

JOURNAL
für
PRAKTISCHE
CHEMIE



GEGRÜNDET

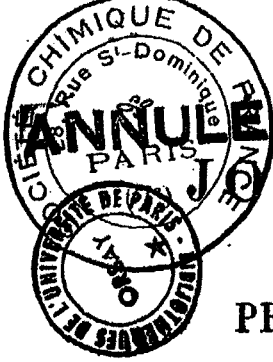
VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 192.

LEIPZIG, 1911.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.



CPm 127

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 84.

LEIPZIG, 1911.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

**Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.**



Inhalt

des vierundachtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(1. Juli 1911.)

	Seite
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.	
K. Auwers und F. Eisenlohr: Spektrochemische Untersuchungen. (Zweite Mitteilung.)	1
K. Auwers und F. Eisenlohr: Spektrochemische Untersuchungen. (Dritte Mitteilung.)	37
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
111. Hartwig Franzen und F. Kraft: Zur Kenntnis der n-amidierten heterocyclischen Verbindungen. (3. Abhandlung)	122
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Maunthner: Die Synthese des Pentamethyldigallussäuremethylesters	140
P. Petrenko-Kritschenko: Über die sterische Hinderung	143

Viertes und fünftes Heft.

(24. Juli 1911.)

	Seite
Bror Holmberg: Zur Kenntnis der stereoisomeren Dihalogenbernsteinsäuren	145
O. Hinsberg: Über ionogene Atomgruppen und Atome	169
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.	
XCVI. W. König: Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in β -Stellung nicht substituierten Pyrrolrings	194
Herman Decker und Adolf Kaufmann: Über cyclische Ammoniumbasen	219
C. Thomae: Zur Kenntnis der Äpfelbestandteile. (Vorläufige Mitteilung.)	247
Berichtigung	248

Sechstes und siebentes Heft.

(10. August 1911.)

Mittellungen aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.	
B. Rasso: Studien über Hydrazoverbindungen.	
V. Über die Reaktion des Hydrazobenzols mit gemischten Aldehyden. Von B. Rasso und Fritz Burmeister	249
VI. Über Methylhydrazobenzol und Monomethylbenzidin. Von Berthold Rasso und Kurt Berger	260
Mittellungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
111. Ernst Muckermann: Bildung von 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon aus Crotonsäurehydrazid	278
M. Busch und Hermann Krapf: Isomere Hydrazone von Dithiokohlensäureestern	293
Aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.	
L. Vanino u. E. Zumbusch: Über die Bologneser Leuchtsteine. (Dritte Mitteilung.)	305
S. Zeisel: Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz	317

Alfred Benrath: Über die Oxydationswirkung verdünnter Salpetersäure im Sonnenlicht	325
--	-----

Achtes und neuntes Heft.

(16. September 1911.)

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

B. Rasso: Studien über Hydrazoverbindungen.

VII. Über Methylhydrazotoluol, Methyltoluidin und Äthylenbenzidin. Von B. Rasso und Arno Becker	329
---	-----

Erich Müller: Berlinerblau und Turnbullsblau III . . .	353
--	-----

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

IX. O. Fischer und H. Gross: Zur Kenntnis der Chrysophansäure, des Frangula-Emodins und einiger Oxoniumverbindungen von Anthracenderivaten . . .	369
--	-----

C. Willgerodt und Bruno Albert: Über acylierte Phenanthrene und einige Derivate derselben	393
---	-----

Georg Cohn: Zur Kenntnis der Biguanide	394
--	-----

Th. Sv. Thomsen: Über einige Doppelsalze von Antimonpentachlorid mit den Chlorhydraten einiger Alkaloide .	410
--	-----

Viktor Skworzow: Zur Methodik der Hydrierung von hydroaromatischen Verbindungen	422
---	-----

Zehntes Heft.

(8. Oktober 1911.)

Herman Decker und Adolf Kaufmann: Über cyclische Ammoniumbasen. (Fortsetzung)	425
---	-----

Jul. Obermiller: Die Reaktionsfähigkeit der Benzolsubstituenten, sowie die Acidität aromatischer Säuren, in ihrer Abhängigkeit von herrschenden, orientierenden Einflüssen: Ein Beitrag zur Struktur des Benzols	449
--	-----

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Wilhelm Steinkopf und Erwin Blümner: Über einige Äther des Cholesterins	460
---	-----

Fünftes und zwölftes Heft.

(21. Oktober 1911.)

Seite

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.	
B. Rassow: Studien über Hydrazoverbindungen.	
VIII. Über β -Phenyl- α -chlormilchsäure und Phenylacetaldehyd. Von Berthold Rassow und Arno Becker	473
Iwan Ostromisslensky: Über eine neue, sehr empfindliche Farbenreaktion auf Äthylenbindungen, bzw. auf tautomere Formen	489
Iwan Ostromisslensky: Über die Nitroalkylate	495
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.	
X. M. Busch und Walter Kögel: Zur Kenntnis des Pikrylpyridiniumchlorids	507
Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.	
N. N. Woroshtzow: Über Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen	514
N. N. Woroshtzow: Eine neue Synthese des o-Oxyazobenzols	529
A. Heiduschka und O. Rothacker: Über das 1-Phenyl-3-5-pyrazolon und über das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon	538
N. D. Zelinsky und M. N. Ujedinnoff: Über 1,2-Dimethyltrimethylen	548
John Edwin Mackenzie: Über Methyläthylammoniumchloride	549
Frédéric Reverdin und Armand de Luc: Konstitution des Monomethyläthers des Dinitrohydrochinons von Wesselsky und Benedikt. Darstellung einiger Methyl-derivate der Dinitro-p-anisidine	554
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.	
XCVII. W. König: Über die Umsetzung von Rhodaniden mit Brom in wässriger Lösung	558

Dreizehntes Heft.

(4. Dezember 1911.)

	Seite
Kurt Gebhard: Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen. Ein Beitrag zur Theorie der Valenz und der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbstoffcharakter einer Verbindung . . .	561
Kurt Gebhard: Zur Theorie der Küpenfärbungen . . .	625
Brór Holmberg: Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren. (V. Mitteilung.)	634
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.	
Wilhelm Steinkopf und Boris Jürgens: Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. XI. Mitteilung: Über die Konstitution der aci-Nitrokörper	686
J. Marek: Organische Verbrennungsanalyse ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers	713
Lennart Smith: Zur Kenntnis der Atrolactinsäure. (I. Mitteilung.)	731
Lennart Smith: Spaltung der Mandelsäure durch Phenäthylamin in ihre aktiven Komponenten. (II. Mitteilung)	743
Lennart Smith: Über α -Phenyl- α -äthylglykolsäure. (III. Mitteilung.)	744
P. Pistschimuka: Über die Verwandlungen der Thio- und Selenphosphorsäureester	746
A. E. Tschitschibabin: Untersuchungen auf dem Gebiete der Trinaphthylmethanverbindungen	760
Mitteilungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.	
I. J. Brecht und W. Hilbing: Über Bornylen aus β -Jodhydrobornylenearbonsäure, über Dibrombornylenearbonsäure und Dihydrobornylenearbonsäure	778
II. J. Brecht: Über die Elektroreduktion der Camphonensäure zu cis- und cis-trans-Camphonolsäure und über Camphonololacton	786
W. Ipatiew: Zur Frage über die Entstehung der Naphtha	800
H. Rupe und F. Fiedler: Die Einwirkung von Semicarbazid auf Hydroxamsäuren	809

	Seite
J. Gadamer: Über cyclische Ammoniumbasen. Erwiderung auf die unter diesem Titel im Journal für praktische Chemie erschienene Abhandlung der Herren Hermann Decker und Adolf Kaufmann	817
Ralph H. McKee: Über Cyananilin-o-carbonsäureester	821
Hermann Suida: Das photochemische Verhalten des Nitroterephthalaldehyds	827
M. v. Schmidt: Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz	830
Autorenregister	833
Sachregister	827
Formelregister	845
Berichtigungen	858



Mitteilungen aus dem chemischen Institut
der Universität Greifswald.

Spektrochemische Untersuchungen

von

K. Auwers und F. Eisenlohr.

(Zweite Mitteilung.)



Über Refraktion und Dispersion von Substanzen mit
einem Paar konjugierter Doppelbindungen.

Vor kurzem haben wir an dieser Stelle¹⁾ einen Überblick über die gesetzmäßigen Beziehungen gegeben, die zwischen Konstitution und spektrochemischem Verhalten bei den in der Überschrift genannten Körpern bestehen. Von der Betrachtung ausgeschlossen blieben dabei fürs erste alle stickstoffhaltigen Verbindungen, und von den Benzolderivaten wurden vorläufig nur vereinzelte, namentlich die Styrole, berücksichtigt.

Unsere Untersuchungen erbrachten den Nachweis, daß die bekannten Brühlschen Regeln über die optische Wirkung konjugierter Doppelbindungen in weitestem Umfange gelten, daß aber daneben „Störungen“ des konjugierten Systems durch Seitenketten einen bestimmenden Einfluß ausüben. Indem wir ferner die refraktometrischen Exaltationen nicht, wie gebräuchlich, für die molekularen Refraktionen und Dispersionen berechneten, sondern für den hundertfachen Wert der spezifischen Refraktionen und Dispersionen, erhielten wir Größen, die im Gegensatz zu den früheren Werten eine zutreffende zahlenmäßige Vergleichung des optischen Verhaltens von Verbindungen mit ungleichem Molekulargewicht ermöglichten. Dabei stellte es sich heraus, daß diese Werte — $100R_s$ usw. — wahrscheinlich für jeden bestimmten Typus der verschiedenen gestörten und ungestörten Konjugationen annähernd konstant sind, wenn auch infolge von Lücken und Unrichtigkeiten des

¹⁾ Dies. Journ. [2] 62, 65 (1910).

vorliegenden Beobachtungsmaterials der Beweis hierfür zunächst nur für wenige Körpergruppen mit der wünschenswerten Sicherheit erbracht werden konnte.

Als ein Übelstand erwies sich bei diesen Berechnungen die Tatsache, daß die bis jetzt gebräuchlichen Atomrefraktionen und -dispersionen nicht den für unsere Zwecke erforderlichen Grad von Genauigkeit und Richtigkeit besaßen, da sie zu einer Zeit abgeleitet worden waren, in der man die Einflüsse einer Reihe von Faktoren, namentlich der Konjugation, noch zu wenig kannte, um sie gebührend in Rechnung stellen zu können. Die sich hieraus ergebende Aufgabe, eine Neuberechnung der Atomrefraktionen durchzuführen unter Berücksichtigung aller neuerdings festgestellter Gesetzmäßigkeiten, ist inzwischen von dem einen¹⁾ von uns, soweit es zunächst erforderlich war, erledigt worden. Es haben sich dabei für einzelne Elemente und für die Doppelbindung Unterschiede zwischen den alten und den neuen Werten ergeben, die für genaue Untersuchungen nicht vernachlässigt werden dürfen.

Die Normalwerte der spezifischen Exaltationen²⁾ bilden die Grundlage für eine quantitative Gestaltung der Spektrochemie, die für eine noch ausgiebigere Verwertung dieses Hilfsmittels für Konstitutionsbestimmungen erforderlich ist. Aus diesem Grunde müssen jene Zahlen so genau festgestellt werden, als es sich zurzeit ermöglichen läßt. Wir haben daher das gesamte, in unserer ersten Mitteilung niedergelegte Material unter Benutzung der neuen Atomrefraktionen nochmals berechnet³⁾ und berichten im folgenden über das Ergebnis.

Um dabei möglichst an Raum zu sparen, geben wir nicht für jede einzelne in der ersten Abhandlung erwähnte Verbindung die umgerechneten Zahlen, sondern im allgemeinen nur die Durchschnittswerte für die verschiedenen Körpergruppen. Von neuem Material, das in der Zwischenzeit in

¹⁾ Eisenlohr, Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 585 (1910).

²⁾ An Stelle der etwas schleppenden Ausdrücke „Exaltationen der spezifischen (molekularen) Refraktion und Dispersionen“ gebrauchen wir der Kürze halber die Bezeichnungen „spezifische (molekulare) Exaltationen“.

³⁾ Die Multipla der Atomrefraktionen sind aus den genauen Grundwerten, die vier Dezimalstellen enthalten, abgeleitet worden. Eine Tabelle dieser Werte wird demnächst von W. A. Roth und F. Eisen-

der Literatur erschienen ist¹⁾ und bei dieser Gelegenheit mit verwertet werden soll, führen wir nur die von uns aus den Originaldaten berechneten Werte auf, da eine Nachprüfung an der Hand der leicht zugänglichen Arbeiten keine Schwierigkeiten bietet. Bei der Berechnung haben wir die in unserer ersten Arbeit angegebenen Grundsätze befolgt. Nur von Bestimmungen, die neuerdings zur Ergänzung des Materials im hiesigen Institut ausgeführt wurden und noch nicht an anderer Stelle veröffentlicht worden sind, geben wir die Versuchsdaten an. Da die Werte von M_β und M_γ nur für die Berechnung der Dispersion Bedeutung haben, führen wir sie von jetzt an nicht mehr auf, sondern neben M_a und M_D nur die Dispersionswerte $M_\beta - M_a$ und $M_\gamma - M_a$. Ferner geben wir für die Exaltationen der spezifischen Dispersionen nicht mehr deren Zahlenwerte, sondern drücken sie nur in Prozenten aus, da diese allein ein richtiges Bild von den Verhältnissen geben.

Den Schluß bildet eine tabellarische Zusammenstellung der charakteristischen $E\Sigma$ -Werte einer größeren Anzahl von Verbindungen, an der die Vorzüge der neuen Atomrefraktionen und gleichzeitig eine Eigentümlichkeit der spezifischen Dispersionen erläutert werden sollen.

L Kohlenwasserstoffe.

Bei den acyclischen Dienen ändert sich durch die Einführung der neuen Atomrefraktionen nichts, da die mit diesen Zahlen für die einzelnen Verbindungen berechneten Molekularrefraktionen und -dispersionen nur ganz unbedeutend von den alten Werten abweichen.²⁾

lohr in einem kleinen Werk veröffentlicht werden, das alle bei refraktometrischen Messungen benutzten Apparate und ihre Handhabung beschreibt, sowie zahlreiche Hilfstabellen, namentlich auch ausführliche Tabellen für $\log \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ bringt. Die bei spektrochemischen Untersuchungen ohne diese Hilfsmittel sehr zeitraubenden Rechnungen werden dadurch außerordentlich verkürzt und erleichtert.

¹⁾ Einiges ist noch während der Drucklegung dieser Arbeit aufgenommen worden.

²⁾ Warum bei manchen Körpergruppen Änderungen eintreten, bei anderen nicht, ergibt sich aus der Vergleichung der alten und neuen Atomrefraktionen. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die oben angeführte Arbeit von Eisenlohr.

4 Auwers u. Eisenlohr: Spektrochem. Untersuch.

Für die Diene mit ungestörter Konjugation ist in der Zwischenzeit kein neues Material hinzugekommen, wohl aber für die Substanzen mit einem gestörten System, denn unter Leitung von Grignard haben Abelmann¹⁾ und Bjellouss²⁾ aus Tiglinaldehyd und α -Methyl- β -äthylacrolein eine Anzahl Diene mit einfach gestörter Konjugation gewonnen und deren Brechungsvermögen bestimmt. Da die Darstellung der einzelnen Substanzen unter Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßregeln geschah, werden die gefundenen Werte im allgemeinen der Wirklichkeit ziemlich entsprechen; zu bedauern ist nur, daß dieses wertvolle Material nicht auch für die Bestimmung der Dispersion ausgenutzt werden konnte.

Aus den Angaben beider Forscher haben wir folgende Zahlen berechnet (s. die Tab. S. 5).

Als Mittelwert der spezifischen Exaltation für die ersten acht Körper erhält man $E_{\Sigma D} = +1,17$. Erheblich weicht von dieser Zahl nur der beim 4-Methylheptadien-2,4 (Nr. 4) gefundene Wert $+1,71$ ab. Es hat indessen den Anschein, als ob die Bestimmung der Dichte dieses Körpers ein wenig zu niedrig ausgefallen ist, denn während bei den übrigen Substanzen das spezifische Gewicht mit dem Molekulargewicht steigt, wurde für den fraglichen Kohlenwasserstoff die gleiche Dichte wie für das niedrigere Homologe Nr. 2 gefunden. Ferner haben die isomeren Verbindungen Nr. 6 und Nr. 7 gleiche Dichte; auch das läßt vermuten, daß jenes Methylheptadien nicht wesentlich leichter sein wird als sein Isomeres Nr. 3.

Läßt man bei der Berechnung des Mittels diesen zweifelhaften hohen Wert fort, so ergibt sich als Normalwert $E_{\Sigma D} = +1,10$, d. h. derselbe Wert, den wir schon früher aus den Abelmannschen Beobachtungen abgeleitet haben; er darf als verhältnismäßig sicher gelten.

Daß die Exaltation des 3,5-Dimethylhexadien-2,4 (Nr. 9) hinter diesem Wert beträchtlich zurückbleibt, erklärt sich daraus, daß diese Verbindung neben der zentralen Störung des konjugierten Systems noch eine seitliche enthält.

Bei den Styrolen ändern sich die früher gegebenen Normalwerte der Exaltationen durch Einführung der neuen Konstanten in merklicher Weise, namentlich deswegen, weil

¹⁾ Ber. 43, 1574 (1910).

²⁾ Ber. 43, 2380 (1910).

Nr.	Strukturformel	Brutto-Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_2$	0,745	1,4527	+0,97
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_2$	0,759	1,4592	+1,06
3	$\begin{array}{c} \text{OH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{F}_2$	0,768	1,4625	+1,35
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{F}_2$	0,759	1,4644	+1,71
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{F}_2$	0,770	1,4607	+1,04
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_2$	0,779	1,4640	+1,04
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_2$	0,779	1,4686	+1,05
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{F}_2$	0,782	1,4641	+1,18
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{F}_2$	0,761	1,4525	+0,80

das bisher angenommene Refraktionsäquivalent einer Äthylenbindung für den Strahl H_α erheblich zu hoch ist, und jene Substanzen vier derartige Bindungen im Molekül enthalten. Allgemein fallen die „berechneten“ Molekularrefraktionen dadurch niedriger aus, und zwar für M_a um etwa 0,25–0,3, für M_D um 0,1–0,15. Die dadurch bedingte Steigerung der Exaltationen ist natürlich prozentual um so größer, je geringer die absolute Exaltation war, und so ändern sich denn die Werte bei den Styrolen mit mehrfacher Störung verhältnismäßig stärker als bei denen mit einfacher Störung des konjugierten Systems. Die Werte für die Exaltationen der Dispersionen bleiben dagegen im wesentlichen unverändert.

Im einzelnen lassen sich aus den zuverlässigsten Bestimmungen für die verschiedenen Gruppen nunmehr folgende

abgerundete Normalwerte¹⁾ berechnen, denen zum Vergleich in Klammern die früher aufgestellten beigelegt sind:

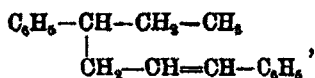
Strukturformel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{OH}=\text{CH}-\text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	+ 1,10 (+ 0,85)	+ 1,15 (+ 1,00)	+ 45% (+ 45%)
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \quad \text{R} \end{array}$	+ 0,85 (+ 0,45)	+ 0,70 (+ 0,55)	+ 30% (+ 30%)
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \quad \text{R}' \quad \text{R}' \end{array}$	+ 0,40 (+ 0,30)	+ 0,45 (+ 0,35)	+ 20% (+ 20%)

Unsere früheren Darlegungen über das optische Verhalten der Styrole werden durch diese Verschiebung der Zahlen nicht berührt, vielmehr heben sich nach wie vor die drei Gruppen scharf voneinander ab, und das zahlenmäßige Verhältnis der Werte von $E\Sigma_a$ und $E\Sigma_D$ zueinander ist richtiger geworden. Ein Vergleich der Einzelwerte (vgl. die Tabelle am Schluß) mit den früher berechneten läßt ferner erkennen, daß sie nunmehr noch geringere Abweichungen voneinander aufweisen als vorher, die Mittelwerte also noch zuverlässiger sind. Endlich erscheinen jetzt auch die Styrole mit dreifach gestörter Konjugation deutlich als optisch exaltierte Substanzen, während früher ihr Brechungsvermögen fast normal genannt werden mußte. Vielleicht ist es nicht überflüssig, besonders hervorzuheben, daß bei Styrolen ohne Konjugation auch bei Benutzung der neuen Atomrefraktionen die berechneten und gefundenen Molekularrefraktionen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen übereinstimmen. Wir haben uns davon an der Hand einer Reihe von Bestimmungen, die Klages an Δ^2 -Styrolen ausgeführt hat, überzeugt.

Es war von Interesse, festzustellen, ob diese, aus der Untersuchung einfacherer Styrolerivate abgeleiteten Werte auch für hochmolekulare Glieder dieser Körpergruppen gelten, die Größe des Molekulargewichts also in weitestem Umfang auf die spezifischen Exaltationen ohne Einfluß ist. Herr Rupe hatte die Freundlichkeit, uns für diesen Zweck eine Probe des

¹⁾ Die Normalwerte von $E\Sigma_a$ und $E\Sigma_D$ sind in dieser Arbeit allgemein auf halbe Einheiten der ersten Dezimale abgerundet.

von ihm und Bürgin¹⁾ dargestellten 1,4-Diphenyl-1-äthylbuten-3,



zu überlassen. Die von Herrn Murawski ausgeführte Untersuchung ergab, daß sich die Substanz in ihrem ganzen optischen Verhalten eng an ihre niedrigeren Homologen mit ungestörter Konjugation anschließt. Für das Brechungsvermögen des Körpers ging dies übrigens schon aus einer Beobachtung von Rupe und Bürgin hervor, denn sie ergab für Σ_D eine Exaltation von + 1,09, ein Wert, der durch die neueren Bestimmungen bestätigt wird.

Siedep.₁₁ = 190°—191°. $d_{4}^{21,8} = 0,9892$. $n_D = 1,58038$; $n_D = 1,58749$; $n_B = 1,60490$; $n_Y = 1,62049$ bei 22,8°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\overline{\text{F}}_7$	77,08	77,65	1,87	2,99
Gef.	79,62	80,37	2,67	4,38
EM	+ 2,54	+ 2,72	+ 0,60	+ 1,39
$E\Sigma$	+ 1,08	+ 1,15	+ 43%	+ 46%

Bei den hydroaromatischen Dienen liegen die Verhältnisse ebenso wie bei den entsprechenden acyclischen Kohlenwasserstoffen: auch bei diesen Verbindungen fallen die neu berechneten Molekularrefraktionen mit den alten fast zusammen, so daß keine Änderung in den früher gegebenen Darlegungen eintritt.

Neues spektrochemisches Material auf diesem Gebiete lassen die vor kurzem begonnenen gemeinsamen Untersuchungen von Perkin und Wallach erhoffen, die bereits eine Reihe von neuen Angaben über das Brechungsvermögen isomerer Menthadiene gebracht haben. Es handelt sich dabei um das $\Delta^{3,8(9)}$ -p-Menthadien²⁾ (I), das $\Delta^{3,8(9)}$ -m-Menthadien³⁾ (II) und das $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien⁴⁾ (III).

¹⁾ Ber. 43, 175 (1910).

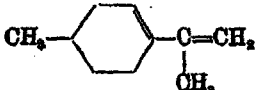
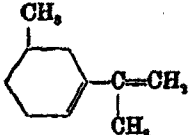
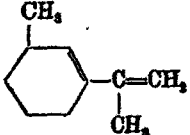
²⁾ Perkin und Wallach, Ann. Chem. 374, 218, 215 (1910). — Chou und Perkin, Chem. Soc. 99, 580, 587 (1911). — Vgl. auch dies. Journ. [2] 82, 111 (1910).

³⁾ Luff und Perkin, Chem. Soc. 97, 1254 (1910).

⁴⁾ Harworth, Perkin und Wallach, Ann. Chem. 379, 148, 150 (1911).

8 Auwers u. Eisenlohr: Spektrochem. Untersuch.

Aus den Beobachtungen der genannten Forscher lassen sich folgende Werte berechnen:

Nr.	Formel	d_{20}^{20}	n_D^{20}	$E_{\Sigma D}$
I		0,856	1,4920	+ 0,65
		0,859	1,4915	+ 0,53
		0,858	1,4919	+ 0,56 ¹⁾
		0,862	1,4947	+ 0,60 ²⁾
II		0,859	1,4975	+ 0,84 ³⁾
III		0,861	1,4932	+ 0,53 ⁴⁾
		0,861	1,5030	+ 1,09 ⁵⁾

Ihrer Struktur nach sollten die drei Verbindungen ein ähnliches optisches Verhalten zeigen wie die α -substituierten Styrole, für die $E_{\Sigma D}$ den Normalwert + 0,70 besitzt. Nimmt man das Mittel aus den oben aufgeführten Zahlen, so erhält man + 0,69, oder, unter Weglassung des letzten, auffallend hohen Wertes, + 0,62, also eine befriedigende Übereinstimmung.

Daß die spezifischen Exaltationen bei den einzelnen Präparaten schwanken, und zwar z. T. beträchtlich, mag einestheils von der leichten Veränderlichkeit derartiger Verbindungen herrühren, vor allem aber davon, daß es, wie Perkin und Wallach selber wiederholt hervorheben, kaum möglich ist, solche Körper in völlig einheitlichem Zustande zu erhalten. Über die Natur der Beimengungen läßt sich natürlich nichts sicheres aussagen, solange die verschiedenen Produkte nicht chemisch genau untersucht sind. Immerhin sei eine Vermutung gestattet! Die Unterschiede, die im spezifischen Brechungsvermögen der Substanzen, namentlich der beiden Präparate des Körpers III, bestehen, finden unseres Erachtens

¹⁾ d l-Modifikation.

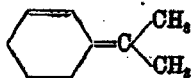
²⁾ d-Modifikation.

³⁾ Die Zahlen sind nach Angabe von Luff und Perkin Mittelwerte aus den gut untereinander stimmenden Beobachtungen an zwei auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparaten.

⁴⁾ d-Modifikation.

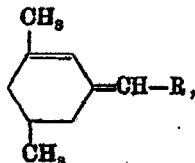
⁵⁾ d l-Modifikation.

nicht darin ihre Erklärung, daß einzelne Produkte optisch aktiv, andere optisch inaktiv sind. Auch verschieden starke Polymerisation kann nicht in Betracht kommen, wie ein Vergleich der Werte von d_D^{20} und n_D^{20} in der Tabelle zeigt. Dagegen werden die Unterschiede in den $E\Sigma_D$ -Werten bei den einzelnen Körpern ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß diese wechselnde Mengen von Isomeren enthalten, die durch eine Verschiebung des konjugierten Systems nach dem Ring zu entstanden sind, also dem Typus



entsprechen.

Derartige Substanzen, speziell Verbindungen von der Form



sind in neuester Zeit von Auwers und Peters¹⁾ ziemlich eingehend optisch untersucht worden, und es ergeben sich aus den bisherigen Beobachtungen im Mittel die Normalwerte

$$E\Sigma_a = +1,10. \quad E\Sigma_D = +1,15. \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = +45\%.$$

Wie man sieht, kommen die bei einigen der Perkin-Wallach'schen Substanzen gefundenen Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens mehr oder weniger nahe an den Wert + 1,15 heran. Auch die einzelnen Beobachtungen über Dichte und Brechungsindex lassen sich gut mit der Annahme einer partiellen Umlagerung im erwähnten Sinne vereinigen.

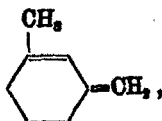
Wir verkennen keineswegs, daß die Spektrochemie, auch in ihrer quantitativen Form, zurzeit noch nicht imstande ist, derartige Bindungsverschiebungen mit Sicherheit nachzuweisen, würden es aber gerade darum mit besonderer Freude begrüßen, wenn bei Gelegenheit auf chemischem Wege geprüft werden könnte, wie weit die hier ausgesprochenen Vermutungen den Tatsachen entsprechen.

Erwähnt sei noch, daß neuere Versuche die oben für Cyclohexadiene mit einer semicyclischen Doppelbindung ge-

¹⁾ Ber. 43, 3076 (1910).

10 Auwers u. Eisenlohr: Spektrochem. Untersuch.

gegebenen Normalwerte im wesentlichen zu bestätigen scheinen. Als Beispiel führen wir die folgenden Werte an, die Herr Murawski bei der Prüfung des 1-Methyl-3-methen-cyclohexen-1,



kürzlich erhielt, wobei zu bemerken ist, daß das betreffende Präparat vielleicht noch nicht völlig rein war.

Siedep. = 184°–188°. $d_4^{16.5} = 0,8389$. $n_D = 1,48274$; $n_D = 1,48728$; $n_B = 1,49872$; $n_V = 1,50910$ bei 17,0°.

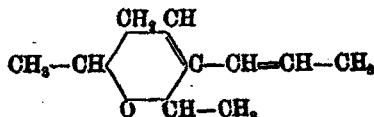
	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_V - M_a$
Ber. für $C_8H_{12}F_2$	35,78	86,01	0,75	1,20
Gef.	36,72	87,01	1,04	1,70
EM	+ 0,94	+ 1,00	+ 0,29	+ 0,50
$E\Sigma$	+ 0,87	+ 0,93	+ 39%	+ 42%

Identisch mit dieser Verbindung ist vermutlich ein von Klages¹⁾ gelegentlich untersuchter Kohlenwasserstoff $C_8H_{12}F_2$, für den sich die ähnlichen Werte

$$E\Sigma_a = + 1,00. \quad E\Sigma_D = + 1,04. \quad E\Sigma_V - \Sigma_a = + 37\%$$

berechnen.

Den hydroaromatischen Dienen nahe steht eine Substanz, die von Delépine²⁾ aus dem dimeren Crotonaldehyd nach der Grignardschen Methode gewonnen wurde und nach ihm die Formel



besitzt, in der gleichfalls eine zentral gestörte Konjugation vorkommt.

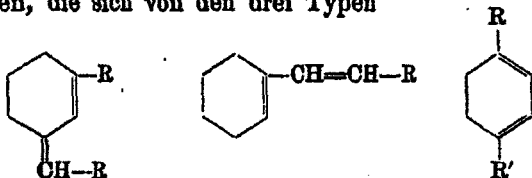
In der Tat wurde für das Brechungsvermögen ein Wert gefunden, mit dem sich die Verbindung gut an die eben besprochenen Kohlenwasserstoffe anschließt.

$$M_D = 48,27 (46,89). \quad EM_D = + 1,37. \quad E\Sigma_D = + 0,90.$$

¹⁾ Ber. 40, 2363 (1907).

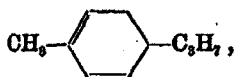
²⁾ Ann. chim. phys. [8] 20, 414 (1910).

Da ferner bereits früher bei den 1,3-Cyclohexadienen mit zwei seitlichen Störungen, d. h. beim α -Terpinen und seinen niederen Homologen, Exaltationen für Σ_D festgestellt wurden, die gleichfalls in der Nähe von +1,0 liegen, so scheinen Verbindungen, die sich von den drei Typen

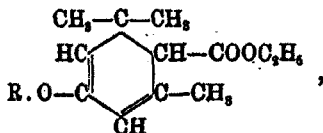


ableiten, ähnliche Brechungsverhältnisse zu besitzen. Man kann daher bis auf weiteres als wahrscheinlichen Mittelwert von $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ für alle diese Substanzen rund +1,0 setzen mit einer Fehlergenze von etwa $\pm 0,2$.

Daß demgegenüber diejenigen Dihydrobenzole, deren Moleküle eine zentral gestörte Konjugation im Ring aufweisen, wie z. B. das α -Phellandren,



ein erheblich geringeres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen, haben wir bereits mehrfach früher hervorgehoben. Da Kohlenwasserstoffe von dieser Art nur schwer in reinem Zustand zu erhalten sind, haben wir einstweilen die analog gebauten O-Alkylderivate des Isophoroncarbonsäureesters,¹⁾



untersucht. Wenn diese Substanzen auch sauerstoffhaltige Reste enthalten, so wird ihr optisches Verhalten doch in erster Linie durch das System der konjugierten Äthylenbindungen und die Wirkung des „störenden“ Substituenten $-\text{O}\cdot\text{CH}_3$ oder $-\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ bestimmt werden.

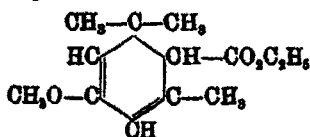
Auf unseren Wunsch stellte Herr H. Voss die Methyl- und die Äthylverbindung aus Isophoroncarbonsäureester nach

¹⁾ Vgl. Merling und Welde, Ann. Chem. 366, 147 (1909).

12 Auwers u. Eisenlohr: Spektrochem. Untersuch.

dem a. a. O. vorgeschriebenen Verfahren dar und untersuchte sie optisch. Der Äthylkörper war vermutlich rein, während dies bei der Methylverbindung weniger sicher war.

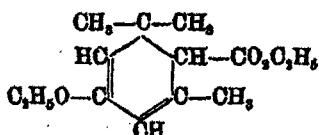
Methylisophoroncarbonsäureäthylester,



Siedep.₁₄ = 150°–151°. $d_{19}^{20} = 1,0248$. $n_D = 1,47760$;
 $n_D = 1,48181$; $n_p = 1,49023$; $n_\gamma = 1,49776$ bei 19°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{20}O_5$ \bar{F}_2	62,05	62,89	1,17	1,82
Gef.	61,88	62,85	1,40	2,22
EM	- 0,17	- 0,04	+ 0,23	+ 0,40
$E\Sigma$	- 0,08	- 0,02	+ 20%	+ 22%

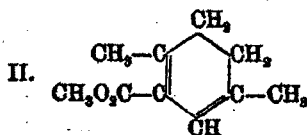
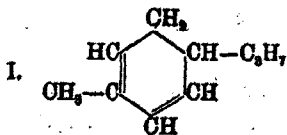
Äthylisophoroncarbonsäureäthylester,



Siedep.₁₀ = 163°–166°. $d_{19}^{20} = 1,0109$. $n_D = 1,47936$;
 $n_D = 1,48288$; $n_p = 1,49148$; $n_\gamma = 1,49921$ bei 19°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{14}H_{22}O_5$ \bar{F}_2	66,85	67,01	1,21	1,93
Gef.	66,86	67,28	1,44	2,85
EM	+ 0,21	+ 0,27	+ 0,23	+ 0,42
$E\Sigma$	+ 0,09	+ 0,11	+ 19%	+ 22%

Das Brechungsvermögen beider Substanzen ist demnach völlig normal, während ihr Zerstreuungsvermögen noch eine ziemlich beträchtliche Erhöhung aufweist. Vergleicht man damit die beim α -Phellandren (I) und bei dem Ester von der Formel II



gefundenen Werte:

	EM_a	EM_D	$E\Sigma_p - \Sigma_a$	$E\Sigma_p - \Sigma_a$
I.	+ 0,27	+ 0,29	+ 18%	+ 22%
II.	+ 0,04	+ 0,05	+ 10%	+ 11%

so fällt die Übereinstimmung ins Auge. Nur hat der schwerere störende Substituent $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ im Molekül des Esters auch in der Dispersion die Exaltation so gut wie beseitigt.

Die Untersuchung weiterer derartiger Körper ist erwünscht und soll demnächst in Angriff genommen werden.

II. Aldehyde.

Da die bisherigen Atomrefraktionen für Karbonsauerstoff, namentlich in bezug auf die rote Linie des Wasserstoffspektrums zu hoch sind, ändern sich die „berechneten“ Molekularrefraktionen bei den Aldehyden etwas. Bei wasserstoffreichen Verbindungen sind die Abweichungen der neuen Werte von den alten nur unbedeutend, dagegen merklich bei den Anfangsgliedern der aliphatischen Aldehyde und noch beträchtlicher bei den aromatischen Aldehyden, da die Änderung im Refraktionsäquivalent der Äthylenbindung im gleichen Sinne wirkt.

Das Gleiche gilt naturgemäß für die Ketone.

Im allgemeinen fallen also bei Benutzung der neuen Atomrefraktionen die Exaltationen in beiden Körpergruppen höher aus, ohne daß dabei der optisch normale Charakter der Substanzen ohne Konjugationen in Frage gestellt würde.

Da das Acrolein wegen allzu großer Neigung zur Polymerisation bis jetzt nicht in unverändertem Zustand untersucht werden konnte, ist der Crotonaldehyd, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$, der einfachste hier in Betracht kommende Aldehyd. Es war daher wichtig, die optischen Konstanten dieses Körpers möglichst sicher festzustellen, und deshalb hat Herr Murawski auf unseren Wunsch noch einmal ein Präparat nach einem dem Reifschens nachgebildeten Verfahren¹⁾ dargestellt und optisch untersucht.

Siedep. = $108^\circ-104^\circ$. $d_4^{20} = 0,8537$; $d_4^{25} = 0,8486$.

$n_a = 1,48064$; $n_D = 1,48478$; $n_p = 1,44550$; $n_r = 1,45491$ bei $23,1^\circ$.

Die sich hieraus berechnenden Werte (III) stimmen vortrefflich mit dem Mittel aus unseren früheren Beobachtungen (I) und mit einer Bestimmung von Delépine²⁾ (II) überein.

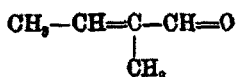
¹⁾ Näheres wird in der Dissertation des Herrn Murawski angegeben werden.

²⁾ Compt. rend. 150, 394 (1910).

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$	
Ber. für C_4H_6O	20,08	20,22	0,48	0,67	
Gef. {	I.	21,29	21,47	0,64	1,04
	II.	—	21,55	—	—
	III.	21,85	21,58	0,64	1,04
EM (Mittel)	+ 1,24	+ 1,80	+ 0,21	+ 0,87	
$E\Sigma$ (Mittel)	+ 1,77	+ 1,85	+ 49%	+ 55%	

Leider ist der Crotonaldehyd noch immer der einzige Aldehyd mit ungestörter Konjugation, der bis jetzt genau untersucht werden konnte.

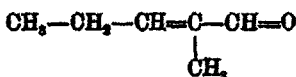
Das Brechungsvermögen des Tiglinlaldehyds,



ist kürzlich von Grignard und Abelmann¹⁾ bestimmt worden.

$$M_D = 25,94 \text{ (24,83)}. \quad EM_D = + 1,11. \quad E\Sigma_D = + 1,32.$$

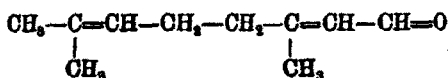
Die gleichen Forscher¹⁾ untersuchten auch das nächste Homologe, das α -Methyl- β -äthylacrolein,



$$M_D = 30,64 \text{ (29,45)}. \quad EM_D = + 1,19. \quad E\Sigma_D = + 1,21.$$

Wir hatten früher in genügender Übereinstimmung damit $E\Sigma_D = + 1,09$ gefunden.

Vom Citral,



war bisher nur M_D bekannt. Herr Murawski hat eine vollständige Reihe von Bestimmungen ausgeführt; das hierzu verwendete Präparat stammte von der Firma Haarmann und Reimer und war ein Gemisch von reinem a- und b-Citral, die sich nach den Untersuchungen von Tiemann in ihrem optischen Verhalten kaum voneinander unterscheiden.

$$\begin{array}{l} \text{Siedep.}_{16,5} = 114,6^\circ - 115,6^\circ. \quad d_4^{16,5} = 0,8897. \quad n_a = 1,48506; \\ n_D = 1,48945; \quad n_\beta = 1,50078; \quad n_\gamma = 1,51081 \text{ bei } 17,05^\circ. \end{array}$$

¹⁾ Bull. [4] 7, 644 (1910).

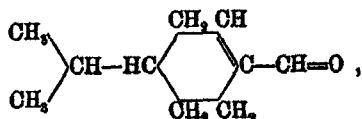
²⁾ A. a. O. S. 648.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{16}O\bar{F}_2$	47,17	47,45	0,95	1,50
Gef.	49,01	49,89	1,85	2,20
EM	+ 1,84	+ 1,94	+ 0,40	+ 0,70
$E\Sigma$	+ 1,21	+ 1,28	+ 42%	+ 47%

Aus Tiemanns Beobachtungen berechnet sich im Mittel $E\Sigma_D = + 1,86$.

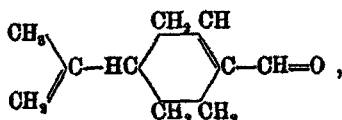
In diesen wenigen, bisher untersuchten Fällen drückt also eine zentrale oder seitliche Störung der Konjugation die Exaltation der Stammsubstanz von etwa 1,9 auf etwa 1,3, d. h. rund um ein Drittel herab.

Von hydroaromatischen Aldehyden war bisher außer dem Cyclocitral nur das Phellandral,



untersucht, für das nach der neuen Berechnung $E\Sigma_D = + 0,77$ wird.

In guter Übereinstimmung damit stehen die Beobachtungen, die Semmler und Zaar¹⁾ in jüngster Zeit an dem ähnlich gebauten Perilla-Aldehyd,



gemacht haben.

Es wurden drei verschiedene Präparate untersucht.

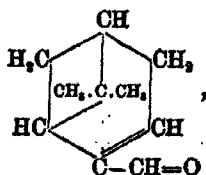
	M_D	EM_D	$E\Sigma_D$
I.	46,55 (45,26)	+ 1,29	+ 0,86
II.	46,29	+ 1,08	+ 0,69
III.	46,43	+ 1,17	+ 0,78
Mittel	46,42	+ 1,16	+ 0,78

Dagegen wurden von Semmler im Verein mit Bartelt²⁾ und Zaar³⁾ am Myrtenal,

¹⁾ Ber. 44, 53, 460, 815 (1911).

²⁾ Ber. 40, 1370 (1907).

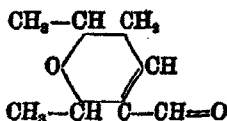
³⁾ Ber. 44, 817 (1911).



wesentlich stärkere Exaltationen beobachtet.

	M_D	EM_D	$E\Sigma_D$
I. ¹⁾	45,11 (48,52)	+ 1,59	+ 1,06
II. ²⁾	45,88	+ 1,81	+ 1,21
Mittel	45,22	+ 1,70	+ 1,14

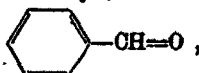
Noch höher ist nach Delépine³⁾ die Exaltation des Brechungsvermögens beim dimeren Crotonaldehyd, dem der genannte Forscher die Formel



erteilt.

$$M_D = 40,10 (38,13) \quad EM_D = + 1,97. \quad E\Sigma_D = + 1,41.$$

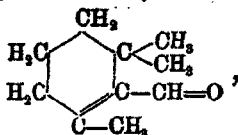
Zum Vergleich fügen wir noch hinzu, daß beim einfachsten aromatischen Aldehyd, dem Benzaldehyd,



$E\Sigma_D$ nach der neuen Berechnung + 1,02 beträgt.

Als Mittelwert von $E\Sigma_D$ für die cyclischen Aldehyde mit einfach gestörter Konjugation ergibt sich vorläufig die, allerdings noch recht unsichere Zahl + 1,0. Wie weit die Abweichungen von diesem Wert auf die besondere Konstitution der einzelnen Körper oder auf die Beschaffenheit der untersuchten Präparate zurückzuführen ist, läßt sich noch nicht sagen.

Auffallend niedrig erscheint demgegenüber die Exaltation des Brechungsvermögens beim Cyclocitral,



denn aus Tiemanns⁴⁾ Beobachtungen ergibt sich $E\Sigma_D = + 0,48$.

¹⁾ Synthetisches Präparat.

²⁾ Natürliches rechtsdrehendes Präparat.

³⁾ Ann. chim. phys. [8], 20, 414 (1910).

⁴⁾ Ber. 33, 3721 (1900).

Eine Nachprüfung durch Herrn Murawski, bei der auch die übrigen optischen Konstanten des Körpers bestimmt wurden, bestätigten jenen Befund vollkommen. Das Präparat war aus Citral und Cyanessigsäureester auf dem von Tiemann angegebenen Wege frisch dargestellt worden.

Siedep.₃₀ = 112°–114°. $d_{16,25}^{16,25} = 0,9566$. $n_a = 1,49341$;

$n_D = 1,49707$; $n_\beta = 1,50689$; $n_\gamma = 1,51575$ bei 13,3°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O $\left[$	45,48	45,72	0,81	1,30
Gef.	46,16	46,45	1,07	1,77
EM	+ 0,68	+ 0,73	+ 0,26	+ 0,47
$E\Sigma$	+ 0,45	+ 0,48	+ 32%	+ 36%

Daß in diesem Fall das Brechungsvermögen nur verhältnismäßig wenig erhöht ist, rührt höchstwahrscheinlich von der Anhäufung von Methylgruppen in der Nähe der Konjugation, insbesondere von der gem-Dimethylgruppe, her, denn bei ähnlich gebauten Körpern begegnet man der gleichen Erscheinung (vgl. die nachfolgende Arbeit).

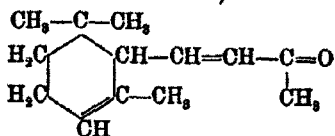
III. Ketone.

Wie bereits bemerkt, fallen die Exaltationen auch in dieser Körpergruppe bei Benutzung der neuen Atomrefraktionen allgemein etwas höher aus. Außerdem verschwindet eine Anomalie, auf die wir in unserer früheren Arbeit hinwiesen, daß nämlich nach der alten Berechnung $E\Sigma_a$ gleich groß oder gar größer als $E\Sigma_D$ war.

Da die Dispersion nur bei verhältnismäßig wenigen Ketonen bestimmt worden ist, bei anderen die erhaltenen Werte nicht genügend sicher erschienen, haben wir mehrere Bestimmungsreihen wiederholt und von einigen Verbindungen das noch nicht bekannte Zerstreungsvermögen festgestellt.

Wir lassen zunächst diese Bestimmungen hier folgen.

α -Ionon,



Ein Präparat der Firma Haarmann und Reimer¹⁾

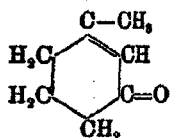
¹⁾ Für die gefällige Überlassung einer Reihe wertvoller Präparate sagen wir dieser Firma aufrichtigen Dank.

wurde frisch destilliert und von Herrn Murawski untersucht.

Siedep.₂₈ = 146,5°–147,5°. $d_4^{21,5} = 0,9298$. $n_D = 1,49452$;
 $n_D = 1,49842$; $n_\beta = 1,50834$; $n_\gamma = 1,51785$ bei 22,3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{20}O$	58,78	59,11	1,11	1,79
Gef.	60,28	60,68	1,42	2,34
EM	+ 1,50	+ 1,57	+ 0,31	+ 0,55
EZ	+ 0,78	+ 0,82	+ 28%	+ 31%

1-Methylcyclohexen-1-on-3,



Ein nach der Vorschrift von Knoevenagel¹⁾ dargestelltes Präparat wurde nach mehrfacher Destillation im Vakuum von Herrn Murawski untersucht.

Siedep.₂₈ = 94,5°–95,5°. $n_D^{21,5} = 0,9707$. $n_D = 1,49137$;
 $n_D = 1,49547$; $n_\beta = 1,50824$; $n_\gamma = 1,51578$ bei 18,7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O$	31,69	31,87	0,60	0,96
Gef.	32,37	33,10	0,84	1,37
EM	+ 1,18	+ 1,23	+ 0,24	+ 0,41
EZ	+ 1,07	+ 1,12	+ 40%	+ 43%

Die gefundenen Exaltationen der Dispersion sind nicht unwesentlich höher als bei den anderen bisher untersuchten cyclischen Ketonen von analoger Struktur. Doch ist an der Richtigkeit der Beobachtungen nicht zu zweifeln, denn diese Werte stimmen, ebenso wie die Refraktionswerte, gut überein mit den Zahlen, die sich aus den jüngst erschienenen Beobachtungen von Roy²⁾ ergeben. Dieser Chemiker hat auf Veranlassung von Rabe die beiden Modifikationen, in denen anscheinend das fragliche Keton auftreten kann, einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen, freilich ohne den Grund der Verschiedenheit beider Formen aufklären zu können. Die

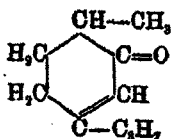
¹⁾ Ann. chem. 281, 94 ff. (1894).

²⁾ Inaug.-Dissert. Jeda 1910.

optischen Unterschiede der beiden Substanzen sind gering; die α -Form, die in weitaus größerer Menge entsteht, entspricht dem von uns untersuchten Präparat.

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
α -Form	+ 1,00	+ 1,08	+ 43%	+ 45%
β -Form	+ 1,31	+ 1,35	+ 35%	+ 38%

Carvenon,



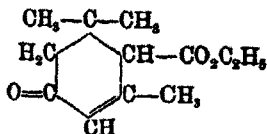
Nach bekannter Methode dargestelltes, frisch destilliertes Präparat.

Siedep.₁₀ = 117,0°–117,5°. $d_4^{15,5} = 0,9302$. $n_a = 1,48099$;
 $n_D = 1,48457$; $n_\beta = 1,49361$; $n_\gamma = 1,50175$ bei 16,25°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{16}O$	45,58	45,72	0,81	1,30
Gef.	46,57	46,86	1,04	1,70
EM	+ 1,09	+ 1,14	+ 0,23	+ 0,40
$E\Sigma$	+ 0,72	+ 0,75	+ 28%	+ 31%

Unsere früheren Beobachtungen werden hierdurch im wesentlichen bestätigt. Nachzutragen ist, daß sich aus einer älteren Angabe Wallachs¹⁾ für $E\Sigma_\beta - \Sigma_a$ der Wert + 30% ergibt.

Isophoroncarbonsäureäthylester,



Das früher benutzte Präparat wurde frisch destilliert und erneut untersucht, da anscheinend bei der Ablesung der H_β oder der H_γ -Linie ein kleines Versehen vorgekommen war.

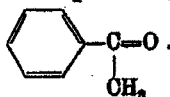
Siedep.₁₀ = 142°–143°. $d_4^{15,5} = 1,0332$. $n_a = 1,47711$;
 $n_D = 1,48054$; $n_\beta = 1,48905$; $n_\gamma = 1,49635$ bei 16,9°.

