wie *Hess* auch ausführt, notwendig, dass die Hydroxylgruppen substituiert, d. h. die Nebenvalenzbindungen gesprengt werden. Nach unserer Auffassung liegen dagegen einfach unlösliche Stärke- bzw. Cellulose-Krystalloide vor, in denen die einzelnen Molekel der Stärke nach bestimmten Symmetriegesetzen im Stärkekristalloid miteinander verbunden sind. Der Vorschlag, für die eigentliche Cellulose- oder Stärke-Molekel einen neuen Namen wie „Celluxose“ zu wählen, dürfte nicht notwendig sein, denn diese einzelnen Molekeln unterscheiden sich von Cellulose nicht anders wie eine Molekel vom Krystall“.

Es dürfte wohl nicht schwer zu erkennen sein, dass diese Auffassung nichts Gegensätzliches zu meinen Auffassungen enthält. Bekanntlich ist ja von *Pfeiffer*¹⁾ erkannt worden, dass wir uns in den Krystallen die Vereinigung der Atome vorzustellen haben, wie sie auch in den Komplexverbindungen zustande kommt, z. B. für den Kochsalzkrystall:



oder für den Silberkrystall: $\text{Ag} \cdot \text{Ag}_{13}$ usw. Ob ich also sage, in der Cellulosemolekel sind die Celluxoseanteile nach dem Koordinationsprinzip miteinander vereinigt, oder ob ich sage, im Stärkekorn sind die einzelnen Molekel nach bestimmten Symmetriegesetzen miteinander verbunden, ist für den komplexen Aufbau der Polysaccharide vollkommen dasselbe.

Wir glauben aber, und haben dies bereits geäußert, dass im Aufbau der Polysaccharide der Zusammenschluss zur grossen Molekel nicht so einfach erfolgt ist, wie dies aus meinem gegebenen Schema²⁾, das nur eine vorläufige Arbeitshypothese darzustellen hat, vielleicht zunächst folgen könnte. Weder die

1) Z. an Ch. **42**, 376 (1915): **47**, 161 (1916).

2) l. c. 248.

Cellulose, noch die von Herrn *Karrer* erhaltene methylierte „Stärkemolekel“ treten zu Molekeln zusammen, die sich chemisch nicht, physikalisch nur durch ihren Zertrümmerungszustand unterscheiden; so einfach ist der Aufbau nicht, wie Herr *Karrer* anzunehmen scheint. Die chemisch unterschiedlichen Eigenschaften von Cellulose und Celluxose (Hydratcellulose) zeigen dies. Ich halte es auch für sehr unwahrscheinlich, dass sich das Stärkekorn von seinem integrierenden strukturchemisch definierbaren Aufbauelement, das man in Anlehnung an Celluxose wohl als „Amyloxose“ bezeichnen darf, chemisch nicht unterscheidet. Hat *Karrer* die Amyloxose wirklich in ihrer methylierten Form in den Händen, so spricht die Jodreaktion schon in einem gewissen Grade gegen die primitive Auffassung, dass nur der physikalische Zertrümmerungszustand von Stärke und Amyloxose massgebend ist, sowie es unser Schema zum Ausdruck bringen könnte. Diese Frage tritt aber zunächst zurück gegenüber der Frage nach der weiteren Erforschung der Celluxosestruktur, mit der wir zur Zeit nach den verschiedensten Richtungen beschäftigt bleiben.¹⁾ Die Bezeichnung Celluxose aber, sowie Amyloxose halten wir nicht nur für praktisch, sondern im Sinne meiner früheren sowie dieser Ausführung für unentbehrlich.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Über die Entschwefelung von Pyritasche

von

Fr. Fichter und Ernst Schaffner²⁾.

(7. X. 20.)

Will man die in der Schwefelsäureindustrie abfallende Pyritasche auf Eisen verarbeiten, so stört der Schwefelgehalt. Durch Nachrösten, d. h. durch fortgesetzte Oxydation lässt sich derselbe vermindern. Wir haben nun gefunden, dass die Entschwefelung glatter und vollständiger gelingt durch Reduktionsmethoden.