¹⁾ Gött. Nachr. (Math.-phys. Klasse) 1896, S. 71.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{10}O_3$ Γ	56,82	56,61	0,98	1,57
Gef.	57,58	57,88	1,28	1,97
EM	+ 1,21	+ 1,27	+ 0,25	+ 0,40
$E\Sigma$	+ 0,58	+ 0,60	+ 25%	+ 25%

Die neuen Werte stehen im richtigen Verhältnis zueinander und zeigen, daß n_γ seinerzeit nicht ganz richtig bestimmt worden war.

Acetophenon,

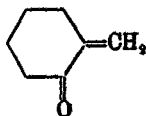


Auch bei dieser Substanz konnten durch eine Nachprüfung kleine Abweichungen von den allgemeinen Regeln, die den früher gefundenen Werten anhafteten, beseitigt werden.

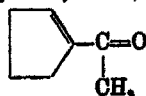
Siedep.₁₂ = 88,5°. $d_{4}^{16,2} = 1,0901$. $n_a = 1,52945$; $n_D = 1,53503$;
 $n_\beta = 1,54925$; $n_\gamma = 1,56201$ bei 17,15°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_8H_8O Γ_s	85,29	85,56	0,85	1,36
Gef.	86,01	86,88	1,12	1,83
EM	+ 0,72	+ 0,78	+ 0,27	+ 0,47
$E\Sigma$	+ 0,60	+ 0,65	+ 32%	+ 35%

Bei dieser Gelegenheit sei ferner ein Versehen richtig gestellt, das uns hinsichtlich der vermeintlichen Verbindung



in unserer früheren Arbeit¹⁾ begegnet ist. Herr Wallach war so liebenswürdig, uns darauf aufmerksam zu machen, daß die fragliche Substanz später²⁾ als das Keton



erkannt worden ist. Die gefundene Exaltation $E\Sigma_D = + 0,79$ stimmt vortrefflich zu dieser neuen Formel.

Nach der Neuberechnung stellen sich die Mittelwerte von $E\Sigma_D$ für die verschiedenen Gruppen der Ketone etwa folgendermaßen:

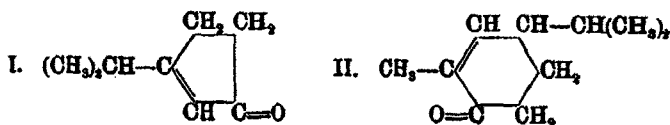
¹⁾ Dies. Journ. [2] 82, 156 (1910). ²⁾ Vgl. Ann. Chem. 365, 275 (1909).

Ketone vom Typus	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	+ 0,90
" " "	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R} \end{array}$	+ 0,85 ¹⁾
" " "	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R} \end{array}$	+ 0,50 ¹⁾

Die Werte für $E\Sigma_a$ sind ein wenig niedriger; für die Exaltationen der Dispersion lassen sich aus den wenigen, schwankenden Zahlen noch keine zuverlässigen Mittelwerte ableiten.

Überhaupt bedürfen die Ketone noch eines weiteren Studiums. Abweichungen von $\pm 0,2$ von den angegebenen Mittelwerten sind keine Seltenheiten. Wenn diese Differenzen an sich auch nicht bedeutend sind, so genügen sie doch, um unter Umständen die optischen Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen der Ketone zu verwischen und damit die Verwertung dieser Zahlen für die Konstitutionsbestimmung einzuschränken. Eine Nachprüfung verschiedener Angaben,

¹⁾ Neue Belege für die Richtigkeit dieser Werte bringen kürzlich erschienene Arbeiten von Wallach (Ann. Chem. 379, 221; 381, 84 [1911]), die Angaben über die physikalischen Konstanten des Tanacetophon (I) und des Δ^6 -Methyl-1-isopropyl-5-cyclohexanon-2 (II) enthalten.



Für das erste Keton, das dem zweiten Typus angehört, berechnen sich aus den beobachteten Konstanten folgende Zahlen:

$$M_D = 37,57 \text{ (36,49)}. \quad EM_D = + 1,08. \quad E\Sigma_D = + 0,87.$$

Für die zweite Verbindung, die zur dritten Gruppe zählt, sind die entsprechenden Werte:

$$M_D = 46,89 \text{ (45,72)}. \quad EM_D = + 0,67. \quad E\Sigma_D = + 0,44.$$

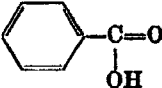
Die Ansicht von Wallach, daß Mahla und Tiemann (Ber. 29, 2316 [1896]) die Molekularrefraktion des zweiten Körpers zu hoch gefunden haben — $E\Sigma_D = + 0,90$ — trifft sicher zu.

bei der auch die Frage nach dem etwaigen Einfluß der Größe der Substituenten zu prüfen sein wird, ist daher erforderlich.

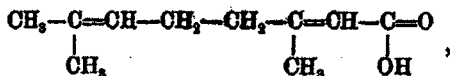
In manchen Fällen läßt sich freilich bereits jetzt behaupten, daß anscheinende Abweichungen lediglich auf die Beschaffenheit der untersuchten Präparate zurückzuführen sind. So berechnen sich beispielsweise aus den von Krapiwinski¹⁾ kürzlich veröffentlichten Angaben über das Brechungsvermögen einer Anzahl aliphatischer Ketone mit dem System $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ außerordentlich schwankende Werte für $E\Sigma_D$, aus denen ohne weiteres hervorgeht, daß viele dieser Substanzen bei der Untersuchung bereits in hohem Maße polymerisiert waren.

IV. Säuren.

Auch die Exaltationen der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren erhöhen sich im allgemeinen bei Benutzung der neuen Atomrefraktionen. Wir geben zum Beweise folgende Zusammenstellung, bei der die früher berechneten Werte in Klammern beigefügt sind.

Krotonsäure,	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ OH	$E\Sigma_a$ + 1,29 (1,08)
Angelicasäure,	} $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ CH ₃ OH	+ 0,76 (0,64)
Tiglinsäure,		+ 0,76 (0,64)
Benzoesäure,		+ 0,94 (0,67)

Neu untersucht wurde in der Zwischenzeit von Herrn Moosbrugger die Geraniumsäure,



da nach den in der Literatur vorhandenen Angaben das Brechungsvermögen dieser Substanz zu niedrig erschien, denn für $E\Sigma_D$ ergab sich im äußersten Falle der Wert + 0,48 (0,44).

¹⁾ Centr. 10, I, S. 1335.

In der Tat wurden an einem reinen Präparat — von der Firma Haarmann und Reimer — das unmittelbar vor der Untersuchung im Vakuum destilliert worden war, sehr viel stärkere Exaltationen gefunden; ein neuer Beweis dafür, daß für genaue Untersuchungen nur frische Substanzproben verwendet werden dürfen.

Siedep.₁₄ = 158°. $d_{4}^{15.4} = 0,9518$. $n_D = 1,48284$; $n_D = 1,48695$;
 $n_B = 1,49758$; $n_V = 1,50690$ bei 20,2°.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_V - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{16}O_2 \text{ f}$	48,69	48,98	0,95	1,52
Gef.	50,46	50,82	1,81	2,18
EM	+ 1,77	+ 1,84	+ 0,86	+ 0,61
EZ	+ 1,05	+ 1,09	+ 38%	+ 40%

Nach diesem Ergebnis wird die Untersuchung weiterer ungesättigter Säuren noch mehr erforderlich als früher; eine Besprechung der Werte soll daher erst später erfolgen.

V. Ester.

Bei den Estern treten die Vorzüge der neuen Atomrefraktionen besonders deutlich hervor. In unseren früheren Arbeit mußten wir es als eine vorläufig unerklärliche Erscheinung bezeichnen, daß bei vielen Verbindungen dieser Gruppe die Exaltationen von M_a höher waren als die von M_D , und zwar zum Teil recht erheblich. Diese Anomalie verschwindet jetzt vollkommen, wie folgende kleine Gegenüberstellung der früher und der jetzt berechneten Werte von EM_a EM_D für einige dieser Substanzen zeigt. Unter den beigefügten Nummern sind die Körper in den Tabellen unserer ersten Arbeit verzeichnet.

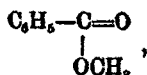
Nr.	Bruttoformel	Alte Werte		Neue Werte	
		EM_a	EM_D	EM_a	EM_D
7	$C_{10}H_{16}O_2 \text{ f}$	+ 0,80	+ 0,72	+ 0,80	+ 0,85
8	$C_{11}H_{18}O_2 \text{ f}$	+ 0,93	+ 0,81	+ 0,90	+ 0,94
13	$C_{11}H_{18}O_2 \text{ f}$	+ 0,11	± 0,00	+ 0,25	+ 0,27
14	$C_{16}H_{24}O_2 \text{ f}$	+ 1,15	+ 0,78	+ 1,16	+ 0,18
15	$C_{14}H_{20}O_4 \text{ f}$	+ 1,33	+ 0,98	+ 1,33	+ 1,41
16	$C_{18}H_{28}O_4 \text{ f}$	+ 1,45	+ 1,07	+ 1,41	+ 1,44
17	$C_{18}H_{28}O_4 \text{ f}$	+ 1,39	+ 1,02	+ 1,35	+ 1,36

In entsprechender Weise ändert sich natürlich auch das Verhältnis der $E\Sigma$ -Werte.

Ferner tritt, wie in anderen Körpergruppen, die Exaltation der Ester mit einer Konjugation nunmehr schärfer hervor. Beispielsweise erschienen nach der alten Berechnung die Ester der Benzoesäure im Gegensatz zu analog gebauten acyclischen Verbindungen optisch normal, wenigstens in ihrem Brechungsvermögen, denn die Erhöhung der Werte von $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ blieb bei ihnen unter + 0,3. Jetzt aber schließen sie sich mit einer mittleren Exaltation von etwa + 0,45 und + 0,50 den aliphatischen Estern an.

Bei der erneuten Berechnung des älteren Materials stellte es sich übrigens heraus, daß bei der Untersuchung des

Benzoessäuremethylesters,



uns bei der Bestimmung von n_β vermutlich ein Fehler in der Beobachtung oder Berechnung untergelaufen war, da nach den Angaben der Dispersionswert $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ nicht im richtigen Verhältnis zu $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ stehen würde.

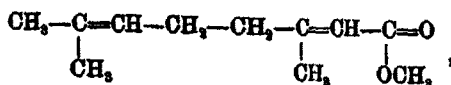
Eine Nachprüfung, zu der ein völlig chlorfreies Präparat benutzt wurde, bestätigte diese Vermutung, denn während für die übrigen Brechungsindizes beste Übereinstimmung mit den alten Werten festgestellt wurde, ergab sich für n_β ein wesentlich höherer Wert.

Siedep.₁₁ = 93°. $d_4^{16,0} = 1,0905$. $n_\alpha = 1,51809$; $n_D = 1,51810$;
 $n_\beta = 1,58080$; $n_\gamma = 1,54157$ bei 16,0°.

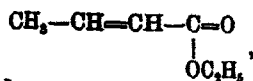
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$	86,98	87,20	0,86	1,98
Gef.	37,51	37,81	1,07	1,73
EM	+ 0,58	+ 0,61	+ 0,21	+ 0,85
$E\Sigma$	+ 0,43	+ 0,45	+ 24%	+ 25%

Im einzelnen besteht freilich noch manche Unsicherheit und Unklarheit im optischen Verhalten der Ester, was wohl zum größten Teil darauf beruht, daß die einfachsten Verbindungen, wie die Akrylsäureester und ihre nächsten Homologen, noch nicht in völlig unpolymerisiertem Zustand unter-

sucht werden konnten. Diese schon früher ausgesprochene Vermutung wird dadurch bestätigt, daß der Geraniumsäuremethylester,



der kürzlich von Herrn Moosbrugger geprüft wurde, wesentlich höhere Exaltationen aufweist, als sie bisher beim Krotonsäureäthylester,



gefunden worden sind.

Geraniumsäuremethylester.

Siedep.₁₄ = 117°. $d_{4}^{20,0} = 0,9220$. $n_D = 1,46770$; $n_D = 1,47148$; $n_B = 1,48106$; $n_Y = 1,48929$ bei 19,1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$	53,40	53,72	1,03	1,64
Gef.	54,88	55,21	1,84	2,16
EM	+ 1,48	+ 1,49	+ 0,31	+ 0,52
$E\Sigma$	+ 0,79	+ 0,82	+ 30%	+ 32%

Für Krotonsäureäthylester sind die entsprechenden Werte:

$$+ 0,47 \quad + 0,49 \quad + 19\% \quad + 16\%$$

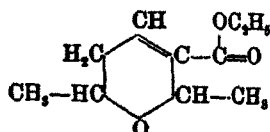
die wahrscheinlich zu niedrig sind.

Für eine größere Zahl von α, β -ungesättigten Estern mit einer einfach zentral gestörten Konjugation weichen die einzelnen Werte nur wenig von den Mittelzahlen

$$E\Sigma_\alpha = + 0,45. \quad E\Sigma_D = + 0,50. \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = + 20\%$$

ab, die man daher vorläufig als Normalzahlen für derartige Substanzen annehmen kann.

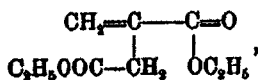
Um ein früher noch nicht erwähntes Beispiel hierfür zu bringen, führen wir die neuerdings von Delépine¹⁾ dargestellte Verbindung



¹⁾ Ann. chim. et phys. [8] 20, 412 (1910).

an, für die sich aus den Beobachtungen jenes Forschers die Werte $EM_D = +0,77$ und $E\Sigma_D = +0,42$ berechnen.

Allerdings scheinen die angegebenen Zahlen nur so lange zu gelten, als der störende Substituent nicht allzu schwer oder umfangreich ist, denn der Itaconsäurediäthylester,



in dessen konjugiertes System die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ eingetreten ist, läßt keine optischen Exaltationen mehr erkennen.

Siedep.₁₅ = 111°. $d_4^{16,5} = 1,0500$. $n_a = 1,43633$; $n_D = 1,44114$;
 $n_\beta = 1,44765$; $n_\gamma = 1,45334$ bei 15,4°.

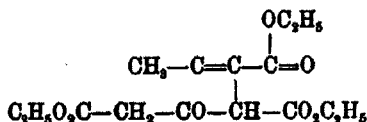
	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ †	46,85	46,60	0,82	1,80
Gef.	46,53	46,79	0,85	1,87
EM	+ 0,18	+ 0,19	+ 0,03	+ 0,07
$E\Sigma$	+ 0,10	+ 0,10	+ 4%	+ 5%

Diese Werte stimmen vortrefflich mit den Beobachtungen von Knops¹⁾ an dem gleichen Körper und am Dimethylester der Itaconsäure überein, denn aus seinen Angaben lassen sich folgende Zahlen ableiten:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Dimethylester	+ 0,06	+ 0,04	+ 4%	+ 5%
Diäthylester	+ 0,10	+ 0,10	+ 4%	+ 3%

Daß der Mangel an Exaltation etwa auf beginnende Polymerisation zurückzuführen sei, ist in diesem Falle nicht anzunehmen, denn ein frisch dargestelltes Präparat änderte im Laufe von 24 Stunden seine Dichte nicht im geringsten; die Polymerisation des Körpers, die an Sammlungspräparaten gelegentlich beobachtet worden ist, vollzieht sich also offenbar sehr langsam.

Auch der ähnlich, wenn auch komplizierter gebaute α -Keto- β -hexen- γ, δ, ζ -tricarbonsäuretriäthylester,



¹⁾ Ann. Chem. 248, 214 (1888).

scheint nur eine geringe spezifische Exaltation des Brechungsvermögens zu besitzen, denn aus einer Beobachtung von Ruhemann¹⁾ berechnen sich die Werte

$$M_D = 76,94 \text{ (75,97)}. \quad EM_D = + 0,97. \quad EM_D = + 0,81.$$

Wie die ungesättigten Säuren, müssen auch deren Ester optisch noch weiter erforscht werden.

Um die Verwertung der bis jetzt aufgefundenen spektrochemischen Regelmäßigkeiten für Konstitutionsbestimmungen zu erleichtern, lassen wir hier die früher von uns versuchsweise aufgestellte Tabelle von Normalwerten der spezifischen Exaltationen nach der neuen Berechnung in etwas erweiterter Form folgen. Da die für die Dispersionen angegebenen Werte sich nicht ausschließlich auf den Zwischenraum $H_\gamma - H_\alpha$, sondern zum Teil auch auf $H_\beta - H_\alpha$ beziehen (vgl. unten), haben wir statt $E_{\Sigma_\gamma} - \Sigma_\alpha$ den allgemeineren Ausdruck E_{Σ} -Disp. eingesetzt. Auch für die Refraktionen geben wir nur einen gemeinsamen Wert, da die Größen E_{Σ_α} und E_{Σ_D} sich bei all diesen Körpern nur wenig voneinander unterscheiden. Durch kursiven Druck sind, wie früher, solche Zahlen gekennzeichnet, die noch sehr unsicher sind. Die übrigen Werte für E_{Σ} -Refr. werden bis auf etwa $\pm 0,2$ richtig sein, während bei den Dispersionswerten die Abweichungen bis zu $\pm 5\%$ steigen können, da schon sehr kleine Beobachtungsfehler und die bei der Berechnung übliche Abrundung der Zahlen Unterschiede von 2—3% hervorrufen können. Wir betonen jedoch ausdrücklich, daß wir auch größere Änderungen der einen oder der anderen Zahl keineswegs für ausgeschlossen halten, da zur völlig sicheren Ableitung mancher Konstanten ein erheblich umfangreicheres und zum Teil auch zuverlässigeres Beobachtungsmaterial erforderlich ist, als zurzeit vorliegt. Die Tabelle soll eben nur ein Bild des augenblicklichen Standes der Forschung auf diesem Gebiet geben und für weitere, genauere Untersuchungen die Grundlage bilden. Endlich sei noch bemerkt, daß in den

¹⁾ Chem. Soc. 71, 328 (1897).

28 Auwers u. Eisenlohr: Spektrochem. Untersuch.

bisher untersuchten Fällen als „störende“ Substituenten fast ausschließlich Alkyle in Frage kommen, nur bei Säuren und Estern ein mit der Carbonylgruppe verbundenes Hydroxyl oder Alkoxyl. Kommen andere Substituenten ins Spiel, oder treten sauerstoffhaltige Radikale an anderen Stellen eines konjugierten Systems auf, so ergeben sich abweichende optische Effekte. Die Untersuchung dieser, gleichfalls sehr ausgeprägten Gesetzmäßigkeiten ist noch im Gange.

Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma$ -Refr.	$E\Sigma$ -Disp.
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	1,90	50%
	$-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}-$	1,10	—
Styrole	$\begin{array}{l} -\text{CH} \\ -\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	1,10	45%
	$\begin{array}{l} -\text{CH} \\ -\text{CH} \end{array} \text{C}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}-$	0,70	30%
	$\begin{array}{l} -\text{CH} \\ -\text{CH} \end{array} \text{C}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\underset{\text{R}'}{\text{C}}-$	0,45	20%
Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe	$\begin{array}{l} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{R}' \\ \text{R}-\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \text{R} \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	0,8—1,2	40%
	$\begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{R} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \end{array}$	0,35	20%

Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.	
Aldehyde	acyclisch	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \\ -\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{R} \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	1,80	50%
			1,25	45%
	acyclisch	$\begin{array}{c} -\text{CH} \\ \\ -\text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{CH}=\text{O}$	1,00	45%
Ketone	acyclisch	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	0,90	30-40%
	acyclisch und cyclisch	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R} \\ -\text{CH}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R} \end{array}$	0,85	
			0,50	—
Säuren		$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{OH} \end{array}$	1,10	40%
			0,80	—
Ester		$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OR} \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{OR} \end{array}$	0,80	30%
			0,50	20%

Schließlich weisen wir noch auf die am Ende dieser Arbeit abgedruckte Tabelle hin, in der die spezifischen Exaltationen von Verbindungen mit verschiedenen konjugierten Systemen aus allen bisher von uns untersuchten Körpergruppen übersichtlich zusammengestellt sind.

Man erkennt zunächst, daß in allen Fällen die Werte von $E\Sigma_D$ größer sind als die von $E\Sigma_n$, daß also, wie in den einzelnen Abschnitten dieser Abhandlung bereits mehrfach hervorgehoben wurde, die früher vielfach vorhandenen Widersprüche gegen diese naturgemäße Erscheinung lediglich eine

Folge von Ungenauigkeiten in den bisher benutzten Atomrefraktionen waren. Schon aus diesem Grunde ist es erforderlich, für refraktometrische Studien, bei denen es auf genaue Zahlenwerte ankommt, die neuen Refraktionsäquivalente zu benutzen.

Bei den einzelnen Verbindungen liegen die Werte von $E\Sigma_a$ und $E\Sigma_D$ stets so nahe zusammen, daß man mit genügender Annäherung die eine Größe aus der anderen ableiten kann, indem man durchschnittlich 0,05 zuzählt oder abzieht. Es ist dies nicht nur häufig für Vergleichszwecke von Wert, sondern die Bestimmung beider Werte gewährt auch guten Schutz gegen Beobachtungsfehler, da größere Abweichungen zwischen beiden Zahlen regelmäßig darauf hindeuten, daß einer der beiden Brechungsindizes unrichtig bestimmt worden ist. Nur bei Körpern mit sehr großen optischen Exaltationen, wie sie bei gehäuften Konjugationen vorkommen, weichen die $E\Sigma_D$ -Werte stärker — um 0,15—0,3 — von den Zahlen für die H_a -Linie ab.

Ein besonderes Interesse bietet eine nähere Betrachtung der Dispersionswerte. Früher konnte man nur für das Intervall H_γ — H_a das Verhältnis zwischen „beobachteter“ und „berechneter“ Molekulardispersionen ermitteln, da nur für jenes Linienpaar Dispersionsäquivalente berechnet worden waren, nicht aber für die Strecke H_β — H_a . Nachdem der Eine von uns bei seiner Neuberechnung der Atomrefraktionen diese Lücke ausgefüllt hat, kann man die Exaltation beider Dispersionswerte in ähnlicher Weise miteinander vergleichen wie die Exaltationen der Refraktion. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Werte $E\Sigma_\gamma$ — Σ_a und $E\Sigma_\beta$ — Σ_a ¹⁾, in Prozenten ausgedrückt, bei allen untersuchten Verbindungen sehr nahe beieinander liegen, ja vielfach praktisch zusammenfallen. Geht man die Liste durch, so findet man, daß nur in ganz vereinzelt Fällen, und zwar nur bei Körpern mit sehr stark erhöhter Dispersion, der Unterschied mehr als 5% beträgt. Dabei ist zu bedenken, daß, wie bereits oben bemerkt, die einzelnen Werte nach der Art ihrer Ableitung nur auf 2—3% genau sind, somit schon ein kleiner Beobachtungsfehler oder eine ungünstige Zahlengruppierung bei der mit abgerundeten Zahlen durchgeführten Berechnung

¹⁾ Man kann natürlich statt dessen mit dem gleichen Ergebnis auch die Molekulardispersionen EM_γ — M_a und EM_β — M_a benutzen.

genügen, um die Differenzen ansteigen zu lassen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man Werte, die sich nur um etwa 2—3% unterscheiden, als praktisch gleich ansehen, und man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die wahren Unterschiede in den Exaltationen beider Dispersionen höchstens 10% von deren absolutem Betrage ausmachen werden. Die Verhältnisse 9:10, 18:20, 27:30, 36:40, 45:50 würden somit voraussichtlich die Grenzfälle darstellen. Erst bei den außerordentlich stark dispergierenden Substanzen mit gehäuften Konjugationen werden die Differenzen größer.

Solange mithin die Exaltation der Dispersion nicht über 50% hinausgeht, wächst sie im sichtbaren Teile des Spektrums annähernd proportional dem wachsenden absoluten Betrage der Dispersion. Ob dies auch für andere, von uns noch nicht systematisch untersuchte Körperklassen gilt, bleibt noch zu ermitteln.

In praktischer Hinsicht ist jene Tatsache von doppelter Bedeutung. Erstens bietet sie eine Kontrolle für die Richtigkeit der Messungen von H_β und H_γ , denn sobald bei einer Verbindung die Rechnung eine größere Abweichung der Werte $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ voneinander ergibt, kann man schließen, daß bei der Bestimmung von n_β oder n_γ ein Fehler untergelaufen ist. Tatsächlich haben wir in unseren und in fremden Beobachtungen auf diese Weise eine Reihe von Ungenauigkeiten und Fehlern entdecken und durch neue Bestimmungen beseitigen können.

Wichtiger noch ist der Umstand, daß nunmehr die Verwendung der Dispersion für Konstitutionsbestimmungen in erheblich weiterem Umfange möglich ist als früher. Daß in vielen Fällen schon eine verhältnismäßig schwache Gelbfärbung eines Präparates die Messung der violetten Wasserstofflinie verhindern kann, ist eine bekannte Tatsache. Selbst bei Substanzen, die bei flüchtiger Betrachtung wasserhell erscheinen und nur bei genauer Prüfung in größerer Schichtdicke einen gelblichen Ton erkennen lassen, kann man oft jene Linie nur eben noch als schwachen Schimmer sehen. Kommt dann noch dazu, daß die Linien H_β und H_γ im Gesichtsfelde nahe beieinander liegen, so vermag man die Lage der lichtschwachen violetten Linie neben der viel strahlenderen blauen Linie nicht

mehr festzustellen und muß auf die Messung verzichten, falls auch die Benutzung eines anderen Prismas durch die Brechungsverhältnisse der Substanz ausgeschlossen ist. Aus solchen Gründen konnte bisher bei vielen, zum Teil besonders interessanten Verbindungen die Exaltation des Zerstreungsvermögens entweder gar nicht oder nicht mit genügender Sicherheit bestimmt werden. Da sich im Gegensatz dazu die Linie H_{β} selbst bei Präparaten, die lebhaft gelb gefärbt sind, in der Regel noch deutlich erkennen läßt, und da man nach den obigen Darlegungen in den meisten Fällen für $E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$ den Wert von $E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$ einsetzen darf, liegt der erzielte Fortschritt an der Hand.

Eine Zeitlang hofften wir, man könne aus einer Störung des Verhältnisses beider Werte eine partielle Polymerisation der Oxydation erkennen, was gleichfalls für exakte spektrochemische Untersuchungen von praktischer Bedeutung sein würde. Wir haben uns aber überzeugt, daß die Verhältnisse verwickelter sind, als wir anfangs vermuteten und noch weiteres Studium erfordern.

Spezifische Exaltationen.

I. Kohlenwasserstoffe.

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\beta}$	$E\Sigma_{\beta-\alpha}$ ¹⁾	$E\Sigma_{\gamma-\alpha}$ ¹⁾
1	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_2$	1,96	2,08	52%	52%
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_2$	0,88	0,95	35%	38%
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_2$	0,59	0,63	26%	28%
4	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_4$	1,10	1,13	45%	45%
5	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_4$	1,09	1,19	43%	48%

¹⁾ Der Raumersparnis wegen setzen wir statt $E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$ und $E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$ die abgekürzten Symbole $E\Sigma_{\beta-\alpha}$ und $E\Sigma_{\gamma-\alpha}$, die vielleicht allgemein zur Bezeichnung von Dispersionsexaltationen dienen könnten.

Nr	Strukturformel.	Bruttoformel	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma-\alpha}$
6	$\begin{array}{cccccccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} & & & & & & \text{CH}_2-\text{CH}_2 & \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7$	1,08	1,15	48%	46%
7	$\begin{array}{cccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ & \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} & \text{CH}_2 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_4$	0,62	0,68	31%	32%
8	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} & & & & & & \text{CH}_2 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_4$	0,68	0,67	29%	32%
9	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} & & & & & & \text{CH}_2 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_4$	0,64	0,70	28%	32%
10	$\begin{array}{cccccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2 \\ & & & & \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & & & \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_4$	0,39	0,42	20%	23%
11	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} & & & & & & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{F}_4$	0,41	0,44	16%	21%
12	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} & & & & & & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{F}_4$	0,42	0,44	16%	20%
13	$\begin{array}{cccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} & & & & \text{) } \\ & & & & \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ & & & & \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_2$	0,62	0,68	28%	26%
14	$\begin{array}{cccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2 \\ & & & & \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ & & & & \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{F}_2$	0,80	0,84	39%	43%
15	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ & & & & & & \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{F}_2$	0,70	0,76	38%	45%
16	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 & & & & & & \text{CH}_2 \\ & & & & & & \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_2$	0,96	1,01	43%	43%
17	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ & & & & \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ & & & & \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{F}_2$	0,29	0,32	15%	15%
18	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH} & & & & & & \text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 & & & & & & \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_2$	0,27	0,29	18%	22%

) Wahrscheinlich nicht ganz rein.

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	$E\Sigma_o$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-o}$	$E\Sigma_{\gamma-o}$
19	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_2$	0,87	0,93	39%	42°
20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{F}_2$	1,03	1,08	37%	41°
21	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_2$	1,04	1,10	36%	41°
22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{F}_2$	1,17	1,25	47%	52°

II. Aldehyde.

1	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}\text{F}$	1,77	1,85	49%	55°
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}\text{F}_2$	1,21	1,28	42%	47°
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}\text{F}$	1,03	1,09	39%	36°
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}\text{F}$	0,45	0,48	32%	36°
5	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}\text{F}_2$	0,99	1,02	45%	49°

III. Ketone.

1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}\text{F}$	1,08	1,13	34%	38°
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}\text{F}$	0,90	0,94	29%	29°

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-a}$	$E\Sigma_{\gamma-a}$
3	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}\text{F}_2$	0,78	0,82	28%	31%
4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}\text{F}$	1,07	1,12	40%	43%
5	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}\text{F}$	0,91	0,99	37%	38%
6	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}\text{F}$	0,65	0,68	28%	29%
7	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}\text{F}$	0,72	0,75	28%	31%
8	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{F}$	0,58	0,60	25%	25%
9	$ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}\text{F}_3$	0,60	0,65	32%	35%
10	$ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \quad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}\text{F}_3$	0,49	0,53	29%	31%
11	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}\text{F}$	0,38	0,35	17%	18%
12	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}\text{F}_2$	0,42	0,44	18%	19%

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma-\alpha}$
13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	0,59	0,63	31%	32%

IV. Säuren.

1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	1,05	1,09	38%	40%
---	--	--	------	------	-----	-----

V. Ester.

1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,47	0,49	19%	16%
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OCH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,48	0,51	21%	23%
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OCH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$	0,79	0,82	30%	32%
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{O} \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$	0,36	0,37	18%	17%
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{C}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	0,48	0,51	26%	26%
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{C}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$	0,49	0,52	22%	23%
7	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$	0,43	0,45	24%	25%
8	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,43	0,49	26%	26%
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	0,10	0,10	4%	5%

Spektrochemische Untersuchungen;

von

K. Auwers und F. Eisenlohr.

(Dritte Mitteilung.)

Über Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern mit mehrfachen zusammenhängenden Konjugationen.

Einleitung.

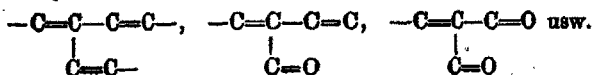
Die folgende Untersuchung schließt sich eng an unsere Arbeit¹⁾ über das spektrochemische Verhalten organischer Verbindungen mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen an; im besonderen gilt für die Auswahl des Materials und seine Bearbeitung alles das, was in der Einleitung zu unserer ersten Mitteilung auseinandergesetzt worden ist.

Die theoretischen Werte für die Refraktionen und Dispersionen hatten wir ursprünglich, wie in der ersten Arbeit, mit Hilfe der bisher gebräuchlichen Atomrefraktionen berechnet. Da jedoch die neuen Refraktionskonstanten²⁾ den älteren vorzuziehen sind (vgl. die vorhergehende Mitteilung), haben wir das ganze Material auf die neuen Werte umgerechnet³⁾ und geben in dieser Arbeit nur die so gewonnenen Zahlen.

Um die verschiedenen Arten der mehrfachen Konjugation durch einen kurzen Ausdruck unterscheiden zu können, bezeichnen wir im folgenden eine fortlaufende Kette konjugierter Doppelbindungen, wie



stets als „gehäufte“ Konjugation, während wir für Systeme wie



die von Thiele eingeführte Bezeichnung „gekreuzte“ Konjugation gebrauchen.

Bevor wir das von uns aus der Literatur gesammelte und durch eigene Versuche ergänzte Beobachtungsmaterial wieder-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 82, 65 (1910) und die vorhergehende Mitteilung.

²⁾ Eisenlohr, Ztschr. f. phys. Chem. 75, 585 (1910).

³⁾ Vgl. die Anm. 3 auf S. 2 der vorhergehenden Arbeit.

geben und im einzelnen besprechen, sei eine allgemeine Bemerkung vorausgeschickt.

Wenn schon bei den Substanzen mit einer einfachen Konjugation Neigung zur Polymerisation und Oxydation eine große Rolle spielt und die Erlangung zuverlässiger optischer Werte erschwert, so macht sich dieser Übelstand bei den Verbindungen mit mehrfachen Konjugationen zum Teil noch stärker geltend. Dazu kommt, daß diese mehrfach ungesättigten Körper in höherem Maße zur Bildung von Anlagerungsprodukten aller Art befähigt sind, die bei der Darstellung der gewünschten Substanz neben dieser entstehen. Diese können oft nur schwer oder überhaupt nicht vollständig von ihr getrennt werden, da von langwierigen Reinigungsoperationen wegen der großen Veränderlichkeit dieser ungesättigten Verbindungen in der Regel Abstand genommen werden muß.

Diese Schwierigkeiten erklären zur Genüge, warum die Angaben über die Eigenschaften derartiger Verbindungen in manchen Fällen stark voneinander abweichen und in anderen sich offenbar auf unreine Präparate beziehen.

Aber noch ein weiterer Umstand erschwert die Erlangung vergleichbarer Zahlen.

Die spektrochemische Untersuchung einer größeren Zahl stereoisomerer Verbindungen durch Brühl¹⁾ hat zu dem Ergebnis geführt, daß ein Teil dieser Isomeren „isospektisch“ ist, d. h. ungefähr gleiche Refraktion und Dispersion besitzt, während ein anderer Teil „heterospektisch“ ist, und zwar können in solchen Fällen die Unterschiede im Brechungs- und Zerstreungsvermögen der isomeren Substanzen verhältnismäßig beträchtlich sein.

Bei der Untersuchung der früher von uns besprochenen Körperklassen hat sich bis jetzt ein Einfluß etwa vorhandener stereochemischer Verschiedenheit auf das optische Verhalten nicht bemerkbar gemacht; dagegen ist er bei Substanzen mit gehäuftten Konjugationen von Brühl mehrfach festgestellt worden, so namentlich bei der Zimtsäure und Allozimtsäure und den Estern dieser beiden Säuren, ebenso bei der Cinnamylidenessigsäure und der isomeren Allosäure.

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 21, 385 (1896).

Man wird daher optische Werte, die bei homologen oder analogen Angehörigen solcher Körpergruppen gefunden sind, nur dann miteinander direkt vergleichen dürfen, wenn man weiß, daß die betreffenden Substanzen eine gleichartige Konfiguration besitzen. Auch ist zu bedenken, daß mit wachsender Zahl der Doppelbindungen im Molekül im allgemeinen auch die Zahl der theoretisch möglichen stereoisomeren Formen wächst und in manchen Fällen, namentlich bei flüssigen Präparaten, Gemenge von verschiedenen Isomeren vorliegen können. Da endlich bei einzelnen Körpergruppen, z. B. bei den ungesättigten Ketonen, auch die Möglichkeit von Desmotropie gegeben ist, so sind so zahlreiche Quellen von Unsicherheit vorhanden, daß die Erkennung gesetzmäßiger Beziehungen zwischen Konstitution und spektrochemischem Verhalten dieser Körper vielfach sehr schwierig wird.

Es ist daher kein Wunder, wenn sich in dem bis jetzt vorliegenden Material manche Widersprüche finden, die sich zum Teil noch nicht erklären lassen; auch kann man vorläufig nur für einzelne Körpergruppen und mit geringerer Sicherheit als bei den weniger ungesättigten Substanzen „Normalwerte“ der spezifischen Exaltationen berechnen. Auf der anderen Seite treten jedoch bereits jetzt bestimmte Gesetzmäßigkeiten, die für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung verwertet werden können, genügend deutlich hervor. Dies bestimmt uns, ungeachtet der vorhandenen Mängel, im folgenden einen Überblick über das ganze Gebiet zu geben, zumal sich auf diese Weise am besten ergibt, an welchen Stellen und nach welchen Gesichtspunkten weiter gearbeitet werden muß.

Beobachtungsmaterial.

I. Kohlenwasserstoffe.

Spektrochemische Beobachtungen über acyclische Kohlenwasserstoffe mit drei konjugierten Doppelbindungen fehlen zurzeit noch fast vollständig. Nur der einfachste dieser Körper, ein Hexatrien, ist nach dieser Richtung hin untersucht worden; auch das Alloocimen gehört vermutlich hierher.

1. Hexatrien-1,3,5,



Diese interessante Verbindung erhielten van Romburgh und van Dorssen¹⁾ aus Divinylglykoldiformiat. Sie selbst bestimmten M_D , während die Refraktion und Dispersion für die Linien des Wassertoffspektrums von Perkin sen.²⁾ ermittelt wurden.

Wir geben die Daten von Perkin wieder, die in üblicher Weise umgerechnet worden sind.

Siedep. = 77°–79°. $d_4^{16.2} = 0,74067$. $n_a = 1,47819$; $n_\beta = 1,50272$;
 $n_\gamma = 1,51958$ bei 16,2°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_6H_8	23,27	—	0,74	1,17
Gef.	30,59	—	1,85	2,25
EM	+ 2,82	—	+ 0,61	+ 1,08
$E\Sigma$	+ 2,90	—	+ 82%	+ 92%

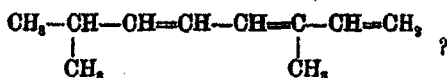
Wenn auch die gefundenen Exaltationen recht hoch sind, so bleiben sie doch weit hinter den Werten zurück, die man für reines Hexatrien erwarten sollte. Es unterliegt auch kaum einem Zweifel, daß ein so einfach gebautes acyclisches Trien sehr zur Polymerisation neigen wird. Ferner ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs ein Gemisch von Isomeren entsteht; namentlich erscheint nach Analogien die Bildung eines cyclischen Isomeren, eines Cyclohexadiens, naheliegend. Perkin selbst gibt an, daß das ihm übersandte Präparat zum Teil polymerisiert gewesen sei und den Eindruck gemacht habe, als ob es aus einem leicht und einem schwer polymerisierbaren Anteil bestehe.

Nach alledem, auch nach unseren eigenen Erfahrungen, die wir bei anderen Trienen gemacht haben, ist daher mit Sicherheit anzunehmen, daß die mitgeteilten Werte sich auf ein teilweise polymerisiertes Präparat, dem vielleicht auch noch ein anderer Stoff beigemischt war, beziehen, und nicht die optische Exaltation des Hexatriens in ihrer wahren Höhe darstellen.

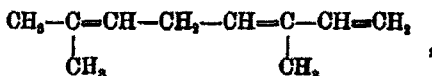
¹⁾ Akad. Wetensch. Amsterdam 8, 565 (1906).

²⁾ Chem. Soc. 91, 806 (1907). — Vgl. auch Brühl, Ber. 41, 3714 (1908).

2. Alloocimen,



Bereits in unserer ersten Arbeit¹⁾ erwähnten wir, daß sich das Ocimen,



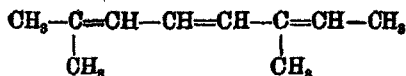
nach den Beobachtungen von Enklaar²⁾ bei höherer Temperatur in eine isomere Verbindung umlagert, die durch ganz außerordentliche optische Exaltationen ausgezeichnet ist.

Die zuverlässigsten Werte sind nach einer gefälligen Privatmitteilung von Herrn Enklaar folgende:

$$d^{15,6} = 0,8127; \text{ daraus } d^{15,6} = 0,8119. \quad n_a = 1,54408; \quad n_D = 1,54558; \\ n_B = 1,57682; \quad n_\gamma = 1,60086 \text{ bei } 15,6^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_2$	46,66	46,98	1,03	1,62
Gef.	52,92	53,05	2,62	4,50
EM	+ 6,26	+ 6,07	+ 1,59	+ 2,88
$E\Sigma$	+ 4,56	+ 4,42	+ 154%	+ 178%

Enklaar ist geneigt, in dem Alloocimen ein Stereoisomeres des Ocimens zu erblicken. Unseres Erachtens schließen jedoch die optischen Eigenschaften der Verbindung diese Möglichkeit aus. Bei Substanzen, die nur eine Konjugation im Molekül enthalten, sind bisher trotz des umfangreichen Beobachtungsmaterials nur Exaltationen beobachtet worden, die im äußersten Falle für Σ_a und Σ_D etwa + 2,0, für $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$ etwa 50% betragen. Es ist nicht anzunehmen, daß irgendwelche Einflüsse, auch nicht die räumliche Konfiguration, in einem Falle diese Exaltationen auf das Zweifache und Dreifache steigern können. Ähnlich hohe Exaltationen sind dagegen bei Körpern mit gehäuften Konjugationen mehrfach beobachtet worden. Wir schließen daher aus dem optischen Verhalten des Alloocimens, daß ihm vielleicht die oben gegebene Formel oder eine ähnliche, etwa



¹⁾ Dies. Journ. [2] 82, 84 (1910).

²⁾ Rec. chim. 26, 172 ff. (1907); 27, 422 (1908).

zukommt, worüber hoffentlich die weiteren Untersuchungen Enklaars bald Klarheit bringen werden.

Bemerkt sei noch, daß auch das starke Steigen des Siedepunktes bei der Umwandlung des Ocimens in sein Isomeres für ein Zusammenrücken der Doppelbindungen im Molekül spricht.

Wesentlich reichhaltiger ist das Beobachtungsmaterial, das über aromatische Kohlenwasserstoffe mit gehäuft und gekreuzten Doppelbindungen vorliegt. Namentlich sind es die ausgedehnten Untersuchungen von Klages über die Styrolene und α -Phenylstyrole, denen wir unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet verdanken. Dazu kommen Beobachtungen an Semibenzolderivaten von Auwers und seinen Mitarbeitern und einige Bestimmungen an Fulvenen, die wir ausgeführt haben.

3. 1-Phenylbutadien,



Die Literatur über diesen Körper ist bereits recht umfangreich. Die Angaben der verschiedenen Forscher, die sich mit ihm beschäftigt haben, lassen deutlich erkennen, daß es nicht leicht ist, ein völlig einheitliches Produkt mit konstanten Eigenschaften zu erzielen. Einerseits besitzt die Substanz, ebenso wie ihre Homologen, eine ausgeprägte Neigung zur Polymerisation, andererseits scheinen verschiedene Beobachtungen, namentlich über die Schmelzpunkte der Präparate, darauf hinzudeuten, daß unter Umständen stereoisomere Modifikationen entstehen können.

Optisch ist der Körper von Klages untersucht worden. Das eine Präparat¹⁾ wurde direkt aus Zimtaldehyd und überschüssigem Magnesiumjodmethyl gewonnen.

Siedep.₁₁ = 86°. Schmelzp. = -3,5°. $d_{16}^{20} = 0,99202$. $n_D^{20} = 1,6140$.
 $M_D = 48,65$ (43,84). $EM_D = + 4,81$. $E\Sigma_D = + 3,70$.

Ein anderes Präparat²⁾ stellte Klages nach dem von der Heideschen³⁾ Verfahren dar, indem er das Reaktions-

¹⁾ Ber. 37, 2309 (1904).

²⁾ Ber. 40, 1768 (1907).

³⁾ Ber. 37, 2108 (1904).

produkt aus Zimtaldehyd und Magnesiumhalogenalkyl durch eiskalte 30 prozent. Schwefelsäure zersetzte. Zum Schluß wurde das Produkt im Vakuum über Silberpulver destilliert.

Siedep.₁₅ = 90°. $d_4^{16} = 0,9309$. $n_D = 1,60345$; $n_D = 1,61238$;
 $n_B = 1,64231$; $n_Y = 1,67190$ bei 16°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}F_6$	43,48	48,84	1,17	1,86
Gef.	48,04	48,64	2,46	4,28
EM	+ 4,56	+ 4,80	+ 1,29	+ 2,42
$E\Sigma$	+ 3,51	+ 3,69	+ 110%	+ 130%

Wir selber haben den Körper mehrfach nach der gleichen Vorschrift dargestellt und ähnliche Werte wie Klages erhalten, nur waren die Exaltationen unserer Präparate in bezug auf die Refraktion nicht ganz so hoch. Möglicherweise liegt dies daran, daß wir unsere Produkte im Vakuum zunächst über Natrium destillierten, denn es ist vielfach beobachtet worden, daß Natrium die Polymerisation gewisser Kohlenwasserstoffe begünstigt.

Als Beispiel geben wir eine Beobachtungsreihe wieder, bei der das Präparat erst über Natrium und dann über Silber rektifiziert worden war.

Siedep.₁₅ = 88°—89°. $d_4^{14,9} = 0,9333$. $n_D = 1,59736$; $n_D = 1,60808$;
 $n_B = 1,63707$; $n_Y = 1,66514$ bei 14,9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	47,52	48,21	2,52	4,26

Erwähnt sei noch ein Versuch, bei dem der Kohlenwasserstoff aus dem zugehörigen tertiären Alkohol — aus Zimtaldehyd und Magnesiumjodmethyl — durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Vakuum dargestellt werden sollte. Hierbei trat eine so gut wie vollständige Polymerisation ein, denn es wurden nur Spuren des monomeren Phenylbutadiens erhalten.

4. 1-Phenylpentadien-1,3,



Klages¹⁾ stellte diesen Körper einmal aus Zimtaldehyd und Magnesiumjodäthyl nach der von der Heideschen Vorschrift dar, ein zweites Mal aus dem tertiären Carbinol über das Chlorid.

¹⁾ Ber. 40, 1769 (1907).

44 Auwers u. Eisenlohr: Spektrochem. Untersuch.

Siedep.₁₆ = 116°. Schmelzsp. = - 4°. d_4^{15} = 0,9884. $n_D = 1,60167$;
 $n_D = 1,61114$; $n_B = 1,64065$, $n_\gamma = 1,87088$ bei 19°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{18}F_6$	48,08	48,46	1,24	1,97
Gef.	52,65	53,32	2,72	4,74
<i>EM</i>	+ 4,57	+ 4,86	+ 1,48	+ 2,77
<i>ES</i>	+ 3,17	+ 3,37	+ 119%	+ 141%

Ein von uns nach derselben Methode dargestelltes, aber über Natrium destilliertes Präparat besaß wiederum ein etwas niedrigeres Brechungsvermögen.

Siedep.₁₅ = 112°—114,5°. $d_4^{15,2}$ = 0,9825. $n_D = 1,58987$;
 $n_D = 1,59997$; $n_B = 1,62739$; $n_\gamma = 1,66056$ bei 15,2°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Gef.	52,14	52,86	2,66	4,95

5. 1-Phenylhexadien-1,3,

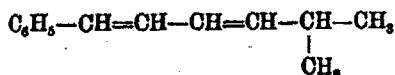


Die von Klages¹⁾ mitgeteilten optischen Daten beziehen sich auf ein Präparat, das durch Einwirkung von *n*-Propylmagnesiumbromid auf Zimtaldehyd, Zersetzung des entstandenen Produktes durch eiskalte 40 Prozent. Schwefelsäure und Destillation über Silberpulver erhalten worden war.

Siedep.₁₆ = 128°. d_4^{12} = 0,9258. $n_D = 1,59164$; $n_D = 1,60252$;
 $n_B = 1,62999$; $n_\gamma = 1,65874$ bei 12°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{14}F_6$	52,68	53,08	1,31	2,03
Gef.	57,79	58,65	3,00	5,19
<i>EM</i>	+ 5,11	+ 5,57	+ 1,69	+ 3,11
<i>ES</i>	+ 3,23	+ 3,53	+ 129%	+ 150%

6. 1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3,



Mit Hilfe von Isobutylbromid in ähnlicher Weise gewonnen (Klages).²⁾

Siedep.₂₁ = 148°; Siedep.₁₆ = 136°. d_4^{20} = 0,9248. $n_D = 1,57822$;
 $n_D = 1,58727$; $n_B = 1,61401$; $n_\gamma = 1,64065$ bei 20°.

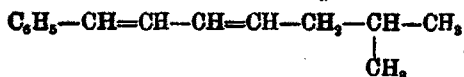
¹⁾ Ber. 40, 1771 (1907).

²⁾ A. a. O. S. 1771.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}\bar{F}_6$	57,28	57,70	1,98	2,19
Gef.	61,78	62,56	3,08	5,32
EM	+ 4,50	+ 4,86	+ 1,70	+ 3,13
$E\Sigma$	+ 2,62	+ 2,83	+ 123%	+ 143%

Daß die optischen Exaltationen in diesem Fall etwas niedriger sind, mag auf die Verzweigung der Kette zurückzuführen sein, da ähnliches schon wiederholt beobachtet worden ist. Doch mag auch das Präparat nicht völlig rein gewesen sein, denn der „schwach zimtartige“ Geruch, den Klages erwähnt, ist diesen Styrolenen in reinem Zustand nicht eigen.

7. 1-Phenyl-6-methylheptadien-1,3,



Von Klages¹⁾ analog aus Zimtaldehyd und Isoamylbromid gewonnen. Trotz wiederholter Destillation über Silberpulver besaß das Präparat einen zimtartigen Geruch.

Siedep.₁₅ = 146°—147°. $d^{20}_4 = 0,9508$. $n_\alpha = 1,57652$;
 $n_D = 1,58547$; $n_\beta = 1,61105$; $n_\gamma = 1,63249$ bei 20°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{18}\bar{F}_6$	61,87	62,32	1,45	2,31
Gef.	64,35	65,33	3,14	5,05
EM	+ 2,98	+ 3,36	+ 1,69	+ 2,74
$E\Sigma$	+ 1,60	+ 1,80	+ 117%	+ 119%

Die Ursache dafür, daß die optischen Exaltationen dieser Substanz wesentlich hinter denen der niedrigeren Homologen zurückbleiben, darf mit großer Wahrscheinlichkeit in mangelhafter Reinheit des untersuchten Präparates gesucht werden, worauf auch die Analyse des Produktes hindeutet.

Mehrfache eigene Versuche zeigten uns, daß Isoamylmagnesiumjodid nur träge auf Zimtaldehyd einwirkt; selbst als in einem Falle das in üblicher Weise bereitete Reaktionsgemisch 12 Stunden lang gestanden hatte und zum Schluß erwärmt worden war, schien die Umsetzung noch nicht vollständig zu sein. Auch stellten die nach Zusatz eiskalter 30 Prozent Schwefelsäure erhaltenen und in üblicher Weise

¹⁾ A. a. O. S. 1772.

gereinigten Reaktionsprodukte nicht, wie in den anderen Fällen, farblose Öle dar, sondern waren stark gelb gefärbt und konnten auch durch Destillation im Vakuum über Silberpulver nicht völlig entfärbt werden. Auch die Siedepunkte blieben unscharf.

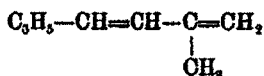
Eines dieser Präparate, das sich als halogenfrei erwies, wurde zur Entfernung etwa beigemengten Aldehyds oder Ketons $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit Semicarbazidlösung geschüttelt und dann nochmals im Vakuum rektifiziert. Wieder ging die jetzt farblose Substanz inkonstant über; der erste, zwischen 142° und 144° unter 15,5 mm Druck übergehende Anteil wurde untersucht.

$$d_4^{14.9} = 0,9486. \quad n_a = 1,57364; \quad n_D = 1,58232; \quad n_\beta = 1,60620; \\ n_\gamma = 1,68025 \text{ bei } 14,9^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{14}H_{18}$	61,87	62,82	1,45	2,31
Gef.	64,70	65,50	2,98	5,18
EM	+ 2,83	+ 3,18	+ 1,58	+ 2,82
$E\Sigma$	+ 1,52	+ 1,71	+ 106%	+ 122%

Wie man sieht, stimmen unsere Werte vorzüglich mit den Klageschen überein, doch halten wir dies für einen Zufall, denn wir glauben, daß in keinem Falle reines Phenylmethylheptadien, sondern durch Produkte der freiwilligen Oxydation oder Polymerisation verunreinigte Präparate vorgelegen haben.

8. 1-Phenyl-3-methylbutadien-1,3,



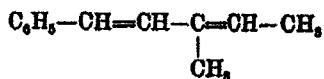
Dieser Kohlenwasserstoff wurde von Klages¹⁾ erhalten, als er das Reaktionsprodukt aus Benzylidenaceton und Methylmagnesiumjodid durch Eiswasser und verdünnte Schwefelsäure zersetzte.

$$\text{Siedep.}_{13} = 105^\circ; \text{Siedep.}_{16} = 117^\circ. \text{ Schmelzp.} = 28^\circ. \quad d_4^{16} = 0,940. \\ n_D^{16} = 1,5766.^2) \\ M_D = 50,77 (48,46). \quad EM_D = + 2,31. \quad E\Sigma_D = + 1,60.$$

¹⁾ Ber. 35, 2651 (1902).

²⁾ Lauk, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1902.

Das nächst höhere Homologe, das 1-Phenyl-4-methylpentadien-1,3,



führen wir nur an, weil es ein gutes Beispiel dafür bietet, daß manche von diesen Styrolenen trotz aller Vorsichtsmaßregeln bis jetzt noch nicht in reinem Zustand gewonnen werden konnten.

Klages¹⁾, der diesen Körper aus Benzylidenaceton und Äthylmagnesiumjodid darstellte, fand an einem Präparat folgende Werte:

$$d_4^{20} = 0,9598. \quad n_D^{20} = 1,5366. \quad M_D = 51,44.$$

Da sich für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_6$ $M_D = 53,08$ berechnet, ist klar, daß das Präparat entweder stark polymerisiert oder durch Beimengungen verunreinigt war.

Um den Körper aus eigener Anschauung kennen zu lernen, ließen wir auf 1 Mol.-Gew. Benzylidenaceton $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Magnesiumjodäthyl einwirken, zersetzten das Kondensationsprodukt nach 12 Stunden durch eiskalte 30prozent Schwefelsäure und destillierten den Kohlenwasserstoff zum Schluß im Vakuum über Silberpulver. Das Produkt ging sehr konstant über: unter 11,5 mm Druck bei 122,0°—122,4°, bei der zweiten Destillation unter 14 mm Druck bei 126°. Die gelbe Farbe ließ jedoch auf eine Beimengung von Keton schließen, und in der Tat lieferte die optische Untersuchung ähnliche schlechte Werte, wie sie Klages bei seinem Präparat erhalten hatte, beispielsweise $M_a = 51,33$, statt ber. 52,68 und $M_D = 51,83$ statt ber. 53,08.

Zur Entfernung des Ketons wurde die Substanz in alkoholischer Lösung in einer Flasche, die mit Kohlendioxyd gefüllt war, 4 Stunden lang mit Semicarbazid geschüttelt und das zurückgewonnene Öl nochmals über Silber destilliert.

Die Substanz war jetzt wasserhell, halogenfrei und siedete bei 124°—125,5° unter 13 mm Druck. Die optischen Werte

¹⁾ Ber. 39, 2593 (1906).

48 Auwers u. Eisenlohr: Spektrochem. Untersuch.

waren wesentlich besser, zeigten jedoch noch nicht die zu erwartenden Exaltationen.

$$M_a = 52,87 (52,85); M_D = 52,92 (53,08).$$

Versuche, aus diesem Produkt durch weitere Rektifikation im Vakuum etwas reinen, unpolymerisierten Kohlenwasserstoff zu gewinnen, blieben erfolglos, denn die erhaltenen Fraktionen wiesen zwar zum Teil eine beträchtliche Exaltation der Dispersion auf, besaßen aber annähernd normales Brechungsvermögen.

Als Beispiel diene folgende Zahlenreihe:

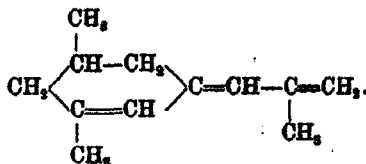
$$\text{Siedep.}_{14} = 128^\circ - 124^\circ. \quad d^{16.2} = 0,9512. \quad n_a = 1,54090;$$

$$n_D = 1,54744; \quad n_\beta = 1,56509; \quad n_\gamma = 1,59232 \text{ bei } 16,2^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{14}$	52,68	53,08	1,31	2,08
Gef.	52,22	52,75	1,93	4,05
EM	- 0,46	- 0,33	+ 0,62	+ 1,97
$E\Sigma$	- 0,29	- 0,21	+ 47%	+ 95%

Die Zahlen deuten darauf hin, daß der Kohlenwasserstoff sich bei der Destillation in erheblichem Maße polymerisiert; es besteht mithin wenig Aussicht, ihn in absolut reinem Zustand zu erhalten.

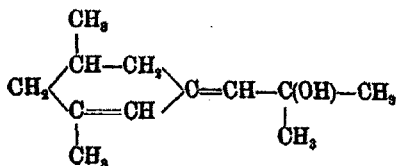
9. 1,3-Dimethyl-5- $[\beta$ -methylenpropen]-cyclohexen-3,



Trotz seiner etwas abweichenden Struktur kann dieser, von Auwers und Peters¹⁾ kürzlich dargestellte Kohlenwasserstoff den Styrolenen angereicht werden.

¹⁾ Ber. 43, 3101, 3109 (1910)

Wir führen hier nur die Bestimmungen an dem reinsten Präparat an, das durch Erhitzen des Alkohols

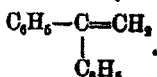


mit Kaliumbisulfat unter vermindertem Druck in einer Atmosphäre von Wasserstoff gewonnen worden war.

Siedep.₁₇ = 103°—106°. $d_{4}^{22,2} = 0,8619$. $n_D = 1,51548$;
 $n_D = 1,52159$; $n_B = 1,53781$; $n_Y = 1,55860$ bei 22,3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$	53,68	54,01	1,12	1,80
Gef.	56,76	57,33	2,06	3,49
EM	+ 3,08	+ 3,32	+ 0,94	+ 1,69
$E\Sigma$	+ 1,90	+ 2,05	+ 84%	+ 94%

10. α -Phenylstyrol,



Der Körper ist von verschiedenen Forschern, meist aus Benzophenon und Magnesiumjodmethyl, dargestellt worden. Optische Untersuchungen liegen von Klages und Heilmann¹⁾ (I) und von Eykman²⁾ (II) vor, die wir durch eigene Versuche (III) ergänzt haben.

I. Siedep.₁₆ = 147°. Siedep.₃₄ = 164°. $d_{4}^{14} = 1,038$. $n_D^{14} = 1,610$.
 $M_D = 60,15$ (59,18). $EM_D = + 0,97$. $E\Sigma_D = + 0,54$.

II. $d_{4}^{22} = 1,0206$. $n_D^{22} = 1,59872$; $n_B^{22} = 1,62191$.
 $M_\alpha = 60,10$ (53,69). $EM_\alpha = + 1,41$. $E\Sigma_\alpha = + 0,73$.
 $M_\beta - M_\alpha = 2,04$ (1,59). $EM_\beta - M_\alpha = + 0,45$. $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = + 28\%$.

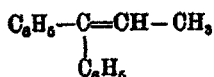
III. Siedep.₁₉ = 152,5°—154°. $d_{4}^{20,0} = 1,0232$. $n_D = 1,60089$;
 $n_D = 1,60849$; $n_B = 1,62730$; $n_Y = 1,64482$ bei 20,0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$	53,69	59,18	1,59	2,54
Gef.	60,27	60,89	2,13	3,51
EM	+ 1,58	+ 1,71	+ 0,54	+ 0,97
$E\Sigma$	+ 0,88	+ 0,95	+ 34%	+ 38%

¹⁾ Ber. 37, 1450 (1904).

²⁾ Rec. 14, 189 (1895).

Unsere Beobachtungen stimmen mit den Eykman'schen befriedigend überein; das Klages'sche Präparat scheint ein wenig polymerisiert gewesen zu sein.

11. α -Phenyl- β -methylstyrol,

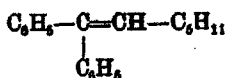
Auch diese Verbindung ist von Klages und Heilmann¹⁾ analog der vorhergehenden dargestellt und optisch untersucht worden. Infolge eines Fehlers bei der Berechnung ihrer Versuchsergebnisse erscheint der Körper nach ihren Angaben optisch normal, während sich in Wirklichkeit aus den Bestimmungen jener Autoren eine beträchtliche Exaltation für das Brechnungsvermögen der Substanz ergibt.

Siedep.₁₁ = 149°. Schmelzp. = 52°. $d_4^{20} = 0,9841$. $n_D^{20} = 1,5815$.
 $M_D = 65,78$ (63,80). $EM_D = +1,98$. $E\Sigma_D = +1,02$.

Zur Sicherheit haben wir die Untersuchung wiederholt. Unser erstes Präparat war nicht rein; das zweite, das aus 1 Mol.-Gew. Benzophenon und $2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Magnesiumjodäthyl dargestellt worden war, lieferte dagegen Werte, die mit den Beobachtungen von Klages und Heilmann in bestem Einklang stehen.

Siedep.₂₄ = 182°–184°. Schmelzp. = 50°–50,5°. $d_4^{20,5} = 0,9813$.
 $n_a = 1,57197$; $n_D = 1,57918$; $n_p = 1,59638$; $n_\gamma = 1,61169$
 bei 63,5°.

	M_a	M_D	$M_p - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_7$	63,29	63,80	1,66	2,65
Gef.	65,08	65,75	2,26	3,65
EM	+ 1,79	+ 1,95	+ 0,60	+ 1,00
$E\Sigma$	+ 0,92	+ 1,01	+ 36%	+ 38%

12. α -Phenyl- β -isoamylstyrol,

Von Klages und Heilmann²⁾ aus Heptoylbenzol und

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O. S. 1454.

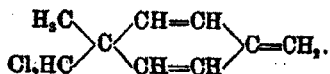
Phenylmagnesiumbromid über das Carbinol und Chlorid dargestellt.

$$d_4^{18} = 0,9678. \quad n_D^{18} = 1,5648.$$

$$M_D = 84,29 (82,27). \quad EM_D = + 1,96. \quad E\Sigma_D = + 0,78.$$

Die bei den folgenden vier chlorhaltigen Körpern erhaltenen optischen Werte sind zweifelhaft, da diese Substanzen nicht durch Destillation gereinigt werden konnten und daher möglicherweise mehr oder weniger durch isomere oder polymere Verbindungen verunreinigt waren. Der Vollständigkeit halber haben wir jedoch diese Körper mit in diese Zusammenstellung aufgenommen, zumal sie in ihrem optischen Verhalten vortrefflich untereinander übereinstimmen.

13. 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-methen-cyclohexadien-2, 5,



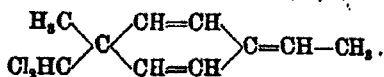
Von Auwers und Hessenland¹⁾ aus dem zugehörigen tertiären Alkohol durch gelindes Erwärmen im Wasserstoffstrom gewonnen.

$$d_4^{14,1} = 1,1800. \quad n_a = 1,55285; \quad n_D = 1,55844; \quad n_\beta = 1,57309;$$

$$n_\gamma = 1,58505 \text{ bei } 14,1^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2$	49,56	49,89	1,08	1,73
Gef.	51,25	51,67	1,54	2,44
EM	+ 1,69	+ 1,78	+ 0,46	+ 0,71
$E\Sigma$	+ 0,89	+ 0,94	+ 43%	+ 41%

14. 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthen-cyclohexadien-2, 5,



Aus dem entsprechenden Alkohol durch Erwärmen (I) oder durch Schütteln mit starker Ameisensäure (II) dargestellt. (Auwers und Hessenland.)²⁾

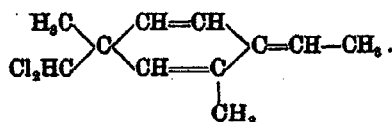
¹⁾ Ann. Chem. 352, 275 (1907).

²⁾ A. a. O. S. 286.

I. $d_4^{15.3} = 1,1669$. $n_a = 1,55661$; $n_D = 1,56252$ bei $15,4^\circ$.¹⁾
 II. $d_4^{15.3} = 1,1696$. $n_a = 1,55717$; $n_D = 1,56348$ bei $15,3^\circ$.¹⁾

	M_a	M_D
Ber. für $C_{10}H_{12}Cl_2F_3$	54,16	54,51
Gef. { I.	55,97	56,46
II.	55,89	56,41
EM (Mittel)	+ 1,77	+ 1,93
$E\Sigma$ (Mittel)	+ 0,87	+ 0,95

15. 1,3-Dimethyl-1-dichlormethyl-4-äthen-
cyclohexadien-2,5,

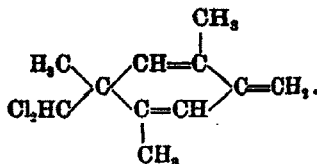


Von Auwers und Köckritz²⁾ aus dem zugehörigen Alkohol und konzentrierter Ameisensäure gewonnen.

$d_4^{22.0} = 1,1412$. $n_a = 1,55358$; $n_D = 1,55917$; $n_\beta = 1,57418$;
 $n_\gamma = 1,58689$ bei $22,9^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{14}Cl_2F_3$	58,76	59,13	1,22	1,96
Gef.	60,90	61,41	1,86	2,99
EM	+ 2,14	+ 2,28	+ 0,64	+ 1,03
$E\Sigma$	+ 0,99	+ 1,05	+ 52%	+ 53%

16. 1,2,5-Trimethyl-1-dichlormethyl-4-methen-
cyclohexadien-2,5,



Dargestellt aus dem entsprechenden Alkohol durch Erwärmen. (Auwers und Köckritz.)³⁾

¹⁾ n_β und n_γ konnten nicht bestimmt werden.

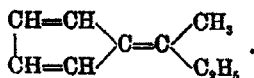
²⁾ Ann. Chem. 352, 297 (1907).

³⁾ A. a. O. S. 308.

$$d_4^{19.6} = 1,1446. \quad d_4^{18.8} = 1,1448. \quad n_a = 1,55881; \\ n_D = 1,55920 \text{ bei } 18,8^\circ.)$$

	M_a	M_D
Ber. für $C_{11}H_{14}Cl_2 \bar{F}_3$	58,76	59,13
Gef.	60,73	61,22
EM	+ 1,97	+ 2,09
$E\Sigma$	+ 0,91	+ 0,96

17. Methyläthylfulven,

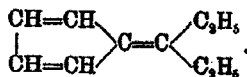


Aus frisch destilliertem monomerem Cyclopentadien und Methyläthylketon nach Thiele²⁾ dargestellt.

$$\text{Siedep.}_{40} = 87,4^\circ - 87,9^\circ \text{ (Thiele: Siedep.}_{15} = 62,5^\circ). \\ d_4^{20.9} = 0,8772. \quad n_a = 1,52988; \quad n_D = 1,53702 \text{ bei } 20,9^\circ.)$$

	M_a	M_D
Ber. für $C_8H_{10} \bar{F}_3$	39,86	40,16
Gef.	42,28	42,76
EM	+ 2,40	+ 2,60
$E\Sigma$	+ 2,00	+ 2,17

18. Diäthylfulven,



Das für die Herstellung des Präparates verwendete Cyclopentadien hatte etwas längere Zeit gestanden.

$$\text{Siedep.}_{40} = 96,8^\circ - 97,2^\circ \text{ (Thiele⁴⁾): Siedep.}_{15} = 74,5^\circ - 78,5^\circ). \\ d_4^{16.4} = 0,8812. \quad n_a = 1,52339; \quad n_D = 1,52997 \text{ bei } 16,4^\circ.$$

	M_a	M_D
Ber. für $C_{10}H_{14} \bar{F}_3$	44,48	44,78
Gef.	46,52	47,01
EM	+ 2,04	+ 2,23
$E\Sigma$	+ 1,52	+ 1,66

¹⁾ n_β und n_γ konnten nicht bestimmt werden.

²⁾ Ann. Chem. 343, 4 (1906).

³⁾ Wegen der lebhaften Färbung konnten die Linien H_β und H_γ bei den Fulvenen nicht gemessen werden.

⁴⁾ A. a. O. S. 5.

Tabelle I: Kohlen-

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol. Gew.	Siedep.
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_8$	80,06	77°-79°
2	$\begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 ?$ CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_8$	136,1	—
3	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{HC} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6$	130,1	90° (15')
4	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{HC} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_6$	144,1	116° (16'')
5	$\begin{array}{c} \text{OH}-\text{CH} \\ \text{HC} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_6$	158,1	128° (16'')
6	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{HC} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ CH_3	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{F}_6$	172,1	136° (16'')
7	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{HC} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ CH_3	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{F}_6$	186,1	146°-147° (15'')
8	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{HC} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2$ OH_2	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_6$	144,1	105° (12'')
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2$ CH_3	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{F}_8$	162,1	103°-106° (17'')
10	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{HC} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{C}-\text{CH}_2$ C $\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \end{array}$ CH	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_7$	180,1	152,5°-154° (19'')

wasserstoffe.

d_1^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für							
			M_a	M_D	$M_f \cdot M_a$	$M_f \cdot M_D$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_f \cdot \Sigma_a$	$\Sigma_f \cdot \Sigma_D$
0,738	1,4765	—	+2,32	—	+0,61	+1,08	+2,90	—	82%	92%
0,809	1,5421	1,5486	+6,26	+6,07	+1,59	+2,88	+4,56	+4,42	+154%	+176%
0,923	1,6017	1,6111	+4,56	+4,80	+1,29	+2,42	+3,51	+3,69	+110%	+130%
0,933	1,5985	1,6080	+4,57	+4,86	+1,48	+2,77	+3,17	+3,37	+119%	+141%
0,919	1,5880	1,5989	+5,11	+5,57	+1,69	+3,11	+3,23	+3,53	+129%	+150%
0,925	1,5782	1,5873	+4,50	+4,86	+1,70	+3,13	+2,62	+2,83	+123%	+143%
0,951	1,5765	1,5855	+2,98	+3,36	+1,69	+2,74	+1,60	+1,80	+117%	+119%
0,937	—	1,5748	—	+2,31	—	—	—	+1,60	—	—
0,864	1,5164	1,5226	+3,08	+3,32	+0,94	+1,69	+1,90	+2,05	+84%	+94%
1,023	1,6009	1,6035	+1,58	+1,71	+0,54	+0,97	+0,88	+0,95	+34%	+33%

Tabelle I: Kohlen-

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.	d ₄ ²⁰
11		$C_{15}H_{14}F_7$	194,1	182°—184° (84'')	1,0
12		$C_{19}H_{22}F_7$	250,2	—	0,91
13 ¹⁾		$C_9H_{10}Cl_2F_3$	189,0	—	1,1 ¹⁾
14		$C_{10}H_{12}Cl_2F_3$	208,0	—	1,11
15		$C_{11}H_{14}Cl_2F_3$	217,0	—	1,12
16		$C_{11}H_{14}Cl_2F_3$	217,0	—	1,12
17		$C_9H_{13}F_3$	120,1	87,4°—87,9° (40'')	0,8 ¹⁾
18		$C_{10}H_{14}F_3$	184,1	96,8°—97,2° (40'')	0,8 ¹⁾

1) Zu Nr. 13—16 vgl. die Bemerkung auf S. 51.

wasserstoffe (Fortsetzung).

d_i°	n_a°	n_D°	Exaltation für							
			M_a	M_D	$M_{\beta}-M_a$	$M_{\gamma}-M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_{\beta}\Sigma_a$	$\Sigma_{\gamma}\Sigma_a$
1,016	1,5915	1,5937	+1,79	+1,95	+0,60	+1,00	+0,92	+1,01	+36%	+38%
0,966	—	1,5639	—	+1,96	—	—	—	+0,78	—	—
1,175	1,5502	1,5558	+1,69	+1,78	+0,46	+0,71	+0,89	+0,94	+43%	+41%
1,165	1,5548	1,5609	+1,77	+1,93	—	—	+0,87	+0,95	—	—
1,144	1,5548	1,5605	+2,14	+2,28	+0,64	+1,03	+0,99	+1,05	+52%	+53%
1,144	1,5533	1,5597	+1,97	+2,09	—	—	+0,91	+0,96	—	—
0,878	1,5303	1,5374	+2,40	+2,60	—	—	+2,00	+2,17	—	—
0,878	1,5218	1,5284	+2,04	+2,23	—	—	+1,52	+1,66	—	—

Die Tabelle (S. 54—57) läßt trotz aller Lücken und Unvollkommenheiten eine Gesetzmäßigkeit klar erkennen, nämlich den Unterschied in der optischen Wirkung zwischen den gehäuftten und den gekreuzten Konjugationen.

Daß Konjugationen, die in einer fortlaufenden Reihe aufeinander folgen, sich in ihrer optischen Wirkung verstärken, ist seit langem bekannt und namentlich von Brühl wiederholt hervorgehoben worden. Daher weisen solche Kohlenwasserstoffe Exaltationen im Brechungs- und mehr noch im Zerstreuungsvermögen auf, wie sie bei anderen Substanzen niemals in ähnlicher Höhe beobachtet worden sind.

Ganz anders ist dagegen das Bild, das die Verbindungen mit gekreuzten Doppelbindungen bieten, denn hier findet man nur Exaltationen von mittlerer Höhe, eine Verstärkung des optischen Effekts findet nach den bisherigen Beobachtungen nicht statt.

Man erkennt dies deutlich bei einem Vergleich der α -Phenylstyrole mit ihren Stammsubstanzen, den früher untersuchten Styrolen. Für die einfachsten Styrole erhält man bei Benutzung der neuen Atomrefraktionen als Normalwerte der Exaltationen etwa folgende Zahlen:¹⁾

$$E\Sigma_a = + 1,10. \quad E\Sigma_D = + 1,15. \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = + 45\%.$$

Dagegen berechnen sich für die α -Phenylstyrole ungefähr folgende Werte:

$$E\Sigma_a = + 0,9. \quad E\Sigma_D = + 1,0. \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = + 40\%.$$

Wenn auch diese letzteren Zahlen aus einem nur kleinen Beobachtungsmaterial abgeleitet worden sind, so dürfen sie doch für genügend genau angesehen werden; die Umwandlung der einfachen Konjugation der Styrole in die gekreuzte der α -Phenylderivate ruft also eher eine Verminderung als eine Verstärkung der optischen Exaltationen hervor.

Ähnliche Vergleiche zwischen den Semibenzolderivaten und entsprechenden Substanzen mit einer einfachen Konjugation anzustellen, unterlassen wir vorläufig, da, wie bemerkt, der Reinheitsgrad der untersuchten Präparate unsicher ist.

¹⁾ Vgl. unsere vorhergehende Mitteilung, S. 6.

Daß die Fulvene verhältnismäßig recht starke optische Exaltationen besitzen, kann nicht überraschen, denn ein Blick auf die Formel dieser eigenartigen Verbindungen zeigt, daß in ihren Molekülen neben einer gekreuzten Konjugation auch eine fortlaufende Kette von drei Doppelbindungen vorkommt. Diese Substanzen nehmen daher eine Sonderstellung ein.

Die Ableitung von sicheren Normalwerten für die optischen Exaltationen innerhalb der einzelnen Gruppen von Kohlenwasserstoffen mit gehäuften und gekreuzten Doppelbindungen ist noch nicht möglich; immerhin lassen sich in einer Reihe von Fällen für die Praxis brauchbare Näherungswerte aufstellen.

Nach den zuverlässigsten Bestimmungen von Klages, die durch unsere eigenen Beobachtungen im wesentlichen bestätigt werden, kann man annehmen, daß für Styrolene ohne störende Seitenketten durchschnittlich folgende Werte gelten:

$$E\Sigma_a = +3,3 \quad E\Sigma_D = +3,5 \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = +140\%$$

Daß bei dem Körper Nr. 7 für die Refraktion und Dispersion viel geringere Erhöhungen gefunden worden sind, ist wahrscheinlich auf mangelhafte Reinheit der Substanz zurückzuführen.

Vergleicht man jene Werte mit den oben für die einfachen Styrole angeführten, so sieht man, daß durch den Zutritt einer weiteren Konjugation die optischen Exaltationen auf rund das Dreifache gestiegen sind.

Ob die Werte für die reinen Körper in Wirklichkeit nicht sogar noch etwas höher liegen werden, läßt sich vorläufig nicht sagen, da die Möglichkeit, daß sämtliche untersuchten Präparate etwas Polymerisationsprodukte enthalten, nicht ausgeschlossen ist.

Beachtenswert ist in dieser Hinsicht ein Vergleich der Styrolene mit dem Alloocimen. Nach der von uns für diesen Körper zur Erwägung gestellten Formel würde er ebenso wie die Styrolene ein zweifach konjugiertes Trien mit einer zentralen Störung darstellen und sollte daher ähnliche optische Eigenschaften besitzen, denn die einfachen Styrole stimmen

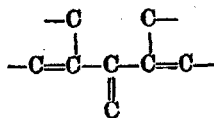
optisch mit den acyclischen Dienen, die eine einfach zentral gestörte Konjugation besitzen, ungefähr überein. Tatsächlich sind nun für das Allocimen Exaltationen gefunden worden, die mit denen der Styrolene einigermaßen vergleichbar, aber noch höher sind.

Wenn demgegenüber beim Hexatrien, dem einfachsten konjugierten Trien ohne irgendwelche Störung, für $E\Sigma_a$ nur + 2,90 und für $E\Sigma_7 - \Sigma_a$ nur + 92% gefunden worden ist, so ergibt sich daraus nach allen Erfahrungen, daß, wie bereits oben bemerkt, das untersuchte Präparat stark verändert oder verunreinigt gewesen sein muß. Die wahren Exaltationen für die acyclischen Triene von diesem Typus lassen sich zurzeit kaum schätzen; immerhin glauben wir, daß $E\Sigma_a$ und $E\Sigma_D$ für derartige Substanzen wenigstens + 5,0 und $E\Sigma_7 - \Sigma_a$ gegen + 200% betragen werden.

Welchen Einfluß bei den Styrolenen und ähnlichen Trienen Störungen auf das optische Verhalten ausüben, läßt sich gleichfalls noch nicht zahlenmäßig angeben, da bisher nur ganz vereinzelte derartige Substanzen optisch untersucht worden sind. Immerhin zeigen die Beispiele Nr. 8 und 9, daß, wie bei den Dienen, eine starke Verminderung der Exaltation eintritt, sobald ein Methyl an eines der zentralen Kohlenstoffatome des mehrfach konjugierten Systems herantritt.

Einige Versuche zur genaueren Erforschung dieser Verhältnisse zeigten uns, daß die Reindarstellung der dazu erforderlichen Verbindungen ganz besondere Schwierigkeiten bietet. Die Versuche wurden daher vorläufig abgebrochen, sollen aber später wieder aufgenommen werden.

Von den Kohlenwasserstoffen mit gekreuzter Konjugation liegen genügend zuverlässige Werte bisher nur bei den α -Phenylstyrolen vor, die in ihren Molekülen das zweifach zentral gestörte System



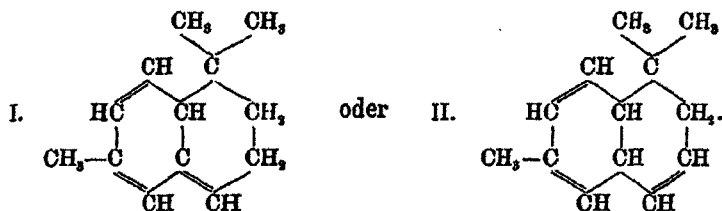
enthalten. Ein Vergleich mit den Verbindungen, die eine zweifach zentral gestörte gehäufte Konjugation besitzen

(Nr. 8 und 9) zeigt, daß die optischen Exaltationen der α -Phenylstyrole nur etwa halb so groß sind wie die jener Körper.

Die Untersuchung weiterer Kohlenwasserstoffe mit gekreuzter Konjugation ist sehr wünschenswert, doch wird leider die Beschaffung einwandfreien Materials recht schwierig sein.

Im Anschluß an das Vorstehende seien noch einige Kohlenwasserstoffe besprochen, deren optische Eigenschaften nach den vorliegenden Angaben den dargelegten Gesetzmäßigkeiten widersprechen oder zu widersprechen scheinen.

Ionen.



Dieser Körper wurde zuerst von Tiemann und Krüger¹⁾ durch Erhitzen von Ionon mit Jodwasserstoffsäure dargestellt (I); später von Tiemann²⁾ auch aus β -Ionon auf die gleiche Weise gewonnen (II).

I. Siedep.₁₀ = 106°—107°. $d^{20} = 0,9838$. $n_D^{20} = 1,5244$.
 $M_D = 57,18$ (56,43). $EM_D = + 0,75$. $E\Sigma_D = + 0,43$.

II. Siedep.₁₄ = 112°—115°. $d^{18} = 0,986$. $n_D^{18} = 1,574$.
 $M_D = 57,80$ (56,43). $EM_D = + 0,87$. $E\Sigma_D = + 0,50$.

Ursprünglich gab Tiemann der Verbindung die Formel II, änderte aber später seine Ansicht und bevorzugte das Symbol I, obwohl die Konstitution der Abbauprodukte des Ionens zugunsten der Formel II sprachen.

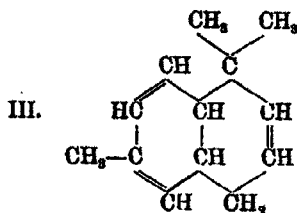
Abgesehen von den chemischen Bedenken, die sich gegen Formel I erheben lassen, steht diese nicht im Einklang mit dem optischen Befund, denn darnach besäße die Substanz gehäufte Konjugationen, die zwar zweimal zentral gestört

¹⁾ Ber. 26, 2693 (1893).

²⁾ Ber. 31, 873 (1898).

sind, aber doch noch eine recht beträchtliche Exaltation des Brechungsvermögens erwarten ließen. Dagegen entspricht das optische Verhalten des Körpers gut der zweiten Formel, denn diese enthält eine einfache, zentral gestörte Konjugation, wie sie beispielsweise im α -Phellandren vorkommt, das eine ähnliche schwache Erhöhung der spezifischen Refraktion besitzt.

Zugunsten von Formel II lassen sich auch die optischen Konstanten des gleichfalls von Tiemann¹⁾ untersuchten Irens anführen, dem nach jenem Forscher die Formel



zukommt.

Siedep.₀ = 113°–115°. $d^{20}_D = 0,9402$. $n^{20}_D = 1,5274$.

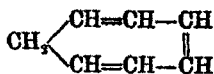
$M_D = 57,06$ (56,45). $EM_D = + 0,63$. $E\Sigma_D = + 0,36$.

Brechungsvermögen und Formel stimmen, wie man sieht, vortrefflich zueinander.

Das gleichartige optische Verhalten, das Ionen und Iren zeigen, würde unerklärlich sein, wenn man für das Ionen Formel I wählen wollte; es ist dagegen ohne weiteres verständlich, wenn man den beiden Körpern die Formeln II und III erteilt, die in optischer Hinsicht gleichwertig sind. Da nun auch chemische Argumente für die zweite Ionenformel vorliegen, so wird man zu ihr zurückkehren müssen.

Vorausgesetzt ist bei diesem optischen Konstitutionsbeweis natürlich, daß die seinerzeit untersuchten Ionenpräparate rein oder mindestens annähernd rein gewesen sind.

Tropiliden,



Nach den bekannten Untersuchungen von Willstätter²⁾

¹⁾ Ber. 26, 2682 (1893).

²⁾ Ann. Chem. 317, 204 (1901).

ist das Tropiliden Cycloheptatrien, enthält also eine fortlaufende Kette von drei konjugierten Doppelbindungen im Molekül. Damit stehen die Ergebnisse der refraktometrischen Untersuchung wenig im Einklang, denn an einem von Merling¹⁾ dargestellten Präparat (I) fand Eykman²⁾ optische Exaltationen von nur mittlerem Betrage, und noch geringer waren sie bei einem Willstätterschen Präparat (II), das Eykman später untersuchte.³⁾

I. Siedep.₁₀₀ = 117°. $d^{18.5}$ = 0,9876. $n_D = 1,52185$;
 $n_D = 1,54124$ bei 18,5°.

	M_a	M_β	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_7H_8 \bar{r}_8$	30,69	31,46	0,77
Gef.	31,60	32,60	1,00
EM	+ 0,91	+ 1,14	+ 0,23
$E\Sigma$	+ 0,99	+ 1,23	+ 30%

II. Siedep.₁₀₀ = 116°. $d^{17.5}$ = 0,8929. $n_D = 1,51751$;
 $n_D = 1,53688$ bei 17,5°.

	M_a	M_β	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_7H_8 \bar{r}_8$	30,69	31,46	0,77
Gef.	31,22	32,19	0,97
EM	+ 0,53	+ 0,73	+ 0,20
$E\Sigma$	+ 0,58	+ 0,79	+ 26%

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß in diesem Fall das unerwartete Ergebnis der optischen Untersuchung auf die Beschaffenheit der Präparate zurückzuführen ist. Allerdings betont Willstätter mehrfach, daß das Tropiliden nicht die auffallende Neigung zur Polymerisation, die das Cyclopentadien auszeichnet, besitze, doch erwähnt er andererseits, daß das spezifische Gewicht des Kohlenwasserstoffs beim Aufbewahren in einem verkorkten Gefäße beträchtlich zunehme; auch wird angegeben, daß die Substanz begierig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Schon verhältnismäßig geringe Beimengungen von Polymerisations- und Oxydationsprodukten können aber die refraktometrischen Werte empfindlich beeinflussen.

Es ist übrigens auch nicht ausgeschlossen, daß das Willstättersche Präparat trotz seines konstanten Siedepunktes

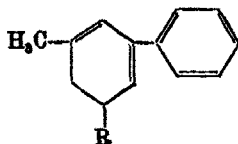
¹⁾ Ber. 24, 3121 (1891).

²⁾ Ber. 25, 3072 (1892).

³⁾ Ann. Chem. 317, 262 (1901).

nicht völlig einheitlich war, denn es war durch Erhitzen von Cycloheptadiendibromid mit Chinolin dargestellt worden, ein Verfahren, das nach neueren Erfahrungen¹⁾ keineswegs in allen Fällen einen normalen Verlauf nimmt, sondern zu Gemischen von Kohlenwasserstoffen führen kann.

Eine Sonderstellung nehmen einige Phenylderivate hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe ein, die von Klages²⁾ aus Cyclohexenonen und Magnesiumhalogenphenyl gewonnen wurden. Nach Klages liegen in diesen Substanzen Körper von der Formel



vor, die optisch etwa mit dem Diphenyl zu vergleichen wären. Aus den Klages'schen Beobachtungen berechnen sich kräftige Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens. Eine nähere Untersuchung dieser Substanzen, namentlich auch die sichere Feststellung ihrer Konstitution ist wünschenswert, desgleichen die Darstellung ähnlich gebauter Verbindungen. Bis jetzt lassen sich keine sicheren Schlüsse aus den gefundenen Zahlen ziehen, zumal die Angaben über die optischen Eigenschaften des Diphenyls beträchtlich schwanken.

II. Aldehyde und Ketone.

1. Zimtaldehyd,



Der Körper ist von Brühl³⁾ (I) und von uns (II) untersucht worden. Beide Präparate waren mit Hilfe der Bisulfidverbindung gereinigt worden.

¹⁾ Vgl. Harries und v. Splawa-Neyman, Ber. 42, 693 (1909).

²⁾ Ber. 40, 2365 (1907).

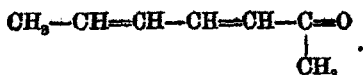
³⁾ Ann. Chem. 235, 18 (1886).

I. $d_4^{20} = 1,0497$. $n_a = 1,60852$; $n_D = 1,61949$; $n_\beta = 1,65090$;
 $n_\gamma = 1,68295$ bei 20° .

II. Siedep.₁₃ = $126,5^\circ - 127^\circ$. $d_4^{16,7} = 1,0520$. $n_a = 1,61196$;
 $n_D = 1,62846$; $n_\beta = 1,65531$; $n_\gamma = 1,68789$ bei $16,7^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_8O \bar{F}_4$	89,39	39,70	1,01	1,62
Gef. {	I. 48,55	44,18	2,40	4,19
	II. 48,65	44,31	2,45	4,22
EM (Mittel)	+ 4,21	+ 4,55	+ 1,42	+ 2,59
$E\Sigma$ („)	+ 3,19	+ 3,44	+ 141%	+ 160%

2. Sorbinsäuremethylketon,



Wurde von Meerwein¹⁾ durch Kondensation von Crotonaldehyd und Aceton mit Natronlauge erhalten.

Siedep.₁₀ = $78^\circ - 80^\circ$. $d_4^{15} = 0,8990$. $n_D^{15} = 1,51954$.
 $M_D = 37,24$ (33,60). $EM_D = + 3,64$. $E\Sigma_D = + 3,31$.

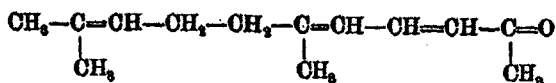
Da die optische Untersuchung dieses einfach gebauten Ketons besonderes Interesse bot, haben wir den Körper durch Herrn M. Schmidt nach der Meerweinschen Vorschrift darstellen lassen und eine vollständige Beobachtungsreihe durchgeführt. Das Präparat war in einer Wasserstoffatmosphäre rektifiziert worden und erwies sich beim Aufbewahren unter Ausschluß von Luft als beständig, denn nach 14 Stunden war seine Dichte noch unverändert.

Siedep.₂₀₋₂₅ = 88° . $d_4^{18,7} = 0,8946$. $n_a = 1,50924$; $n_D = 1,51767$;
 $n_\beta = 1,58858$ bei $18,9^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_7H_{10}O \bar{F}_3$	88,87	88,60	0,78
Gef.	86,77	87,28	1,77
EM	+ 3,40	+ 3,68	+ 1,04
$E\Sigma$	+ 3,09	+ 3,34	+ 142%

¹⁾ Ann. Chem. 358, 85 (1908).

3. Pseudoionon,



Über dieses viel untersuchte Keton liegt eine große Anzahl von Daten vor, die zum größten Teil gut miteinander übereinstimmen. Fast alle beziehen sich auf Präparate, die aus gewöhnlichem Citral, d. h. einem Gemisch von a- und b-Citral gewonnen wurden.

Wir beschränken uns darauf, einige Werte anzuführen, die Tiemann und seine Mitarbeiter¹⁾ an besonders sorgfältig gereinigten Proben fanden (I—III) und fügen zwei vollständige Reihen von Bestimmungen hinzu, die Herr Murawski an einem von der Firma Haarmann und Reimer gelieferten Präparat anstellte (IV—V).

- I. Siedep.₂₀ = 158°—161°. $d^{20}_D = 0,8950$. $n^{20}_D = 1,5305$.
 $M_D = 66,51$ (60,84). $EM_D = + 5,67$. $E\Sigma_D = + 2,95$.
- II. Siedep.₂₀ = 159°—163°. $d^{20}_D = 0,8954$. $n^{20}_D = 1,5317$.
 $M_D = 66,60$ (60,84). $EM_D = + 5,76$. $E\Sigma_D = + 3,00$.
- III. Siedep.₂₀ = 158°—162°. $d^{20}_D = 0,8960$. $n^{20}_D = 1,5316$.
 $M_D = 66,55$ (60,84). $EM_D = + 5,72$. $E\Sigma_D = + 2,98$.
- IV. Siedep.₂₂ = 167°—168°. $d^{20}_D = 0,8973$. $n_a = 1,52387$;
 $n_D = 1,53116$; $n_\beta = 1,55141$; $n_\gamma = 1,57201$ bei 18,8°.
- V. Siedep.₂₂ = 170°—171°. $d^{21,6}_D = 0,8937$. $n_a = 1,52274$;
 $n_D = 1,52996$; $n_\beta = 1,55026$; $n_\gamma = 1,57084$ bei 22,9°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	60,46	60,84	1,25	1,99
Gef. {	IV. 65,46	66,22	2,95	4,95
	V. 65,75	66,51	2,87	4,98
EM (Mittel)	+ 5,15	+ 5,53	+ 1,61	+ 2,98
$E\Sigma$ („)	+ 2,68	+ 2,98	+ 129%	+ 150%

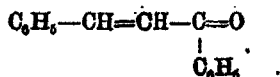
Das aus reinem b-Citral erhaltliche Pseudoionon weicht nach einer Beobachtung von Tiemann²⁾ in seinem Brechungsvermögen von dem gewöhnlichen Pseudoionon nicht wesentlich ab.

¹⁾ Ber. 32, 829 (1899).

²⁾ Ber. 33, 882 (1900).

Siedep.₁₅ = 146°–150°. $d^{15}_4 = 0,998$. $n_D = 1,58446$.
 $M_D = 66,67$ (60,84). $EM_D = + 5,88$. $E\Sigma_D = + 3,04$.

4. Benzalacetophenon,

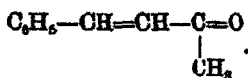


Nach bekannter Methode dargestelltes, durch Umkrystallisieren gereinigtes Präparat.

Schmelzp. 62°. $d^{62}_4 = 1,0712$. $n_a = 1,68422$; $n_D = 1,64578$;
 $n_\beta = 1,68161$ bei 62,3°.¹⁾

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}$ Γ_7	68,29	68,81	1,87
Gef.	69,49	70,50	4,07
EM	+ 6,20	+ 6,89	+ 2,40
$E\Sigma$	+ 2,98	+ 3,22	+ 144%

5. Benzalaceton,

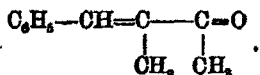


Frisch destilliertes Präparat.

Siedep.₉ = 126°–128°. $d^{17}_4 = 1,0076$. $n_a = 1,57301$;
 $n_D = 1,58241$; $n_\beta = 1,60621$ bei 47,8°.²⁾

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ Γ_4	48,99	44,32	1,09
Gef.	47,78	48,42	2,24
EM	+ 3,79	+ 4,10	+ 1,15
$E\Sigma$	+ 2,60	+ 2,81	+ 106%

6. γ -Benzal-methyl-äthylketon,



Von Herrn Voss nach der Vorschrift von Harries und Müller³⁾ dargestellt.

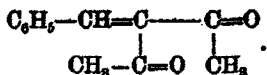
Siedep.₁₀ = 124,5°–125°. $d^{40}_4 = 1,0072$. $n_a = 1,56445$;
 $n_D = 1,57202$; $n_\beta = 1,59406$ bei 40,2°.

¹⁾ n_γ konnte nicht bestimmt werden.

²⁾ Ber. 35, 970 (1902).

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{13}OF_4$	48,58	48,95	1,16
Gef.	51,73	52,80	2,21
EM	+ 3,15	+ 3,85	+ 1,05
$E\Sigma$	+ 1,97	+ 2,10	+ 91%

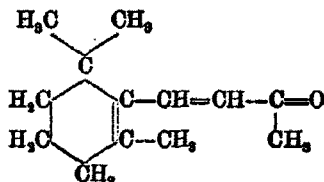
7. Benzal-acetylaceton,



Nach der Vorschrift von Knoevenagel und Faber¹⁾ durch Kondensation von Benzaldehyd und Acetylaceton mit Piperidin dargestellt.

Siedep.₁₃ = 172°—173,5°. $d^{17,3} = 1,0928$. $n_a = 1,57620$;
 $n_D = 1,58464$; $n_\beta = 1,60980$ bei 17,3°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{15}O_2F_4$	58,19	58,57	1,24
Gef.	56,98	57,66	2,57
EM	+ 3,79	+ 4,09	+ 1,83
$E\Sigma$	+ 2,02	+ 2,17	+ 107%

8. β -Ionon,

Der Körper ist zuerst von Tiemann²⁾ untersucht worden; das Präparat war aus mehrfach umkrystallisiertem reinem Semicarbazon gewonnen.

Siedep.₁₀ = 140°; Siedep.₁₀ = 127°—128,5°. $d^{17} = 0,946$;
 $n_D^{17} = 1,521$.

$M_D = 61,94$ (59,11). $EM_D = + 2,83$. $E\Sigma_D = + 1,47$.

Später hat Chuit³⁾ β -Ionon, das mittelst der Natriumbisulfiter Verbindung von dem α -Isomeren getrennt worden war, untersucht.

¹⁾ Ber. 31, 2775 (1898).

²⁾ Ber. 31, 871 (1898).

³⁾ C.-Bl. 1904, I, 280.

I. Siedep.₁₈ = 140,4°; Siedep.₁₉ = 184,6°. $d^{18}_4 = 0,9488$.
 $n^{18}_D = 1,52070$.

$M_D = 61,78$ (59,11). $EM_D = + 2,67$. $E\Sigma_D = + 1,39$.

II. $d^{20} = 0,9442$. $n^{20}_D = 1,52008$.

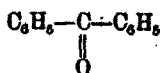
$M_D = 61,87$ (59,11). $EM_D = + 2,76$. $E\Sigma_D = + 1,44$.

Eine vollständige Reihe von Bestimmungen hat Herr Murawski an einem Präparat ausgeführt, das wir der Firma Haarmann und Reimer verdanken.

Siedep.₃₄ = 150°–151°. $d^{18}_4 = 0,9445$. $n_a = 1,51448$;
 $n_D = 1,51977$; $n_\beta = 1,58896$; $n_\gamma = 1,54788$ bei 18,9°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{18}H_{20}O$	58,78	59,11	1,11	1,79
Gef.	61,27	61,80	1,94	3,80
EM	+ 2,49	+ 2,69	+ 0,88	+ 1,51
$E\Sigma$	+ 1,30	+ 1,40	+ 75%	+ 84%

9. Benzophenon,



Frühere Untersuchungen von Eykman¹⁾ ergaben für das Brechungsvermögen der beiden Modifikationen dieser Substanz ziemlich verschiedene Werte, doch sind die Bestimmungen bei sehr weit auseinander liegenden Temperaturen ausgeführt worden, was auf das Ergebnis nicht ohne Einfluß gewesen sein mag.

Stabile Modifikation: $d^{18}_4 = 1,0183$. $n_a = 1,54616$;
 $n_\beta = 1,57028$ bei 140,1°.

$M_a = 56,92$ (54,60). $EM_a = + 2,82$. $E\Sigma_a = + 1,28$. — $M_\beta = 58,99$.

Labile Modifikation: $d^{18}_4 = 1,1108$. $n_a = 1,60200$;

$n_\beta = 1,62888$ bei 18°.

$M_a = 56,24$ (54,60). $EM_a = + 1,64$. $E\Sigma_a = + 0,90$. — $M_\beta = 58,24$.

Eine Wiederholung dieser Versuche bei weniger voneinander abweichenden Temperaturen lieferte uns dagegen für beide Modifikationen Werte, deren Unterschiede die Grenze der Versuchsfehler kaum überschreiten.

¹⁾ Rec. chim. 14, 139 (1895).

70 Auwers u. Eisenlohr: Spektrochem. Untersuch.

Stabile Form: $d_4^{25.5} = 1,0828$; daraus $d_4^{45.2} = 1,0889$.

$n_a = 1,58932$; $n_D = 1,59750$; $n_\beta = 1,61615$ bei $45,2^\circ$.

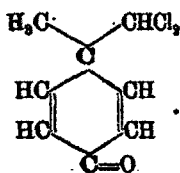
	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{10}O \overline{f}_6$	54,60	55,04	1,44
Gef.	56,88	57,02	2,04
EM	+ 1,78	+ 1,98	+ 0,60
$E\Sigma$	+ 0,98	+ 1,09	+ 44%

Labile Form: $d_4^{25.5} = 1,1076$. $n_a = 1,59886$; $n_D = 1,60598$;

$n_\beta = 1,62619$; $n_\gamma = 1,64190$ bei $23,4^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{10}O \overline{f}_6$	54,60	55,04	1,44	2,30
Gef.	56,12	56,70	2,02	3,25
EM	+ 1,52	+ 1,66	+ 0,58	+ 0,95
$E\Sigma$	+ 0,83	+ 0,91	+ 40%	+ 41%

10. 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-keto-cyclohexadien-2,5,



Dieses Keton ist bereits früher von Auwers und von der Heyden¹⁾ optisch untersucht worden (I); wir haben bei einer erneuten Prüfung des Körpers gut mit den älteren Werten übereinstimmende Zahlen erhalten (II).