Das Rohmaterial wurde uns von der *Chemischen Fabrik Uetikon* vorm. Gebr. *Schnorf* in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt und wies folgende Zusammensetzung auf:

¹⁾ Vergl. die nachfolgende Abhandlung in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

²⁾ Vergl. *E. Schaffner*, Vorschläge zur Verarbeitung von Pyritasche in der Schweiz, Diss. Basel 1920.

Fe ₂ O ₃	84,89 0/0	} Gesamt-Schwefel 0,86 0/0
FeS ₂	0,34 0/0	
FeSO ₄	2,64 0/0	
SO ₃	0,30 0/0	
Gangart	11,34 0/0	
H ₂ O	0,48 0/0	
	<u>99,99 0/0</u>	

Nachröstung durch elektrische Erhitzung. Durch Pressen wurden aus der befeuchteten Pyritasche Zylinderchen hergestellt, die wir zunächst auf ihr elektrisches Leitvermögen prüften. Wir fanden durch Messung, dass erst etwa von 700° an aufwärts Stromleitung in erheblichem Masse eintritt. Wenn man ein Presszylinderchen zwischen zwei Kupferbacken einklemmt, die mit einer Wechselstromleitung von 110 Volt Spannung verbunden sind, und nun mit dem Bunsenbrenner anwärmt, so glüht die Masse plötzlich auf und wird leitend, und rings um das Zylinderchen wandern feine weissglühende Stromfäden. Die Temperaturen wurden mit dem *Wanner*-Pyrometer beobachtet.

Dauer der Erhitzung Minuten	Amp	Durchschnitts- temperatur	Höchst- temp.	Schwefel- gehalt	Fe ^{··}
30	6	1200—1300°	1430°	0,193 0/0	9,00 0/0
30	12	1300—1350°	1450°	0,158 0/0	—
30	18	1350—1400°	1470°	0,119 0/0	12,14 0/0

Unter 1200° Durchschnittstemperatur tritt keine wesentliche Verminderung des Schwefelgehalts ein. Bei 1370° beginnt nach *E. J. Kohlmeyer*¹⁾ die Sinterung und die Umwandlung des Ferrioxys in Magneteisenstein; die letztere ist in unseren Versuchen durch die Zunahme des Gehaltes an Ferroeisen belegt (ber. für Fe₃O₄ 24,12 0/0 Fe^{··}).

Entschwefelung von Pyritasche durch Reduktion mit Wasserstoff. Pyritasche wurde in einem Nickelschiffchen im Quarzrohr mit Hilfe eines *Tammann*'schen Kohlerohrofens im Wasserstoffstrom erhitzt und die Temperatur mittels des *Le Châtelier*-Pyrometers bestimmt. Zuerst geht etwas Schwefeldioxyd weg, durch

¹⁾ C 1913, II. 341.

Dissoziation des Ferrosulfats entstanden¹⁾, dann folgt Schwefelwasserstoff, und es wurde so lange erhitzt, bis sich die Abgase mit Natriumplumbitlösung als frei von Schwefelwasserstoff erwiesen. Im erhaltenen Eisen wurde der Schwefel nach der Wasserstoffperoxydmethode²⁾ bestimmt: es fanden sich nur noch 0,098 % S. Dieser günstigere³⁾ Effekt gegenüber der Nachröstung trotz niedrigerer Temperatur (1030°) erklärt sich wohl dadurch, dass in der Pyritasche Reste von unverbranntem Pyrit von Eisenoxyd und Gangart eingehüllt sind: bei der Reduktion schwindet das Volumen und der Wasserstoff kann bis ins Innere der Körner dringen und reagieren.

Über die Möglichkeit, Ferrosulfid und Pyrit durch Wasserstoff bis zu Eisen zu reduzieren, finden sich in der bisherigen Literatur widersprechende Angaben. *O. L. Kowalke*⁴⁾ reduzierte Markasit bei 1172° zu metallischem Eisen, während *Moissan*⁵⁾ angibt, dass das als Zwischenprodukt notwendigerweise zu erwartende Ferrosulfid nicht reduzierbar sei. Wir haben aber durch direkte Versuche mit reinem Pyrit und mit reinem Ferrosulfid feststellen können, dass die Reduktion bei 1000—1080° im Wasserstoffstrom bei beiden bis zu metallischem Eisen führt. *Erich Müller*⁶⁾ fordert mit Recht systematische Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen den Eisensulfiden, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff: die Aufgabe ist erst teilweise in Angriff genommen worden von *E. T. Allen* und *R. H. Lombard*⁷⁾.