I. Siedep.₁₀ = $140^\circ - 142^\circ$. $d_4^{25.5} = 1,2728$. $n_a = 1,53141$;

$n_D = 1,58644$; $n_\beta = 1,54779$; $n_\gamma = 1,55832$ bei 51° .

II. Siedep.₁₀ = 137° . $d_4^{25.5} = 1,2590$. $n_a = 1,52958$; $n_D = 1,53424$;

$n_\beta = 1,54609$ bei $56,2^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_8OCl_2 \overline{f}_7$	45,47	45,75	0,98	1,50
Gef. { I	46,87	47,04	1,19	1,95
II	46,75	47,10	1,21	—
EM (Mittel)	+ 1,24	+ 1,32	+ 0,27	+ 0,45
$E\Sigma$ (Mittel)	+ 0,65	+ 0,69	+ 29%	+ 30%

¹⁾ Ber. 42, 2414 (1909).

Nur ein einziger Aldehyd (vgl. die Tabelle auf S. 72/75) mit gehäuften Konjugationen, der Zimtaldehyd, ist bis jetzt refraktometrisch genauer untersucht worden. Er schließt sich in seinem optischen Verhalten gut an die entsprechend gebauten Phenylbutadiene an, denn die Exaltation seines Brechungsvermögens bleibt nur wenig hinter der jener Körper zurück, während sein Zerstreuungsvermögen sogar noch etwas stärker erhöht ist:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-a}$	$E\Sigma_{\gamma-a}$
Phenylbutadien	+ 3,5	+ 3,7	+ 110%	+ 130%
Zimtaldehyd	+ 3,2	+ 3,5	+ 140%	+ 160%

Man findet hier also dasselbe Verhältnis, wie es bei den analogen Substanzen mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen, dem Styrol und Benzaldehyd, herrscht:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta-a}$	$E\Sigma_{\gamma-a}$
Styrol	+ 1,1	+ 1,15	+ 45%	+ 45%
Benzaldehyd	+ 1,0	+ 1,0	+ 45%	+ 50%

Die Systeme $-C=C-C=C-$ und $-C=C-C=O$ einerseits, $-C=C-C=C-C=C-$ und $-C=C-C=C-C=O$ andererseits sind mithin in refraktometrischer Beziehung paarweise ungefähr gleichwertig, wofür auch eine Reihe früherer Beobachtungen spricht.

Mit dem Zimtaldehyd kann das Sorbinsäuremethylketon (Nr. 2 der Tabelle auf S. 72/75) verglichen werden, denn beide Körper enthalten nur eine zentrale Störung der Konjugationen, allerdings an verschiedenen Stellen des Systems. In der Tat sind bei dieser Substanz Brechungs- und Zerstreuungsvermögen ebenso stark erhöht wie bei jenem Aldehyd. Ein wenig niedriger sind dagegen die optischen Exaltationen bei dem ähnlich gebauten Pseudoionon (Nr. 3), in dessen Molekül neben der zentralen Störung noch eine seitliche vorkommt.

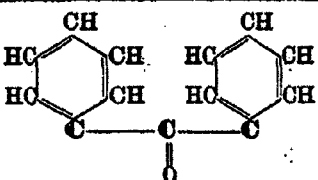
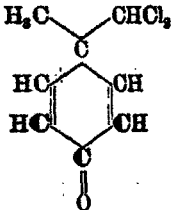
Zutritt von weiteren störenden Substituenten drückt in üblicher Weise die Exaltationen von Refraktion und Dispersion herab.

Tabelle II:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
1		$C_9H_8O \Gamma_4$	132,1	126,5°-127,5° (15'')
2		$C_7H_{10}O \Gamma_2$	110,1	88° (28-29'')
3		$C_{12}H_{20}O \Gamma_3$	192,2	158°-161° (20'')
4		$C_{13}H_{12}O \Gamma_7$	208,1	—
5		$C_{10}H_{10}O \Gamma_4$	146,1	126°-128° (9'')
6		$C_{11}H_{12}O \Gamma_4$	160,1	124,5°-125,0° (10'')
7		$C_{13}H_{14}O_2 \Gamma_4$	188,1	172°-178,5° (12'')
8		$C_{15}H_{20}O \Gamma_2$	192,2	150°-151° (24'')

Aldehyde u. Ketone.

d_{410}^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für							
			M_n	M_D	$M_\beta - M_n$	$M_\gamma - M_n$	Σ_n	Σ_D	$\Sigma_\beta \Sigma_n$	$\Sigma_\gamma \Sigma_n$
1,048	1,6105	1,6220	+4,31	+4,55	+1,42	+2,59	+3,19	+3,44	+141%	+160%
0,894	1,5087	1,5172	+3,40	+3,68	+1,04	—	+3,09	+3,34	+142%	—
0,896	1,5238	1,5309	+5,15	+5,53	+1,61	+2,98	+2,63	+2,88	+129%	+150%
1,105	1,6533	1,6649	+6,20	+6,89	+2,40	—	+2,96	+3,22	+144%	—
1,029	1,5858	1,5947	+3,79	+4,10	+1,15	—	+2,60	+2,81	+106%	—
1,028	1,5735	1,5811	+3,15	+3,35	+1,05	—	+1,97	+2,10	+91%	—
1,091	1,5750	1,5864	+3,79	+4,09	+1,38	—	+2,02	+2,17	+107%	—
0,944	1,5143	1,5193	+2,49	+2,69	+0,83	+1,51	+1,30	+1,40	+75%	+84%

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
9	 <p>a) stabil b) labil</p>	$C_{15}H_{10}O_2$	182,1	174,0°-174,3° (17'')
10		$C_8H_7OCl_2$	191,0	197° (10'')

Im einzelnen sind zwar die Beträge nach den bisher vorliegenden Beobachtungen sehr verschieden, doch entsprechen die Unterschiede größtenteils bestimmten Gesetzmäßigkeiten.

Das Benzalacetophenon (Nr. 4) z. B. weist fast die gleichen spezifischen Exaltationen auf wie der Zimtaldehyd, da die in dem zweiten Phenyl neu hinzugesetzte, in gekreuzter Lage befindliche Konjugation dem Einfluß der Störung ungefähr das Gleichgewicht hält, ganz so wie es bei den Styrolen und ihren α -Phenylderivaten der Fall ist.

Im Benzalaceton (Nr. 5), wo diese Kompensation fehlt, sind die Exaltationen wesentlich geringer.

Ein ähnliches Verhältnis findet sich beim Benzal-methyl-äthylketon (Nr. 6) und dem Benzal-acetylaceton (Nr. 7) wieder: beide Substanzen verhalten sich optisch ungefähr gleich, obwohl die zweite eine gekreuzte Doppelbindung mehr enthält.

Ein Vergleich beider Körper mit dem Benzalaceton zeigt ferner, daß die Exaltationen mit der Zahl der störenden Substituenten sinken, wie dies auch anderweitig regelmäßig beobachtet worden ist.

Auffallend niedrig erscheinen dagegen die beim β -Ionon (Nr. 8) beobachteten Exaltationen, namentlich im Brechungs-

u. Ketone (Fortsetzung).

d_4^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	Exaltation für							
			M_a	M_D	$M_{\beta}-M_a$	$M_{\gamma}-M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_{\beta}\Sigma_a$	$\Sigma_{\gamma}\Sigma_a$
—	—	—	+1,78	+1,98	+0,60	—	+0,98	+1,09	+44%	—
1,110	1,5999	1,6075	+1,52	+1,66	+0,58	+0,95	+0,83	+0,91	+40%	+41%
1,291	1,5456	1,5504	+1,24	+1,32	+0,27	+0,45	+0,65	+0,69	+29%	+30%

vermögen. Vermutlich wird dies auf die Anhäufung von Methylgruppen in der Nähe des konjugierten Systems zurückzuführen sein, da ähnliches wiederholt beobachtet worden ist.¹⁾ Ob daneben vielleicht noch nicht erkannte sterische Eigentümlichkeiten des Moleküls eine Rolle spielen, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Alle bisher besprochenen Aldehyde und Ketone enthalten eine fortlaufende Kette von drei Doppelbindungen. Vertreter dieser Körpergruppen mit gekreuzten Doppelbindungen sind bisher leider kaum untersucht worden; auch werden sich einfache acyclische Verbindungen derartiger Konstitution nur schwer in reinem Zustand herstellen lassen.

Die beiden in die Tabelle aufgenommenen Beispiele für diese Art von Verbindungen, das Benzophenon (Nr. 9) und das gechlorte Dimethyl-cyclohexadienon (Nr. 10) lassen jedoch immerhin den optischen Gegensatz, der zwischen gehäufter und gekreuzter Konjugation auch in dieser Körperklasse besteht, genügend erkennen. Auch das zahlenmäßige Verhältnis scheint ähnlich zu sein, wie zwischen den ent-

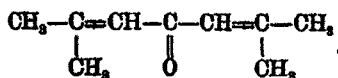
¹⁾ Vgl. in der vorhergehenden Abhandlung (S. 16—17) Cyclocitral.

sprechenden Gruppen der Kohlenwasserstoffe, doch läßt das spärliche Material keinen sicheren Vergleich zu.

Überhaupt bedürfen die optischen Verhältnisse der mehrfach ungesättigten Ketone noch weiterer Klärung, denn eine ganze Reihe von Beobachtungen läßt sich vorläufig nicht ohne weiteres in den Rahmen der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten einfügen.

Dies gilt in erster Linie vom

Phoron,



Als das am leichtesten zugängliche, zweifach ungesättigte, acyclische Keton ist dieser Körper häufig sowohl in chemischer, wie in physikalischer Beziehung untersucht worden.

Optische Bestimmungen liegen in erster Linie von Brühl¹⁾ (I) und von Kanonnikoff²⁾ (II) vor. Da die verschiedenen — je vier — Beobachtungsreihen beider Forscher gut untereinander übereinstimmen, begnügen wir uns damit, je eine von ihnen hier wiederzugeben.

I. Siedep.₇₄₅ = 197,2°. Schmelzp. = 28°. $d_4^{20} = 0,8850$.

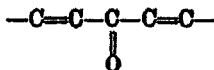
$n_a = 1,49393$; $n_D = 1,49982$; $n_f = 1,51527$ bei 20°.³⁾

II. $d_4^{28} = 0,88104$. $n_a = 1,49150$; $n_D = 1,49784$;

$n_f = 1,51814$ bei 28°.

	M_a	M_D	$M_f - M_a$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}^{\text{I}}$	42,57	42,84	0,27
Gef. {	I. 45,42	45,88	1,46
	II. 45,43	45,89	1,46
EM (Mittel)	+ 2,86	+ 3,05	+ 0,80
EΣ („)	+ 2,07	+ 2,21	+ 91%

Die gefundenen Exaltationen sind weit höher, als man sie nach Analogien für eine Substanz mit dem gekreuzten System

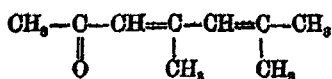


¹⁾ Ann. Chem. 235, 14 (1886).

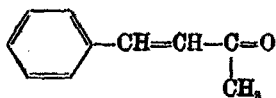
²⁾ Dies. Journ. [2] 31, 352 (1885).

³⁾ Wegen der starken Gelbfärbung des Phorons läßt sich n_f nicht bestimmen.

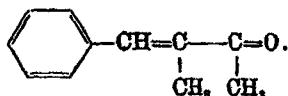
erwarten sollte. Sie würden dagegen gut zu der ursprünglich von Baeyer für das Phoron angenommenen unsymmetrischen Formel



passen, denn danach läge ein Molekül mit zweifach zentral gestörter gehäufter Konjugation vor, und die Substanz sollte optisch etwa dem Benzalacetone



entsprechen, oder dem γ -Benzal-methyl-äthylketone,



Annähernd ist dies, wie man beim Vergleich sieht, der Fall.

Gegen die unsymmetrische Formel sprechen aber so gewichtige chemische Gründe, namentlich die in letzter Zeit von Skita¹⁾ und von Harries²⁾ ausgeführten Reduktions- und Oxydationsversuche, daß man sie nicht mehr ernstlich in Betracht ziehen kann. Höchstens dürfte man annehmen, daß dem gewöhnlichen, symmetrisch gebauten Phoron in der Regel eine gewisse Menge des isomeren Produktes beigemischt ist.

Eigene Versuche des Einen von uns (E.) sprechen nämlich dafür, daß die auf dem gewöhnlichen Wege gewonnenen Phoronpräparate meist nicht einheitlich sind. Bei der Rektifikation im Vakuum beobachtet man nämlich in der Regel einen zwar kleinen, aber deutlichen Sprung. Beispielsweise siedete von einem Präparat, das wir den Höchster Farberwerken verdanken, unter einem Druck von 14 mm der erste Teil konstant bei 79,8°, dann stieg das Thermometer rasch auf 81,8° und der Rest der Substanz ging bis auf einen kleinen Rückstand zwischen 81,8° und 82,0° über. In einem anderen Falle siedeten die beiden Fraktionen unter 18 mm Druck zwischen 84,5°—88° und 87,5°—89°. Auch fiel es auf, daß

¹⁾ Ber. 43, 3895 (1910).

²⁾ Ann. Chem. 374, 347 (1910).

manche Präparate leicht erstarrten, während andere selbst bei längerer Abkühlung durch Eis flüssig blieben, eine Beobachtung, die uns auch von anderer Seite bestätigt worden ist.

Die optische Untersuchung der verschiedenen Fraktionen hat freilich wesentliche Unterschiede nicht ergeben, wenigstens nicht im Brechungsvermögen, und die Werte für die Dispersion sind zu schwankend, als daß man einen sicheren Schluß ziehen könnte.

I. Siedep. ₁₄ = 79,8°.	$d_{4}^{18,1} = 0,8854.$	$n_a = 1,48844;$
	$n_D = 1,48847;$	$n_\beta = 1,50182$ bei 18,1°.
II. Siedep. ₁₄ = 81,8°—82°.	$d_{4}^{18,0} = 0,8898.$	$n_a = 1,48849;$
	$n_D = 1,49382;$	$n_\beta = 1,51016$ bei 18,0°.
III. Siedep. ₁₈ = 84,5°—86°.	$d_{4}^{21,0} = 0,8852.$	$n_a = 1,48496;$
	$n_D = 1,49025;$	$n_\beta = 1,50603$ bei 21,0°.
IV. Siedep. ₁₈ = 87,5°—89,0°.	$d_{4}^{21,0} = 0,8884.$	$n_a = 1,48952;$
	$n_D = 1,49506;$	$n_\beta = 1,50970$ bei 21,0°.

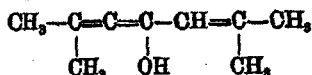
	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_9H_8OF_2$	42,57	42,84	0,88
I.	44,58	44,98	1,44
Gef. { II.	44,77	45,19	1,68
III.	44,71	45,12	1,64
IV.	44,90	45,84	1,57
	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$
I.	+ 1,46	+ 1,15	+ 64%
II.	+ 1,59	+ 1,70	+ 91%
III.	+ 1,55	+ 1,85	+ 84%
IV.	+ 1,69	+ 1,81	+ 78%

Wenn auch die bei diesen Präparaten gefundenen Exaltationen nicht ganz an die von Brühl und Kanonnikoff beobachteten heranreichen, so sind sie doch noch sehr beträchtlich höher als diejenigen, die beispielsweise das genau untersuchte Benzophenon aufweist.¹⁾ Solange nicht andere aliphatische Ketone mit gekreuzten Doppelbindungen refraktometrisch untersucht sind, ist ein abschließendes Urteil über das einstweilen auffallende optische Verhalten des Phorons nicht möglich. Nur

¹⁾ An einem Präparat aus der Sammlung des hiesigen Instituts wurden allerdings erheblich niedrigere Werte für Refraktion und Dispersion gefunden, doch besaß dieses Präparat ein auffallend hohes spezifisches Gewicht — $d_{4}^{20} = 0,898$ —, so daß es nicht einwandfrei erscheint.

sei darauf aufmerksam gemacht, daß auch das Mesityloxyd nach Harries¹⁾ regelmäßig ein Gemisch verschiedener Modifikationen sein soll, und daß bereits Brühl²⁾ für beide Substanzen die Möglichkeit einer Keto-Enol-Desmotropie in Erwägung gezogen hat.

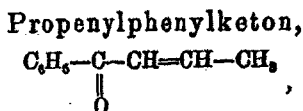
Für einen Körper von der Formel



berechnet sich $M_a = 43,59$, $M_D = 43,89$, $M_D - M_a = 0,96$. Berechnet man für diese Zahlen die Exaltationen der gefundenen Werte, so findet man, wie hier nicht im einzelnen dargelegt werden soll, daß die gefundenen Refraktionswerte sich mit der Annahme, daß in den untersuchten Phoronpräparaten wechselnde Gemische der Keto- und der Enolform vorgelegen haben, gut vereinigen lassen, die Dispersionswerte dagegen weniger. Die Frage nach der Einheitlichkeit des Phorons bedarf daher weiterer Prüfung, und ebenso ist die optische Untersuchung analoger Körper erforderlich.

Während es sich beim Phoron um auffällig hohe Exaltationen handelt, findet man Beispiele für das Gegenteil häufiger in der Literatur. Die Ursache für diese scheinbaren Ausnahmen von den allgemeinen Regeln ist fast immer die altbekannte: leichte Polymerisation oder Oxydation der betreffenden Substanzen, so daß keine reinen, monomeren Proben untersucht werden konnten.

Näher untersucht haben wir von derartigen Substanzen u. a. das



das zuerst von Kohlunt³⁾ dargestellt worden ist und optisch normal sein soll.

Da Kohler⁴⁾ bald darauf nachgewiesen hat, daß auf dem von Kohlunt benutzten Wege regelmäßige Gemische entstehen,

¹⁾ Ber. 32, 1328 (1899).

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 195 (1894).

³⁾ Inaug.-Diss, Heidelberg 1908.

⁴⁾ Am. chem. Journ. 42, 393 (1909).

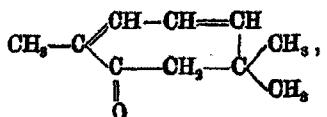
die überhaupt kein ungesättigtes Keton enthalten, erklärt sich jene auffallende Angabe ohne weiteres.

Wir selbst haben die Verbindung mehrfach nach der von Kohler gegebenen Vorschrift hergestellt, konnten jedoch kein Präparat gewinnen, das frei von Polymerisationsprodukten gewesen wäre. Dies ergab sich deutlich aus dem Verhältnis der Dispersion zur Refraktion, denn für erstere wurden Exaltationen bis zu 17% für $\Sigma_7 - \Sigma_5$ gefunden, während die beobachteten Molrefractionen sogar noch etwas hinter den berechneten Werten zurückblieben.

Da sich die Homologen dieser Substanz nach den Erfahrungen von Kohler zum Teil noch leichter polymerisieren und zum Teil noch schwieriger darzustellen sind, haben wir vorläufig von weiteren Versuchen abgesehen, obwohl die optische Erforschung gerade dieser Substanzen erhebliches Interesse bietet.

Ferner haben wir uns mit dem

Eucarvon,



beschäftigt.

Wallach, der dieses interessante Keton am genauesten untersucht hat, fand an zwei verschiedenen Präparaten folgende Werte:

- I.) Siedep.₂₀ = 104°–106°. d^{20} = 0,952. n_D^{20} = 1,5048.
Daraus: M_D = 46,88 (45,26). EM_D = + 1,57. $E\Sigma_D$ = + 1,05.
- II.) Siedep.₁₅ = 85°–87°. d^{21} = 0,949. n_D^{21} = 1,5092.
Daraus: M_D = 47,82 (45,26). EM_D = + 2,06. $E\Sigma_D$ = + 1,37.

Das Molekül des Ketons enthält ein System gehäufte Konjugationen, und wenn auch zwei Störungen vorhanden sind, so war doch das gefundene Brechungsvermögen niedriger, als man erwarten sollte.

Um die optische Charakteristik der Substanz zu vervollständigen, haben wir auch ihr Zerstreungsvermögen bestimmt.

¹) Ann. Chem. 305, 238 (1899).

²) Ann. Chem. 339, 106 (1905).

Das hierzu verwendete Präparat stellten wir nach der Vorschrift von Wallach aus Carvonhydrobromid, das aus Äther umkrystallisiert worden war, dar, verwandelten es in sein Semicarbazon — Schmelzp.: 183° — $184,5^{\circ}$ nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol — und setzten das Keton durch Erhitzen mit Oxalsäure im Dampfstrom wieder in Freiheit. Das erhaltene, völlig inaktive Produkt war, wie andere Ketone mit gehäuften Doppelbindungen, auch nach wiederholter Destillation im Vakuum deutlich gelblich gefärbt, doch konnte die Linie H_{γ} gemessen werden.

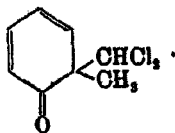
Siedep.₂₂ = 99° — 100° . $d^{14,5} = 0,9517$. $n_a = 1,50492$;
 $n_D = 1,51041$; $n_{\beta} = 1,52501$, $n_{\gamma} = 1,53937$ bei $17,6^{\circ}$.

	M_a	M_D	$M_{\beta}-M_a$	$M_{\gamma}-M_a$
Ber. für $C_{10}H_{14}O\overline{F}_2$	44,98	45,26	0,90	1,45
Gef.	46,88	47,31	1,57	2,67
EM	+ 1,90	+ 2,05	+ 0,67	+ 1,22
EZ	+ 1,27	+ 1,37	+ 74%	+ 84%

Der von uns für M_D gefundene Wert stimmt, wie man sieht, genau mit Wallachs Beobachtung an seinem zweiten Präparat überein. Da ferner das Eucarvon beim Aufbewahren sein spezifisches Gewicht nur sehr langsam ändert, also nicht zur Polymerisation neigt, darf man annehmen, daß die für Refraktion und Dispersion des Körpers erhaltenen Zahlen der Wirklichkeit entsprechen. Darnach würde dieses Keton in seinen optischen Eigenschaften dem β -Ionon sehr ähneln, und damit gewinnt die Vermutung an Wahrscheinlichkeit, daß in beiden Fällen die dem konjugierten System nahe stehende gem. Dimethylgruppe die Ursache der verhältnismäßig niedrigen Exaltationen ist.

Bereits früher haben wir die Möglichkeit einer solchen Beeinflussung gelegentlich in Erwägung gezogen, und jedenfalls verdient dieser Punkt eine systematische Untersuchung. An dieser Stelle möchten wir nur zum Schluß noch auf ein Keton hinweisen, dessen optisches Verhalten ohne Annahme jenes Faktors gänzlich den sonst geltenden Regeln widersprechen würde, nämlich das

1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-3,5-on-2,



Dieser Körper, der aus *o*-Kresol, Chloroform und Alkali gewonnen wird, besitzt nach den Untersuchungen von Auwers und von der Heyden¹⁾ trotz seiner gehäuften Konjugationen, die nur eine zentrale Störung enthalten, ein nur mäßig erhöhtes Brechungsvermögen, und auch die Exaltation seiner Dispersion ist weit entfernt von der ähnlich gebauter Körper.

Wir haben zunächst die früheren Beobachtungen nachgeprüft und vollkommen bestätigt gefunden, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. Die neu untersuchten Präparate (III u. IV) waren aus Ligroin umkristallisiert und darauf im Vakuum destilliert.

I. Siedep. ₁₃ = 115°–115,5°. $d_4^{16} = 1,2557$. $n_D = 1,52856$; $n_B = 1,54195$ bei 46°. ²⁾ $n_a = 1,52807$;
II. Siedep. ₁₃ = 115°–115,5°. $d_4^{16} = 1,2573$. $n_D = 1,52908$; $n_B = 1,54159$ bei 44°. ²⁾ $n_a = 1,52275$;
III. Siedep. ₁₀ = 109°. $d_4^{20,5} = 1,2700$. $n_a = 1,52766$; $n_D = 1,53284$; $n_B = 1,54660$ bei 38,5°.
IV. Siedep. ₁₄ = 114,5°–115,0°. $d_4^{16,16} = 1,2808$. $n_a = 1,53514$; $n_D = 1,54027$; $n_B = 1,55480$ bei 16,75°. ²⁾

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	
Ber. für $C_8H_8OCl_2$ \bar{F}_2	45,47	45,75	0,98	
Gef. {	I.	46,47	46,88	1,40
	II.	46,39	46,86	1,39
	III.	46,29	46,87	1,38
	IV.	46,44	46,81	1,37
EM (Mittel)	+ 0,98	+ 1,06	+ 0,46	
EZ (Mittel)	+ 0,49	+ 0,56	+ 49°/o	

Die Exaltationen sind noch viel geringer als beim Eucarvon.

Es scheint also, daß die Gruppe $>C \begin{matrix} \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ einen noch weit

¹⁾ Ber. 42, 2414 (1909).

²⁾ Die sehr unsichere Ablesung der Linie H_γ ist nicht berücksichtigt worden.

³⁾ In unterkühltem Zustand untersucht.

stärkeren optischen Einfluß auszuüben vermag als die Gruppe $>C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Daß in rein chemischer Hinsicht dem chlorhaltigen Radikal eine größere, namentlich sterisch hindernde, Wirkung zukommt, wurde schon früher festgestellt.

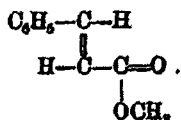
III. Ester.

Säuren, deren Molekül gehäufte oder gekreuzte Konjugationen enthält, pflegen verhältnismäßig hoch zu schmelzen und lassen sich daher nur schwierig in homogenem Zustand refraktometrisch untersuchen. Man ist deshalb vorläufig auf die Ester dieser Verbindungen angewiesen. Aber auch bei diesen steckt die systematische Forschung noch zum Teil in den Anfängen, denn es lassen sich wohl innerhalb bestimmter Gruppen Regelmäßigkeiten erkennen, doch ist es noch nicht möglich, den Einfluß aller hier in Betracht kommenden Faktoren sicher festzustellen. So bietet sich denn zurzeit hier noch ein buntes Bild von Gesetzmäßigkeiten und schwer zu deutenden Abweichungen, die eine weitere Bearbeitung dieses Gebietes besonders notwendig erscheinen lassen.

Die folgende Zusammenstellung hat den Zweck, Belege für beides zu erbringen und auf die Stellen hinzuweisen, wo die weitere Forschung zunächst einzusetzen hat.

Da die Verhältnisse bei den Estern aromatischer und hydroaromatischer Verbindungen am einfachsten liegen, stellen wir diese an die Spitze und lassen die acyclischen Substanzen folgen.

1. Zimtsäuremethylester,



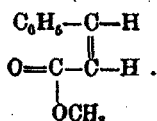
Präparat von C. Liebermann, untersucht von Brühl¹⁾

$$d_4^{21.4} = 1,0881. \quad n_D = 1,56881; \quad n_D = 1,57681; \quad n_D = 1,59940; \\ n_D = 1,62155 \text{ bei } 21,4^\circ.$$

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 391, 404 (1896).

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O_2 \cdot \frac{1}{4}$	45,62	45,97	1,10	1,75
Gef.	48,76	49,94	2,18	3,68
<i>EM</i>	+ 3,14	+ 3,97	+ 1,06	+ 1,93
<i>EΣ</i>	+ 1,94	+ 2,08	+ 96%	+ 111%

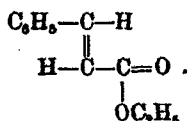
2. Allozimtsäuremethylester,

Präparat wie unter 1.¹⁾

$$d_4^{22.0} = 1,0761. \quad n_\alpha = 1,54981; \quad n_D = 1,55616; \quad n_\beta = 1,57500; \\ n_\gamma = 1,59262 \text{ bei } 22,9^\circ.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O_2 \cdot \frac{1}{4}$	45,62	45,97	1,10	1,75
Gef.	47,94	48,48	1,84	3,08
<i>EM</i>	+ 2,32	+ 2,46	+ 0,74	+ 1,33
<i>EΣ</i>	+ 1,43	+ 1,52	+ 67%	+ 76%

3. Zimtsäureäthylester,

Präparat wie unter 1.²⁾

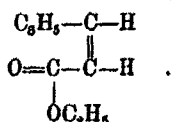
$$d_4^{20.0} = 1,0490. \quad n_\alpha = 1,55216; \quad n_D = 1,55982; \quad n_\beta = 1,58043; \\ n_\gamma = 1,60058 \text{ bei } 20^\circ.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O_2 \cdot \frac{1}{4}$	50,22	50,58	1,17	1,86
Gef.	53,65	54,27	2,25	3,92
<i>EM</i>	+ 3,43	+ 3,69	+ 1,08	+ 1,96
<i>EΣ</i>	+ 1,95	+ 2,10	+ 92%	+ 105%

1) Brühl, a. a. O.

2) Brühl, a. a. O. S. 392, 404; Ann. Chem. 235, 19 (1886).

4. Allozimtsäureäthylester,

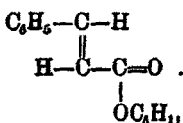


Präparat wie unter 1.¹⁾

$d_4^{22,05} = 1,0465$. $n_a = 1,59769$; $n_D = 1,54416$; $n_\beta = 1,56140$;
 $n_\gamma = 1,57748$ bei $22,05^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ $\sqrt{4}$	50,22	50,58	1,17	1,86
Gef.	52,61	53,14	1,91	3,19
EM	+ 2,39	+ 2,56	+ 0,74	+ 1,33
$E\Sigma$	+ 1,36	+ 1,45	+ 63%	+ 72%

5. Zimtsäureamylester,

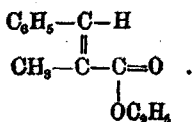


Von Walden²⁾ durch Digestion von Zimtsäure, l-Amyl-
 alkohol und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen.

Siedep.₂₀ = 192° . $d_4^{20,0} = 0,9992$. $n_D^{20} = 1,5385$.

$M_D = 68,93$ (64,44). $EM_D = + 3,89$. $E\Sigma_D = + 1,76$.

6. α -Methylzimtsäureäthylester,



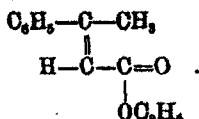
α -Methylzimtsäure wurde zunächst aus verdünntem Alkohol
 umkristallisiert, dann im Vakuum destilliert — Siedep.₂₁ = 190° —
 und schließlich durch 7 stündiges Erwärmen mit absolutem
 Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure verestert. Das ge-
 samte Reaktionsprodukt ging bei der Destillation konstant über.

Siedep.₂₀ = 162° — 163° . $d_4^{20,6} = 1,0821$. $n_a = 1,54074$; $n_D = 1,54753$;
 $n_\beta = 1,56500$; $n_\gamma = 1,58162$ bei $20,6^\circ$.

¹⁾ Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 392, 404 (1896).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 579 (1896).

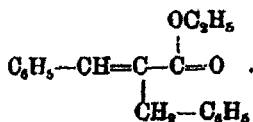
	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_2F$	54,82	55,20	1,24	1,98
Gef.	57,88	58,48	2,18	3,58
EM	+ 3,04	+ 3,28	+ 0,89	+ 1,60
$E\Sigma$	+ 1,60	+ 1,72	+ 72%	+ 81%

7. β -Methylzimtsäureäthylester,

Das Präparat war von Herrn Murawski nach einer Vorschrift von Posner¹⁾ aus Acetophenon, Bromessigester und Zink dargestellt worden. Optisch untersucht von Eisenlohr.

Siedep.₀ = 188,0°—188,5°. $d^{16,6} = 1,0392$. $n_a = 1,58980$;
 $n_D = 1,54558$; $n_\beta = 1,56165$; $n_\gamma = 1,57654$ bei 16,6°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_2F$	54,82	55,20	1,24	1,98
Gef.	57,88	57,89	1,96	3,25
EM	+ 2,51	+ 2,69	+ 0,72	+ 1,27
$E\Sigma$	+ 1,82	+ 1,42	+ 58%	+ 64%

8. α -Benzylzimtsäureäthylester,

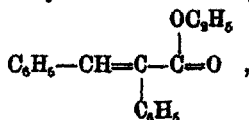
Ein von Herrn Rupe freundlichst zur Verfügung gestelltes Präparat der freien Säure wurde durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure in den Ester verwandelt und dieser durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt. Gelblich gefärbtes Öl, das nach einigen Stunden zu einer harten Krystallmasse erstarrte. Schmelzp. 38°—39°.

Siedep.₃₀ = 227°—229°. $d^{20,0} = 1,0831$. $n_a = 1,58168$; $n_D = 1,56850$;
 $n_\beta = 1,60717$ bei 16,1°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{16}H_{18}O_2F$	78,73	79,31	1,89	3,03
Gef.	81,72	82,51	2,88	4,77
EM	+ 2,99	+ 3,20	+ 0,99	+ 1,74
$E\Sigma$	+ 1,12	+ 1,20	+ 52%	+ 57%

¹⁾ Dies. Journ. [2] 82, 487 (1910).

9. α -Phenylzimtsäureäthylester,

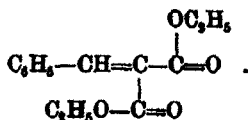


Auch die zu diesem Ester gehörende Säure verdanken wir Herrn Rupe. Der Ester wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl gewonnen und im Vakuum rektifiziert. Das gelblich gefärbte Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu Krystallen, die bei 28° schmolzen.

Siedep.₃₀ = 214°—215°. $d^{15,2} = 1,0971$. $n_D = 1,58973$; $n_D = 1,59723$;
 $n_p = 1,61959$ bei 18,55°.

	M_a	M_D	$M_p - M_a$
Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Γ_7	74,18	74,69	1,82
Gef.	77,53	78,38	3,16
EM	+ 3,40	+ 3,64	+ 1,34
$E\Sigma$	+ 1,35	+ 1,44	+ 74%

10. Benzalmalonsäurediäthylester,

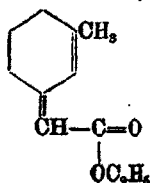


Von Herrn Voss nach bekannter Methode dargestellt und optisch untersucht.

Siedep.₁₄ = 189°—190°. $d^{20,0} = 1,1045$. $n_D = 1,53242$; $n_D = 1,53894$;
 $n_p = 1,55697$; $n_\gamma = 1,57444$ bei 20,4°.

	M_a	M_D	$M_p - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ Γ_4	65,66	66,09	1,40	2,25
Gef.	69,87	70,38	2,66	4,52
EM	+ 4,01	+ 4,29	+ 1,36	+ 2,27
$E\Sigma$	+ 1,62	+ 1,73	+ 90%	+ 101%

11. 1-Methylcyclohexen-1-methencarbonsäureäthylester-3,



Diese Verbindung stellte Herr Murawski analog dem

kürzlich von Auwers und Peters¹⁾ beschriebenen Ester der zweifach methylierten Säure dar, indem er auf eine benzolische Lösung von Methylcyclohexanon und Bromessigsäureäthylester Zink einwirken ließ und aus dem entstandenen Oxyester durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat Wasser abspaltete. Nach mehrfacher Rektifikation im Vakuum wurde ein farbloses Öl erhalten, das unter 15 mm Druck konstant bei 134°—135,5° überging.

$$d_{4}^{17,3} = 0,9980. \quad n_{\alpha} = 1,51958; \quad n_D = 1,52587; \quad n_{\beta} = 1,54291; \\ n_{\gamma} = 1,55953 \text{ bei } 17,3^{\circ}.$$

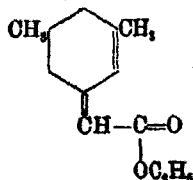
M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
54,73	55,28	2,04	3,48

Die Werte stimmen gut mit den bei dem homologen Ester erhaltenen (vgl. unten) überein. Da aber bei dem Homologen die Beobachtung gemacht worden war, daß die direkt gewonnenen Präparate trotz ihres konstanten Siedepunktes anscheinend noch geringe Beimengungen einer fremden Substanz enthalten und völlig reine Produkte nur aus der krystallisierten Säure erhalten werden können, wurde auch im vorliegenden Falle der Ester in die Säure verwandelt und diese darauf durch Umkrystallisieren gereinigt und in den Ester zurückverwandelt. Dieses neue Präparat wies in der Tat noch etwas höhere Exaltationen auf.

$$\text{Siedep.}_{15} = 133,5^{\circ}-135,0^{\circ}. \quad d_{4}^{17,3} = 0,9987. \quad n_{\alpha} = 1,52646; \\ n_D = 1,53312; \quad n_{\beta} = 1,55148; \quad n_{\gamma} = 1,56940 \text{ bei } 17,3^{\circ}.$$

	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_{11}H_{16}O_3$	51,22	51,52	0,98	1,58
Gef.	55,32	55,91	2,18	3,72
EM	+ 4,10	+ 4,39	+ 1,20	+ 2,14
$E\Sigma$	+ 2,28	+ 2,44	+ 123%	+ 135%

12. 1,5-Dimethylcyclohexen-1-methencarbonsäure-äthylester-3,



Von den Beobachtungsreihen, die Auwers und Peters

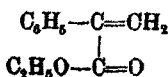
¹⁾ Ber. 43, 3104 (1910).

(a. a. O.) an sechs verschiedenen Präparaten dieser Substanz erhalten, genügt es hier diejenige anzuführen, die sich auf die reinste Probe bezieht.

Siedep.₁₆ = 145°–147°. $d_4^{16.0} = 0,9701$. $n_D = 1,51237$;
 $n_D = 1,51848$; $n_B = 1,53424$; $n_Y = 1,54950$ bei 20,6°.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$ \bar{f} :	55,82	56,18	1,05	1,70
Gef.	60,06	60,67	2,15	3,82
EM	+ 4,24	+ 4,54	+ 1,10	+ 1,92
$E\Sigma$	+ 2,19	+ 2,34	+ 105%	+ 113%

13. Atropasäureäthylester,



Wurde durch Schütteln von atropasäurem Silber mit Jodäthyl bei Zimmertemperatur dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Farbloses Öl.

Da die Substanz in der Literatur noch nicht beschrieben worden ist, wurde sie analysiert.¹⁾

	C	H
Ber. für $C_{11}H_{15}O_2$	75,0	6,8
Gef.	74,6	7,1

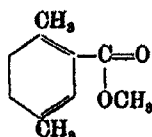
I. Siedep.₁₆ = 124,0°–124,4°. $d_4^{16.1} = 1,0508$. $n_D = 1,52151$;
 $n_D = 1,52605$; $n_B = 1,53871$; $n_Y = 1,54996$ bei 16,1°.

II. Siedep.₁₄ = 120,2°–120,4°. $d_4^{15.7} = 1,0498$. $n_D = 1,52086$;
 $n_D = 1,52618$; $n_B = 1,53884$; $n_Y = 1,55089$ bei 15,7°.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{15}O_2$ \bar{f} :	50,22	50,58	1,17	1,86
Gef. { I.	51,07	51,44	1,41	2,32
II.	51,07	51,50	1,47	2,40
EM (Mittel)	+ 0,85	+ 0,89	+ 0,27	+ 0,50
$E\Sigma$ (Mittel)	+ 0,48	+ 0,51	+ 23%	+ 27%

¹⁾ Die Originalzahlen sind leider verloren gegangen.

14. 1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3-carbonsäure-methylester-2,



Diese Substanz wurde von Auwers und Hessenland¹⁾ aus dem Silbersalz der zugehörigen Säure durch Digestion mit Jodmethyl erhalten. Wir führen von den verschiedenen Beobachtungsreihen, die befriedigend untereinander übereinstimmen, hier nur die von den Autoren als zuverlässigste bezeichnete an (I).

Da vor Aufdeckung des Einflusses, den störende Substituenten auf das optische Verhalten ungesättigter Substanzen ausüben, die damals gefundenen refraktometrischen Werte auffallend erschienen, hat Herr Dr. K. Müller an einem kürzlich dargestellten neuen Präparat des Esters auf unseren Wunsch nochmals das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des Körpers untersucht. Die gefundenen Werte (II) stimmen vortrefflich mit den früheren überein.

I. Siedep.₁₀ = 79°–81°. d_4^{18} = 0,9965. $n_D = 1,47191$;
 $n_D = 1,47545$; $n_B = 1,48880$; $n_Y = 1,49125$ bei 18,2°.

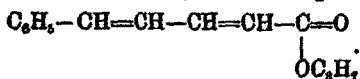
II. Siedep.₁₄ = 89,5°–90,0°. $d_4^{16,5}$ = 0,9976. $n_D = 1,47388$;
 $n_D = 1,47681$; $n_B = 1,48544$; $n_Y = 1,49300$ bei 16,8°.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$, \bar{r}	46,62	46,90	0,91	1,47
Gef. {	I.	46,68	1,00	1,63
	II.	46,74	1,02	1,65
EM (Mittel)	+ 0,09	+ 0,11	+ 0,10	+ 0,17
$E\Sigma$ („)	+ 0,05	+ 0,07	+ 11%	+ 12%

Anhangsweise lassen wir noch einige Beobachtungen folgen, die sich auf Körper mit vier aufeinander folgenden konjugierten Doppelbindungen beziehen.

¹⁾ Ber. 41, 1823, 1831 (1908).

15. Cinnamylidenessigsäure-isopropylester,

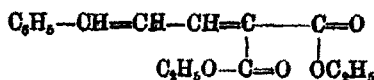


Die nach Doebner¹⁾ bereitete reine Säure wurde in ihr Silbersalz verwandelt und aus diesem durch Digestion mit Isopropyljodid der Ester hergestellt. Gelbes Öl.

Siedep.₉ = 169°. $d_4^{18.0} = 1,0256$. $n_D = 1,59449$;
 $n_D = 1,60663$; $n_B = 1,64244$ bei 18,7°.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$	68,52	68,97	1,47
Gef.	71,31	72,49	4,56
<i>EM</i>	+ 7,79	+ 3,52	+ 3,09'
<i>EΣ</i>	+ 3,60	+ 3,94	+ 210%

16. Cinnamylidenmalonsäure-diamylester,

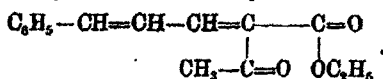


Die Säure wurde nach der Vorschrift von Liebermann²⁾ gewonnen; bei der Veresterung mit Isoamylalkohol folgten wir den Angaben Thieles³⁾ über die Darstellung des Methylesters der Säure.

Siedep.₁₂ = 212°–214°. $d_4^{19.5} = 1,0870$. $n_D = 1,60221$;
 $n_D = 1,61599$; $n_B = 1,65914$ bei 19,8°.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$
Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$	101,9	102,6	2,06
Gef.	118,1	115,2	8,50
<i>EM</i>	+ 11,2	+ 12,6	+ 6,44
<i>EΣ</i>	+ 3,13	+ 3,52	+ 313%

17. Cinnamylidenacetessigsäure-äthylester,



Dargestellt nach Knoevenagel⁴⁾ durch Kondensation von Zimtaldehyd und Acetessigester mittels Piperidin bei –12°.

¹⁾ Ber. 35, 2187 (1902).

²⁾ Ber. 28, 1439 (1895).

³⁾ Ann. Chem. 306, 253 (1899).

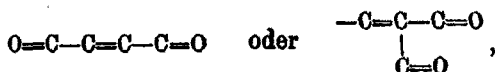
⁴⁾ Ber. 31, 734 (1898).

Siedep.₁₈ = 217°—220°. $d_4^{17.4} = 1,0823$. $n_a = 1,60483$;
 $n_D = 1,61550$; $n_\beta = 1,66216$ bei 17,4°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{15}H_{16}O_3F_2$	68,12	68,60	1,55
Gef.	77,61	78,76	5,87
<i>EM</i>	+ 9,49	+ 10,16	+ 4,32
<i>EΣ</i>	+ 3,89	+ 4,18	+ 279%

b) Aliphatische Ester.

Fast alle acyclischen Ester mit gehäuften oder gekreuzten Konjugationen, über die zurzeit optische Bestimmungen vorliegen, enthalten die Systeme

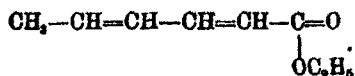


während Verbindungen mit der Atomgruppierung



also Ester von zweifach ungesättigten Monocarbonsäuren, noch kaum untersucht worden sind. Nur diese, die wir hier an erster Stelle bringen, sind aber mit den oben aufgeführten aromatischen Substanzen direkt vergleichbar.

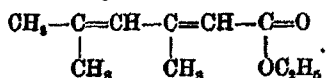
18. Sorbinsäureäthylester,



Wurde von Herrn Rohde aus dem Silbersalz der reinen Säure durch Jodäthyl gewonnen.

Siedep.₁₄ = 76°. $d_4^{20.15} = 0,9560$. $n_a = 1,49554$;
 $n_D = 1,50227$; $n_\beta = 1,52001$; $n_\gamma = 1,53664$ bei 20,15°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_{12}O_2F_2$	39,61	39,86	0,32	1,30
Gef.	42,78	43,27	1,77	2,96
<i>EM</i>	+ 3,17	+ 3,41	+ 0,95	+ 1,66
<i>EΣ</i>	+ 2,26	+ 2,44	+ 116%	+ 128%

19. β, δ -Dimethylsorbinsäureäthylester,


Nach Rupe und Lotz¹⁾ aus Mesityloxyd, Bromessigester und Zink dargestellt.

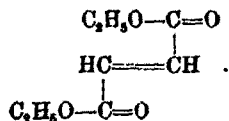
Siedep.₈₀ = 105,5°—107,0°. $d_4^{16,1} = 0,9281$. $n_a = 1,46165$;

$n_D = 1,46548$; $n_\beta = 1,47513$; $n_\gamma = 1,48385$ bei 16,7°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ z	48,81	49,10	0,96	1,53
Gef.	49,79	50,14	1,24	2,05
<i>EM</i>	+ 0,98	+ 1,04	+ 0,28	+ 0,52
<i>EΣ</i>	+ 0,58	+ 0,62	+ 29%	+ 34%

Eine Reihe von Estern der Fumarsäure, Maleinsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure ist von Knops²⁾ auf Veranlassung von Anschütz, der die Präparate dazu lieferte, einer sehr ausführlichen optischen Untersuchung unterworfen worden. Für die Umrechnung der von Knops erhaltenen optischen Werte haben wir die in der Tabelle XVI seiner Arbeit (S. 214) zusammengestellten Zahlen benutzt.

20. Fumarsäurediäthylester,



$d_4^{20} = 1,05199$. $n_a = 1,43780$; $n_D = 1,44103$; $n_\beta = 1,44902$;

$n_\gamma = 1,45591$ bei 20°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$	41,76	41,98	0,75	1,19
Gef.	42,93	43,20	0,95	1,80
<i>EM</i>	+ 1,17	+ 1,22	+ 0,20	+ 0,61
<i>EΣ</i>	+ 0,68	+ 0,71	+ 27%	+ 51%

Da der große Unterschied in der Exaltation der beiden Dispersionswerte einen Fehler in den Bestimmungen vermuten ließ, haben wir die Untersuchung an einem frisch aus dem Silbersalz der Säure dargestellten Präparat wiederholt.

II. Siedep.₁₀ = 97,5°. $d_4^{16,6} = 1,0537$. $n_a = 1,43828$;

$n_D = 1,44150$; $n_\beta = 1,44983$; $n_\gamma = 1,45623$ bei 15,4°.

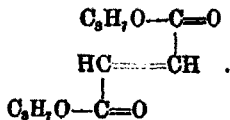
¹⁾ Ber. 36, 15 (1903).

²⁾ Ann. Chem. 248, 175 (1888).

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_{12}O_4$ ⌈	41,76	41,98	0,75	1,19
Gef.	42,86	43,18	0,94	1,52
EM	+ 1,10	+ 1,15	+ 0,19	+ 0,33
$E\Sigma$	+ 0,64	+ 0,67	+ 25%	+ 28%

Bei der Bestimmung von n_γ ist Knops offenbar ein Versehen untergelaufen.

21. Fumarsäuredipropylester,

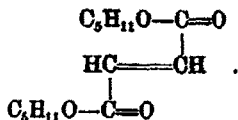


Bestimmungen von Knops.

$d_4^{20} = 1,0220$. $n_a = 1,44183$; $n_D = 1,44847$; $n_\beta = 1,45148$;
 $n_\gamma = 1,45771$ bei 20° .

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$ ⌈	50,95	51,22	0,89	1,42
Gef.	51,74	51,96	1,03	1,66
EM	+ 0,79	+ 0,74	+ 0,14	+ 0,24
$E\Sigma$	+ 0,89	+ 0,87	+ 16%	+ 17%

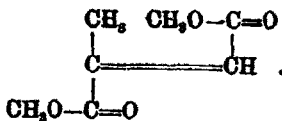
22. Fumarsäurediamylester,



Die Substanz wurde von Walden¹⁾ aus *l*-Amylalkohol, Fumarsäure und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und von ihm untersucht.

Siedep.₁₀ = 165° . $d_4^{20} = 0,9696$. $n_D^{20} = 1,4495$.
 $M_D = 70,94$ (69,69). $EM_D = + 1,25$. $E\Sigma_D = + 0,49$.

23. Mesoconsäuredimethylester,



Bestimmungen von Knops.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 379 (1896).

$$d_4^{20} = 1,1210. \quad n_a = 1,45217; \quad n_D = 1,45588; \quad n_\beta = 1,46453; \\ n_\gamma = 1,47225 \text{ bei } 20^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_7H_{10}O_4$ F	37,16	37,37	0,68	1,08
Gef.	35,06	38,31	0,89	1,45
EM	+ 0,90	+ 0,94	+ 0,21	+ 0,37
$E\Sigma$	+ 0,57	+ 0,59	+ 31%	+ 34%

24. Mesoconsäurediäthylester,



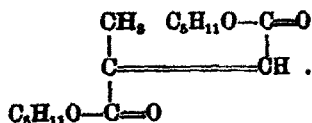
Die Bestimmungen von Knops (I) und von uns (II) stimmen vorzüglich überein. Unser Präparat war aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl frisch dargestellt worden.

$$\text{I. } d_4^{20} = 1,04674. \quad n_a = 1,44599; \quad n_D = 1,44931; \quad n_\beta = 1,45751; \\ n_\gamma = 1,46460 \text{ bei } 20^\circ.$$

$$\text{II. Siedep.}_{13} = 118^\circ - 114^\circ. \quad d_4^{15} = 1,0504. \quad n_a = 1,44763; \\ n_D = 1,45092; \quad n_\beta = 1,45928; \quad n_\gamma = 1,46668 \text{ bei } 16,3^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_{14}O_4$ F	46,35	46,80	0,82	1,31
Gef. { I.	47,41	47,72	1,06	1,71
II.	47,45	47,75	1,06	1,73
EM (Mittel)	+ 1,08	+ 1,14	+ 0,24	+ 0,41
$E\Sigma$ (Mittel)	+ 0,58	+ 0,61	+ 29%	+ 31%

25. Mesoconsäurediamylester,

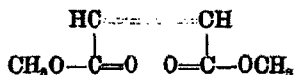


Von Walden (a. a. O.) wie der entsprechende Fumarsäureester dargestellt.

$$\text{Siedep.}_{20} = 183^\circ - 184^\circ. \quad d_4^{20} = 0,9698. \quad n_D^{20} = 1,4548.$$

$$M_D = 75,57 (74,3). \quad EM_D = + 1,26. \quad E\Sigma_D = + 0,47.$$

26. Maleinsäuredimethylester,

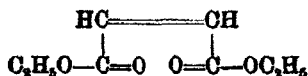


Bestimmungen von Knops.

$$d_4^{20} = 1,1517. \quad n_a = 1,48863; \quad n_D = 1,44150; \quad n_\beta = 1,44901; \\ n_\gamma = 1,45528 \text{ bei } 20^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ ^F	32,56	32,75	0,60	0,96
Gef.	32,89	33,07	0,67	1,07
<i>EM</i>	+ 0,33	+ 0,32	+ 0,07	+ 0,11
<i>EΣ</i>	+ 0,23	+ 0,22	+ 12%	+ 11%

27. Maleinsäurediäthylester,



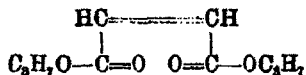
Wir haben die Knopsschen Bestimmungen (I) nachgeprüft und ähnliche Werte (II) erhalten.

$$\text{I. } d_4^{20} = 1,0692. \quad n_a = 1,43780; \quad n_D = 1,44070; \quad n_\beta = 1,44764; \\ n_\gamma = 1,45352 \text{ bei } 20^\circ.$$

$$\text{II. Siedep.}_{15} = 107^\circ - 108^\circ. \quad d_4^{16,2} = 1,0692. \quad n_a = 1,48969; \\ n_D = 1,44261; \quad n_\beta = 1,44959; \quad n_\gamma = 1,45580 \text{ bei } 16,2^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ ^F	41,76	41,98	0,75	1,19
Gef. { I.	42,24	42,48	0,82	1,31
II.	42,39	42,63	0,83	1,34
<i>EM</i> (Mittel)	+ 0,56	+ 0,58	+ 0,08	+ 0,14
<i>EΣ</i> (Mittel)	+ 0,33	+ 0,34	+ 11%	+ 12%

28. Maleinsäuredipropylester,

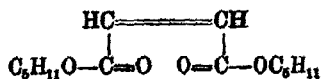


Bestimmungen von Knops.

$$d_4^{20} = 1,0290. \quad n_a = 1,44092; \quad n_D = 1,44372; \quad n_\beta = 1,45053; \\ n_\gamma = 1,45630 \text{ bei } 20^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ^F	50,95	51,22	0,89	1,42
Gef.	51,34	51,63	0,97	1,55
<i>EM</i>	+ 0,39	+ 0,41	+ 0,08	+ 0,13
<i>EΣ</i>	+ 0,19	+ 0,20	+ 9%	+ 9%

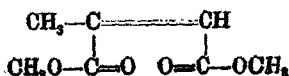
29. Maleinsäurediamylester,



Aus Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, 1-Amylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt (Walden).¹⁾

Siedep.₂₀ = 170°. $d_4^{20} = 0,9747$. $n_D^{20} = 1,4472$.
 $M_D = 70,26$ (69,69). $EM_D = + 0,57$. $E\Sigma_D = + 0,22$.

30. Citraconsäuredimethylester,



I. Bestimmungen von Knops.

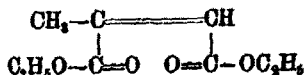
$d_4^{20} = 1,1104$. $n_a = 1,44455$; $n_D = 1,44759$; $n_\beta = 1,45551$;
 $n_\gamma = 1,46218$ bei 20°.

II. Bestimmungen von uns an einem frisch aus dem Silbersalz dargestellten Präparat.

Siedep.₁₁ = 94°—95°. $d_4^{16,5} = 1,1248$. $n_a = 1,44788$; $n_D = 1,45107$;
 $n_\beta = 1,45900$; $n_\gamma = 1,46588$ bei 17,2°.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{F}$	87,16	87,87	0,68	1,08
Gef. {	I. 87,86	88,09	0,81	1,80
	II. 87,59	87,98	0,81	1,90
EM (Mittel)	+ 0,57	+ 0,59	+ 0,18	+ 0,22
$E\Sigma$ (Mittel)	+ 0,36	+ 0,37	+ 19%	+ 20%

31. Citraconsäurediäthylester,



Für diese Verbindung fand Knops folgende Konstanten:

$d_4^{20} = 1,0624$. $n_a = 1,44380$; $n_D = 1,44693$; $n_\beta = 1,45439$;
 $n_\gamma = 1,46098$ bei 20°.

Daraus berechnen sich die Werte:

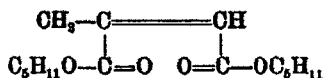
$E\Sigma_a = + 0,09$. $E\Sigma_D = + 0,11$. $E\Sigma_\beta - \Sigma_a = + 17\%$. $E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = + 20\%$.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 378 (1896).

Da die spezifische Refraktion im Vergleich mit der des Dimethylesters auffallend niedrig erscheint, haben wir die Beobachtungen nachgeprüft. Für die Brechungsindizes fanden wir Werte, die mit den Angaben von Knops befriedigend übereinstimmen, für die Dichte dagegen einen wesentlich geringeren Wert. Aus unseren Messungen ergeben sich für Molekularrefraktion und -dispersion Exaltationen, die den beim Citraconsäuredimethylester gefundenen entsprechen. Wir halten daher unsere Beobachtungen, die an einem aus dem Silbersalz der Säure frisch dargestellten Präparat angestellt wurden, für richtig und vermuten, daß Knops ein teilweise polymerisiertes Präparat untersucht hat.

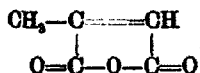
Siedep. ₁₁ = 107,5°–108°.	d _{17,2} ^{17,2} = 1,0444.	n _a = 1,44326;	
n _D = 1,44630;	n _β = 1,45851;	n _γ = 1,45967 bei 14,9°.	
	<i>M_a</i>	<i>M_D</i>	<i>M_β–M_a</i> <i>M_γ–M_a</i>
Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₄ ⌈	46,35	46,60	0,82 1,31
Gef.	47,18	47,46	0,95 1,51
<i>EM</i>	+ 0,83	+ 0,86	+ 0,13 + 0,20
<i>EΣ</i>	+ 0,45	+ 0,46	+ 16% + 15%

32. Citraconsäurediamylester,



Von Walden¹⁾ dargestellt und untersucht.

Siedep. ₂₅ = 179°.	d ₄ ²⁰ = 0,9661.	n _D ²⁰ = 1,4500.
M _D = 75,16 (74,31).	EM _D = + 0,85.	EΣ _D = + 0,31.

33. Citraconsäureanhydrid,²⁾

Bestimmungen von Knops.

d ₄ ²⁰ = 1,2452.	n _a = 1,46774;	n _D = 1,47166;	n _β = 1,48154;
n _γ = 1,49026 bei 20°.			

¹⁾ A. a. O. S. 382.

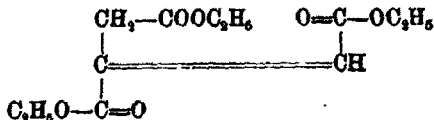
²⁾ Diese Substanz gehört zwar nicht unter die Ester, wir führen sie aber der Vollständigkeit halber hier mit auf.



Auwers u. Eisenlohr: Spektrochem. Untersuch.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_9O_3F$	24,14	24,29	0,49	0,77
Gef.	24,99	25,17	0,63	1,03
EM	+ 0,85	+ 0,88	+ 0,15	+ 0,26
$E\Sigma$	+ 0,76	+ 0,79	+ 31%	+ 34%

34. Aconitsäuretriäthylester,



Brühl¹⁾ untersuchte ein Präparat (I), das aus Citronensäuretriäthylester und Phosphortrichlorid dargestellt worden war, während unser Präparat (II) aus Aconitsäure, Alkohol und Schwefelsäure gewonnen wurde.

I. Siedep.₂₀₀ = 250°–253°. $d_4^{20} = 1,1064$. $n_\alpha = 1,45255$;

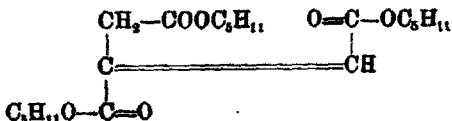
$n_D = 1,45562$; $n_\beta = 1,46325$; $n_\gamma = 1,46981$ bei 20°.

II. Siedep.₉ = 159,0°–159,5°. $d_4^{17,0} = 1,1159$. $n_\alpha = 1,45485$;

$n_D = 1,45771$; $n_\beta = 1,46543$; $n_\gamma = 1,47223$ bei 14,45°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{19}H_{19}O_6F$	61,79	62,11	1,05	1,69
Gef. { I.	63,00	63,37	1,28	2,06
II.	62,60	62,97	1,28	2,08
EM (Mittel)	+ 1,01	+ 1,06	+ 0,23	+ 0,38
$E\Sigma$ (Mittel)	+ 0,99	+ 0,41	+ 22%	+ 22%

35. Aconitsäuretriamylester,



Von Walden²⁾ untersucht.

Siedep.₂₆ = 241°–243°. $d_4^{20} = 1,0029$. $d_D^{20} = 1,4572$.

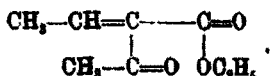
$M_D = 104,40$ (103,67). $EM_D = + 0,73$. $E\Sigma_D = + 0,19$.

Den Schluß mögen einige Ester mit gekreuzten Doppelbindungen bilden.

¹⁾ Ann. Chem. 235, 19 (1886).

²⁾ A. a. O. S. 576.

36. Äthylidenacetessigsäureäthylester,



Brühl¹⁾ hat ein von Claisen aus Acetaldehyd, Acetessigester und Salzsäure dargestelltes Präparat (I) untersucht.

Da es uns nicht gelang, auf diesem Wege ein völlig chlorfreies Produkt zu gewinnen, haben wir die Kondensation der beiden Komponenten nach Knoevenagel²⁾ durch Piperidin bei -10° bis -15° bewirkt und an zwei Fraktionen des so erhaltenen Präparates die Bestimmungsreihen II—III ausgeführt. Die befriedigende Übereinstimmung unserer Beobachtungen mit den Brühlschen zeigt, daß das von ihm untersuchte Präparat keine nennenswerten Mengen von Chlor enthalten haben kann.

I. Siedep.₁₁ = $100^\circ-100,5^\circ$. $d_4^{17,4} = 1,0260$. $n_a = 1,44939$;

$n_D = 1,45259$; $n_\gamma = 1,46721$ bei $17,4^\circ$.

II. Siedep._{11,5} = $96^\circ-98^\circ$. $d_4^{17,95} = 1,0217$. $n_a = 1,44674$;

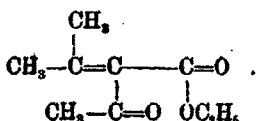
$n_D = 1,45018$; $n_\beta = 1,45811$; $n_\gamma = 1,46516$ bei $17,95^\circ$.

III. Siedep.₁₂ = $98^\circ-100^\circ$. $d_4^{18,0} = 1,0231$. $n_a = 1,44945$;

$n_D = 1,45283$; $n_\beta = 1,46109$; $n_\gamma = 1,46882$ bei $18,0^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$	40,12	40,34	0,74	1,17
I.	40,84	41,09	—	1,89
Gef. II.	40,80	41,07	0,90	1,45
III.	40,96	41,23	0,91	1,52
EM (Mittel)	+ 0,75	+ 0,76	+ 0,17	+ 0,27
$E\Sigma$ (Mittel)	+ 0,45	+ 0,51	+ 23%	+ 24%

37. Isopropylidenacetessigsäureäthylester,



Wir untersuchten zunächst zwei Proben, die wir der Güte des Herrn Merling verdanken. Leider hatten sich die Präparate, die bereits lange aufbewahrt worden waren, erheblich

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 131, 144 (1894).

²⁾ Ber. 31, 735 (1898).

verändert, wie schon die starke Gelbfärbung vermuten ließ. Trotz wiederholter Destillation im Vakuum gelang es nicht, farblose, einheitliche Produkte zu isolieren, und dementsprechend lieferten auch die verschiedenen Fraktionen recht schwankende optische Werte, zwischen denen eine Wahl nicht möglich war.

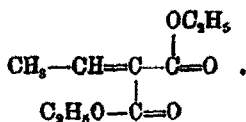
Es war daher ein glücklicher Zufall, daß uns Herr Skita auf unsere Bitte ein frischeres, farbloses Präparat des Esters zur Verfügung stellen konnte, das alle Zeichen der Reinheit besaß, namentlich auch völlig chlorfrei war. Wir destillierten das Produkt zweimal im Vakuum und untersuchten es nach jeder Destillation.

I. Siedep.₁₃ = 97,0°–98,5°. $d_{4}^{16,3} = 0,9957$. $n_a = 1,44864$;
 $n_D = 1,45178$; $n_p = 1,45955$; $n_\gamma = 1,46629$ bei 18,8°.

II. Siedep.₁₅ = 104°–105°. $d_{4}^{17,6} = 0,9959$. $n_a = 1,44915$;
 $n_D = 1,45233$; $n_p = 1,46024$; $n_\gamma = 1,46729$ bei 19,9°.

	M_a	M_D	$M_p - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_6H_{14}O_3$ ⌈	44,71	44,96	0,81	1,29
Gef. {	I. 45,87	46,16	0,97	1,56
	II. 45,91	46,19	0,98	1,59
EM (Mittel)	+ 1,18	+ 1,21	+ 0,17	+ 0,29
$E\Sigma$ (Mittel)	+ 0,69	+ 0,71	+ 20%	+ 22%

38. Äthylidenmalonsäurediäthylester,



Versuche, die Substanz nach der Vorschrift von Komnenos¹⁾ darzustellen, lieferten keine einheitlichen Produkte. Dagegen erwies sich folgendes Verfahren als brauchbar.

80 g Malonsäurediäthylester, 44 g Acetaldehyd, 77 g Essigsäureanhydrid und 10 g Chlorzink wurden in einer Druckflasche zusammengegeben. Das Gemisch erwärmte sich schon von selbst stark und wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 20 Stunden lang im Wasserbad auf etwa 50° erhitzt. Schon bei der zweiten Destillation ging der gewünschte

¹⁾ Ann. Chem. 218, 157 (1883).

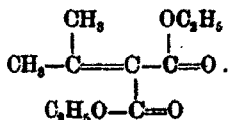
Athylidenmalonsäureester unter einem Druck von 14 mm recht konstant zwischen 112° und 115° über. Bei der dritten Destillation siedete er bei 117°—119° unter 17,5 mm Druck. Zur Untersuchung wurde der Teil, der bei 117°—118° übergegangen war, verwendet.

Die Ausbeute an reinem Ester betrug etwa 30 g.

$$d_4^{16.6} = 1,0426. \quad n_a = 1,43798; \quad n_D = 1,44084; \quad n_\beta = 1,44785; \\ n_\gamma = 1,45898 \text{ bei } 16,1^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_9H_{14}O_4$ ⌈	46,35	46,60	0,82	1,81
Gef.	46,34	47,11	0,92	1,48
<i>EM</i>	+ 0,49	+ 0,51	+ 0,10	+ 0,17
<i>EΣ</i>	+ 0,26	+ 0,27	+ 12%	+ 13%

39. Isopropylidenmalonsäurediäthylester,



Aus Aceton, Malonsäureester und Essigsäureanhydrid nach den Angaben von Meyenburg¹⁾ dargestellt.

$$\text{Siedep.}_9 = 110,5^\circ - 111,5^\circ. \quad d_4^{16.6} = 1,0284. \quad n_a = 1,44562; \\ n_D = 1,44857; \quad n_\beta = 1,45602; \quad n_\gamma = 1,46233 \text{ bei } 17,0^\circ.$$

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$ ⌈	50,95	51,22	0,89	1,42
Gef.	51,37	52,17	1,05	1,68
<i>EM</i>	+ 0,92	+ 0,95	+ 0,16	+ 0,26
<i>EΣ</i>	+ 0,46	+ 0,47	+ 18%	+ 18%

Eine Durchsicht der nachstehenden Tabelle (S. 104—113) läßt auf dem Gebiete der aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen im wesentlichen bekannte Erscheinungen erkennen. Ganz allgemein rufen die gehäuften Konjugationen auch bei diesen Substanzen sehr starke optische Exaltationen hervor. Die Ester der gewöhnlichen Zimtsäure können hierfür als Typus gelten, denn trotz der beiden zentralen Störungen

¹⁾ Ber. 28, 786 (1895).

ihres konjugierten Systems finden wir bei ihnen als Mittelwerte etwa die Zahlen

$$E\Sigma_{\alpha} = +1,95. \quad E\Sigma_D = +2,05. \quad E\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha} = +90\%. \quad E\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha} = +105\%.$$

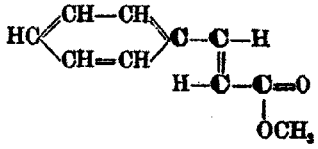
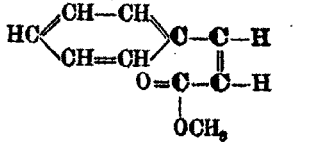
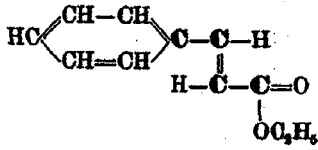
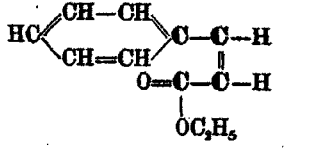
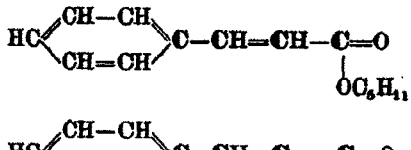
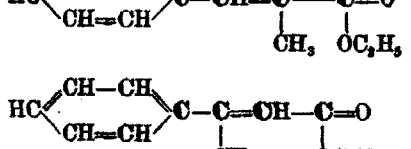
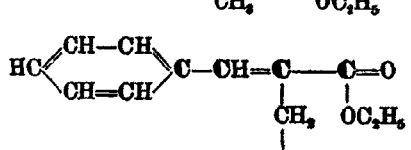

Weitere Störungen setzen diese Exaltationen in der üblichen Weise herab. Ein Vergleich der verschiedenen α -substituierten Zimtsäureester zeigt, daß mit zunehmender Größe des Substituenten die Exaltationen abnehmen — siehe die α -Methyl- und die α -Benzylverbindung (Nr. 6 u. Nr. 8) — solange nicht durch die hinzutretende Seitenkette eine neue Konjugation in das Molekül eingeführt wird. In diesem Fall kann der störende Einfluß des Radikals mehr oder weniger — vgl. Benzalmalonsäureäthylester (Nr. 10) und α -Phenylzimtsäureäthylester (Nr. 9) — durch die neue, gekreuzte Konjugation ausgeglichen werden. Es liegen also dieselben Verhältnisse vor, wie sie bereits bei den Ketonen besprochen wurden. Zahlenmäßig läßt sich die Wirkung, die ein bestimmter Substituent in dieser Richtung ausüben wird, noch nicht voraussagen, da bei diesen komplizierten Molekülen eine ganze Reihe von Faktoren mitspricht, deren Einfluß im einzelnen erst an einem besonders ausgewählten Beobachtungsmaterial festgestellt werden mußte.

Von den beiden isomeren Methylzimtsäureestern (Nr. 6 u. Nr. 7) besitzt das β -Derivat die geringeren Exaltationen. Die Frage, ob regelmäßig eine Störung in der β -Stellung bei diesen Substanzen die optischen Anomalien kräftiger herabsetzt als in der α -Stellung, bleibt gleichfalls vorläufig offen.

Die Ester der beiden methylierten Cyclohexenmethencarbonsäuren (Nr. 11 u. Nr. 12) unterscheiden sich in ihrer Konstitution von den Zimtsäureestern dadurch, daß eine Verschiebung der Doppelbindungen nach dem Ring zu stattgefunden hat, doch enthalten sie gleichfalls ein zweimal zentral gestörtes System. Dementsprechend sind auch die Mittelwerte ihrer Exaltationen:

$$E\Sigma_{\alpha} = +2,2 \quad E\Sigma_D = +2,4 \quad E\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha} = +115\% \quad E\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha} = +125\%$$

denen der Zimtsäureester ähnlich. Daß sie noch etwas höher sind als jene, mag auf Rechnung der semicyclischen Doppelbindung zu setzen sein.

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
1		$C_{10}H_{10}O_3 \bar{f}_4$	162,1	—
2		$C_{10}H_{10}O_3 \bar{f}_4$	162,1	—
3		$C_{11}H_{12}O_3 \bar{f}_4$	176,1	—
4		$C_{11}H_{12}O_3 \bar{f}_4$	176,1	—
5		$C_{14}H_{18}O_3 \bar{f}_4$	218,1	192° (39°)
6		$C_{12}H_{14}O_3 \bar{f}_4$	190,1	162°—163° (30°)
7		$C_{12}H_{14}O_3 \bar{f}_4$	190,1	188,0°—138,5° (9°)
8		$C_{13}H_{16}O_3 \bar{f}_7$	266,1	227°—229° (30°)

Ester.

d^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für							
			M_a	M_D	$M_\beta \cdot M_a$	$M_\gamma \cdot M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\beta \cdot \Sigma_a$	$\Sigma_\gamma \cdot \Sigma_a$
1,089	1,5689	1,5772	+3,14	+3,87	+1,06	+1,93	+1,94	+2,08	+96%	+111%
1,078	1,5508	1,5575	+2,32	+2,46	+0,74	+1,33	+1,43	+1,52	+67%	+76%
1,049	1,5522	1,5598	+3,43	+3,69	+1,08	+1,96	+1,95	+2,10	+92%	+105%
1,048	1,5886	1,5451	+2,39	+2,56	+0,74	+1,33	+1,36	+1,45	+63%	+72%
0,999	—	1,5385	—	+3,89	—	—	—	+1,73	—	—
1,038	1,5410	1,5478	+3,04	+3,26	+0,39	+1,60	+1,60	+1,72	+72%	+81%
1,037	1,5378	1,5441	+2,51	+2,39	+0,72	+1,27	+1,32	+1,42	+58%	+64%
1,033	1,5799	1,5867	+2,99	+3,20	+0,99	+1,74	+1,12	+1,20	+52%	+57%

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
9		$C_{17}H_{16}O_3 \bar{7}$	252,1	214°–215° (28'')
10		$C_{14}H_{16}O_4 \bar{4}$	248,1	189°–190° (14'')
11		$C_{11}H_{16}O_2 \bar{2}$	180,1	188,5°–195,0° (15'')
12		$C_{12}H_{18}O_2 \bar{2}$	194,1	145°–147° (15'')
13		$C_{11}H_{14}O_2 \bar{4}$	176,1	120,2°–120,4° (14'')
14		$C_{10}H_{14}O_2 \bar{2}$	166,1	89,5°–90,0° (14'')
15		$C_{17}H_{16}O_2 \bar{5}$	216,1	169° (9'')

Ester (Fortsetzung).

d_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	Exaltation für							
			M_a	M_D	$M_f \cdot M_a$	$M_v \cdot M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_f \Sigma_a$	$\Sigma_v \Sigma_a$
1,086	1,5891	1,5966	+ 8,40	+ 8,64	+ 1,84	—	+ 1,85	+ 1,44	+ 74%	—
1,105	1,5324	1,5389	+ 4,01	+ 4,29	+ 1,26	+ 2,27	+ 1,62	+ 1,73	+ 90%	+ 101%
0,998	1,5252	1,5319	+ 4,10	+ 4,39	+ 1,20	+ 2,14	+ 2,28	+ 2,44	+ 123%	+ 135%
0,971	1,5126	1,5188	+ 4,24	+ 4,54	+ 1,10	+ 1,92	+ 2,19	+ 2,34	+ 105%	+ 113%
1,047	1,5196	1,5246	+ 0,85	+ 0,89	+ 0,27	+ 0,50	+ 0,48	+ 0,51	+ 23%	+ 27%
0,995	1,4715	1,4750	+ 0,09	+ 0,11	+ 0,10	+ 0,17	+ 0,05	+ 0,07	+ 11%	+ 12%
1,024	1,5916	1,6038	+ 7,79	+ 8,52	+ 3,09	—	+ 3,60	+ 3,94	+ 210%	—

Tabelle III:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
16	$\begin{array}{c} \text{CH-CH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH-CH} \end{array} \text{---C---CH---CH---CH---C---C=O}$ $\begin{array}{ccc} & & \text{OC}_2\text{H}_5 \\ & & \\ & & \text{C=O} \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} & \text{---} & \text{OC}_5\text{H}_{11} \end{array}$	$\text{C}_{99}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{F}_5$	358,2	212°–214° (12'')
17	$\begin{array}{c} \text{CH-CH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH-CH} \end{array} \text{---C---CH---CH---CH---C---C=O}$ $\begin{array}{ccc} & & \text{OC}_2\text{H}_5 \\ & & \\ & & \text{C=O} \\ & & \\ \text{CH}_3 & \text{---} & \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{F}_5$	244,1	217°–220° (13'')
18	$\text{CH}_3\text{---CH---CH---CH---CH---C=O}$ $\begin{array}{c} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{F}_2$	140,1	76° (14'')
19	$\text{CH}_3\text{---C=CH---C=CH---C=O}$ $\begin{array}{ccc} & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{F}_2$	168,1	105,5°–107,0° (30'')
20	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O---C=O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \quad \text{---} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O=C---OC}_2\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{F}$	172,1	97,5° (10'')
21	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_3\text{H}_7\text{O---C=O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \quad \text{---} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O=C---OC}_3\text{H}_7 \quad \text{H} \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{F}$	200,1	—
22	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O---C=O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \quad \text{---} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O=C---OC}_5\text{H}_{11} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{F}$	256,2	165° (10'')
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{O---C=O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \quad \text{---} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O=C---OCH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{F}$	158,1	—
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O---C=O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \quad \text{---} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O=C---OC}_2\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array}$	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{F}$	186,1	118°–114° (13'')

Ester (Fortsetzung).

d_a°	n_a°	n_D°	Exaltation für							
			M_a	M_D	$M_f \cdot M_a$	$M_f \cdot M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_f \cdot \Sigma_a$	$\Sigma_f \cdot \Sigma_a$
1,087	1,6021	1,6159	+11,2	+12,6	+6,44	—	+3,18	+3,52	+318%	—
1,080	1,6082	1,6143	+9,49	+10,2	+4,32	—	+3,89	+4,18	+279%	—
0,956	1,4956	1,5023	+3,17	+3,41	+0,95	+1,66	+2,26	+2,44	+116%	+128%
0,925	1,4602	1,4640	+0,98	+1,04	+0,28	+0,52	+0,58	+0,62	+29%	+34%
1,051	1,4382	1,4394	+1,10	+1,15	+0,19	+0,33	+0,64	+0,67	+25%	+28%
1,022	1,4413	1,4435	+0,79	+0,74	+0,14	+0,24	+0,39	+0,37	+16%	+17%
0,970	—	1,4495	—	+1,25	—	—	—	+0,49	—	—
1,121	1,4523	1,4557	+0,90	+0,94	+0,21	+0,37	+0,57	+0,59	+31%	+34%
1,046	1,4460	1,4493	+1,08	+1,14	+0,24	+0,41	+0,58	+0,61	+29%	+31%

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
25	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array} $	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{F}$	270,2	183°—184° (20'')
26	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array} $	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{F}$	144,1	—
27	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{F}$	172,1	107°—108° (12'')
28	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C}-\text{OC}_3\text{H}_7 \end{array} $	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{F}$	200,1	—
29	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{F}$	256,2	170° (29'')
30	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array} $	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{F}$	158,1	94°—95° (11'')
31	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{F}$	186,1	107,5°—108,0° (11'')
32	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{F}$	270,2	179° (25'')

Ester (Fortsetzung).

d_i^{20}	n_a^{20}	n_D^{20}	Exaltation für							
			M_a	M_D	$M_{\beta} M_a$	$M_{\gamma} M_a$	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_{\beta} \Sigma_a$	$\Sigma_{\gamma} \Sigma_a$
0,970	—	1,4548	—	+1,26	—	—	—	+0,47	—	—
1,152	1,4886	1,4415	+0,33	+0,32	+0,07	+0,11	+0,23	+0,22	+12%	+11%
1,068	1,4879	1,4408	+0,56	+0,58	+0,08	+0,14	+0,33	+0,34	+11%	+12%
1,029	1,4409	1,4437	+0,39	+0,41	+0,08	+0,13	+0,19	+0,20	+9%	+9%
0,975	—	1,4472	—	+0,57	—	—	—	+0,22	—	—
1,116	1,4456	1,4487	+0,57	+0,59	+0,13	+0,22	+0,36	+0,37	+19%	+20%
1,042	1,4410	1,4440	+0,33	+0,36	+0,13	+0,20	+0,45	+0,46	+16%	+15%
0,986	—	1,4500	—	+0,85	—	—	—	+0,31	—	—

Tabelle III:

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Siedep.
33	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ // \quad \quad \\ \text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{C} = \text{O} \end{array} $	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{F}$	112,0	—
34	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ // \quad \quad \\ \text{O} = \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{H} \end{array} $	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{F}$	258,1	159,0°-159,5° (9'')
35	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \text{OC}-\text{CH}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ // \quad \quad \\ \text{O} = \text{C} - \text{OC}_6\text{H}_{11} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{F}$	384,3	241°-243° (26'')
36	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C} \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{F}$	156,1	100,0°-100,5° (12'')
37	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C} \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{F}$	170,1	104°-105° (15'')
38	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C} \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{F}$	186,1	117°-118° (17,5'')
39	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C} \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} $	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{F}$	200,1	110,5°-111,5° (9'')

Ester (Fortsetzung).

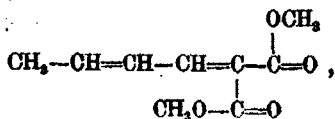
d_1^{20}	n_2^{20}	n_D^{20}	Exaltation für							
			M_α	M_D	$M_\beta \cdot M_\alpha$	$M_\gamma \cdot M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\beta \cdot \Sigma_\alpha$	$\Sigma_\gamma \cdot \Sigma_\alpha$
1,245	1,4677	1,4717	+0,85	+0,98	+0,15	+0,26	+0,76	+0,79	+31%	+34%
1,110	1,4524	1,4557	+1,01	+1,06	+0,23	+0,38	+0,39	+0,41	+22%	+22%
1,008	—	1,4572	—	+0,73	—	—	—	+0,19	—	—
1,023	1,4475	1,4508	+0,75	+0,79	+0,17	+0,27	+0,48	+0,51	+23%	+24%
0,993	1,4486	1,4518	+1,18	+1,21	+0,17	+0,29	+0,69	+0,71	+20%	+22%
1,040	1,4362	1,4391	+0,49	+0,51	+0,10	+0,17	+0,26	+0,27	+12%	+13%
1,026	1,4443	1,4472	+0,92	+0,95	+0,16	+0,26	+0,46	+0,47	+18%	+18%

Von hierher gehörenden Estern mit gekreuzten Doppelbindungen sind vorläufig nur zwei näher untersucht worden, aber diese beiden Beispiele genügen, um den Unterschied zwischen gehäuften und gekreuzten Doppelbindungen auch bei diesen Substanzen deutlich vor Augen zu führen, denn die optischen Exaltationen des Atropasäureäthylesters (Nr. 13) sind nur etwa ein Viertel so groß wie die des isomeren Zimtsäureesters und der Dimethylcyclohexadiencarbonsäuremethylester, (Nr. 14) ist optisch so gut wie normal. Für diese Verbindung fehlt freilich noch eine passende Vergleichssubstanz mit einer fortlaufenden Kette von drei Doppelbindungen.

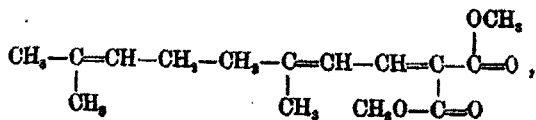
Das Gleiche ergibt übrigens auch eine Gegenüberstellung der verschiedenen Cinnamylidenderivate (Nr. 15—17) mit dem α -Phenylzimtsäureester oder dem Benzalmalonsäureester. Während diese beiden Körper trotz ihrer vier zusammenliegenden Doppelbindungen in ihren Exaltationen die einfachen Zimtsäureester nicht erreichen, weil eine dieser Bindungen zu den übrigen gekreuzt ist, sind Refraktion und Dispersion in den Cinnamylidenverbindungen, die vier hintereinander liegende Doppelbindungen enthalten, außerordentlich erhöht, weit stärker als in den Zimtsäureestern.

Eigenartig sind die Verhältnisse bei den Estern der aliphatischen Säuren. Der Sorbinsäureester (Nr. 18) allerdings fügt sich gut den allgemeinen Regelmäßigkeiten, denn mit seinem nur einmal zentral gestörten System gehäufter Konjugationen übertrifft er in seinen Exaltationen, wie zu erwarten war, die Zimtsäureester, wenn auch nur wenig. Dagegen überrascht es, daß eine weitere zentrale und eine seitliche Störung die Exaltationen bis auf etwa den vierten Teil herabdrücken, wie es im Dimethylsäureester (Nr. 19) der Fall ist. Es bleibt abzuwarten, ob ähnliches bei analogen Paaren von Verbindungen beobachtet werden wird.

Erwähnt seien hier noch der Crotonylidenmalonsäuredimethylester (I),



und der Citrylidenmalonsäuredimethylester (II),



von Meerwein.¹⁾

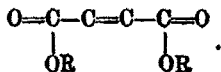
Aus den Beobachtungsdaten berechnet sich:

- I. $M_D = 47,84$ (46,18). $EM_D = 1,71$. $E\Sigma_D = + 0,93$.
 II. $M_D = 76,73$ (73,37). $EM_D = 3,36$. $E\Sigma_D = + 1,26$.

In beiden Fällen erscheinen die Exaltationen viel zu klein. Vermutlich werden beide Präparate durch Polymerisationsprodukte verunreinigt gewesen sein, denn für die Darstellung des Crotonylidenderivates mußte das Reaktionsgemisch nach mehrtägigem Stehen zwei Tage lang auf 70°–80° erwärmt werden, und bei der Synthese der Citrylidenverbindung stand das Gemisch vier Wochen lang im Eisschrank. Aus stark polymerisierten Rohprodukten lassen sich aber nur schwer die reinen Monomeren gewinnen, zumal wenn deren Siedepunkte so hoch liegen wie der des Citrylidenmalonsäureesters.

Immerhin wäre eine Wiederholung der Versuche und namentlich die Bestimmung des Zerstreungsvermögens beider Substanzen erwünscht.

Völlig abweichend von allen bisher entwickelten gesetzmäßigen Beziehungen ist das spektrochemische Verhalten der Substanzen mit den Systemen



Zunächst fällt auf, daß bei allen Verbindungen dieser Gruppe bisher nur verhältnismäßig schwache Exaltationen festgestellt worden sind, denn die Werte für $E\Sigma_D$ gehen nicht über + 0,7 hinaus, und für $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ ist im äußersten Falle + 34% beobachtet worden.

Zweitens macht sich deutlich der Einfluß der stereochemischen Konfiguration geltend, eine Tatsache, die zuerst von Brühl klar erkannt worden ist. Es ist dies allerdings

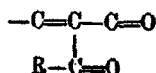
¹⁾ Ann. d. Chem. 358, 82, 79 (1909).

keine Eigentümlichkeit, die diesen Substanzen allein zukommt, sondern man findet sie, wie bereits in der Einleitung bemerkt, auch, und zwar in noch ausgeprägterem Maße, bei den Derivaten der Zimtsäure und Allozimtsäure — vgl. Nr. 1—4 — sowie ähnlichen Paaren von Isomeren. Dabei gilt nach allen bisherigen Beobachtungen die Regel, daß die labilen Isomeren die geringeren optischen Exaltationen besitzen. Beispielsweise ergeben sich für die Ester der Fumar- und der Maleinsäurereihe etwa folgende Mittelwerte:

	<i>EΣ</i> -Refr.	<i>EΣ</i> -Disp.
Fumarsäurereihe	+ 0,55	+ 26%
Maleinsäurereihe	+ 0,30	+ 18%

Vielleicht spielen hier Symmetrieverhältnisse eine Rolle, eine Vermutung, die der Eine von uns (Eisenlohr) experimentell zu prüfen gedenkt. Etwas Bestimmtes läßt sich über den Grund dieser Verschiedenheit zurzeit noch nicht sagen, nur könnte man die Tatsache damit in Zusammenhang bringen, daß der Eintritt von Substituenten in das konjugierte System bei diesen Verbindungen nicht die übliche Wirkung hervorruft, sondern eher eine entgegengesetzte. Vergleicht man nämlich die Exaltationen, die bei den Estern der beiden Stammsäuren vorhanden sind, mit denen ihrer Homologen, so findet man durchschnittlich keine Verringerung, sondern eher eine Zunahme der Überschüsse. Freilich handelt es sich nur um geringfügige Unterschiede, und das Citraconsäureanhydrid, bei dem die Störungen geringer sind, weist entsprechend größere Exaltationen auf.

Auch der sonst so ausgeprägte Unterschied zwischen gehäuft und gekreuzten Doppelbindungen wird hier verwischt, denn bei den Substanzen mit dem System



findet man ganz ähnliche Exaltationen wie bei den eben besprochenen Körpern (vgl. Nr. 36—39). Da offenbar bei den Estern vom Typus der Fumar- und Maleinsäureester besondere Verhältnisse obwalten, erscheint es richtiger, Substanzen wie die Alkylidenacetessigester und Alkylidenmalonsäure-

ester nicht mit ihnen zu vergleichen, sondern diese Körper als Substitutionsprodukte von Akrylsäureestern aufzufassen. Man hat dann wieder die mehrfach besprochene Erscheinung, daß die störende Wirkung des Substituenten durch die hinzukommende gekreuzte Konjugation zum Teil aufgehoben wird. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden, da das Material noch zu spärlich ist, und im besonderen der Einfluß der einzelnen Substituenten noch näherer Prüfung bedarf.

Schluß.

Die in den einzelnen Kapiteln dieser Arbeit gegebenen Darlegungen haben gezeigt, daß die optischen Verhältnisse bei den Verbindungen mit gehäuften und gekreuzten Doppelbindungen wesentlich verwickelter sind, als bei den Substanzen, deren Molekül nur eine Konjugation enthält. Entsprechend dem komplizierteren Bau jener Körper kommt eine größere Anzahl von Faktoren für ihr optisches Verhalten in Betracht, und erst wenn diese in ihrer Gesamtheit genügend erforscht sind, wird es möglich sein, in jedem einzelnen Fall den zahlenmäßigen Betrag der zu erwartenden Exaltationen mit einiger Sicherheit voranzuberechnen. Daß dieses Ziel durch systematische Untersuchungen erreicht werden kann, ist unseres Erachtens nicht zu bezweifeln, denn so oft wir auch bei unseren Forschungen auf scheinbare Widersprüche stießen, ergab sich doch fast ausnahmslos bei näherer Prüfung, daß nirgends Regellosigkeit herrscht. Vielmehr wurden die anscheinenden Ausnahmen, soweit sie nicht auf die Beschaffenheit des untersuchten Materials zurückzuführen waren, durch den Einfluß gesetzmäßig wirkender Faktoren bedingt, die bis dahin noch nicht berücksichtigt worden waren.

Es vollzieht sich eben auf spektrochemischem Gebiete derselbe Vorgang wie auf so vielen anderen: Aus einem Gewirr von Einzelbeobachtungen werden zunächst einige einfache, grundlegende Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, denen sich die Tatsachen gut unterordnen, solange das Beobachtungsmaterial verhältnismäßig klein ist und sich vorwiegend auf Körper von einfacherem Bau beschränkt. Je mehr die Forschung fortschreitet und sich auch komplizierteren Verbindungen zu-

wendet, um so mehr häufen sich die Widersprüche gegen die Grundregeln, bis man in den scheinbaren Ausnahmen neue Regeln erkennt und so fort.

Wesentlich für eine gedeihliche Weiterentwicklung der Spektrochemie wird es sein, wenn es gelingt, durch die konsequente Anwendung möglichst weniger Grundannahmen und durch strenge Scheidung zwischen den wesentlichen und den unwesentlichen Faktoren die Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten auf die einfachste Formel zurückzuführen und gleichzeitig die Zahl der Refraktionsäquivalente für die einzelnen Elemente auf das unumgängliche Mindestmaß zu beschränken.

Prüft man unter diesen Gesichtspunkten die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung, so ist mit Befriedigung zu begrüßen, daß zur Erklärung des spektrochemischen Verhaltens vielfach ungesättigter Verbindungen den bekannten Regeln nur eine neue hinzugefügt zu werden brauchte, die den grundsätzlichen Unterschied in der optischen Wirkung von Häufung und von Kreuzung der Doppelbindungen betrifft. Im übrigen findet man hier dieselben Faktoren wie bei den einfacheren Substanzen, namentlich den charakteristischen Einfluß, den die verschiedenen Störungen der konjugierten Systeme ausüben.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, erlaubt das vorliegende Material noch nicht die Ableitung bestimmter Normalwerte der Exaltationen innerhalb der einzelnen Körpergruppen. Um aber wenigstens ein ungefähres Gesamtbild von dem optischen Verhalten der hier behandelten Verbindungen zu geben und einen Vergleich mit den weniger ungesättigten zu ermöglichen, lassen wir für einige Typen die rohen Mittelzahlen, die sich aus den bisherigen Versuchen ergeben, hier folgen (Tabelle S. 119). Namentlich bei den Dispersionswerten, die für $E\Sigma_p - \Sigma_a$ und $E\Sigma_7 - \Sigma_a$ z. T. beträchtlich voneinander abweichen, handelt es sich natürlich nur um grobe Näherungswerte, die jedoch für den vorliegenden Zweck genügen.

Der eben hervorgehobene Gegensatz zwischen Verbindungen mit gehäuften oder mit gekreuzten Konjugationen springt ohne weiteres in die Augen, denn in allen Körpergruppen sind die Substanzen mit gekreuzten Doppelbindungen sofort an ihren

Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
Kohlenwasserstoffe	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=CH---CH=CH---} \\ \\ \text{R} \end{array}$	3,4	130%
	$\begin{array}{c} \text{---CH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{---CH} \end{array} \text{---C(=O)---C} \begin{array}{c} \text{CH---} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH---} \end{array} \text{---} \quad ^1)$	1,0	40%
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=CH---CH=O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	3,3	150%
Ketone	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---CH=CH---C=O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	3,8	145%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=CH---C=O} \\ \qquad \qquad \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \end{array}$	2,7	110%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=C---C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \qquad \text{R} \end{array}$	2,1	95%
	$\begin{array}{c} \text{---CH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{---CH} \end{array} \text{---C(=O)---C} \begin{array}{c} \text{CH---} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH---} \end{array} \text{---} \quad ^2)$	1,0	45%
Ester	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---CH=CH---C=O} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	2,4	120%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=CH---C=O} \\ \qquad \qquad \\ \text{R} \qquad \qquad \text{OR} \end{array}$	2,0	100%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=C---C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \qquad \text{OR} \end{array}$	1,5	75%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---C---C=O} \\ \qquad \\ \text{CH} \qquad \text{OR} \end{array}$	0,5	25%

¹⁾ Klasse der Phenylstyrole.

²⁾ Klasse des Benzophenons.

auffallend niedrigen Exaltationen kenntlich. Nach den bisherigen Erfahrungen kann daher dieser charakteristische Unterschied für Konstitutionsbestimmungen verwertet werden.

Weiter erkennt man, daß, ähnlich wie bei den Verbindungen mit einer Konjugation, der Ersatz einer Äthylenbindung durch eine Carbonylgruppe an dem optischen Effekt des konjugierten Systems wenig oder nichts ändert. Um so bemerkenswerter ist die Tatsache, daß bei beiden Arten von Körpern ein zweimaliger Ersatz von $-\text{CH}=\text{CH}-$ durch $\text{C}=\text{O}$ ganz andere Verhältnisse schafft, denn die Substanzen mit einer Konjugation $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ sind bekanntlich nach Brühls Untersuchungen optisch normal,¹⁾ und die Körper mit dem System $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ besitzen nur schwache Exaltationen. Daß diese Substanzen auch in anderer Beziehung Besonderheiten aufweisen, wurde schon oben hervorgehoben.

Vergleicht man ferner die spezifischen Exaltationen der Körper mit gehäuften Konjugationen mit den Normalwerten, die wir in der vorhergehenden Arbeit für die entsprechenden Verbindungen mit einer Konjugation aufgestellt haben, so findet man im Durchschnitt, daß der Zutritt der neuen Konjugation die Exaltation regelmäßig auf etwa das Dreifache steigert. Dies gilt z. B. für das Verhältnis zwischen Styrolen und Styrolenen, zwischen einmal und zweimal ungesättigten Aldehyden mit einer zentralen Störung, desgleichen für die entsprechenden Ketone, und auch für die verschiedenen Arten von Estern trifft dies im großen und ganzen zu, wenn auch hier stärkere Schwankungen vorkommen.

Daß weitere Häufung von Konjugationen ähnliche bedeutende Steigerungen der spezifischen Exaltationen bewirkt, wurde an den Cinnamylidenderivaten nachgewiesen, und es ist wohl anzunehmen, daß damit die Grenze noch nicht erreicht ist.

Lückenhaft sind vorläufig noch unsere Kenntnisse über den genauen zahlenmäßigen Betrag der Erniedrigung, den die Exaltationen der verschiedenen Stammsubstanzen mit gehäuften

¹⁾ Ob nicht auch diese Verbindungen geringe optische Exaltationen besitzen, wofür einzelne Beobachtungen zu sprechen scheinen, soll noch geprüft werden.

Konjugationen durch Art, Stellung und Zahl der störenden Substituenten erleiden, da hier naturgemäß eine große Mannigfaltigkeit herrscht und nur aus sehr vielen Einzelbeobachtungen sichere Zahlen abgeleitet werden können.

Trotz dieser noch bestehenden Unsicherheit werden sich aber die bis jetzt erkannten refraktometrischen Gesetzmäßigkeiten zur Lösung von Konstitutionsfragen auch bei diesen vielfach ungesättigten Verbindungen mit Vorteil benutzen lassen, da die absoluten Beträge der Exaltationen glücklicherweise hier in der Regel so hoch sind, daß kleinere Differenzen die Beurteilung, zu welcher Gruppe von Verbindungen eine Substanz gehört, nicht verhindern.

Andererseits möchten wir zum Schluß nicht unterlassen, noch auf einen Punkt nachdrücklich hinzuweisen. Man muß bei dem augenblicklichen Stand der Spektrochemie mit Analogieschlüssen sehr vorsichtig sein. Nur wenn alle Faktoren, die im Molekül einer bestimmten Verbindung deren optisches Verhalten beeinflussen können, bereits durch Untersuchung analog gebauter Substanzen ihrer Wirkung nach hinreichend bekannt geworden sind, läßt sich aus den bei diesem Körper gefundenen spezifischen Exaltationen ein sicherer Schluß auf seine Konstitution ziehen. Die Übertragung von Regeln, die sich bei einer Verbindungsgruppe ergeben haben, auf eine Klasse ganz anders gebauter Substanzen ohne vorhergehende experimentelle Prüfung ist dagegen nicht statthaft, wie z. B. das eigenartige optische Verhalten mancher heterocyclischer Verbindungen, z. B. der Furan- und Thiophenderivate, beweist.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

III. Zur Kenntnis der n-amidierten heterocyclischen Verbindungen;

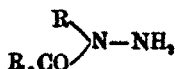
von

Hartwig Franzen und F. Kraft.

3. Abhandlung: ¹⁾ Über Eigenschaften der α -Acidyl- hydrazine, des 1-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazols und 1-n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazols.

Hartwig Franzen ²⁾ und Hartwig Franzen und R. Scheuermann ³⁾ haben früher gezeigt, daß die sogenannten n-amidierten heterocyclischen Verbindungen Eigenschaften besitzen, welche von denen der gewöhnlichen sek. as. Hydrazine ganz bedeutend abweichen. Durch diese neue Arbeit sollen einige noch unaufgeklärte Punkte in dem Verhalten der n-amidierten heterocyclischen Verbindungen aufgeheilt und ihre Eigenschaften an einigen neuen Beispielen studiert werden.

Die n-amidierten heterocyclischen Verbindungen sind früher in gewisser Weise mit den α -Acidylhydrazinen



verglichen worden. Das Benzoglyoxalin, die Muttersubstanz der früher untersuchten n-amidierten heterocyclischen Verbindungen zeigt saure Eigenschaften, so löst es sich schon in wäßrigen Alkalien. Da nun die α -Acidylhydrazine ebenfalls eine saure Gruppe enthalten, war a priori zu erwarten, manche Eigenschaften dieser Körperklasse bei dem μ -Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin wieder zu finden, was denn auf den ersten Blick tatsächlich der Fall war. Die α -Acidylhydrazine, eine relativ schwer zugängliche Körperklasse, ist bisher nicht genau untersucht worden, um einen vollständigen Vergleich mit den

¹⁾ 2. Abhandlung: Dies. Journ. [2] 77, 193 (1908).

²⁾ Das. 73, 545 (1906).