Die Tatsache, dass Pyritasche in reduzierender Atmosphäre leicht völlig entschwefelt wird, ist von Bedeutung für die Beurteilung der Brauchbarkeit des sogenannten „Ferrocyanitverfahrens“⁸⁾ von *J. G. Aarts* für die Aufarbeitung solcher schwefelhaltiger Erze.

¹⁾ *G. Keppeler* und *J. D'Ans*, Z. ph. Ch. **62**, 89 (1908); *L. Wöhler*, *W. Plüddemann* und *P. Wöhler*, B. **41**, 703 (1908); *M. Bodenstein* und *T. Suzuki*, Z. El. Ch. **16**, 912 (1910).

²⁾ *Treadwell*, Quant. Analyse, 5. Aufl., S. 289 ff. (1911).

³⁾ Rechnet man den Schwefelgehalt auf das Gewicht des ursprünglich vorhandenen Eisenoxyds um, so erscheint er noch niedriger, 0,07 %.

⁴⁾ Tr. Am. El. Ch. Soc. **13**, 133 (1908).

⁵⁾ *Traité de Chimie minérale* **4**, 362 (1905).

⁶⁾ *Das Eisen*, S. 295 (1917).

⁷⁾ C. **1918**, I. 999.

⁸⁾ Das allerdings von *R. Durrer* abgelehnt wird, Schw. Ch. Z. **1919**, 193.

Entschwefelung von Pyritasche durch elektrolytische Reduktion.

Löst man die Pyritasche in sehr konzentrierter heisser Natronlauge auf und elektrolysiert im Sinne der Patente von *Axel Estelle*¹⁾, so erhält man ein praktisch schwefelfreies Eisen, denn der Sulfidgehalt des Bades bleibt niedrig infolge der an der Nickelanode eintretenden Oxydation von Sulfidion zu Sulfation²⁾. Als Kathode diente ein Kupfertiegel, als Elektrolyt eine Aufschlemmung von 11,495 gr gepulverter Pyritasche in einer heissen Mischung von 120 gr Natriumhydroxyd mit soviel Wasser, dass das Volumen 100 cm³ ausmacht (30-n.). Die kathodische Stromdichte war 0,01 Amp./cm²; als Anode und Rührer diente ein schaufelförmiges, rotierendes Nickelblech. Nach 2 Amp.-Std. wurden 0,7900 gr Eisen erhalten, also eine Ausbeute von 57%; es war völlig schwefelfrei. Nach weiteren 9 Amp.-Std. wurden noch 3,3000 gr Eisen erhalten (52,8% Ausbeute) mit 0,015% Schwefel, also immer noch weit schwefelärmer als nach jedem der beiden anderen Verfahren.

Setzt man zu 100 cm³ eines ähnlichen Elektrolyten absichtlich 1 gr Natriumsulfid mit 0,411 gr S, so erhält man in den ersten sieben Amp.-Std. 3 gr Eisen mit 0,19% S, und im Elektrolyten sind noch 0,0056 gr Sulfidschwefel enthalten. Nach weiteren 6 Amp.-Std. hatte sich völlig schwefelfreies Eisen abgeschieden, und der Sulfidschwefelgehalt des Elektrolyten war auf 0,0014 gr gesunken.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass auch die Reduktion der Pyritasche mit Kaolin, Kalk und Kohle³⁾ im Lichtbogenofen zu praktisch schwefelfreien Produkten führte: wir erhielten beispielsweise ein Ferrosilicium mit 34,53% Si und 0,005% S.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1920.

¹⁾ D. R. P. 298 339, C. 1917, II. 257; D. R. P. 299 835, C. 1917, II. 511.

²⁾ *Edgar Smith*, B. 22, 1019 (1889); 23, 2276 (1890).

³⁾ *Erich Müller*, Elektrochemisches Praktikum, S. 219 (1913).