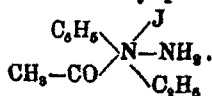
³⁾ Das. 77, 193 (1908).

n-amidierten heterocyclischen Verbindungen zu ermöglichen. Namentlich war ihr Verhalten gegen Quecksilberoxyd, Jodalkyle und Brenztraubensäure, welche Reagenzien in besonders charakteristischer Weise mit sek. as. Hydrazinen reagieren, auf n-amidierte heterocyclische Verbindungen aber nicht einwirken, bisher nicht untersucht worden.

Zunächst kam es uns darauf an, zu sehen, ob die Angabe, daß α -Acidylhydrazine von Quecksilberoxyd nicht angegriffen werden, richtig ist. Erhitzt man α -Acetylphenylhydrazin oder α -Benzoylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd zum Sieden, so tritt bald Schwärzung des Quecksilberoxyds ein und die alkoholische Lösung färbt sich dunkel; nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleiben gefärbte Öle, aus denen nichts Krystallisierbares erhalten werden konnte. Ob intermediär Tetrazone entstehen, die dann weiter verändert werden, konnte bisher nicht entschieden werden; aber so viel ist sicher, daß α -Acidylhydrazine von Quecksilberoxyd angegriffen werden, während n-amidierte heterocyclische Verbindungen, wenigstens in den bisher untersuchten Fällen, nicht verändert werden.

Weiter wurde dann das Verhalten der α -Acidylhydrazine gegen Jodalkyl, welches bisher nicht untersucht worden war, studiert. Früher ist von Hartwig Franzen und R. Scheuermann¹⁾ die Vermutung ausgesprochen worden, daß die α -Acidylhydrazine analog den gewöhnlichen sek. as. Hydrazinen quaternäre Azoniumverbindungen zu bilden vermögen und das ist denn auch in der Tat der Fall, wenigstens beim α -Acetylphenylhydrazin. Leicht erfolgt diese Bildung nicht, einfaches Erhitzen des α -Acetylphenylhydrazins mit Jodäthyl am Rückflußkühler genügt nicht, um die Verbindung zu erhalten, man muß vielmehr mehrere Stunden lang im Bombenrohr auf 100° erhitzen.

Jodäthylat des α -Acetylphenylhydrazins



¹⁾ Dies. Journ. [2] 77, 204 (1908).

2 g α -Acetylphenylhydrazin werden mit 10 g Jodäthyl $7\frac{1}{2}$ Stunde lang im Bombenrohr auf 100° erhitzt; die braungefärbte Reaktionsmasse wird mit Alkohol aufgenommen und durch Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure entfärbt. Nach dem Verjagen des Alkohols scheiden sich beim Stehen gelbliche Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 201° zeigen. Ausbente 3,2 g = 78% der Theorie.

0,1872 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 16° und 765 mm.

0,2001 g Substanz gaben 0,1581 g AgJ.

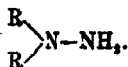
Berechnet für $C_{10}H_{11}ON_2J$:		Gefunden:
N	9,36	9,19 %
J	41,45	41,34 „

Beim α -Benzoylphenylhydrazin mißlingen diese Versuche; es wurden nur braune nicht krystallisierende Schmierer erhalten. — In ihrem Verhalten gegen Jodäthyl zeigen also die α -Acidylhydrazine ein von den n-amidierten heterocyclischen Verbindungen abweichendes und ein den gewöhnlichen sek. as. Hydrazinen analoges Verhalten.

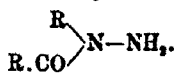
Weiter war dann noch das Verhalten gegen Brenztraubensäure zu untersuchen. Sek. as. Hydrazine geben in saurer Lösung auf Zusatz von Brenztraubensäure sehr leicht die in Wasser unlöslichen Hydrazone. — Mischt man eine verdünnte wäßrige Lösung von Brenztraubensäure mit einer Lösung von α -Acetylphenylhydrazin in wenig Alkohol, so bildet sich kein Hydrizon; die α -Acidylhydrazine zeigen also in diesem Falle eine von den gewöhnlichen sek. as. Hydrazinen abweichende Eigenschaft.

Stellt man nach diesen neuen Erfahrungen die Eigenschaften der sek. as. Hydrazine denen der α -Acidylhydrazine gegenüber, so ergibt sich folgendes Bild.

Sek. as. Hydrazine,



α -Acidylhydrazine,



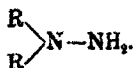
Werden leicht von Quecksilberoxyd oxydiert.
Werden leicht von salpetriger Säure in sek. Amine verwandelt.

Ebenfalls.
Ebenfalls.

Verbinden sich mit Jodalkylen zu quaternären Azoniumverbindungen.

Ebenfalls.

Sek. as. Hydrazine,



Verbinden sich mit Aldehyden.

Verbinden sich mit Ketonen.

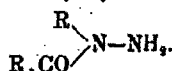
Verbinden sich sehr leicht schon in saurer Lösung mit Brenztraubensäure.

Reduzieren Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

Verbinden sich mit Cyansäure zu Semicarbaziden.

Verbinden sich mit Phenylsenföl zu Phenylthiosemicarbaziden.

α -Acidylhydrazine,



Ebenfalls.

Ebenfalls.

Nicht.

Ebenfalls.

Ebenfalls.

Ebenfalls.

Die α -Acidylhydrazine verhalten sich also im allgemeinen vollkommen analog den sek. as. Hydrazinen; der einzige Unterschied besteht in ihrem differentem Verhalten gegenüber Brenztraubensäure. Die Unterschiede, welche sich zwischen den gewöhnlichen sek. as. Hydrazinen und den n-amidierten heterocyclischen Verbindungen zeigen, können als nicht auf die saure Eigenschaft des Benzo- oder Naphthoglyoxalins zurückgeführt werden, sondern sie müssen ihre Ursache in der Art der Bindungen des heterocyclischen Kerns, wie früher schon auseinandergesetzt, haben.

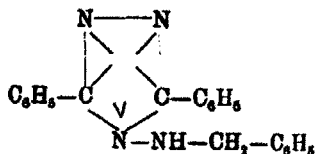
Weiter sollten dann die schon früher festgestellten besonderen Eigenschaften der n-amidierten heterocyclischen Verbindungen noch an einigen weiteren Beispielen nachgewiesen werden. Hierzu schien besonders das 1-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol und das 1-n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazol geeignet. Früher ist an den Beispielen des μ -Phenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins und des μ -p-Isopropylphenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalins nachgewiesen worden, daß diese Körper sich auch bei langem Kochen in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd nicht verändern und daß sie sich weder mit Acetophenon, noch mit Aceton, noch mit Brenztraubensäure verbinden. Versuche mit 1-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol und mit 1-n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazol ergaben ein vollkommen analoges Verhalten. Es gelang auf keine Weise, eine Oxydation dieser beiden Körper mit Quecksilberoxyd durchzuführen, noch mit Acetophenon, Aceton und Brenztraubensäure Verbindungen zu erhalten, immer wurden die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückgewonnen. Die früher gewonnenen Erfah-

rungen werden aber durch diese neuen Versuche in weitgehendem Maße bestätigt.

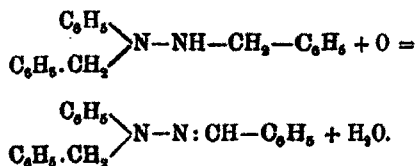
In den vorhergehenden Abhandlungen ist gezeigt worden, daß das μ -Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin und das μ -p-Isopropylphenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin sich, wenn auch schwierig, mit aromatischen Aldehyden zu Hydrazonen vereinigt. Ebenso ist von Stollé das Benzylidenhydrazon des 1-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazols dargestellt worden. Versuche, das Benzylidenhydrazon des 1-n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazols darzustellen, schlugen vollkommen fehl. Weder das Schütteln einer schwefelsauren Lösung des Hydrazins mit Brenzaldehyd, noch Kochen der beiden Komponenten in alkoholischer Lösung, noch Erhitzen auf höhere Temperatur führten zum Ziel. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten kann vorläufig nicht gegeben werden.

Früher ist nachgewiesen worden, daß die Hydrazone des μ -Phenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins und des μ -n-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins mit Mineralsäuren gut charakterisierte Salze geben. Eine Erklärung für dieses Verhalten und Schlußfolgerungen daraus wurde ausführlich in den vorhergehenden Abhandlungen gegeben. Bei der Untersuchung des Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazols in bezug auf seine Salzbildung zeigte es sich, daß es sich genau so verhält, wie die eben erwähnten Hydrazone. Es konnte das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure, pikrinsaure und platinchlorwasserstoffsäure Salz in wohlcharakterisierter Form erhalten werden. Jodalkylate konnten dagegen nicht dargestellt werden.

In den vorhergehenden Abhandlungen ist näher ausgeführt worden, daß der primären Aminogruppe in substituierten Hydrazinen erst dann basische Eigenschaften zukommen könnte, wenn das eine Wasserstoffatom durch einen Substituenten ersetzt wird. Wenn diese Behauptung richtig ist, dann muß das n-Benzylamido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol,

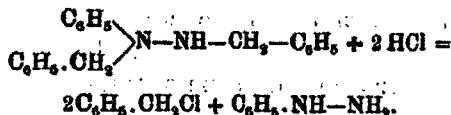


stärker basische Eigenschaften besitzen, als das n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol selbst. Für die Darstellung dieser Körper kam die Reduktion des Benzyliden-1-n-Amido-2,5-Diphenyl-2,4-Triazols in Betracht. Da aber tertiäre Hydrazine auf diesem Wege noch nicht dargestellt waren, wurden zunächst einige Hydrazone sek. as. Hydrazine der Reduktion unterworfen. So wurde aus dem Benzylidenbenzylhydrazin das α, β -Dibenzyl- α -Phenylhydrazin und aus dem Benzyliden-Dibenzylhydrazin das Tribenzylhydrazin durch Reduktion mit Natriumamalgam gewonnen. Das α, β -Dibenzyl- α -Phenylhydrazin schließt sich in seinen Eigenschaften den schon bekannten tertiären Hydrazinen an. Es bildet mit 1 Molekül einer einbasischen Säure gut krystallisierende Salze. Das Amidwasserstoffatom läßt sich durch die Nitrosogruppe ersetzen; leider gelang es nicht, die Nitroverbindung in reinem Zustande zu erhalten. Das Amidwasserstoffatom läßt sich durch einen Säurerest ersetzen; es wurde das Acetyl- und Benzoylderivat gewonnen. Ein Semi-carbazid konnte nicht erhalten werden; beim Mischen wäßriger Lösungen von salzsaurem α, β -Dibenzyl- α -Phenylhydrazin und Kaliumcyanat fiel unverändertes α, β -Dibenzyl- α -Phenylhydrazin wieder aus. Durch Oxydationsmittel, z. B. durch Quecksilberoxyd, wird das α, β -Dibenzyl- α -Phenylhydrazin sehr leicht angegriffen. Erwärmt man eine alkoholische Lösung des Hydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd, so schwärzt sich letzteres bald und aus der alkoholischen Lösung kann die berechnete Menge Benzylidenbenzylphenylhydrazin gewonnen werden.



Wegen dieser leichten Oxydierbarkeit gelang es auch nicht, Salze des α, β -Dibenzylphenylhydrazins mit oxydierenden Säuren zu erhalten; bei Versuchen mit Salpetersäure und mit Pikrinsäure wurde anstatt des erwarteten Nitrats und Pikrats Benzylidenbenzylphenylhydrazin erhalten. Eigentümlich ist das Verhalten des α, β -Dibenzylphenylhydrazins beim Erhitzen mit Salzsäure. Kocht man salzsaures α, β -Dibenzylphenylhydrazin

längere Zeit mit 20 Prozent Salzsäure am Rückflußkühler, so verwandelt es sich allmählich in Öltropfen, die sich als Benzylchlorid erwiesen, während aus der Lösung reichliche Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin isoliert werden konnten.



Ähnlich verhält sich Tribenzylhydrazin; dieses gibt beim Kochen mit Salzsäure Benzylchlorid und salzsaures Hydrazin.

Angeregt durch dieses Verhalten der beiden tertiären Hydrazine haben wir die Literatur auf das Verhalten von Hydrazinderivaten gegen Salzsäure durchgesehen. Aus dem so gewonnenen Material können folgende Regeln abgeleitet werden.

I. Sind die Substituenten nur aromatisch, so erleiden die betreffenden Hydrazine immer eine Benzidinumlagerung, wenn eine solche überhaupt möglich ist. Die quaternären Hydrazine können ausserdem noch eine Spaltung an Stelle der Stickstoff-Stickstoffbindung erleiden. Ausgeschlossen von dieser Regel sind die sek. as. Hydrazine, über deren Verhalten gegen Salzsäure noch nichts näheres bekannt ist.)

II. Sind die Substituenten aliphatisch und aromatisch, so sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Sie erleiden in der Kälte im allgemeinen eine Umlagerung in ein Hydrazon des betreffenden Hydrazins und ein primäres Hydrazin. Beim Vorhandensein von 2 aliphatischen und 1 aromatischen Substituenten tritt beim Erhitzen mit 20 Prozent Salzsäure Bildung von 2 Mol. Alkylchlorid und 1 Mol. eines aromatischen Hydrazins ein. Quarternäre Hydrazine mit 2 aliphatischen und 2 aromatischen Substituenten erleiden beim Erhitzen mit Salzsäure eine Spaltung an Stelle der Stickstoff-Stickstoffbindung. Da sym. Benzylphenylhydrazin und as. Benzylphenylhydrazin in ihrem Verhalten gegen heisse Salzsäure nicht untersucht worden sind, läßt sich über ihr Verhalten noch nichts näheres aussagen. Man kann aber wohl mit ziemlicher Sicherheit aus dem Verhalten der anderen Hydrazine schließen, daß sie sich in 1 Mol. Alkylchlorid und 1 Mol. aromatisches Hydrazin spalten werden.

III. Aliphatische Hydrazine werden im allgemeinen in Alkylchlorid und Hydrazin gespalten. Ausgenommen von dieser Regel sind vorläufig die sek. as. Hydrazine und die quaternären Hydrazine, welche noch nicht auf ihr Verhalten gegen Salzsäure untersucht worden sind; es läßt sich aber wohl aus dem Verhalten der übrigen Hydrazine entnehmen, daß wenigstens die sek. as. Hydrazine beim Kochen mit Salzsäure in Alkylchlorid und Hydrazine gespalten werden.

Um nun wieder auf die n-amidierten heterocyclischen Verbindungen zurückzukommen; so sollte, wie weiter oben erwähnt, analog der Reduktion des Benzylidenbenzylphenylhydrazins zu Dibenzylphenylhydrazin aus dem Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol das n-Benzylamido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol gewonnen werden. Es gelang leider auf keine Weise diese Reduktion durchzuführen, immer trat Spaltung an Stelle der Stickstoff-Stickstoffbindung ein. Die Frage, ob die n-amidierten heterocyclischen Verbindungen durch Einführung eines Substituenten in die primäre Amidogruppe stärker basische Eigenschaften erlangen, muß vorläufig unentschieden bleiben.

1-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol.

Das für die Versuche notwendige 1-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol wurde mit kleinen Abänderungen nach den Angaben von Pinner¹⁾ dargestellt. Das rohe Diphenyldihydotetrazin wurde in folgender Weise aus Alkohol umkrystallisiert. Es wird in viel Alkohol gelöst und in die heiße Lösung zur Reduktion des gebildeten Tetrazins so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die rote Farbe in Gelb umgeschlagen ist; dann wird filtriert und im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. Das in orangefarbigem Nadeln ausfallende Diphenyldihydotetrazin ist dann vollständig rein und zeigt den Smp. 160°. Es wird abgesaugt und im Vakuumexiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

Zur Umlagerung des Diphenyldihydotetrazins in Amido-Diphenyltriazol wurde alkoholische Säure verwendet; hierdurch werden die Ausbeuten viel besser als durch Umlagerung mit

¹⁾ Ber. 16, 1654; 27, 984.

130 Franzen u. Kraft: Kenntniss der n-amid. heter. Verb.

wäßriger Salzsäure. Das Diphenyldihydrotetrazin wird mit der 10—12fachen Menge alkoholischer Salzsäure (2 Teile gesättigte alkoholische Säure und 1 Teil absoluter Alkohol) am Rückflußkühler erhitzt, bis beinahe alles in Lösung gegangen ist und die anfangs braunrote Masse farblos geworden ist. Der geringe Rückstand wird heiß abfiltriert und die klare Lösung, nachdem sie etwas erkaltet ist, in viel verdünntes Ammoniak gegossen. Die freie Base fällt sofort als weißer Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 258° des Amido-Diphenyl-Triazols zeigt.

Das Pikrat scheidet sich direkt aus beim Zusammengießen heißer alkoholischer Lösungen der berechneten Mengen n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol und Pikrinsäure. Aus Alkohol umkrystallisiert, schöne gelbe Krystalle, die bei 154° schmelzen.

0,1345 g Substanz gaben 24,7 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3N_7$:		Gefunden:
N	21,12	21,25 %.

Einwirkung von Quecksilberoxyd.

1 g n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol wurde mit 5 g Quecksilberoxyd und 25 ccm trockenem Benzol 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei keine Einwirkung zu bemerken war. Die Flüssigkeit wurde filtriert, das Benzol verjagt und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen; es krystallisierte unverändertes Amidotriazol vom Schmelzpunkt 258° aus.

Einwirkung von Brenztraubensäure.

1 g n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol wurde in 25 ccm Alkohol gelöst und in eine Lösung von 1 g Brenztraubensäure in 100 ccm Wasser eingegossen. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Unverändertes Amidotriazol vom Smp. 258°.

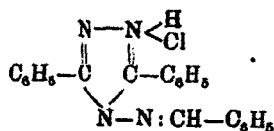
Einwirkung von Acetophenon.

1 g n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol wurde mit 2 g Acetophenon übergossen und im Ölbad $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 170° bis 180° erhitzt, wobei Lösung eintrat. Beim Erhalten schießen sich farblose Krystalle aus, welche unverändertes Amido-Triazol vom Smp. 258° waren.

Einwirkung von Aceton.

1 g n-Amido-2,4-Diphenyl-3,4-Triazol wurde mit $1\frac{1}{2}$ g Aceton 2 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei ein Teil in Lösung ging. Von dem Rückstand wurde heiß abfiltriert; die nach dem Erkalten ausgeschiedenen farblosen Krystalle erwiesen sich als unverändertes Amido-Triazol vom Smp. 258°.

Salzsaures Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-Triazol,



1 g Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol wird in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und die Lösung unter tüchtigem Umschütteln in 200 ccm 10prozent. Salzsäure eingegossen. Der ausfallende krystallinische Körper wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Versuche, den Körper umzukristallisieren, scheiterten, da hierbei Salzsäure abgespalten wird; das Rohprodukt zeigt den Smp. 175°.

0,1768 g Substanz gaben 24,8 ccm N bei 19° und 748 mm.

0,2678 g Substanz gaben 0,1050 g AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}$:	Gefunden:
N	15,57	15,78 %
Cl	9,68	9,71 „

Schwefelsaures Benziliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol, $(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

1 g Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol wird in wenig heißem Alkohol gelöst und in 200 ccm 10prozent. Schwefelsäure unter heftigem Umschütteln eingetragen. Der ausgeschiedene farblose Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Beim Umkristallisieren oder beim Nachwaschen mit Wasser wird Schwefelsäure abgespalten. Smp. 178°.

0,2041 g Substanz gaben 30,0 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}$:	Gefunden:
N	15,05	16,47 %

Salpetersaures Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol, $C_{31}H_{16}N_3$, HNO_3 .

1 g Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol wird in wenig heißem Alkohol gelöst und unter heftigem Umschütteln in 200 ccm 10prozent. Salpetersäure eingegossen. Der ausgeschiedene farblose Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Schmelzp. 166° . Das Salz läßt sich nicht umkrystallisieren.

0,2152 g Substanz gaben 84,0 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{31}H_{16}O_3N_3$:	Gefunden:
N	18,12	18,00 %.

Pikrinsaures Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol, $C_{31}H_{16}N_4$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

1 g Benzylidin-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol wird in möglichst wenig heißem absolutem Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Lösung von 1 g Pikrinsäure versetzt; nachdem sich die Mischung etwas abgekühlt hat, scheidet sich das Pikrat als zitronengelber krystalliner Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisiert feine gelbe Nadeln, die bei 169° schmelzen.

0,1828 g Substanz gaben 28,4 ccm N bei 18° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{37}H_{16}O_7N_7$:	Gefunden:
N	17,76	17,72 %.

Platinchlorwasserstoffsäures Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol, $(C_{31}H_{16}N_4)_{1/2}H_2PtCl_6$.

0,5 g Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol wird in wenig heißem absolutem Alkohol gelöst und mit 7 g 10prozent. Platinwasserstoffsäurelösung versetzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Salz als orangefarbiger Niederschlag aus. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. Smp. 231° .

0,2534 g Substanz gaben 0,0471 g Pt.

	Berechnet für $C_{43}H_{24}N_6Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt	18,41	18,58 %.

1-n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazol wurde nach dem Verfahren von Pinner¹⁾ mit den schon beim n-Amido-Diphenyl-Triazol beschriebenen Abänderungen dargestellt.

¹⁾ Ber. 30, 1888.

Einwirkung von Quecksilberoxyd.

1 g n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazol wurde in 25 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 5 g Quecksilberoxyd 9 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, wobei das Quecksilberoxyd unverändert blieb. Es wurde filtriert, das Benzol verjagt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle zeigten den Smp. 164° des unveränderten Amidotriazols.

Einwirkung von Brenztraubensäure.

1 g n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazol wurde in wenig Alkohol gelöst und in eine Lösung von 1 g Brenztraubensäure in 30 ccm Wasser gegossen. Nach einiger Zeit schied sich ein farbloser Körper aus, der sich als unverändertes Amidotriazol vom Smp. 164° erwies.

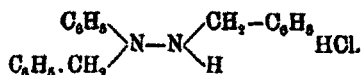
Einwirkung von Acetophenon.

1 g n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazol wurde mit 1½ g Acetophenon 2 Stunden lang auf 170°—180° erhitzt, wobei Lösung eintrat. Beim Erkalten schied sich unverändertes Amidotriazol vom Smp. 164° wieder aus.

Einwirkung von Aceton.

1 g n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazol wurde mit 1½ g reinem Aceton 3 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Ein Teil ging in Lösung, aus welcher nach dem Filtrieren und Erkalten farblose Krystalle des unveränderten Amidotriazols vom Smp. 164° gewonnen wurden.

Salzsaures α,β -Dibenzyl-Phenylhydrazin,



20 g Benzyliden-Benzylphenylhydrazin werden in 250 ccm 95 procent. Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade innerhalb einer Stunde 200 g 4 procent. Natriumamalgam eingetragen. Dann wird noch 5—6 Stunden lang weiter am Rückflußkühler erhitzt, heiß filtriert und die Flüssig-

keit unter heftigem Umschütteln in 215 Prozent. Salzsäure gegossen. Der sich sofort abscheidende farblose Niederschlag wird abgesaugt und nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator zur Entfernung von unverändertem Hydrazon im Soxhletapparat mit Äther extrahiert. Das zurückbleibende farblose Pulver wird aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 186°. Ausbeute 22 g = 96% der Theorie. 1 g löst sich in etwa 8 ccm siedendem Alkohol.

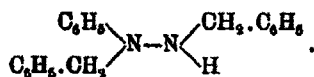
0,4497 g Substanz gaben 89,8 ccm N bei 15° und 764 mm.

0,2790 g Substanz gaben 0,1234 g AgCl.

0,2179 g Substanz gaben 0,0960 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3Cl$:	Gefunden:	
N	8,65	8,70	— %
Cl	10,92	10,94	10,89 „

α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin,



10 g salzsaures α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin werden in 100 ccm heißem Alkohol gelöst und unter heftigem Schütteln in 200 ccm verdünntes Ammoniak eingetragen. Die Base scheidet sich als gelbliches dickes Öl aus, welches manchmal bald erstarrt, meistens aber auch bei längerem Stehen nicht fest wird. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther im Vakuumexsiccator langsam verdunsten gelassen. Das Hydrazin scheidet sich dann als farblose krystalline Masse ab; sie wird abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen. Ausbeute 6 g. In den üblichen Solventien sehr leicht löslich. Der Körper zersetzt sich an der Luft sehr leicht; nach einigen Tagen wird er bräunlich-gelb und riecht stark nach Benzaldehyd. Der frisch dargestellte reine Körper schmilzt bei 42°.

0,2698 g Substanz gaben 22,8 ccm N bei 14° und 768 mm.

0,2588 g Substanz gaben 0,7888 g CO_2 und 0,1642 g H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$:	Gefunden:
C	83,28	83,18 %
H	6,99	7,10 „
N	9,74	9,99 „

Einwirkung von Quecksilberoxyd.

1 g α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin wurde in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 5 g Quecksilberoxyd versetzt, wobei schon in der Kälte Dunkelfärbung eintritt. Dann wurde noch 5 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei das Quecksilberoxyd nach kurzer Zeit schwarz wurde. Nach dem Filtrieren und Erkalten schieden sich farblose Nadeln aus, die den Smp. 110° des Benzyliden-Benzylphenylhydrazins zeigten. Ausbeute 0,9 g.

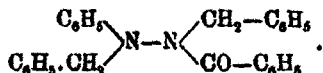
Einwirkung von Salpetersäure.

1 g α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin wurde in wenig Alkohol gelöst und unter tüchtigem Umschütteln in 50 ccm verdünnte Salpetersäure eingetragen. Der entstandene bräunliche, schmierige Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, worauf er den Smp. 107° zeigte. Er wurde wieder in Alkohol gelöst und in verdünntes Ammoniak gegossen. An Stelle der zu erwartenden Base vom Smp. 42° schied sich ein farbloser Körper vom Smp. 107° aus, in welchem höchst wahrscheinlich Benzyliden-Benzylphenylhydrazin vorlag.

Einwirkung von Pikrinsäure.

1 g α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 1,2 g Pikrinsäure versetzt. Der beim Erkalten sich ausscheidende gelbliche Körper zeigte den Smp. 105° . Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde er farblos und schmolz bei 110° . Benzyliden-Benzylphenylhydrazin.

Benzoyl- α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin,



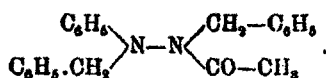
5 g salzsaures α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin werden mit 2,5 g frisch destilliertem Benzoylchlorid und 50 ccm trockenem Benzol 7 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich das salzsaure Salz allmählich unter Chlorwasserstoffentwicklung auflöst. Das Benzol wird dann zum größten

Teil verdampft, worauf sich aus der grünen Lösung bis zum nächsten Tage derbe farblose Krystalle ausscheiden, die in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Aus sehr wenig Alkohol umkrystallisiert, zeigen sie den Smp. 107°. Ausbeute 5,3 g = 42 % der Theorie.

0,5079 g Substanz gaben 33,5 ccm N bei 14° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}ON_2$:	Gefunden:
N	7,39	7,65 %.

Acetyl- α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin,



5 g salzsaures α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin werden mit 18 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 50 ccm trockenem Benzol 5 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wird von etwas Ungelöstem abfiltriert, das Benzol verdampft, der Rückstand zur Zerstörung von etwas unverändertem Essigsäureanhydrid mehrmals mit Alkohol abgedampft und dann in Wasser gegossen. Das zunächst ölig ausgefallene Acetylderivat wird mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Man erhält so einen gelblichen Körper, der in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert farbloses krystallines Pulver, welches bei 78° schmilzt.

0,8658 g Substanz gaben 28,0 ccm N bei 15° und 144 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}ON_2$:	Gefunden:
N	8,51	8,70 %.

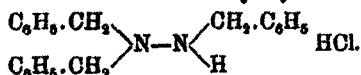
Salzsaures α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin und Kaliumcyanat.

5 g salzsaures Salz wurden in Alkohol gelöst und in eine Lösung von 1,8 g Kaliumcyanat in 300 ccm Wasser eingegossen, wobei sich ein gelbliches Öl ausschied, welches bis zum nächsten Tage erstarrt war. Smp. 42°. α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin.

Einwirkung von Salzsäure auf α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin.

10 g salzsaures α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin wurden mit 150 ccm 20prozent. Salzsäure mehrere Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das feste salzsaure Salz verwandelte sich dabei allmählich in ein farbloses Öl; letzteres wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen, der Äther verdampft und das rückständige Öl destilliert. Es ging unzersetzt bei 176° über. Benzylchlorid. Ausbeute 5,7 g. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde zur Trockne eingedampft und der erhaltene feste Körper (2,1 g) aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Blättchen, die sich als salzsaures Phenylhydrazin erwiesen.

Salzsaures Tribenzylhydrazin,



14 g Benzylidendibenzylhydrazin wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und in die heiße Lösung innerhalb einer Stunde 81 g 4prozent. Natriumamalgam eingetragen. Dann wurde noch 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt, filtriert und nach dem Erkalten unter heftigem Umschütteln in viel verdünnte Salzsäure eingetragen. Der farblose flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und nach dem Trocknen lange Zeit im Soxlethapparat mit Äther extrahiert. Aus Alkohol derbe Nadeln, die bei 181° schmelzen.

0,4440 g Substanz gaben 82,5 ccm N bei 19° und 752 mm.

0,4853 g Substanz gaben 35,5 ccm N bei 18° und 754 mm.

0,2840 g Substanz gaben 0,1208 g AgCl.

0,2179 g Substanz gaben 0,0927 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{Cl}$:		Gefunden:	
N	8,29	8,28	8,34 %
Cl	10,47	10,82	10,52 „

Auch durch direkte Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrazinhydrat läßt sich Tribenzylhydrazin erhalten. 60 g Hydrazinhydrat (Fraktion 112°—118°) wurden mit 60 ccm Wasser verdünnt, 152 g Benzylchlorid und 250 ccm Alkohol hinzugefügt und 1½ Stunden lang am Rückflußkühler zum

Sieden erhitzt. Dann wurde auf $\frac{1}{3}$ eingedampft und mit Eis abgekühlt, wobei das ganze zu einem dicken krystallinischen Brei erstarrte. Abgesaugt, in Alkohol gelöst und in viel Wasser eingegossen. Der sich sehr langsam zusammenballende Niederschlag wurde abgesaugt, nach dem Trocknen mit Äther extrahiert und aus Alkohol umkrystallisiert. Derbe farblose Nadeln, die bei 181° schmolzen.

0,3477 g Substanz gaben 25,6 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3Cl$:	Gefunden:
N	8,29	8,35 %.

Einwirkung von Salzsäure auf Tribenzylhydrazin.

4,5 g salzsaures Tribenzylhydrazin wurde mit 150 ccm 20 Prozent Salzsäure 56 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei es allmählich in ein farbloses Öl überging. Das Öl wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen, der Äther verdampft und das rückständige Öl destilliert. Siedep. 146° . Ausbeute 4,8 g. Benzylchlorid. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation schied sich nach dem Erkalten eine geringe Menge eines farblosen Körpers aus, der nach dem Trocknen unscharf zwischen 170° bis 185° schmolz; jedenfalls unverändertes salzsaures Tribenzylhydrazin. Das Filtrat hiervon wurde zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, von etwas Ungelöstem abfiltriert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das gebildete Benzaldazin wurde durch den Schmelzpunkt identifiziert.

Reduktion des Benzyliden-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazols.

10 g Hydrazon wurde in 180 ccm 95 Prozent Alkohol gelöst und in die heiße Lösung allmählich 60 g 4 Prozent Natriumamalgam eingetragen. Nach 5 stündigem Kochen wurde heiß filtriert und nach dem Erkalten in viel verdünnte Salzsäure gegossen. Der ausgeschiedene Brei wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper schmilzt bei 203° und ist das später zu beschreibende salzsaure Diphenyltriazol. Zur Gewinnung der freien Base wurde das salzsaure Salz in wenig

Alkohol gelöst und in verdünntes Ammoniak gegossen. Der sich manchmal in Blättchen ausscheidende farblose Körper wurde aus Benzol umkrystallisiert und zeigte dann den Smp. 190°. Er erwies sich als identisch mit dem von Pinner¹⁾ beschriebenen Diphenyltriazol.

0,3407 g Substanz gaben 67,0 cem N bei 18° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
N	17,81	17,72 %.

Diese Analyse wurde mit dem frisch dargestellten Körper angestellt, der nur kurze Zeit zur Entfernung der anhaftenden Feuchtigkeit im Vakuumexsiccator gestanden hatte. Eine Stickstoffbestimmung am zweiten Tage gab 18,45%, am dritten Tage 18,68%; die Werte nähern sich aber immer mehr dem Stickstoffgehalt des wasserfreien Körpers 19,04%. — Auch bei der Reduktion des Hydrazons durch Natriumamalgam in der Kälte wird nur Diphenyltriazol erhalten. — Das salzsaure Diphenyltriazol erhält man durch Eingießen einer alkoholischen Lösung der freien Base in verdünnte Salzsäure. Smp. 203°.

0,2440 g Substanz gaben 35,3 cem N.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3Cl$:	Gefunden:
N	16,35	16,20 %.

¹⁾ Ann. Chem. 297, 255.

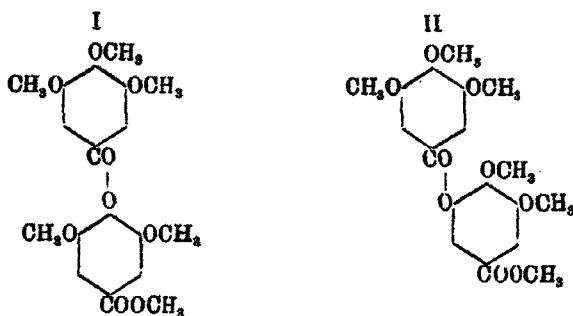
Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Budapest.

Die Synthese des Pentamethyldigallussäuremethylesters;

von

F. Mauthner.

In Fortsetzung meiner synthetischen Arbeiten über die aromatischen Oxycarbonsäuren¹⁾ versuchte ich auch die Synthese der vollständig alkylierten Digallussäuren durchzuführen. Die Theorie läßt bei einer esterartigen Verkettung zwischen Hydroxyl und Carboxylgruppe aus 2 Mol. Gallussäure die Existenz der folgenden Stellungsisomeren, zwei vollständig alkylierten Digallussäuren zu:



Der von Nierenstein²⁾ aus dem Tanningemenge isolierten Digallussäure kommt nach diesem Forscher die der Formel II entsprechende Digallussäure zu. Da nach früheren Untersuchungen von Herzig und seinen Mitarbeitern³⁾ auch die polyhydroxylhaltigen Derivate der Oxycarbonsäuren und

¹⁾ Ber. 41, 920 (1908); Ber. 41, 2530 (1908); Ber. 41, 3662 (1908); Ber. 42, 188 (1909); Ann. Chem. 370, 368 (1909); dies. Journ. [2] 82, 271; das. 82, 275 und 83, 556.

²⁾ Ber. 43, 628 (1910).

³⁾ Herzig u. Tschérne, Ber. 33, 989 (1905); Herzig, Ber. 41, 83 (1908); Herzig u. Renner, Mon. Chem. 30, 543 (1909).

der Gallussäure durch überschüssiges Diazomethan vollständig alkyliert werden, so wird man bei der synthetischen Darstellung der vollständig alkylierten Digallussäuren einerseits und der aus einem Naturstoffe isolierten Digallussäure andererseits durch Alkylierung der letzteren mittels Diazomethan die beiden mit Sicherheit identifizieren können. Diese Überlegungen führten mich dazu, die Synthese der vollständig alkylierten Digallussäuren zu versuchen und den Gegenstand dieser Untersuchung bildet die Synthese der der Formel I entsprechenden alkylierten Digallussäure. Die Synthese dieser Verbindung gelang mir, indem ich nach früheren Erfahrungen¹⁾, der Synthese der Glucosyringasäure entsprechend, auf eine alkalische Lösung des Syringasäuremethylesters eine alkalische Lösung des Trimethylgallussäurechlorides einwirken ließ. Diese Kondensation erfolgt glatt beim mehrstündigen Schütteln der Lösungen der beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur. Die Konstitution der Verbindung ist mit Sicherheit durch diese eindeutige Synthese gegeben. Bei der Hydrolyse zerfällt diese alkylierte Digallussäure in gleiche Teile Trimethylgallussäure und in Syringasäure. Ich beabsichtige, auf dem gleichen Wege die Synthese auch der isomeren Digallussäure (Formel II) durchzuführen. Da die hierzu nötige 3,4-Dimethylgallussäure von Herzig und Pollak²⁾ nicht leicht in größeren Mengen zugänglich ist, so wird zur Ausführung obiger Synthese noch einige Zeit nötig sein.

Experimenteller Teil.

Pentamethyldigallussäuremethylester.

Die als Ausgangsmaterial dienende Trimethylgallussäure stellte ich durch Alkylierung der Gallussäure mittels Dimethylsulfat³⁾ dar. Die Trimethylgallussäure wurde zur weiteren Reinigung mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Trimethylgallussäure wurde nach W. H. Perkin jun.

¹⁾ A. s. O.

²⁾ Mon. Chem. 23, 700 (1902).

³⁾ C. Graebe u. E. Martz, Ann. Chem. 340, 219.

und C. Weizmann¹⁾ mittels Phosphorpentachlorid in das Trimethylgallussäurechlorid übergeführt, welches durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Die Syringasäure gewann ich durch partielle Entalkylierung der Trimethylgallussäure mittels Bromwasserstoffsäure nach Graebe und Martz²⁾ und krystallisierte sie mehrmals aus heißem Wasser um. Die Syringasäure wurde mit Methylalkohol und Salzsäuregas in ihren Methylester verwandelt und dieser aus siedendem Ligroin umkrystallisiert.

Zur Ausführung der Kondensation wurden 4 g ganz reinen Syringasäuremethylesters in einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von 4,4 g Trimethylgallussäurechlorid in 60 ccm Äther auf der Schüttelmaschine 6 Stunden lang in kräftiger Bewegung gehalten. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes, welches nach beendigter Reaktion von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt wird. Die abgesaugten Krystalle werden zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man die Verbindung aus Benzol und Petroläther um. Ausbeute 4,1 g.

0,1620 g Substanz gaben 0,3509 g CO₂ und 0,0786 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₃₂ O ₉ :	Gefunden:
C	59,11	59,06 %
H	5,42	5,39 „

Der Pentamethyldigallussäuremethylester krystallisiert in farblosen Nadelchen, die bei 169°—170° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. In Äther ist die Substanz schwer löslich. Der Körper ist unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Zur Hydrolyse des Pentamethyldigallussäuremethylesters wurde 1 g desselben in 30 ccm Alkohol am Rückflußkühler warm gelöst und zu der siedenden Flüssigkeit nach und nach eine Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser hinzuffießen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Stunden lang im Kochen gelassen. Dann wurde der Alkohol ab-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 1655 (1906).

²⁾ A. a. O.

destilliert, die erkaltete Flüssigkeit angesäuert und öfter mit Äther ausgezogen. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Säuregemisch wurde durch die Calciumsalze getrennt und daraus die freien Säuren wieder regeneriert. Es resultierte so eine Verbindung, die bei 167° schmolz und in allen Eigenschaften mit der Trimethylgallussäure sich identisch erwies.

0,1728 g Substanz gaben 0,3566 g CO₂ und 0,0877 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₆ :	Gefunden:
C	56,80	56,44 %
H	5,66	5,64 „

Als anderes Spaltungsprodukt wurde die bei 202° schmelzende Syringasäure erhalten.

0,1577 g Substanz gaben 0,3143 g CO₂ und 0,0788 g H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₆ :	Gefunden:
C	54,54	54,35 %
H	5,05	5,19 „

Das Spaltungsverhältnis der beiden Säuren betrug 1:1.

Die Arbeit wird fortgesetzt und zunächst dieselbe Synthese mit der isomeren 3,4-Dimethylgallussäure ausgeführt.

Budapest, den 3. April 1911.

Über die sterische Hinderung;

von

P. Petrenko-Kritschenko.

Mit Vergnügen bemerke ich, daß Stewart, der früher die Anwendbarkeit der Hypothese der sterischen Hinderung in der Ketongruppe nicht zulassen wollte, in der letzten Zeit seine Ansichten hierüber geändert hat.

Im Jahre 1908 schrieb er in seinem Lehrbuche der Stereochemie (Berlin): „Stewart und Baly haben daher die Hypothese von der sterischen Hinderung, insofern sie Reaktionen wie diejenigen einer Carbonylgruppe betrifft, verworfen und führen die hindernde Wirkung der Substituenten

144 Petrenko-Kritschenko: Über die ster. Hinderung.

auf den hemmenden Einfluß derselben gegenüber der Bildung einer nascierenden Carbonylgruppe zurück“.¹⁾

Hinsichtlich der von mir theoretisch und experimentell begründeten Regeln über die erhöhte Reaktionsfähigkeit der cyclischen Ketone äußerte er sich in demselben Buche folgendermaßen:

„Petrenko-Kritschenko schrieb dies dem Umstand zu, daß die Atome in der cyclischen Kette dem Wirkungsbereich der Carbonylgruppe besser entzogen sind, wie wir es ja bereits früher erwähnt haben; wenn wir aber in Betracht ziehen, daß cyclische Verbindungen viel mehr tautomer sind, als Verbindungen mit offenen Ketten, so erscheint die Theorie von der nascierenden Carbonylgruppe eine wahrscheinlichere Erklärung für diese Resultate zu geben“.²⁾

Jetzt schreibt Stewart über dieselbe Frage folgendes:

„In dem Fall der cyclischen Ketone und Amine können wir die beobachteten Phänomene durch eine einfache Annahme der sterischen Hinderung erklären. . .“³⁾

Auf diese Weise verschwinden einige Punkte unserer Meinungsverschiedenheiten, die meine kritischen Bemerkungen hervorgerufen haben.“⁴⁾

Odessa, Universität.

¹⁾ Stereochemie, S. 264.

²⁾ Stereochemie, S. 395.

³⁾ Dies. Journ. [2] 83, 195.

⁴⁾ Das. 81, 814.

Zur Kenntnis der stereoisomeren Dihalogenbernsteinsäuren;

von

Bror Holmberg.

ANNULÉ

Durch Wislicenus' Interpretation der van't Hoff-Le Belschen stereochemischen Grundhypothesen in dem bekannten Werke: „Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“ schienen die meisten Probleme der geometrisch isomeren oder cis-trans-isomeren Äthylenverbindungen gelöst oder ihrer Lösung nahe gebracht zu sein. Es dauerte indessen nicht lange, daß verschiedene Forscher, wie A. Michael, W. Lossen und andere, Verhältnisse und Reaktionen entdeckten, welche augenscheinlich im schroffsten Gegensatz zu den „selbstverständlichsten“ Folgerungen der Wislicenusachen Darlegungen standen, und welche noch nicht in Übereinstimmung mit unseren gewöhnlichen stereochemischen Anschauungen gebracht worden sind. Die cis-trans-Theorie deswegen aufzugeben, wäre doch sicher zu weitgehend, schon weil wir keine andere Betrachtungsweise an ihre Stelle zu setzen haben, und übrigens hat sie, wie die stereochemischen Theorien überhaupt, noch verschiedene Entwicklungsmöglichkeiten, indem z. B. die Form der Moleküle und die damit in Zusammenhang stehenden relativen Abstände innerhalb des Moleküls besser berücksichtigt werden können, als bis jetzt der Fall gewesen ist. Aber auch hierüber zu spekulieren, ist zu früh, solange wir so überaus wenig über den wirklichen Mechanismus der organischen Reaktionen wissen.

Nur in den seltensten Fällen können wir zum Beispiel bestimmt sagen, ob ein Umsatz durch eine Association oder eine Dissoziation eingeleitet wird, und in jedem Falle kann ja in einer ersten Phase eine weitgehende Änderung der Form des Moleküls (oder der „bevorzugten Lage“, oder wie man es nennen will) eintreffen. Sogar eine scheinbar so einfache Reaktion, wie Ersatz von Halogen durch Hydroxyl kann ja unbegreifliche Rätsel darbieten, wie die Waldenschen Um-

kehrungen oder die Bildung von Traubensäure aus Maleinsäure über Isodibrombernsteinsäure zeigen. Daß man durch Kohlensäureabspaltung aus Salzen ungesättigter Säuren bei hohen Temperaturen, oder durch Addition von Halogen an dieselben Säuren im direkten Sonnenlicht (welches ja schon allein eine Umlagerung einer cis-trans-Form in die entgegengesetzte bewirken kann) zu unerwarteten Resultaten kommen kann, scheint daher nicht überraschend. All des Nutzens wegen, den uns die stereochemischen Theorien gewährt haben, dürfte es daher immer am besten sein zu versuchen, die Reaktionen so zu deuten, daß sie im Einklang mit diesen, eventuell in irgend einer Weise modifizierten oder erweiterten Theorien kommen, und nicht unnötigerweise ein altbewährtes Hilfsmittel zu verwerfen, wie jetzt einige Chemiker zu wollen scheinen.

Es ist aber nicht genug, daß wir bei den meisten Reaktionen nicht den Verlauf im Einzelnen kennen, sondern in vielen Fällen wissen wir nicht einmal, welche Konfiguration Substanzen zuzuschreiben sind, die seit langem Gegenstand von stereochemischen Untersuchungen gewesen sind. Einen hervorragenden Platz in dieser Beziehung nehmen die beiden α, β -Dibrombernsteinsäuren ein, und doch ist es trotz aller Arbeit mit diesen Säuren immer noch unentschieden, welche als Racem- und welche als Mesoform anzusehen ist. Daß eine solche Frage zuerst erledigt werden muß, ehe man Reaktionen, welche zu diesen Säuren führen oder von ihnen ausgehen, diskutiert, ist wohl deutlich genug, und daher beabsichtige ich zunächst zu versuchen, optisch-aktive Dibrombernsteinsäuren darzustellen, um die Frage nach der Konfiguration dieser Säuren in einer sicheren Weise zu entscheiden.

Die Dibrombernsteinsäuren sind in wäßrigen Lösungen ziemlich unbeständig, und da sie auch nicht gerade leicht zugänglich sind, schien es mir angemessen, mich zuerst mit ihren wichtigsten chemischen Eigenschaften etwas vertrauter zu machen, als durch die Literatur möglich ist. Besonders wollte ich ihre Affinitätskonstanten, primäre wie sekundäre, bestimmen, um vielleicht durch Vergleich mit denselben Konstanten der Wein- und Mesoweinsäuren noch ein paar Andeutungen, welche Säure in optisch-aktive Komponenten zer-

legbar ist, zu erhalten. Um sicher zu sein, daß das, was dabei gemessen wurde, wirklich die Konzentrationen der aus den unveränderten Säuren stammenden Ionen waren, wurden erst einige Versuche über die Geschwindigkeiten, mit denen sie sich unter verschiedenen Bedingungen in Lösung zersetzen, gemacht. Hierbei bilden sich ja Bromwasserstoff und Bromfumar- oder Brommaleinsäure, und in diesem Zusammenhange war es auch von Interesse, die Abspaltung von Brom unter Bildung von Fumarsäure bei der Einwirkung von gewissen Reduktionsmitteln, wie Sulfosalzen, etwas eingehender zu studieren.

Mit diesen Versuchen war ich schon im Sommer 1908 fertig, aber eben damals erschien eine Mitteilung von A. Michael und O. D. E. Bunge¹⁾ über das elektrische Leitvermögen der stereoisomeren α, β -Dichlorbernsteinsäuren, und die mitgeteilten Messungen erschienen mir so unerwartet, indem die niedrigst schmelzende Isosäure das größte Leitvermögen zeigte, während es bei den Dibrombernsteinsäuren gerade umgekehrt ist, daß ich mich entschloß, auch die Affinitätskonstanten und wichtigsten Eigenschaften dieser Säuren möglichst exakt zu bestimmen. Im Sommer 1909 hatte ich indessen nicht Gelegenheit, das erforderliche Material darzustellen, und daher ist dieser Teil der Untersuchung erst jetzt fertig geworden.

Inzwischen habe ich auch einige Spaltungsversuche mit der höchst schmelzenden Dibrombernsteinsäure gemacht, welche jedoch ohne positiven Erfolg geblieben sind und hier nur mitgeteilt werden, um anderen Forschern eventuell die Mühe zu ersparen, mit denselben Alkaloiden ähnliche Versuche anzustellen.

Experimentelles.

Darstellung der Präparate.

Die bei ca. 255°—256°²⁾ in zugeschmolzenem Röhrchen schmelzende Dibrombernsteinsäure wurde von Kahlbaum bezogen und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.

¹⁾ Ber. 41, 2907 (1908).

²⁾ Alle Temperaturangaben bei Schmelzpunkten sind unkorrigiert.

148 Holmberg: Kenntn. d. ster. Dihalogenbernsteinsäuren.

0,3589 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 29,67 ccm 0,08756 n-NaOH.

Äquiv.-Gew. berechnet: 188,0 — gefunden: 188,1.

Die Isodibrombernsteinsäure wurde nach A. Michaels Vorschrift¹⁾ durch Addition von Brom an Maleinsäureanhydrid in Chloroformlösung und in direktem Sonnenlicht und dann Zersetzung des gebildeten Isodibrombernsteinsäureanhydrids mit Wasser gewonnen. Sie wurde zuerst einmal aus Wasser umkrystallisiert und zum Schluß mit Tetrachlorkohlenstoff aus Essigätherlösung ausgefällt. Dabei schied sie sich langsam in dünnen, glänzenden, blendend weißen Blättern aus. Schmelzpunkt 167,5°—168°.

0,2395 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 19,81 ccm 0,08756 n-NaOH.

Äquiv.-Gew. berechnet: 188,0 — gefunden: 188,0.

Die Dichlorbernsteinsäure wurde nach der Methode von A. Michael und G. Tissot²⁾ gewonnen, wobei zuerst durch Addition von Chlor an Fumarylchlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung das Dichlorsuccinylchlorid dargestellt wurde. Im Gegensatz zu H. Kirchhoff³⁾ fand ich dabei, daß das Chlor im direkten Sonnenlicht sehr leicht aufgenommen wurde. Zu bemerken ist allerdings, daß der Versuch zur Mittagszeit bei besonders schönem Wetter in der letzten Hälfte vom Juni ausgeführt wurde. Das Chlorid wurde im Vakuum rektifiziert, wobei ich $K_{15} = 79^{\circ} - 80^{\circ}$ fand, während Michael und Tissot $K_{23} = 85^{\circ} - 86^{\circ}$ und $K_{45} = 105^{\circ} - 106^{\circ}$ fanden. Von dem Chlorid wurden 11 g mit 30 g Wasser unter Kühlung geschüttelt, wobei es sich leicht löste unter Ausscheidung von 5 g Dichlorbernsteinsäure. Diese direkt in fester Form gewonnene Säure wurde nach Umkrystallisieren aus Wasser zu den Messungen verwendet. Smp. 210° unter schwacher Gasentwicklung.

0,2030 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 24,46 ccm 0,08899 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet: 93,5 — gefunden: 93,3.

Die Isodichlorbernsteinsäure wurde nach den An-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 293 (1895).

²⁾ Das. 46, 394 u. 392 (1892).

³⁾ Ann. Chem. 280, 210 (1894).

gaben derselben Verfasser¹⁾ dargestellt. Maleinsäureanhydrid wurde in Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und die berechnete Menge Chlor eingeleitet, wonach das Gemisch dem direkten Sonnenlicht (am 17. Juni) ausgesetzt wurde. Kühlung mit Eis ungeachtet, schmolz das Maleinsäureanhydrid zuerst, aber bald begann das Isodichlorbernsteinsäureanhydrid sich in weißen, glänzenden Krystallblättern auszuschcheiden. Nach Zersetzung mit kaltem Wasser und Eindunsten im Exsiccator wurde die Säure in großen, farblosen, prismatischen Tafeln erhalten, die noch einmal aus Wasser umkrystallisiert wurden und dann den Smp. 172° — 173° (unter Gasentwicklung) zeigten.

0,3202 g Säure verbrauchten zum Neutralisiren 26,55 ccm 0,08899 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet: 93,5 — gefunden: 93,2.

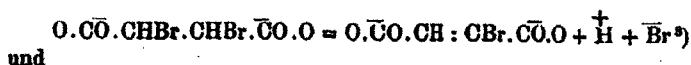
Zersetzungsgeschwindigkeiten der Dihalogenbernsteinsäuren bei $+ 25^{\circ}$.

Die nachstehend beschriebenen Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeiten der Dihalogenbernsteinsäuren in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen wurden eigentlich nur angestellt, weil ich mich überzeugen wollte, daß die Säuren hinreichend beständig sind, um sichere Messungen des Leitvermögens usw. zu erlauben. Es wurde daher in möglichst einfacher Weise gearbeitet, indem zu bestimmten Zeiten je 10 ccm der auf $25,0^{\circ}$ gehaltenen, meist ca. $\frac{1}{30}$ -molaren Lösungen auspipettiert wurden, wonach die Säurezunahme oder die Alkaliabnahme mit ca. $\frac{1}{10}$ n-Baryt oder Chlorwasserstoffsäure titrimetrisch bestimmt wurde. Dabei wurde gefunden, daß die Zersetzungen in nicht alkalischen Lösungen so langsam vor sich gehen, daß sie z. B. Leitfähigkeitsmessungen, die nur ein paar Stunden dauern, gar nicht beeinflussen können.

Merkwürdigerweise erlauben die Titrierungen auch Berechnungen von Geschwindigkeitskonstanten erster, oder bei alkalischen Lösungen zweiter Ordnung, welche wenigstens bei den Dibrombernsteinsäuren so schön sind, wie man überhaupt unter den hier ziemlich zufällig gewählten Versuchsbedingungen erwarten kann. Man sollte wohl erwarten, daß der während

¹⁾ Dies. Journ. [2] 46, 394 u. 392 (1892).

der Zersetzung gebildete Halogenwasserstoff die Zersetzungsgeschwindigkeit noch vorhandener Dihalogenbernsteinsäure beeinflussen würde, aber dies ist augenscheinlich nicht der Fall. Dies geht übrigens auch daraus hervor, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Zersetzung einer Säure in mit Chlorwasserstoff versetzter, in reiner oder in zur Hälfte mit Alkali neutralisierter¹⁾ Lösung nur wenig verschieden sind. Weiter gehen ja bei den Zersetzungen mehrere Reaktionen vor sich, wie namentlich W. Lossen und E. Reisch²⁾ gezeigt haben. Da aber die von mir gemessenen Zersetzungen in sauren oder neutralen Lösungen anscheinend monomolekular, in alkalischen Lösungen bimolekular sind, so müssen unter den herrschenden Bedingungen hauptsächlich die Reaktionen



$$\text{O} \cdot \text{C}\ddot{\text{O}} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}\ddot{\text{O}} \cdot \text{O} + \overset{-}{\text{OH}} = \text{O} \cdot \text{C}\ddot{\text{O}} \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{C}\ddot{\text{O}} \cdot \text{O} + \text{H}_2\text{O} + \overset{-}{\text{Br}}^{\ominus}$$

vor sich gehen. — Übrigens sind diese Verhältnisse ohne Zweifel einer eingehenderen und exakteren Untersuchung, als ich bis jetzt vorgenommen habe, wohl wert.

In den Tabellen bedeutet T die Zeit in Stunden, a die Anfangskonzentration und x die Konzentration irgend eines der Zersetzungsprodukte; a und x werden in Mole im Liter ausgedrückt. Bei den monomolekularen Reaktionen könnte man freilich direkt mit den verbrauchten Mengen Alkali rechnen, aber weil nicht in allen Versuchen dieselben Normalösungen verwendet wurden, schien es mir zweckmäßig, alle Konzentrationen in derselben Weise anzugeben:

$$C_1 = \frac{1}{0.4343 T} \cdot \log \frac{a}{a-x} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{x}{T \cdot a(a-x)}$$

¹⁾ Die Dichlorbernsteinsäure macht hier eine Ausnahme.

²⁾ Ann. Chem. 300, 1 (1898).

³⁾ Natürlich kann man zwei ähnliche Gleichungen für die Zersetzung des einwertigen Anions und der undissoziierten Säure schreiben. — Vielleicht kompensieren die katalytische Einwirkung der Wasserstoffionen und die durch die gebildete Halogenwasserstoffsäure geänderte Dissoziation der Dihalogenbernsteinsäure eben einander.

Tabelle 1.

Dibrombernsteinsäure + molare Menge Chlorwasserstoff. $a = 0,0888$.

<i>T</i>	<i>x</i>	<i>a - x</i>	<i>C₁</i>
145	0,0032	0,0811	0,00047
286	0,0049	0,0284	0,00056
598	0,0096	0,0287	0,00057

$C_1 = 0,00053$.

Tabelle 3.

Dibrombernsteinsäure. $a = 0,0888$.

<i>T</i>	<i>x</i>	<i>a - x</i>	<i>C₁</i>
77	0,0018	0,0320	0,00052
216	0,0030	0,0303	0,00044
384	0,0059	0,0274	0,00051
620	0,0087	0,0246	0,00049

$C_1 = 0,00049$.

Tabelle 5.

Saures dibrombernsteinsäures Baryt. $a = 0,0888$.

<i>I</i>	<i>x</i>	<i>a - x</i>	<i>C₁</i>
78	0,0010	0,0323	0,00089
217	0,0023	0,0310	0,00093
385	0,0050	0,0283	0,00042
625	0,0071	0,0262	0,00038

$C_1 = 0,00038$.

Tabelle 7.

Neutrales dibrombernsteinsäures Baryt. $a = 0,0888$.

<i>T</i>	<i>x</i>	<i>a - x</i>	<i>C₁</i>
386	0,0005	0,0328	0,00004

$C_1 = 0,00004$.

Tabelle 2.

Isodibrombernsteinsäure + molare Menge Chlorwasserstoff. $a = 0,0833$.

<i>T</i>	<i>x</i>	<i>a - x</i>	<i>C₁</i>
24	0,0039	0,0294	0,0052
48	0,0081	0,0252	0,0058
96	0,0138	0,0195	0,0056
144	0,0193	0,0140	0,0060
287	0,0256	0,0077	0,0062

$C_1 = 0,0058$.

Tabelle 4.

Isodibrombernsteinsäure. $a = 0,0833$

<i>T</i>	<i>x</i>	<i>a - x</i>	<i>C₁</i>
24	0,0041	0,0292	0,0055
48	0,0082	0,0251	0,0059
74	0,0115	0,0218	0,0057
103	0,0151	0,0182	0,0059
144	0,0184	0,0149	0,0056
241	0,0250	0,0083	0,0058

$C_1 = 0,0057$.

Tabelle 6.

Saures isodibrombernsteinsäures Baryt. $a = 0,0833$.

<i>T</i>	<i>x</i>	<i>a - x</i>	<i>C₁</i>
24	0,0043	0,0290	0,0058
48	0,0089	0,0244	0,0065
73	0,0122	0,0211	0,0063
101	0,0154	0,0179	0,0061
144	0,0204	0,0129	0,0066
241	0,0259	0,0074	0,0062

$C_1 = 0,0063$.

Tabelle 8.

Neutrales isodibrombernsteinsäures Baryt. $a = 0,0833$.

<i>T</i>	<i>x</i>	<i>a - x</i>	<i>C₁</i>
4,5	0,0019	0,0314	0,0130
18,75	0,0066	0,0287	0,0118
43	0,0140	0,0193	0,0127
72	0,0199	0,0134	0,0126
101	0,0238	0,0095	0,0124

$C_1 = 0,0125$.

Tabelle 9.

Dibrombernsteinsäures Baryt
+ $\frac{1}{2}$ Mol. Baryt. $a = 0,0297$.

T	x	$a-x$	C_2
1	0,0019	0,0278	2,3
3	0,0044	0,0253	2,0
6	0,0080	0,0217	2,1
10	0,0114	0,0183	2,1
22	0,0175	0,0122	2,3

$C_2 = 2,1$.

Tabelle 11.

Dichlorbernsteinsäure + 1 Mol.
Chlorwasserstoff. $a = 0,0811$.

T	x	$a-x$	C_1
119	0,0010	0,0801	0,00027
239	0,0019	0,0292	0,00026

$C_1 = 0,0003$.

Tabelle 13.

Dichlorbernsteinsäure. $a = 0,0811$.

T	x	$a-x$	C_1
143	0,0008	0,0803	0,00018
263	0,0017	0,0294	0,00021

$C_1 = 0,0002$.

Tabelle 15.

Saures dichlorbernsteinsäures
Baryt. $a = 0,0811$.

T	x	$a-x$	C_1
336	0,0004	0,0807	0,00004

$C_1 = 0,00004$.

Tabelle 17.

Neutrales dichlorbernsteinsäures
Baryt. $a = 0,0811$.

T	x	$a-x$	C_1
263	0,0003	0,0803	0,00004

$C_1 = 0,00004$.

Tabelle 10.

Isodibrombernsteinsäures Baryt
+ $\frac{1}{2}$ Mol. Baryt. $a = 0,0297$.

T	x	$a-x$	C_2
0,25	0,0318	0,0079	370
0,50	0,0247	0,0050	330
1	0,0274	0,0023	400

$C_2 = 370$.

Tabelle 12.

Isodichlorbernsteinsäure + 1 Mol.
Chlorwasserstoff. $a = 0,0811$.

T	x	$a-x$	C_1
48	0,0010	0,0801	0,00068
119	0,0025	0,0286	0,00070
239	0,0046	0,0265	0,00067

$C_1 = 0,0007$.

Tabelle 14.

Isodichlorbernsteinsäure. $a = 0,0811$

T	x	$a-x$	C_1
114	0,0018	0,0293	0,00052
402	0,0055	0,0256	0,00048

$C_1 = 0,0005$.

Tabelle 16.

Saures isodichlorbernsteinsäures
Baryt. $a = 0,0811$.

T	x	$a-x$	C_1
73	0,0009	0,0802	0,00040
216	0,0020	0,0291	0,00031
380	0,0026	0,0285	0,00026

$C_1 = 0,0004$.

Tabelle 18.

Neutrales isodichlorbernsteinsäures
Baryt. $a = 0,0811$.

T	x	$a-x$	C_1
263	0,0009	0,0802	0,00011

$C_1 = 0,0001$.

Tabelle 19.

 Dichlorbernsteinsäures Baryt
 + $\frac{1}{2}$ Mol. Baryt. $\alpha = 0,0297$.

T	x	$\alpha - x$	C_2
1	0,0047	0,0250	6,8
4	0,0127	0,0170	6,8
10	0,0192	0,0105	6,2

 $C_2 = 6,8$.

Tabelle 20.

 Isodichlorbernsteinsäures Baryt
 + $\frac{1}{2}$ Mol. Baryt. $\alpha = 0,0297$.

T	x	$\alpha - x$	C_2
0,5	0,0144	0,0153	68
1	0,0191	0,0106	61
2	0,0229	0,0068	57
4	0,0255	0,0042	51
10	0,0279	0,0018	52

 $C_2 = 57$.

Besserer Übersichtlichkeit wegen werden die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 21.

	Dibrombernsteinsäure	Isodibrombernsteinsäure	Dichlorbernsteinsäure	Isodichlorbernsteinsäure
Salz + Alkali ($\alpha = 0,0297$)	2,1	370	6,8	57
Neutrales Salz	$0,4 \times 10^{-4}$	125×10^{-4}	$0,4 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}
Saures Salz	$3,8 \times 10^{-4}$	68×10^{-4}	$0,4 \times 10^{-4}$	4×10^{-4}
Freie Säure	$4,9 \times 10^{-4}$	57×10^{-4}	2×10^{-4}	5×10^{-4}
Säure + molare Menge HCl	$5,3 \times 10^{-4}$	58×10^{-4}	3×10^{-4}	7×10^{-4}

Ohne diese Zahlen eingehender zu diskutieren, will ich nur bemerken, daß sie, da die Zersetzungsgeschwindigkeiten natürlich in hohem Grade von den intramolekularen Verhältnissen abhängen, mit größter Wahrscheinlichkeit zeigen, daß die zwei höher und die zwei niedriger schmelzenden Säuren stereochemisch ähnlich gebaut sind. Es dürfte aber nicht geraten sein, diese Zahlen als Ausgangspunkt für Entwicklungen von bestimmteren Vorstellungen über die Abstände, z. B. zwischen Halogen- und Wasserstoffatomen binnen des Moleküls zu benutzen; denn erstens weiß man nicht, ob die freie Säure, das ein- oder das zweiwertige Anion am schnellsten zerfällt, und zweitens üben augenscheinlich auch die Wasserstoffionen einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeiten aus. Zu diesem Zweck sind also nicht nur Kenntnis von den Affinitätskonstanten aller in Frage kommenden Säuren, sondern auch zahlreichere, bei verschiedenen Verdünnungen ausgeführte Messungen notwendig.

Einwirkung von Sulfosalzen auf dihalogenbernsteinsäure Salze.

Durch Halogenentziehung, z. B. durch Reduktion mit Zink, wird nicht nur die Dibrombernsteinsäure, sondern auch die Isodibrombernsteinsäure¹⁾ in Fumarsäure umgewandelt. Die Ausbeute scheint freilich in dem letzten Falle nicht groß zu sein, aber — was wichtiger ist — Maleinsäure wird gar nicht gebildet, wie man ja glauben sollte.

Während meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Xanthogenaten und Trithiocarbonaten auf halogensubstituierte Säuren²⁾ versuchte ich auch, Dibrombernsteinsäure mit Kaliumxanthogenat umzusetzen, aber ähnlich wie bei anderen Verbindungen, z. B. Stilbenbromiden und anderen, welche Halogen an zwei angrenzenden Kohlenstoffatomen, die zu gleicher Zeit stark negative Radikale binden, enthalten, entstand kein Thioderivat, sondern die Säure wurde zu Fumarsäure reduziert und das Xanthogenat zu Dixanthogen oder Äthoxythiocarbonyldisulfid oxydiert.³⁾ Dies gab mir die Veranlassung, ähnliche Versuche sowohl mit anderen Sulfosalzen wie mit anderen Dihalogenbernsteinsäuren anzustellen. Dabei hat sich ergeben, daß die Dibrombernsteinsäure glatt und quantitativ zu Fumarsäure reduziert wird, während die Isodibrombernsteinsäure nur sehr träge reagiert. In einigen Fällen wurde die Bildung von kleinen Mengen Fumarsäure nachgewiesen, aber die Zersetzung der Säure in Bromfumarsäure und Bromwasserstoff geht zu schnell, um andere Reaktionen in erheblicherem Maße zu erlauben. Vor allem konnte in keinem Fall Bildung von Maleinsäure nachgewiesen werden. Die Dichlorbernsteinsäuren reagierten so langsam mit Xanthogenat, so daß noch nach mehreren Tagen bei gewöhnlicher Temperatur in Wasserlösung keine andere Reaktion entdeckt werden konnte, als eine geringe Zersetzung des Xanthogenats durch aus den Säuren freigemachten Chlorwasserstoff.

¹⁾ A. Michael, dies. Journ. [2] 52, 320 (1895).

²⁾ Dies. Journ. [2] 71, 264 (1905) und 75, 169 (1907).

³⁾ Da dieselbe Reaktion von E. Billmann etwa gleichzeitig beschrieben wurde, Ann. Chem. 333, 372 (1905), so habe ich meine Versuche nicht früher erwähnt.

Dibrombernsteinsäure und Kaliumsulfid: $\frac{1}{30}$ Mol = 9,2 g Säure wurden mit berechneter Menge Soda in 50 g Wasser gelöst und dann mit $\frac{1}{30}$ Mol Kaliumsulfid in 25 g Wasser versetzt. Die Reaktion begann sogleich unter schwacher Wärmeentwicklung und Abscheidung von Schwefel. Am folgenden Tag wurde der Schwefel abfiltriert und das Filtrat mit 20 ccm 5 n-Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, wodurch 3,2 g Fumarsäure ausgefällt wurden. Die berechnete Menge Fumarsäure ist 3,9 g. Da etwas Säure in Lösung geblieben ist, kann die Reaktion also als völlig quantitativ bezeichnet werden. — In derselben Weise reagierte Kaliumsulfhydrat; nur entstand auch Schwefelwasserstoff neben Schwefel und Fumarsäure.

Dibrombernsteinsäure und Kaliumxanthogenat. Säure, Soda und Wasser wie im vorigen Versuch. Zu der Lösung wurden 11 g Kaliumxanthogenat in fester Form gesetzt. Die Reaktion verlief langsam, so daß noch nach einer Woche Xanthogenat in der Lösung enthalten war. Das Gemisch wurde dann eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, wonach alles Xanthogenat verbraucht war. Nach Erkalten wurde das als Öl ausgeschiedene Dixanthogen mit Äther aufgenommen und dann 20 ccm 5 n-HCl zugesetzt, wodurch 3,0 g Fumarsäure frei gemacht wurden. — Mit Kaliumtrithiocarbonat, $\frac{1}{30}$ Mol in 10 g Wasser, reagierte eine Lösung von dibrombernsteinsäurem Natron, wie oben bereitet, sehr leicht unter schwacher Wärmeentwicklung (Kühlung mit kaltem Wasser) und Abscheidung von einem schwach gelblichen Öl. Schon nach ein paar Stunden war die Lösung farblos und die Reaktion also zu Ende. Das Öl wurde abgeschieden und als eine Lösung von Schwefel (1,0 g) in Schwefelkohlenstoff erkannt.¹⁾ Die wäßrige Lösung gab mit 10 g Schwefelsäure + 10 g Wasser 3,1 g Fumarsäure.

Dibrombernsteinsäure und Natriumäthylmercaptid. Säure, Soda und Wasser wie oben. Zu der Lösung

¹⁾ Ein Kohlenstofftrisulfid etwa von der Konstitution



scheint also nicht existenzfähig zu sein.

wurde eine Lösung von $\frac{2}{30}$ Mol = 4,2 g Äthylmercaptan und äquivalenter Menge Natriumhydroxyd in 20 g Wasser gesetzt. Die Reaktion verlief unter schwacher Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Äthylidysulfid. Nach zwei Tagen wurde das Disulfid mit Äther aufgenommen. Die Lösung ergab dann mit Chlorwasserstoffsäure wie oben 3,2 g Fumarsäure. — In ganz derselben Weise und mit derselben Ausbeute an Fumarsäure reagierte Natriumphenylmercaptid.

Die Isodibrombernsteinsäure reagiert sehr träge mit Sulfosalzen, wie Kaliumsulfhydrat, Kaliumxanthogenat und Kaliumtrithiocarbonat. Bei gewöhnlicher Temperatur müssen die Lösungen mehrere Wochen lang stehen, ehe die Reaktion, d. h. die Ausscheidung von nichtlöslichen Schwefelverbindungen, zu Ende ist. Die während der Reaktionen ausgeschiedenen Produkte sind Schwefelwasserstoff nebst Spuren von freiem Schwefel, bzw. Zersetzungsprodukte von Xanthogensäure oder Trithiokohlensäure, welche augenscheinlich allmählich abgespaltenem Bromwasserstoff ihre Entstehung verdanken. Die wäßrige Lösung gibt nur unbedeutende Fällung mit Schwefelsäure; die beste Ausbeute an schwerlöslicher Substanz erhielt ich beim Versuch mit Kaliumtrithiocarbonat, wo 0,4 g bräunliche, nach Umkrystallisieren aus Wasser weiße Substanz erhalten wurde. Diese wurde als Fumarsäure identifiziert. Die sauren Lösungen geben beim Extrahieren mit Äther leichtlösliche, klebrige, meist bräunlich gefärbte Substanzen, welche größtenteils aus Bromfumarsäure bestehen dürften. Weder mit Anilin (Michael) noch mit Thionylchlorid¹⁾ habe ich Maleinsäure nachweisen können.

Die beiden letzten Kapitel zeigen also, daß die Isodibrombernsteinsäure am leichtesten Bromwasserstoff und die Dibrombernsteinsäure am leichtesten ihre beiden Bromatome abspalten.

Affinitätskonstanten der α, β -Dihalogenbernsteinsäuren.

Das elektrische Leitvermögen der beiden Dibromberustein-

¹⁾ Mit Thionylchlorid im Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbad erhitzt, gibt Maleinsäure Anhydrid, welches sublimiert und leicht erkannt werden kann.

säuren haben P. Walden¹⁾ und W. A. Smith²⁾ bestimmt, aber ohne irgend welche Affinitätskonstanten aus den Messungen zu berechnen. Aus Smiths Messungen geht mit Sicherheit hervor, daß die schwerer lösliche Säure bei gleichen Verdünnungen etwa 11 % besser als die Isosäure leitet. Walden hatte dagegen das gleiche Leitvermögen bei den beiden Säuren gefunden, aber da seine Isosäure nicht rein genug war, ist kein Wert auf diese Übereinstimmung zu legen. Als ich schon mit diesen Säuren fertig war, erschien eine Abhandlung von E. E. Chandler³⁾, in welcher er für die Dibrombernsteinsäure aus Waldens Messungen die primäre Konstante $k = 0,034$ berechnet. Auch bestimmt Chandler die Verteilung der Säure zwischen Äther und wäßriger Lösung ihres Natriumsalzes, sowie das Leitvermögen ihres sauren Natriumsalzes, und berechnet daraus nach von H. N. McCoy⁴⁾ angegebenen Methoden die sekundäre Konstante $s = 15,4 \times 10^{-4}$, bzw. $s = 16,0 \times 10^{-4}$. Diese Zahlen sowohl als die Messungen von Smith stimmen gut mit meinen unten angeführten Resultaten überein. — Das elektrische Leitvermögen der Dichlorbernsteinsäuren haben, wie oben erwähnt, Michael und Bunge bestimmt. Ihre Messungen stimmen ziemlich gut mit den von mir gemachten überein, vorausgesetzt, daß ihre Zahlen ähnlich wie die meinigen sich auf reziproke Ohm beziehen. Da sie indessen in derselben Abhandlung z. B. für α, β -Dichlorbuttersäure $\mu_{\infty} = 357$ angeben, scheint es, als ob sie hier mit Quecksilbereinheiten rechnen. Für die Dichlorbernsteinsäure wird μ_{∞} nicht angegeben.

Meinestils habe ich das Leitvermögen der reinen Säuren und ihrer sauren Salze gemessen und auch die Wasserstoffionkonzentrationen in wäßrigen Lösungen derselben Substanzen nach der Diazoessigester methode von Bredig und Fraenkel bestimmt und aus diesen Messungen sowohl die primären wie die sekundären Affinitätskonstanten der vier Säuren berechnet.

¹⁾ Z. phys. Chem. 8, 479 (1891).

²⁾ Daselbst 25, 216 (1898).

³⁾ E. E. Chandler, The Ionization Constants of the second Hydrogen Ion of dibasic Acids. Dissertation, University of Chicago, 1908.

⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 688 (1908).

Elektrisches Leitvermögen des sauren dibrombernsteinsäuren Natrons.

Da die Abspaltung des zweiten Wasserstoffions schon bei hohen Konzentrationen beginnt, und es daher nicht möglich ist, aus Messungen an reiner Säure eine primäre Affinitätskonstante zu berechnen, versuchte ich, erst die sekundäre Konstante aus dem Leitvermögen des sauren Salzes zu bestimmen.

In den folgenden Gleichungen bedeutet k die primäre und s die sekundäre elektrolytische Dissoziationskonstante, μ , das molekulare Leitvermögen bei einer Verdünnung von einem Mol in v Liter, l_H usw. die Leitfähigkeit des durch den Index bezeichneten Ions. l_A'' soll also den Grenzwert des molekularen Leitvermögens des neutralen Natronsalzes nach Abzug von zweimal der Leitfähigkeit des Natriumions bedeuten. $[H^+]$ usw. bedeutet natürlich die Konzentration des betreffenden Ions oder Moleküls im Liter.

In einer Lösung eines sauren Salzes MHA haben wir die folgenden Moleküllgattungen:



Bei hinreichend großer Verdünnung können wir setzen:

$$[MHA] = 0 \text{ und } [M_2A] = 0.$$

Für die übrigen gelten:

$$(1) [H^+][HA'] = k[H_2A];$$

$$(2) [H^+][A''] = s[HA'];$$

$$(3) [M^+] = \frac{1}{v} = [HA'] + [A''] + [H_2A];$$

$$(4) [M^+] + [H^+] = [HA'] + 2[A''];$$

$$(5) \mu_v = v[M^+]l_M + v[H^+]l_H + v[HA']l_{HA'} + v[A'']l_{A''}.$$

Ist k bekannt, so kann man also die sekundäre Konstante s aus der Leitfähigkeit eines sauren Salzes berechnen, wenn man nur auch die Leitfähigkeiten der in Frage kommenden Ionen kennt, und diese lassen sich immer in irgend einer Weise hinreichend genau bestimmen oder schätzen.¹⁾

¹⁾ Siehe Chandler, a. a. O. S. 26 u. R. Wegscheider, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch., math.-nat. Klasse, 111, 2. Abt. b, S. 450 (1902).

Da die Voraussetzung, daß keine undissoziierte Salzmoleküle anwesend sind, nur bei hohen Verdünnungen richtig ist, bekommt man gewöhnlich einen deutlichen Gang in s , aber die Zunahme wird immer kleiner, so daß man zum Schluß durch (graphische) Extrapolation einen auf einige Prozente sicheren Wert erhalten kann. Diese Methode ist die bequemste und dürfte auch die genaueste sein, sekundäre Affinitätskonstanten zu bestimmen.¹⁾

Bei den Dihalogenbernsteinsäuren kennt man aber nicht k , und es ist daher notwendig, zu noch einer Vereinfachung zu greifen und als zulässigst scheint es mir, dann $[H_2A] = 0$ zu setzen.

Dann bekommen wir:

$$(3') \quad 1 = v[HA'] + v[A''];$$

$$(4') \quad v[H'] = v[HA'] + 2v[A''] - 1 = v[A''];$$

$$(5') \quad \mu_v = v[HA']l_{HA'} + v[A''](l_{H'} + l_{A''}) + l_M;$$

$$(2') \quad v[A'']^2 = s \cdot (1 - v[A'']).$$

Für die Leitfähigkeiten der Ionen wurden hier angenommen:

$$l_{H'} = 347 \quad l_{HA'} = 34 \quad l_{A''} = 122 \quad l_{Na'} = 51.$$

Gleichung (5') wird dann:

$$(5'') \quad \mu_v = 84 v[HA'] + 469 v[A''] + 51 = 435 v[A''] + 85.$$

Aus (5'') und (2') kann man also s berechnen.

Die Messungen wurden in gewöhnlicher Weise bei $+25,0^\circ$ ausgeführt. Das benutzte Wasser wurde mit Zinnkühler dreimal destilliert, erst mit Schwefelsäure, dann mit Bariumhydroxyd und zum Schluß ohne Zusatz. Sein spezifisches Leitvermögen betrug gewöhnlich $0,8 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{Ohm}}$; dafür wurde nicht korrigiert. Die Lösung wurde aus freier Säure und 0,1 n-Natronlauge in berechneter Menge bereitet. Die Messungen ergaben:

¹⁾ Ich habe zuerst diese Methode an Bernsteinsäure (gefunden $s = 2 \times 10^{-6}$) und Weinsäure (gefunden $s = 40 \times 10^{-6}$) geprüft und sehr gute Resultate erhalten. Eben als ich mit dem Niederschreiben einer Mitteilung hierüber beschäftigt war, erschienen die oben zitierten Abhandlungen von Mc Coy und Chandler, welche eine Publikation von meiner Seite überflüssig machten.

Tabelle 22.

ν	μ	$\nu[H'] = \nu[A'']$	$\nu[HA']$	$s \times 10^4$
128	229,75	(0,383)	(0,667)	(13,0)
256	277,4	0,442	0,558	13,7
512	328,2	0,559	0,441	13,8
1024	376,5	0,670	0,380	13,2

$$s = 13,6 \times 10^{-4}.$$

Es ist sehr auffallend, daß ein Grenzwert hier so früh erreicht wird. Dies wie die Resultate der folgenden Messungen scheinen anzudeuten, daß der erhaltene Wert etwas zu klein ist.

Leitvermögen der freien Dibrombernsteinsäure.

Für Konzentrationen und Leitfähigkeit in einer Lösung einer zweibasischen Säure, deren sekundäre Dissoziation so groß ist, daß auch die Abspaltung des zweiten Wasserstoffions merkbar ist, gelten die Gleichungen:¹⁾

- (1) $[H'] \times [HA'] = k [H_2A]$;
- (2) $[H'] \times [A''] = s [HA']$;
- (3) $1 = \nu [HA'] + \nu [A''] + \nu [H_2A]$;
- (4) $[H'] = [HA'] + 2 [A'']$;
- (5) $\mu_v = \nu [H'] l_H + \nu [HA'] l_{HA'} + \nu [A''] l_{A''}$

Hieraus ergeben sich:

- (3') $\nu [H_2A] = 1 - \nu [HA'] - \nu [A'']$;
- (5') $\mu_v = \nu [HA'] (l_H + l_{HA'}) + \nu [A''] (2 l_H + l_{A''})$.

Mit den früheren Werten für die Leitfähigkeiten der Ionen wird

$$(5'') \quad \mu_v = 381 \nu [HA'] + 816 \nu [A''].$$

Ist s bekannt, so kann man aus (5''), (2), (3') und (4) die Konzentrationen der Ionen und der nicht dissoziierten Säure, und somit aus (1) k berechnen. Wie Tabelle 23 zeigt, wird bald $[H_2A]$ so klein, daß k nicht mehr zu berechnen ist. Setzt man dann $[H_2A] = 0$, so werden

- (3''') $\nu [HA'] + \nu [A''] = 1$;
- (4') $\nu [H'] = 1 + \nu [A'']$;
- (5''') $\mu_v = 381 + 435 \nu [A'']$ und
- (2') $(1 + \nu [A'']) \times [A''] = s (1 - \nu [A''])$.

Bei hinreichend großen Verdünnungen kann man also auch hier, ohne Kenntnis von k , s berechnen.

¹⁾ Wegscheider, a. a. O.

Tabelle 23.

ν	μ	$\nu[H']$	$\nu[HA']$	$\nu[A'']$	$\nu[H_2A]$	$k \cdot 10^3$	$s \times 10^4$
25	244,4	0,687	0,576	0,031	0,398	37 ¹⁾	—
50	300,9	0,782	0,666	0,058	0,276	38	—
100	365,45	0,944	0,783	0,106	0,161	48	—
200	481,2	(1,105)	(0,741)	(0,182)	(0,077)	(53)	—
400	501,65	(1,275)	(0,687)	(0,394)	(0,019)	(115)	—
800	571,5	1,488	0,562	0,438	—	—	14,0
1600	638,5	1,592	0,408	0,592	—	—	14,4
32	265,4	0,692	0,614	0,039	0,347	38	—
64	324,1	0,840	0,696	0,072	0,232	39	—
128	389,6	1,004	0,746	0,129	0,125	47	—
256	458,1	(1,171)	(0,735)	(0,218)	(0,047)	(71)	—
512	528,55	1,389	0,661	0,389	—	—	13,4
1024	598,8	1,500	0,500	0,500	—	—	14,6
2048	668,1	1,648	0,352	0,648	—	—	14,8

$k = \text{ca. } 0,037.$

Diazoessigester Versuche mit Dibrombernsteinsäure.

Da die aus den elektrischen Messungen berechneten Werte auf k und s aus verschiedenen Gründen ziemlich unsicher sind, machte ich auch einige Diazoessigester Versuche, um zu sehen, inwieweit es möglich ist, mit den erhaltenen Affinitätskonstanten den Zustand in einer Lösung der Säure zu berechnen. Die Versuche wurden in gewöhnlicher Weise²⁾ mit möglichst reinen

¹⁾ Daß k immer größer wird, dürfte darauf beruhen, daß der Wert $s = 13,6 \times 10^{-4}$ zu klein ist, wie übrigens sowohl die in Tabelle 23 erhaltenen Zahlen für diese Konstante, wie auch die Diazoessigester Versuche wahrscheinlich machen. Unsicherheit in den Wanderungsgeschwindigkeiten kann nicht die Ursache sein, denn zwei Messungen an Bromfumar säure, welche mit den Werten $l_B = 347$, $l_{HA'} = 36$, $l_{A''} = 124$ und $\frac{1}{2} l_{B\alpha} = 65$ berechnet wurden, ergaben:

Saures bromfumar saures Baryt.

ν	μ	$\nu[H'] = \nu[A'']$	$\nu[HA']$	$s \times 10^4$
64	135,0	0,078	0,922	1,04
128	164,7	0,146	0,854	1,96
256	200,6	0,229	0,771	2,66
512	243,55	0,328	0,672	3,12
1024	291,7	0,438	0,562	3,34
2048	345,1	0,561	0,439	3,50

$$s = 3,7 \cdot 10^{-4}$$

²⁾ Z. f. Elektrochemie 11, 525 (1905); Z. physik. Chem. 60, 202 (1907); Z. f. anorg. Chem. 54, 265 (1907).

162 Holmberg: Kenntn. d. ster. Dihalogenbernsteinsäuren.

Materialien und bei + 25,0° ausgeführt. In den Tabellen bedeuten: C die Geschwindigkeitskonstante der Diazoessigesterzersetzung, a die in einem Versuch entwickelte Gesamtmenge Stickstoff und x die nach der Zeit t (in Minuten) entwickelte Menge. Wie ersichtlich, ist C innerhalb der Serien nicht völlig konstant, sondern nimmt mit der Zeit langsam ab, was nur durch eine geringe Reaktion zwischen dem Ester und den Anionen der Säure zu erklären ist. Um nicht unhandlich große Wasserstoffionkonzentrationen zu bekommen, mußten die Versuche mit so verdünnten Lösungen ausgeführt werden, daß die primäre Dissoziation schon vollständig war.

Tabelle 24.

$\frac{1}{1000}$ Mol saures dibrombernsteinsäures Baryt im Liter. $a = 41,40$.

t	$a - x$	C
8	35,23	0,0588
6	30,15	529
9	26,02	516
18	21,43	507
18	16,90	498
25	12,80	485
34	8,27	474
51	4,05	456

Tabelle 25.

$\frac{1}{600}$ Mol saures dibrombernsteinsäures Baryt im Liter. $a = 40,84$.

t	$a - x$	C
8	36,74	0,0812
7	32,56	806
12,5	27,68	301
18	23,72	295
25	19,80	289
36	14,71	280
50	10,32	273
76	5,58	260

Mit $s = 13,6 \times 10^{-4}$ berechnet man für $v = 400$: $[H'] = 0,00129$, $C = 38,5$ $[H'] = 0,0497$ und für $v = 800$: $[H'] = 0,00079$, $C = 0,0304$.

Freie Bromfumarsäure.

v	μ	$v[H']$	$v[HA']$	$v[A'']$	$v[H_2A]$	$k \cdot 10^8 s \times 10^4$
16	162,3	0,423	0,4114	0,0058	0,588	13,7 —
32	207,6	0,540	0,519	0,0106	0,470	13,6 —
64	255,4	0,664	0,6196	0,022	0,358	13,0 —
128	305,2	0,791	0,7066	0,042	0,251	17,4 —
256	357,7	0,923	0,766	0,079	0,155	17,3 —
512	410,85	1,054	0,775	0,139	0,086	13,5 —
1024	471,0	(1,198)	(0,734)	(0,232)	(0,034)	(25,2) —
2048	535,4	1,350	0,850	0,350	—	— 3,6

$k = 0,018$.

Nebenbei sei bemerkt, daß für Brommaleinsäure $k = 0,07$ und $s = 0,15 \times 10^{-4}$ (ungefähr) sind.

Tabelle 26.

$\frac{1}{1024}$ Mol Dibrombernsteinsäure
im Liter. $\alpha = 41,12$.

t	$\alpha - x$	C
3	34,68	0,0568
6	29,18	572
9	24,78	565
13	19,38	559
18	15,28	550
25	10,56	544
37	5,86	536

Tabelle 27.

$\frac{1}{3048}$ Mol Dibrombernsteinsäure
im Liter. $\alpha = 41,20$.

t	$\alpha - x$	C
8	37,47	0,0816
7	33,18	809
12	28,50	807
18	23,96	301
25	19,50	299
34	15,18	295
46	10,82	291
71	5,40	286

Berechnet: für $v = 1024$: $[H^+] = 0,00145$, $C = 0,0568$ und für $v = 2048$: $[H^+] = 0,00082$, $C = 0,0816$.

Messungen an Isodibrombernsteinsäure.

Tabelle 28.

Leitvermögen des sauren isodibrombernsteinsäuren Natrons.

v	μ	$v[H^+] = v[A']$	$v[HA']$	$s \times 10^4$
128	170,45	0,197	0,808	(3,8)
256	205,5	0,278	0,722	4,2
512	246,9	0,374	0,626	4,4
1024	294,3	0,488	0,517	4,4
2048	348,0	0,596	0,404	4,3

$$s = 4,3 \times 10^{-4}$$

Tabelle 29.

Leitvermögen der freien Isodibrombernsteinsäure.

v	μ	$v[H^+]$	$v[HA']$	$v[A']$	$v[H_2A]$	$k \cdot 10^4$	$s \times 10^4$
32	250,5	0,656	0,629	0,0184	0,358	36	—
64	286,6	0,775	0,724	0,0254	0,251	35	—
128	343,7	0,895	0,797	0,049	0,154	36	—
256	389,4	1,01	0,828	0,090	0,081	40	—
512	438,8	(1,18)	(0,812)	(0,159)	(0,029)	(62)	—
1024	494,9	1,26	0,738	0,262	—	—	4,4
2048	555,8	1,40	0,598	0,402	—	—	4,6

$$k = 0,087.$$

Diazoessigesterversuche.

Tabelle 30.

$\frac{1}{400}$ Mol saures isodibrombernsteinsäures Baryt im Liter. $\alpha = 42,20$.

t	$\alpha - x$	C
3	38,00	0,0849
7	33,22	887

Tabelle 31.

$\frac{1}{800}$ Mol saures isodibrombernsteinsäures Baryt im Liter. $\alpha = 43,01$.

t	$\alpha - x$	C
4	39,37	0,0221
9	35,48	214

164 Holmberg: Kenntn. d. ster. Dihalogenbernsteinsäuren.

t	$a-x$	C	t	$a-x$	C
12	28,10	389	16	30,50	215
17	23,90	384	24	26,00	210
24	19,12	380	34	21,35	206
32	15,08	323	47	16,97	198
44	10,48	317	68	12,77	198
68	6,07	308	86	8,55	188

$s = 4.3 \times 10^{-4}$ ergibt für $v = 400$: $[H^+] = 0,00084$, $C = 0,0825$
für $v = 800$: $[H^+] = 0,00055$, $C = 0,0211$.

Tabelle 32.

Isodibrombernsteinsäure $\frac{1}{1000}$ Mol
im Liter. $a = 42,83$.

t	$a-x$	C
3	37,20	0,0470
7	30,90	466
11	25,71	464
15	21,46	461
20	17,11	459
26	13,06	457
35	8,71	455
52	4,16	—

Tabelle 33.

Isodibrombernsteinsäure $\frac{1}{1000}$ Mol
im Liter. $a = 43,22$.

t	$a-x$	C
3	40,04	0,0255
7	36,20	258
12	31,97	251
18	27,51	251
25	23,14	250
33	19,02	249
45	14,24	248
69	8,02	244

Berechnet: für $v = 1024$: $[H^+] = 0,00123$, $C = 0,0473$; für $v = 2048$:
 $[H^+] = 0,00071$, $C = 0,0273$.

Messungen an Dichlorbernsteinsäure.

Leitvermögen des sauren dichlorbernsteinsäuren Baryts.
 $\frac{1}{2} l_{Ba} = 65$. Leitfähigkeiten im übrigen wie oben.

Tabelle 34.

v	μ	$v[H^+] = v[A']$	$v[HA']$	$s \times 10^4$
64	167,15	0,157	0,848	4,6
128	206,6	0,247	0,753	6,3
256	252,35	0,353	0,647	7,5
512	302,4	0,468	0,532	8,0
1024	354,55	0,587	0,413	8,2
2048	404,0	0,701	0,299	8,0

$$s = 8,1 \times 10^{-4}$$

Tabelle 35.

Leitvermögen der freien Dichlorbernsteinsäure.

v	μ	$v[HA']$	$v[A'']$	$v[A']$	$v[H_2A]$	$k \cdot 10^6$	$s \times 10^4$
32	240,7	0,629	0,581	0,0239	0,395	29	—
64	295,0	0,768	0,676	0,0457	0,278	29	—
128	354,9	0,919	0,750	0,0846	0,165	33	—
256	417,7	(1,08)	(0,775)	(0,150)	(0,075)	(44)	—
512	484,5	1,24	0,762	0,238	—	—	7,6
1024	554,9	1,40	0,600	0,400	—	—	9,1
2048	628,4	1,56	0,448	0,557	—	—	9,5

$$k = 0,080.$$

Diazoessigesterversuche.

Tabelle 36.

$\frac{1}{1024}$ Mol Dichlorbernsteinsäure im Liter. $\alpha = 88,81$.

t	$\alpha - x$	C
8	38,19	0,0521
6	28,41	520
10	28,11	518
15	17,98	515
21	13,26	511
28	9,86	508
37	6,01	493

Tabelle 37.

$\frac{1}{2048}$ Mol Dichlorbernsteinsäure im Liter. $\alpha = 40,33$.

t	$\alpha - x$	C
4	35,39	0,0292
9	31,04	291
15	26,14	289
22	21,48	287
30	17,12	286
41	12,71	282
61	7,41	278

Mit $s = 8,1 \times 10^{-4}$ wird berechnet: für $v = 1024$: $[H'] = 0,001844$, $C = 0,0517$, für $v = 2048$: $[H'] = 0,000744$, $C = 0,0286$.

Messungen an Isodichlorbernsteinsäure.

Tabelle 38.

Leitvermögen des sauren isodichlorbernsteinsäuren Baryts.

v	μ	$v[H'] = v[A'']$	$v[HA']$	$s \times 10^4$
64	177,5	0,180	0,820	6,2
128	218,3	0,274	0,726	8,1
256	271,7	0,397	0,603	10,2
512	316,6	0,500	0,500	9,8
1024	367,4	0,617	0,383	9,7
2048	416,9	0,781	0,269	9,7

$$s = 9,9 \times 10^{-4}$$

Tabelle 39.

Leitvermögen der freien Isodichlorbernsteinsäure.

v	μ	$v[H\cdot]$	$v[HA']$	$v[A'']$	$v[H, A]$	$k \cdot 10^3$	$s \times 10^4$
82	255,7	0,667	0,609	0,0290	0,362	35	—
64	310,5	0,807	0,698	0,0547	0,247	35,6	—
128	372,1	(0,962)	(0,762)	(0,100)	(0,188)	(41,5)	—
256	495,9	—	—	—	—	—	—
512	508,2	1,28	0,719	0,281	—	—	9,8
1024	578,7	1,44	0,557	0,443	—	—	11,2
2048	640,9	1,60	0,408	0,597	—	—	11,5

$k = 0,085.$

Diazocessigesterversuche.

Tabelle 40.			Tabelle 41.		
$\frac{1}{1024}$ Mol Isodichlorbernsteinsäure im Liter. $\alpha = 86,11.$	t	C	$\frac{1}{2048}$ Mol Isodichlorbernsteinsäure im Liter. $\alpha = 87,82.$	t	C
	$a-x$			$a-x$	
	30,60	0,0552		34,52	0,0299
	24,60	548		29,90	294
	19,90	542		24,82	294
	15,80	537		19,99	290
	11,19	533		15,48	288
	7,03	528		11,10	285
				6,42	282

Mit $s = 9,9 \times 10^{-4}$ erhält man für $v = 1024$: $[H\cdot] = 0,00138$, $C = 0,0583$; für $v = 2048$: $[H\cdot] = 0,000764$, $C = 0,0294$.

Tabelle 42.

Säure	Smp.	Löslichkeit in Wasser	k	$s \cdot 10^4$
Traubensäure	205°	leichtlöslich	0,00102 ¹⁾	0,40 ¹⁾
Mesoweinsäure	140°	sehr leichtlöslich	0,00083 ¹⁾	0,14 ¹⁾
Dichlorbernsteinsäure	210°	leichtlöslich	0,030	8,1
Isodichlorbernsteinsäure	178°	sehr leichtlöslich	0,085	9,9
Dibrombernsteinsäure	256°	ziemlich schwer löslich	0,087	13,6
Isodibrombernsteinsäure	167°	leichtlöslich	0,087	4,3

Wenn auch Schmelzpunkte und Löslichkeiten anzudeuten scheinen, daß die Iso-Säuren analog der Mesoweinsäure sind, so ist es unmöglich, aus den Affinitätskonstanten irgend eine Regelmäßigkeit herauszufinden. Besonders auffällig ist es, daß

¹⁾ Gemäß eigener, noch nicht veröffentlichter Messungen.

die durch die Zersetzungsgeschwindigkeiten angedeuteten Verwandtschaften zwischen den höher und den niedriger schmelzenden Dihalogenbernsteinsäuren durch die Affinitätskonstanten völlig verwischt werden. Jedenfalls machen die gefundenen Zahlen es höchst wünschenswert, daß es auch entschieden wird, welche Dichlorbernsteinsäure der Racem- und welche der Mesoform entspricht.

Versuche zur Darstellung optisch aktiver Dibrombernsteinsäure.

Neutrales, dibrombernsteinsaures Cinchonin. Aus freier Säure und freier Base in verschiedenen Verhältnissen, bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol oder Aceton, konnte ich nur klebrige, nicht krystallisierbare Massen erhalten. Ein krystallisiertes Salz erhielt ich zum Schluß in folgender Weise: 28,8 g Cinchonin wurden in 20 ccm 4,8 n-Salpetersäure und 800 g warmem Wasser gelöst. Die noch etwas warme Lösung wurde mit einer Lösung von 18,8 g Dibrombernsteinsäure, genau mit Soda neutralisiert, in 100 ccm Wasser versetzt. Am folgenden Tag hatten sich 80 g farblose, unregelmäßig zusammengewachsene, dicke Tafeln oder schräg abgeschnittene, flache Prismen ausgeschieden. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure versetzt und dann mit Äther extrahiert, wobei 2 g Dibrombernsteinsäure erhalten wurden.

0,2018 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 15,87 ccm 0,0988 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. ber. 138,0 — gef. 136,8.

In Alkohol gelöst, war die Säure völlig optisch inaktiv.

Das erhaltene Cinchoninsalz veränderte sich nicht beim Liegen an der Luft.

Im Exsiccator über Schwefelsäure verloren 0,4408 g Salz 0,0502 g Wasser.

0,8120 g Substanz gaben 16,20 ccm N_2 bei 17° und 755 mm.

0,2624 g Salz wurden in 10,80 ccm 0,1015 n-HCl gelöst und dann mit 17,04 ccm 0,0988 n-Baryt (Phenolphthalein als Indikator) zurücktitriert.

	Berechnet für	Gefunden:
	$(C_{19}H_{23}N_2O.O.COCHBr)_2 + 6H_2O$:	
N	5,78	5,96 %
H ₂ O	11,11	11,88 „
Äqu.-Gew.	486	482.

Aus dem Salz freigemachte Säure war völlig inaktiv.

Wurde das Salz in Alkohol gelöst, schied es sich beim Verdunsten des Alkohols als amorphes Glas aus. Mit Wasser konnte es aber aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt werden. Aus einer Lösung

168 Holmberg: Kenntn. d. ster. Dihalogenbernsteinsäuren.

von 20 g Salz in 100 ccm Alkohol wurden mit ca. 100 ccm Wasser 9 g Salz gefällt. Auch die hieraus regenerierte Säure war völlig inaktiv.

Saures, dibrombernsteinsäures Strychnin. 5,5 g Dibrombernsteinsäure und 6,7 g Strychnin wurden in 400 g siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisierten 9 g farblose, prismatische Nadeln aus. Die Mutterlauge ergab nach Zusatz von Schwefelsäure und Extraktion mit Äther 0,7 g völlig inaktive Säure.

0,8168 g Salz gaben 13,60 ccm N_2 bei 21° und 760 mm.

0,8284 g Salz wurden in 11,68 ccm 0,1015 n-HCl gelöst und dann mit 24,00 ccm 0,0938 n-Baryt (Phenolphthalein) zurücktitriert.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{21}H_{13}N_2O_3, (HOCHOBr)_2$:	
N	4,60	4,86 %.
Äqu.-Gew.	805	805.

Auch aus dem Salz freigemachte Säure war inaktiv. Das Salz löste sich in ca. 40 Teilen heißem Alkohol. Beim Erkalten krystallisierten farblose, schräg abgeschnittene Prismen. Sowohl die Säure aus diesen, wie aus dem in der Mutterlauge gebliebenen Salz war völlig inaktiv und übrigens zum Schluß mit Brommaleinsäure verunreinigt.

Über einen Versuch, Monobrombernsteinsäure in Wasserbadhitze zu bromieren.

Reine, linksdrehende Brombernsteinsäure wurde mit rotem Phosphor und Brom in genügenden Mengen zur Bildung von Dibrombernsteinsäureanhydrid versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Nach etwa 3 Stunden hörte die anfangs sehr lebhaft Bromwasserstoffentwicklung auf. Das übrig gebliebene Brom wurde durch einen Luftstrom entfernt und das rückständige Öl vorsichtig mit kaltem Wasser behandelt. Dabei wurde die Brombernsteinsäure quantitativ zurückgewonnen, aber jetzt war sie zu etwa 75 % inaktiv geworden. Unter solchen Umständen war es natürlich nicht lohnend zu versuchen, sie durch kräftigere Mittel in eine aktive Dibrombernsteinsäure zu verwandeln.

Die Untersuchung der Dihalogenbernsteinsäuren setze ich fort, aber da es sich im allgemeinen um alte Probleme handelt, kann und will ich natürlich das Gebiet nicht für mich allein reservieren.

Lund, Universitätslaboratorium, Februar 1911.

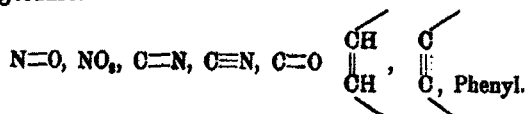
Über ionogene Atomgruppen und Atome;

von

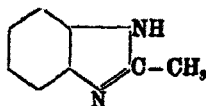
O. Hinsberg.

Der Einfluß, den doppelt oder dreifach gebundene Atomgruppen im Molekül organischer Verbindungen ausüben, ist bekanntlich von F. Henrich zum ersten Mal in zusammenfassender Weise theoretisch behandelt worden (1899 und folgende Jahre).¹⁾ Henrich faßt seine Betrachtungen in dem Satz zusammen: „Es scheint für ein negatives Radikal charakteristisch, ja für sein Zustandekommen bestimmend zu sein, daß in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, d. h. doppelt oder dreifach unter einander gebunden vorkommen.“²⁾ Weiter führt er aus, daß alle Atomgruppen, in denen die Atome durch mehrfache Bindung vereinigt sind, negativen Charakter zeigen, der sich wesentlich darin äußert, daß die H-Atome benachbarter Gruppen saure Eigenschaften erlangen oder besonders reaktionsfähig werden.

Als derartige Gruppen werden von Henrich die folgenden angeführt:



So ist das Wasserstoffatom der Imidogruppe des α -Methylbenzimidazols

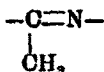


¹⁾ Ein ausführlicher Literaturnachweis, aus welchem hervorgeht, daß sich auch eine Reihe anderer Forscher, wie A. v. Baeyer, L. Claisen, Marckwald, J. Thiele, W. Wislicenus, E. Erlennmeyer jun. u. A. mit den ungesättigten Radikalen beschäftigt haben, findet sich in F. Henrich: Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiet der organischen Chemie, S. 92.

²⁾ Ber. 32, 673 (1899).

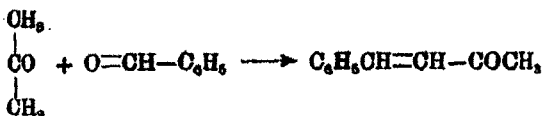
170 Hinsberg: Über ionogene Atomgruppen und Atome.

sauer und durch Metalle vertretbar, da die Imidogruppe der Gruppe

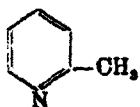


benachbart ist.

Die einer C=O-Gruppe benachbarten Methylgruppen des Acetons sind infolge dieser Nachbarschaft — besonders unter dem Einfluß von Alkali — sehr reaktionsfähig. Beispiel: die Bildung von Mono- und Dibenzalaceton aus Aceton und Benzaldehyd:



Ebenso ist die Methylgruppe im α -Methylchinolin infolge der Nachbarschaft des Radikals —N=C— stark reaktionsfähig.



Phenylnitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$, gibt beim Auflösen in Alkali beständige Salze¹⁾, welche sich aber nicht mehr vom Phenylnitromethan selbst, sondern von seiner Aciform

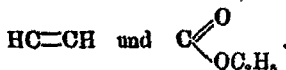


ableiten. In diesem Falle ist es also die Gruppe



welche acidifizierend wirkt.

Die Methylengruppe des Glutaconsäureesters, COOC_2H_5 , $\text{CH=CH—CH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$, ist nach Henrich²⁾ stark negativ beeinflusst, und zwar durch die beiden ihr benachbarten Gruppen



Beide sind demnach negative Radikale.

¹⁾ Holleman, Rec. trav. chim. 14, 129; 15, 356; 16, 162; 33, 2913; Hantzsch u. Schultze, Ber. 29, 2198 (1896).

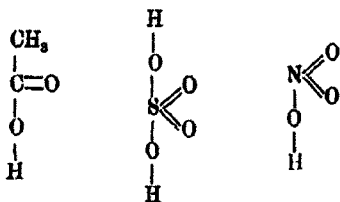
²⁾ Ber. 31, 2108 (1898); 32, 670 (1899); 33, 688, 851 (1900). Siehe auch J. Thiele, Ann. Chem. 306, 114 n. W. Wislicenus, Ber. 33, 771 (1900).

Urethan, $\text{NH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$, läßt sich leicht in eine Natriumverbindung, $\text{NH.Na—COOC}_2\text{H}_5$, überführen; hier wird ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom durch die Gruppe COOC_2H_5 negativiert.

Diese Beispiele mögen genügen, um Henrichs Anschauungen zu charakterisieren.¹⁾

Vorländer, dessen Abhandlungen in den Jahren 1899 bis 1902 erschienen sind, hat dann die von Henrich entwickelten Ideen weiter fortgeführt.

Er erweitert zunächst den Kreis der durch ungesättigte Radikale acidifizierbaren Verbindungen durch Einfügung der organischen Carbonsäuren und der unorganischen Säuren, soweit sie ungesättigte Radikale enthalten.²⁾ So ist der saure Charakter der Essigsäure durch das Vorhandensein



des ungesättigten Radikals $\text{C}=\text{O}$ mit bedingt. Ebenso sind die unorganischen Säuren, wie Schwefelsäure usw., in ihrem Säurecharakter wesentlich durch die in ihnen vorhandenen ungesättigten Gruppen SO_2 , NO_2 usw. bedingt.

Vorländer³⁾ wendet sich ferner gegen die Bezeichnung der ungesättigten Radikale als „negativ“ und zwar mit folgenden Worten: „Die Vorzeichen + und — wechseln bei ein und demselben Radikal je nach dem individuellen Charakter der Verbindung, und man kann deshalb mit dem Ausdruck der positiven und negativen Natur der Radikale weder eine Erklärung für das Verhalten der Verbindungen, noch eine zutreffende Beschreibung eines chemischen Vorganges geben.“

Und weiter:⁴⁾

„Die Radikale haben eine Doppelnatur, die einerseits der negativen und positiven Natur der Elemente, andererseits dem

¹⁾ Sie sind z. T. den Abhandlungen des Autors entnommen.

²⁾ Ber. 34, 1632, 1637 (1901).

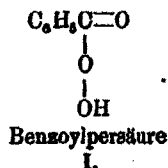
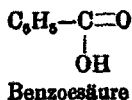
³⁾ Ann. Chem. 320, 102 (1902).

⁴⁾ Das. S. 111.

gesättigten und ungesättigten Zustand entspricht. Die reaktions-erleichternde und auflockernde Wirkung der ungesättigten Radikale kann man kurz reaktive Wirkung nennen.“

Schließlich weist Vorländer darauf hin¹⁾, daß die von ihm als reaktive (oder besser als reaktivierende) Wirkung bezeichnete Eigenschaft der mehrfach gebundenen Radikale räumlich beschränkt ist.

So ist, wenn man die Atomgruppierungen 1) $E=E.H_{(a)}$, 2) $E=E-EH_{(\beta)}$, 3) $E=E-E-EH_{(\gamma)}$ (E bedeutet ein Nichtmetall) neben einander betrachtet, nur das H-Atom der mittleren Gruppierung 2), das sich in β -Stellung zu einem der beiden doppelt gebundenen Atome $E=E$ (dem reaktivierenden Radikal) befindet, reaktiv; im übrigen ist die Reaktivität dieses H-Atoms von den die Gruppierung bildenden Nichtmetallen E abhängig. Die Gruppierung $E=E-EH$ befindet sich z. B. in den organischen Carbonsäuren und vielen unorganischen Säuren, z. B.:



Benzoylpersäure (I) ist nur sehr schwach sauer, weil sie statt der für Säuren charakteristischen Gruppierung $E=E-EH$ die Gruppierung 3) enthält. Auch den Aldehyden fehlt diese Gruppierung; sie sind nach 1) konstituiert und demnach nicht sauer.

Ich bin gelegentlich einiger Kondensationsversuche von Carbonylverbindungen mit Thiodiglycolsäureester, $RO-CO-CH_2-S-CH_2-COOR$ ²⁾, bei denen sich der Schwefel als acidifizierend und reaktivierend wirkendes Element erwies, auf die eben kurz geschilderten theoretischen Versuche aufmerksam gemacht worden, und habe beim Durchgehen derselben die Überzeugung gewonnen, daß sich die von Henrich, Vorländer u. a. geschaffenen Begriffe und Vorstellungen noch in

¹⁾ Ber. 34, 1634 (1901).

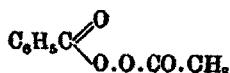
²⁾ Ber. 43, 901 (1910).

einigen Richtungen weiter präzisieren und vertiefen lassen folgende Betrachtungen haben mich dabei geleitet.

Benzaldehyd, Benzoesäure und Benzoylpersäure.

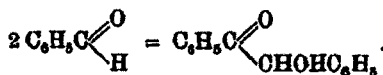
Untersucht man die hier neben einander gestellten Verbindungen bezüglich des Grades und der Art der Reaktionsfähigkeit des außerhalb des Benzolkerns befindlichen H-Atoms, so findet man zunächst im Benzaldehyd ein recht reaktionsfähiges H-Atom. Es wird bei der Einwirkung von Chlor auf den Benzaldehyd z. T. durch Cl ersetzt, wobei neben Benzoylchlorid ein kompliziert zusammengesetzter, in seiner Konstitution noch nicht vollständig erforschter Körper, das Chlorbenzoylbenzoat entsteht.¹⁾

Benzaldehyd wird ferner, unter Ersatz des Wasserstoffatoms der Aldehydgruppe, durch die Gruppe —O—O.COCH₃, beim Verweilen an der Luft und bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid in Benzoylacetylsuperoxyd



übergeführt.

Mit Cyankalium in Berührung verwandelt sich Benzaldehyd in Benzoin, wobei der Aldehydwasserstoff durch den Rest C₆H₅—CHOH vertreten wird:



Das aldehydische Wasserstoffatom des Benzaldehyds ist demnach als stark reaktionsfähig oder reaktiv (ich benutze hier den Vorländerschen Ausdruck, aber nur in dem eben angegebenen Sinne von reaktionsfähig) zu bezeichnen. Dabei ist es aber nicht sauer.²⁾

Diese Reaktivität wird aber offenbar durch das Vorhandensein der C=O-Gruppe wesentlich mit bedingt, denn das Toluol hat durchaus reaktionsträge Wasserstoffatome.

¹⁾ Laurent u. Gerhardt, J. B. 1850, S. 489.

²⁾ Die aliphatischen Aldehyde sind nach Euler außerordentlich schwache Säuren. Bei der Salzbildung kommen wohl die OH-Gruppen der Hydratformen RCH(OH)₂ in Betracht. Aromatische Aldehyde haben — nach einem Versuche Eulers mit Furfurol zu schließen — keine sauren Eigenschaften.

Gehen wir zur Benzoesäure über, so zeigt sich ein ganz enormer Unterschied im Verhalten des außerhalb des Kerns befindlichen H-Atoms, welches nur durch ein O-Atom von der Carbonylgruppe getrennt ist. Es ist stark sauer geworden, durch Metalle vertretbar und elektrolytisch dissoziierbar. Dabei ist es keineswegs das, was man gewöhnlich unter reaktionsfähig versteht, denn es läßt sich zwar durch Kohlenwasserstoffreste (Esterbildung) und Säurereste (Anhydridbildung) ersetzen, ist aber sonst chemischen Einflüssen gegenüber recht indifferent.¹⁾ Der chemische Charakter des Carboxylwasserstoffatoms zeigt sich eben wesentlich in der Fähigkeit, Salze zu bilden oder anders ausgedrückt, als Kation zu fungieren.²⁾

Sein Verhalten ist zunächst durch das Vorhandensein der C=O-Gruppe bedingt, dann durch das Vorhandensein eines weiteren Sauerstoffatoms und drittens durch seine Lage, die β -Stellung zum Carbonylradikal.

Daß letztere ausschlaggebend ist, läßt sich nach Vorländer an dem chemischen Verhalten der Benzoylpersäure zeigen, bei welcher das H-Atom weiter ab von der Carbonylgruppe in die γ -Stellung gerückt ist und die dementsprechend eine sehr schwache Säure, deren Natronsalz schon durch Kohlensäure zerlegt wird, ist.

Fassen wir die eben gemachten Betrachtungen zusammen, so können wir etwa folgendes sagen: Das in α -Stellung zur Carbonylgruppe befindliche H-Atom des Benzaldehyds ist reaktionsfähig, aber nicht sauer; dasjenige der Benzoesäure — in β -Stellung befindlich — ist stark sauer, aber wenig reaktionsfähig. Schließlich das in γ -Stellung zur C=O-Gruppe befindliche H-Atom der Benzoylpersäure ist nur ganz schwach sauer.

Wir müssen hieraus folgendes schließen:

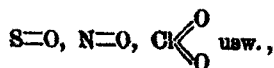
¹⁾ Wie man sieht, trenne ich hier die Fähigkeit zur Salzbildung von der Reaktivität, wie sie für organische Verbindungen charakteristisch ist, ab, da sie wesentlich verschieden davon ist.

²⁾ Ich vermeide es absichtlich, auf eine Ergründung der Ursachen dieser Erscheinungen, wie sie z. B. eine Diskussion über die Richtung der Partialvalenzen in den besprochenen Verbindungen ergeben würde und wie sie von J. Thiele versucht worden ist (Ann. Chem. 360, 117) einzugehen, da es mir zunächst lediglich um die Schaffung einer den Tatsachen möglichst angepaßten Nomenklatur zu tun ist.

Die Wirkung der Carbonylgruppe auf Wasserstoffatome des Moleküls ist eine zweifache. Einmal ist sie eine reaktivierende wie im Benzaldehyd. Diese Art der Einwirkung, welche ich intramoleküler Fernwirkung im engeren Sinne nennen möchte, existiert zwischen allen Atomen des Moleküls und ist nur insofern von der gegenseitigen Entfernung derselben abhängig, als sie mit deren Wachsen abnimmt. Zweitens ist die Wirkung der Carbonylgruppe eine acidifizierende und als solche wesentlich auf in β -Stellung befindliche H-Atome beschränkt; man kann sie „spezifische“ Wirkung der Carbonylgruppe nennen.

Es unterliegt nun keinem Zweifel, daß die Vergleiche und Überlegungen, die hier für die drei Benzoylverbindungen Aldehyd, Carbonsäure und Persäure angestellt worden sind, sich für alle entsprechenden Verbindungen der Fettreihe und aromatischen Reihe wiederholen lassen, wenn auch die Reaktionsfähigkeit des aldehydischen Wasserstoffatoms bei den Aldehyden der Fettreihe nicht so zu Tage tritt, wie beim Benzaldehyd und den aromatischen Aldehyden, da bei den ersteren die der Carbonylgruppe benachbarte Methyl- oder Methylengruppe mit dem Wasserstoffatom der Aldehydgruppe bezüglich der Reaktionsfähigkeit in Konkurrenz tritt.

Bei den unorganischen Sauerstoffsäuren kennt man die entsprechenden Aldehyde nicht, dagegen läßt sich nachweisen, daß ihr Charakter als Säure ebenfalls an das Vorhandensein eines in β -Stellung zum ungesättigten Radikal,



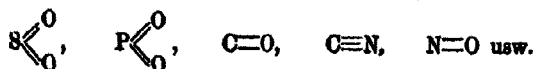
befindlichen H-Atoms geknüpft ist. Es wird dies bewiesen durch den Vergleich von Schwefelsäure mit Sulfoyersäure¹⁾, von denen die erste zweibasisch, die zweite aber nur einbasisch ist:



Wir können demnach jetzt erweiternd sagen: Die un-

¹⁾ Baeyer u. Villinger, Ber. 34, 853 (1901).

gesättigten Radikale, welche C oder Metalloide und O (oder N) in doppelter (oder dreifacher) Bindung enthalten, also die Radikale

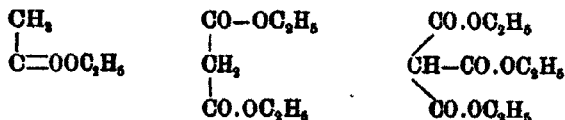


üben neben der allen Atomen eines Moleküls eigenen Fernwirkung, welche wesentlich reaktionserleichternd oder verzögernd ist, eine spezifische Wirkung aus, welche sich wesentlich auf in β -Stellung befindliche H-Atome beschränkt; diese Wirkung ist eine lediglich acidifizierende (ionen-erzeugende). Wie man sieht, schließt sich diese Definition noch wesentlich an diejenigen von Henrich und Vorländer an. Die hier durchgeführte Zerlegung der von den ungesättigten Radikalen ausgehenden Kraft in zwei Komponenten ist bereits von Vorländer an verschiedenen Stellen seiner Abhandlung¹⁾ angedeutet, aber, wie mir scheint, nicht klar durchgeführt worden.

Die Acidifizierung des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs.

Die Wirkung der Carbonylgruppe auf an C gebundene, in β -Stellung zu ihr befindliche Wasserstoffatome zeigt sich bekanntlich am deutlichsten, wenn mehrere — zwei oder drei — Carbonylgruppen ihren Einfluß auf die betr. H-Atome vereinigen.

So ist Essigester ein neutraler Körper, Malonsäureester



bildet bereits ein (hydrolytisch dissoziierendes) Natronsalz und Methenyltricarbonsäureester ist eine ziemlich starke Säure.

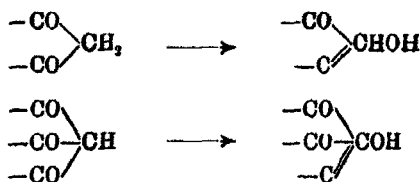
Bekanntlich zeigen diese Wasserstoffatome hier (im Gegensatz zu dem Carboxylwasserstoff der Sauerstoffsäuren) eine starke Neigung, Reaktionen aller Art (namentlich bei Gegenwart von Alkali, Natriumäthylat usw.) einzugehen. Die Gruppe

¹⁾ Vergl. z. B. die in der Einleitung angeführte Stelle, Ann. Chem. 320, 111 (1902).

C=O kann also hier mit einer gewissen Berechtigung als „reaktivierend“ bezeichnet werden.

Es entsteht nun die Frage, wie dieser reaktivierende und gleichzeitig acidifizierende Einfluß der Carbonylgruppe näher zu erklären ist.

Die zu lösende Frage wird kompliziert durch die Fähigkeit der in Betracht kommenden Verbindungen, namentlich derjenigen, welche zwei oder drei C=O-Gruppen enthalten, aus der Ketoform in die sog. Enolform überzugehen, wobei ein H-Atom vom Kohlenstoff zum Sauerstoff wandert:



Über die Beziehungen dieser Keto- und Enolformen zu einander sind eine größere Zahl bedeutsamer Untersuchungen (Claisen, Knorr, W. Wislicenus) veröffentlicht worden. Hier kann nur kurz darauf eingegangen werden.

Sehr oft können beide Formen, es ist dies namentlich bei den Triketonen der Fall, in festem Zustand als selbständige Individuen neben einander existieren. Diese desmotropen Formen gehen dann wechselseitig — durch Temperaturerhöhung, Alkaliwirkung, Auflösung in bestimmten Lösungsmitteln — ineinander über.

In anderen Fällen liegt Tautomerie vor, so beim Malonsäureester, der in flüssigem Zustand wahrscheinlich die Formel I hat, während sich die Salze von der Enolform II ableiten, die



für sich nicht existenzfähig ist.

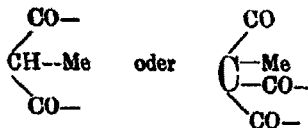
In Lösungen gehen Ketoformen sehr oft in ein (bei bestimmter Temperatur und Konzentration des Lösungsmittels) im Gleichgewicht befindliches Gemisch von Keto- und Enolform über. Dasselbe Gemisch entsteht dann natürlich, wenn man

die Enolform (falls sie in fester Form beständig ist) unter denselben Bedingungen zur Lösung bringt.

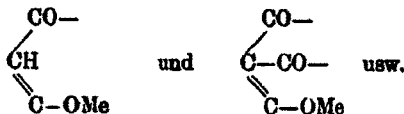
Stets aber ist die Enolform — und dies ist für uns hier das wichtigste — die salzbildende Form. Die Ketoformen sind (soweit sie in festem Zustande bekannt sind) neutral reagierende Körper, welche in Sodalösung und verdünnter Lauge unlöslich sind; beim längeren Schütteln oder Erwärmen mit dem Alkali gehen sie zwar in Lösung, diese enthält dann aber das Alkalisalz der Enolform. Die Ketoformen zeigen, gemessen an der Leitfähigkeit, keine (oder eine sehr geringe?) elektrolytische Dissoziation.

Dagegen verhalten sich die Enolformen vielfach wie echte Säuren; sie reagieren auf Lackmus, sind leichtlöslich in Soda und verdünnter Alkalilauge und zeigen in Lösung ein mehr oder weniger starkes Leitvermögen für den elektrischen Strom.

Die Sache liegt demnach so, daß echte Metall-Kohlenstoffsalze von der Form



bisher nicht bekannt sind¹⁾, wohl aber ihre tautomeren Formen



Die Gruppe —CH=CH— wirkt hiernach unzweifelhaft acidifizierend auf das in β -Stellung zu ihr am Sauerstoff befindliche H-Atom. Dagegen hat es den Anschein, als ob die Carbonylgruppe nicht imstande sei, das in β -Stellung zu ihr befindliche am Kohlenstoff haftende H-Atom zu acidifizieren.

So einfach sind die Verhältnisse aber doch nicht. Wie wir eben gesehen haben, zeigt das Wasserstoffatom in den hier besprochenen Verbindungen die Fähigkeit, sich leicht vom

¹⁾ Die Merkurverbindungen des Malonsäureesters sind zwar Quecksilber-Kohlenstoffverbindungen, haben aber nicht die Eigenschaften von Salzen. Vergl. Meyer u. Jacobson, Organ. Chemie, II. Aufl, I. Bd, S. 333.

Kohlenstoff abzulösen und zum Sauerstoff zu wandern (und umgekehrt). Nun steht die Wanderungsfähigkeit der H-Atome — darin stimmen wohl alle Forscher auf diesem Gebiet überein — in engem Zusammenhang mit den Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation. In der Tat sind ja die Enolformen in Lösung schwache Elektrolyte, und wenn die Wanderungsfähigkeit des H-Atoms in diesen Enolformen vom Sauerstoff weg zum C-Atom mit seiner Fähigkeit, als Kation aufzutreten, zusammenhängt, so ist es nur konsequent, die umgekehrte Wanderung vom C-Atom weg zum Sauerstoff ebenso zu erklären, d. h. anzunehmen, daß sie mit der Fähigkeit des Wasserstoffatoms — wenn auch in schwächerem Maße¹⁾ — elektrolytisch vom Kohlenstoffatom abzulösen, zusammenhängt. Dies geschieht aber offenbar unter dem Einfluß der in β -Stellung befindlichen Carbonylgruppe.

Die Wirkung der Carbonylgruppe auf in β -Stellung zu ihr am Kohlenstoff befindliche H-Atome kann hiernach in diesem Falle am besten mit ionogener Wirkung bezeichnet werden, wobei zu bemerken ist, daß „ionogen“ nicht im Gegensatz zu „acidifizierend“ steht, sondern der umfassendere Begriff ist, insofern er auch die schwächsten Grade der Acidifizierung einbegreift.

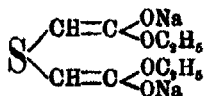
Diese ionogene Wirkung der CO-Gruppe auf in β -Stellung zu ihr am Kohlenstoff befindliche Wasserstoffatome, bzw. die mit ihr zusammenhängende Wanderungsfähigkeit der letzteren ist es nun auch, welche deren Reaktivität bedingt.

Das läßt sich in vielen Fällen — nämlich da, wo die Reaktionen bei Gegenwart von Alkali, Natriumäthylat usw. verlaufen — direkt nachweisen. Die eigentlich reagierende Substanz ist in diesen Fällen nicht die Ketoform, sondern die durch Wanderung daraus entstehende Enolform, bzw. deren Alkaliverbindung.

So reagiert Thiodiglycolsäureester mit o-Diketonen, Oxalsäureester²⁾ usw. nur bei Gegenwart von Natriumäthylat, wobei höchst wahrscheinlich die Natriumverbindung:

¹⁾ So daß sie praktisch z. B. durch die Leitfähigkeit nicht immer nachweisbar ist.

²⁾ Ber. 48, 901 (1910).



das eigentlich reaktive Zwischenprodukt ist.

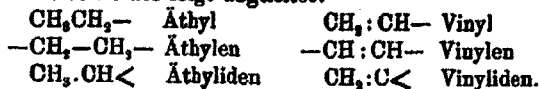
Die Vinylengruppe $-\text{CH}=\text{OH}-$.

Das zweiwertige Radikal $-\text{CH}:\text{CH}-$ ist bisher verschiedentlich, z. B. von Henrich mit Äthylen bezeichnet worden, was zu Verwechslungen Veranlassung geben kann, da das Wort seit langem zur Bezeichnung der gleichfalls zweiwertigen Atomgruppierung $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Verwendung gefunden hat. Will man das Radikal $-\text{CH}=\text{OH}-$ daher überhaupt benennen, so muß dies durch ein anderes neues Wort geschehen. Die Herren Prof. P. Jacobson und Dr. B. Prager haben mir hierfür brieflich — wofür ich ihnen auch an dieser Stelle bestens danke — den Ausdruck Vinylenradikal¹⁾ vorgeschlagen, der wohl allen Ansprüchen, die man an eine solche Bezeichnung stellen kann, genügt. Ich werde dieselbe demnach in der Annahme, daß sie von den Fachgenossen akzeptiert wird, in der vorliegenden Abhandlung verwenden.

Bekanntlich war es Henrich, der zuerst betonte, daß es eine allgemeine Eigenschaft der Vinylengruppe $-\text{CH}:\text{CH}-$ ist, benachbarte (zu einem der beiden C-Atome in β -Stellung befindliche) Atome, speziell H-Atome negativ zu beeinflussen. Daß ein solcher Einfluß vorhanden ist, zeigt sich z. B. nach Thiele²⁾ beim Phenol, welches seinen sauren Charakter der Atomgruppierung $-\text{CH}:\text{CH}-\text{OH}$ verdankt, ferner bei dem eben besprochenen, die gleiche Gruppierung enthaltenden Enolformen.

Vorländer hat diesen Satz später eingeschränkt durch den Hinweis darauf, daß die Vinylengruppe in einzelnen Fällen den sauren Charakter nicht verstärkt, sondern abschwächt.³⁾

¹⁾ Derselbe ist wie folgt abgeleitet:



Die Bezeichnung Vinyliden ist bereits von v. Pechmann (Ber. 30, 2792 [1897]) verwendet worden.

²⁾ Ann. Chem. 306, 114.

³⁾ Das. 341, 52.

Ich werde in einem der nächsten Kapitel zeigen, daß eine Zahl von Kohlenstoffverbindungen existiert, deren basische Natur offenbar durch das Vorhandensein der Vinylengruppe bedingt ist, wo dieselbe also nicht negativierend, sondern positivierend wirkt.

So komme ich zu demselben Schluß wie Vorländer, nämlich, daß eine umfassendere Begriffsbestimmung wie acidifizierend (negativierend) und positivierend gefunden werden muß, um das Wesen der Außenwirkung der ungesättigten Radikale in seinem ganzen Umfang zu bezeichnen. Vorländer hat hierfür den Begriff der reaktivierenden Gruppe geschaffen. Nach dem hier von mir Vorgebrachten ist diese Bezeichnung zu allgemein, außerdem trifft sie das wesentliche nicht recht.

Ich schlage nun vor, die ungesättigten Radikale ionogene Gruppen zweiter Ordnung zu bezeichnen, denn auch die basischen Verbindungen haben die Ionisierbarkeit, die Fähigkeit, unter bestimmten Bedingungen in Ionen zu zerfallen, mit den bisher besprochenen Verbindungen gemeinsam. Die Bezeichnung zweiter Ordnung ist beigefügt, weil im wesentlichen nur solche Atome ionisiert werden, welche sich in β -Stellung zu einem der beiden mehrfach gebundenen Atome befinden.

Die ionogenen Gruppen oder Radikale zweiter Ordnung bilden mit den ionogenen Atomen zweiter Ordnung, d. h. denjenigen Atomen, welche andere im selben Molekül in β -Stellung zu ihnen befindliche Atome ionogen beeinflussen¹⁾, zusammen den Begriff des Ionogens zweiter Ordnung.

Im Gegensatz hierzu kann man die stark negativen salzbildenden Elemente, die Halogene, Schwefel u. a. als Ionogene erster Ordnung bezeichnen, denn bei ihnen wird nur das in direkter Bindung, also in α -Stellung befindliche Atom (H oder Metall) ionogen beeinflusst.

Je nachdem das ionogene Radikal oder Atom eine Säure oder Base erzeugt, kann man ihm den Namen negativ oder positiv ionogenes Radikal oder Atom geben.

Also Carbonyl ist ein negatives Ionogen zweiter Ordnung, Chlor ein solches erster Ordnung. Die Vinylengruppe ist je

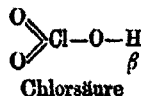
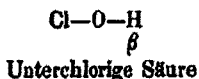
¹⁾ Wie sich aus dem folgenden ergibt, ist es allerdings noch fraglich, ob solche Atome existieren.

nach den Umständen ein negatives oder positives Ionogen zweiter Ordnung. Als schließliche Zusammenfassung der bisherigen Betrachtung kann hiernach folgendes gelten.

Die ungesättigten Radikale üben, neben der allen Atomen eines Moleküls eigentümlichen Fernwirkung, welche reaktionserleichternd oder verzögernd ist, eine spezifische Wirkung aus, welche sich auf in β -Stellung befindliche Atome beschränkt und lediglich ionenerzeugend ist. Die ungesättigten Radikale sind Ionogene zweiter Ordnung.

Beispiele und Anwendungen.

Die Säuren des Chlors. Über diese Verbindungen hat Vorländer bereits durchaus zutreffende Ansichten geäußert.¹⁾ Wenn ich dieselben in etwas anderer Form und unter Einführung meiner Nomenklatur wiederhole, so geschieht dies, um ein Beispiel für die Anwendbarkeit der letzteren zu geben, wozu sich die genannten Verbindungen besonders eignen. Von den drei Verbindungen



ist die erste stark sauer; der Wasserstoff ist hier in α -Stellung mit dem negativen Ionogen erster Ordnung Chlor verbunden.

Unterchlorige Säure ist im Gegensatz hierzu, obschon sie außer dem negativen Chlor noch ein negatives O-Atom enthält, eine außerordentlich schwache Säure, über welche in Dammers Handbuch (I. S. 503) folgendes zu lesen ist:

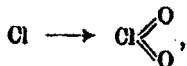
Die unterchlorige Säure ist eine sehr schwache einbasische Säure.²⁾ Sie neutralisiert nur die stärksten Basen (Alkalien und Erdalkalien) und wird selbst aus den Verbindungen mit diesen durch CO_2 ausgetrieben.“

Das in β -Stellung zum Chlor befindliche H-Atom wird demnach von dessen Einfluß kaum noch erreicht: Chlor ist

¹⁾ Ber. 34, 1684 (1901).

²⁾ Leitfähigkeitskonstante bei $17^\circ 10^{-8} \times 3,7$. Infolge der großen Zersetzlichkeit der unterchlorigen Säure ist diese Zahl vielleicht noch zu hoch.

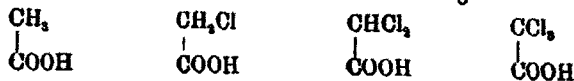
ein starkes Ionogen erster Ordnung und daneben (in der unterchlorigen Säure) ein außerordentlich schwaches Ionogen zweiter Ordnung. Wird aus dem Ionogen erster Ordnung ein solches zweiter Ordnung, wie beim Übergang der unterchlorigen in Chlor-säure,



so wird das β -Wasserstoffatom wieder stark negativ, da nun seine stark ionogene Beeinflussung durch die ionogene Gruppe zweiter Ordnung ClO_2 einsetzt.

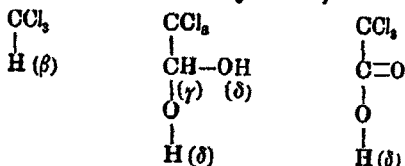
Essigsäure und die Chloressigsäuren.

Der saure Charakter der vier Verbindungen



nimmt von der Essigsäure über Mono- und Dichloressigsäure bis zur Trichloressigsäure zu, und zwar sind die Unterschiede zwischen Anfang und Endglied recht groß: Essigsäure ist eine schwache, Trichloressigsäure eine sehr starke Säure. Es ist klar, daß es sich hierbei um eine acidifizierende Wirkung der Chloratome handelt.

Nun ist Chlor im wesentlichen ein Ionogen erster Ordnung und dem entsprechend wird das in β -Stellung zu den Chloratomen befindliche H-Atom des Chloroforms durch jene nicht beeinflusst¹⁾, ebensowenig die in γ - und δ -Stellung befindlichen H-Atome des neutralen Chloralhydrats.²⁾



Wenn nun das gleichfalls in δ -Stellung zu den Chloratomen befindliche Wasserstoffatom der Trichloressigsäure vom Chlor stark negativ beeinflusst wird, so liegt dies offenbar daran, daß es gleichzeitig unter dem spezifischen Einfluß der

¹⁾ Vgl. Henrich, Ber. 32, 1438 (1899).

²⁾ Chloralhydrat hat nach Euler allerdings eine (außerordentlich kleine) Leitfähigkeitskonstante = 10^{-11} (18°). Ber. 39, 344 (1906).

ionogenen Gruppe Carbonyl steht, ein Einfluß, der bei den beiden vorhergehenden Verbindungen Chloroform und Chloralhydrat fehlt.

Daraus ergibt sich folgender Satz:

Ionogene erster Ordnung wirken auf ein Wasserstoffatom des Moleküls nur dann acidifizierend ein, wenn dieses gleichzeitig unter dem Einfluß eines Ionogens zweiter Ordnung steht.

Das Schwefelatom. Der Schwefel ist ein Ionogen erster Ordnung, da seine Verbindungen mit Metallen z. T. den Charakter von Salzen haben. Vor einiger Zeit konnte ich nun nachweisen¹⁾, daß die beiden Methylenwasserstoffatome im Thiodiglycolsäureester

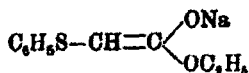


bedeutend negativer (leichter ionisierbar) und infolge dessen zu Kondensationsreaktionen geneigter sind, wie die Methylenwasserstoffatome im Essigäther. Es wurde daraus geschlossen, daß der Schwefel in seiner Wirkung (auf β -Wasserstoffatome) der Cyan-, Carbonyl-, Nitrogruppe usw. gleichzustellen, d. h. nach der hier gebrauchten Nomenklatur ein Ionogen zweiter Ordnung sei.

Dieser Schluß ist anfechtbar, denn der Fall kann wie bei der Trichloressigsäure liegen. Die CO-Gruppen im Thiodiglycolsäureester würden dann den negativen Charakter der Methylenwasserstoffatome erzeugen, das Schwefelatom ihn lediglich verstärken (ohne selbst ein Ionogen zweiter Ordnung zu sein).

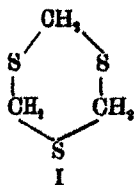
Ob das S-Atom ein Ionogen zweiter Ordnung ist, läßt sich nun leicht entscheiden. Es muß in diesem Falle imstande sein, für sich allein ein in β -Stellung befindliches H-Atom zu ionisieren. Nun sind die Methylgruppen im Methylsulfid voll-

¹⁾ Ber. 43, 901 (1910). Eine ähnliche Beobachtung über die negativierende Wirkung des S hat bald darauf Pummerer (Ber. 43, 1403) beim Phenylthioglycolsäureester gemacht; derselbe läßt sich in die Na-Verbindung



überführen.

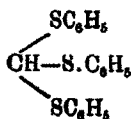
kommen neutral¹⁾, ebenso die Methylene Wasserstoffe im Trimethylentrisulfid²⁾ (I) und in den Mercaptalen,



I



II

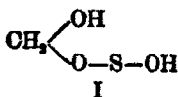


III

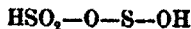
z. B. dem Methylene mercaptal (II). Schließlich ist auch der Methinwasserstoff im o-Thioameisensäurephenylester (III), wie sich aus der Literatur ergibt³⁾, neutral.

Man wird daraus schließen müssen, daß das S-Atom kein Ionogen zweiter Ordnung, also bezüglich seiner Wirkung den bekannten Ionogenen zweiter Ordnung CO, C=N, SO₂ usw. nicht gleichartig ist.

In neuerer Zeit sind allerdings einige Formeln aufgetaucht, die dem zu widersprechen scheinen; ich denke vor allem an die Formeln der Rongalitsäure (I) und der hydroschwefligen Säure (II).⁴⁾ In beiden Formeln



I



II

spielt das Radikal S—OH (die Sulfoxygruppe) die Rolle einer stark sauren Gruppe, denn Rongalitsäure ist eine kräftige einbasische, hydroschweflige Säure eine ebensolche zweibasische Säure. Nach dem hier vorgebrachten dürfte die Sulfoxygruppe aber nur ganz schwach saure Eigenschaften, etwa von dem Grade der unterchlorigen Säure haben. Es ist nun aber keineswegs mit Sicherheit nachgewiesen, daß die eben zitierten Formeln richtig sind, und es ist sehr wohl möglich und meiner

¹⁾ Vergl. Meyer-Jacobson, II. Aufl., Bd. I, S. 322. Die Sulfide sind neutrale Verbindungen usw.

²⁾ Ich verdanke eine Probe der Verbindung der Liebesswürdigkeit von Hrn. Prof. Fromm und habe an derselben konstatiert, daß Trimethylentrisulfid von Natriumäthylat (in alkoholischer Lösung) nicht verändert wird.

³⁾ Gabriel, Ber. 10, 185.

⁴⁾ Berntsen, Ber. 38, 1048 (1905); Bazlen, Ber. 38, 1057; Bucherer, Ber. 39, 2814 (1906).

Ansicht nach sogar recht wahrscheinlich, daß sie umgeändert werden müssen.¹⁾

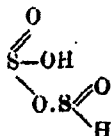
Das in den letzten Beispielen Erörterte läßt sich zusammenfassen in dem Begriff des

Kommutierenden Radikals oder Atoms.

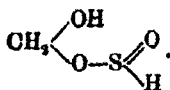
Ein solches wirkt auf eine im Molekül befindliche ionogene Valenz verstärkend oder abschwächend ein, ohne imstande zu sein, diese Valenz selbst zu erzeugen.

Es erscheint auf den ersten Blick überflüssig, für die wohlbekannte Tatsache, daß alle Atome des Moleküls einer Säure oder Base mitbestimmend für den Grad der Acidität oder Basizität sind, eine besondere Bezeichnung zu schaffen, da die Bezeichnungen „negativierende oder acidifizierende“ und „positivierende“ Atome und Radikale bisher ausgereicht haben.

¹⁾ Hydroschweflige Säure ist vielleicht



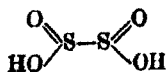
und Kongalitsäure



In beiden Formeln ist die Sulfoxygruppe durch die Gruppe



ersetzt, in welcher das H-Atom durch die Bindung mit dem Ionogen erster Ordnung Schwefel saure Eigenschaften erhält. Für die hydroschweflige Säure käme auch die Formulierung von Bucherer

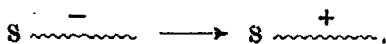


in Betracht, wobei ihr leichter Zerfall in zwei schwefelhaltige Bruchstücke ein Analogon fände in dem, bei Gegenwart von Säuren, leicht vor sich gehenden Zerfall von Tetraphenylhydrazin in Diphenylamin und Diphenylhydroxylamin. (Wieland, Ber. 43, 3264 [1910]).

Soll aber der Gegensatz zwischen den Atomgruppen, die Ionen erzeugen, und denjenigen Atomen und Radikalen, welche den Grad der Ionisierbarkeit lediglich verändern, betont werden, so ergibt sich sofort die Zweckmäßigkeit einer solchen Benennung.

So kann man die Funktion der Atome im Thiodiglykolsäureester auf diese Weise kurz ausdrücken. Die beiden Carboxylgruppen dieser Verbindung sind die ionogenen Radikale; das Schwefelatom wirkt als (negativ) kommutierendes Atom.¹⁾ Daß ein Radikal (oder Atom) eine ionogene Valenz im Molekül vorfinden muß, um kommutierend wirken zu können, wird noch durch das folgende erläutert.

Das Schwefelatom hat ursprünglich nur negativ ionogene Valenzen, denn seine Wasserstoffverbindung ist eine schwache Säure und sein Vereinigungsbestreben mit dem negativen Chlor ist nur gering. Verbindet man es aber mit 3 Methylgruppen, so findet man im Trimethylsulfoniumradikal eine dieser negativ ionogenen Valenzen in eine stark positiv ionogene Valenz²⁾ umgewandelt.



Die (positive) Kommutierung durch die drei Methylgruppen ist hier bis zur Umkehr von negativ in positiv gegangen.

Ganz anders verhält sich das Kohlenstoffatom. Da es keine ionogene Valenzen hat, können die Methylgruppen, die mit ihm in Verbindung treten, auch nicht kommutierend wirken und dem entsprechend zeigt das Trimethylcarbinol keine basischen Eigenschaften.



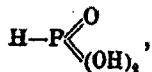
Die phosphorige Säure. Vorländer³⁾ versucht in

¹⁾ Bekanntlich hat Ostwald den Einfluß der kommutierenden Atome bei einer großen Zahl von organischen Säuren durch Messung der Leitfähigkeit zahlenmäßig festgestellt.

²⁾ Ich gebrauche hier die von v. Baeyer eingeführte Bezeichnung der ionogenen Valenz durch den gesackten Bindestrich. — Die am S befindlichen CH₃-Gruppen sind nicht ionisierbar, gemäß dem allgemeinen Satz, daß ionogene Valenzen, die mit einer C-Valenz in Bindung treten, ihren Charakter ganz verlieren oder wenigstens sehr abgeschwächt werden, z. B. in den Säureestern, den Halogenalkylen, den Verbindungen des Triphenylmethyls mit Kohlenstoffresten usw.

³⁾ Ann. Chem. 320, 114.

einer seiner Abhandlungen den Nachweis zu führen, daß die für die phosphorige Säure allgemein gebrauchte Formulierung



welche in dem zweibasischen Charakter der Säure eine starke Stütze findet, durch die Formel P(OH)_3 zu ersetzen sei.

Wie mir scheint, lassen sich diesem Versuch gewichtige Gründe entgegenhalten.

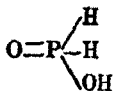
Der Phosphor ist ein schwaches Ionogen erster Ordnung, dessen ionisierbare Valenzen erst deutlich unter dem Einfluß von kommutierenden Gruppen hervortreten, z. B. im Tetramethylphosphoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_4\text{P} \sim \text{Cl}$. Er ist aber höchst wahrscheinlich wie Cl und S (und die übrigen Metalloide) im wesentlichen kein Ionogen zweiter Ordnung. Er könnte demnach in einer Verbindung von der Formel P(OH)_3 , die H-Atome etwa ebenso stark beeinflussen, wie das Chloratom den Wasserstoff der unterchlorigen Säure beeinflusst. Mit anderen Worten, die Verbindung P(OH)_3 müßte, falls sie existierte, eine außerordentlich schwache Säure sein. Da die phosphorige Säure stark sauer ist, kann ihr diese Formel also nicht zukommen.

Auf der anderen Seite befriedigt die bisher allgemein übliche Formel der phosphorigen Säure alle theoretischen Ansprüche, denn sie enthält die ionogene Gruppe zweiter Ordnung $\text{P}=\text{O}$, deren Vorhandensein den stark sauren Charakter der beiden in β -Stellung zur ihr befindlichen H-Atome vollständig erklärt.

Ganz dasselbe läßt sich gegen die von Vorländer befürwortete Formel der unterphosphorigen Säure



und für die bisher übliche Formulierung derselben



sagen.

Das Acetylen. Die Derivate des Acetylens vom Typus des Calciumcarbids, C_2Ca , und Natriumcarbids, C_2Na_2 werden bekanntlich durch Wasser stürmisch unter Bildung von Ace-

tylen und Metallhydroxyd zerlegt. Beständig sind dagegen einige Verbindungen des Acetylens, bei denen der Wasserstoff durch Cu, Ag und Hg ersetzt ist. Es ist aber fraglich, ob diese Substanzen echte Salze sind. Das Acetylen darf daher wohl nicht als Säure aufgefaßt werden. Dem entsprechend ist die Gruppe $—C\equiv C—$ kein Ionogen erster Ordnung, wahrscheinlich — wie die Vinylengruppe — aber eines zweiter Ordnung. Ob es als solches in der Regel positiv oder negativ ist, muß noch durch experimentelle Untersuchungen näher festgestellt werden.

Die Vinylengruppe als positives Inogen zweiter Ordnung.

Die beifolgende Betrachtung wird sich wesentlich mit den sog. Kohlenstoffbasen Triphenylcarbinol und Dibenzalaceton, sowie mit den gleichfalls basischen Jodoso- und Jodoniumverbindungen beschäftigen.

Der Zusammenhang der basischen Eigenschaften der Kohlenstoffbasen mit ihrem ungesättigten Zustand ist von den Bearbeitern dieses Gebiets seit langem erkannt worden. Wenn z. B. A. v. Baeyer Triphenylcarbinol bzw. dessen Stammsubstanz, das Triphenylmethan, und Dibenzalaceton als zusammengehörig nebeneinander stellt¹⁾, so hat ihn offenbar der eben erwähnte Gesichtspunkt dazu veranlaßt. Ebenso, wenn Strauß²⁾ Dibenzalaceton und Ketopentadiencarbonsäureester, $CO(CH=CH-COOC_2H_5)_2$, einer vergleichenden Untersuchung unterzieht.

Bezüglich der ungesättigten Natur der Jodbasen hat sich Thiele in sehr bestimmter Weise ausgedrückt; ich zitiere eine Stelle aus der Abhandlung von Thiele und Peter³⁾ wörtlich

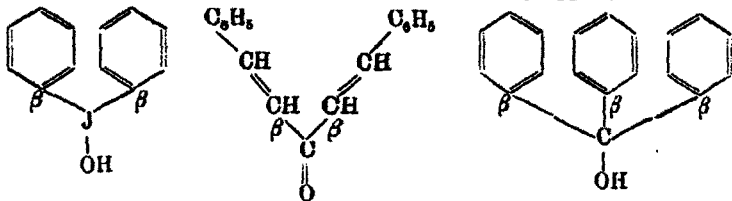
„Damit ist festgestellt, daß Jodide, welche das Jod an der (aliphatischen) Äthylenbindung enthalten, beständige Jodidchloride liefern, und es ist wieder einer der vermeintlichen prinzipiellen Unterschiede zwischen aromatischen und aliphatischen Verbindungen verschwunden.“

¹⁾ v. Baeyer und Villinger, Über Benzalaceton und Triphenylmethan, Ber. 35, 1189, 3018 (1902); Ber. 36, 2774 (1903); Ber. 37, 597, 2318, 3198 (1904); v. Baeyer, Ber. 38, 569 (1905).

²⁾ F. Strauß, Ber. 37, 3283 (1904). ³⁾ Ann. Chem. 369, 121.

Diese Bemerkung Thieles, welche besagt, daß die Vinylgruppen im Benzol und anderen tertiären Ringen bezüglich ihrer Außenwirkung den aliphatisch gebundenen Vinylgruppen ähnlich sind¹⁾, ermöglicht es nun, die Kohlenstoff- und Jodbasen systematisch enger zusammenzufassen.

Alle diese Verbindungen enthalten nämlich den Sauerstoff, die Hydroxylgruppe oder — in den Salzen — das Anion in β -Stellung zu einer oder mehreren Vinylgruppen, z. B.:



Man wird daher das Recht haben, im Sinne der hier vorgeschlagenen Nomenklatur die Vinylgruppe als positives Ionogen zweiter Ordnung zu bezeichnen. Etwas anders ausgedrückt:

Die an O oder J gebundene aliphatische oder in einem aromatischen Kern befindliche Vinylgruppe — $\text{CH}:\text{CH}-$ ²⁾ ist ein positives Ionogen zweiter Ordnung.

Es ist zuzugeben, daß diese Auffassung ihre Bedenken hat, denn im Cyclopentadien, Inden³⁾ u. a. Verbindungen wirkt die an C gebundene Vinylgruppe offenbar als negatives Ionogen zweiter Ordnung, da die in β -Stellung zu ihr befindlichen H-Atome jener Verbindungen stark reaktionsfähig sind. Es wird sich aber wahrscheinlich herausstellen, daß die an C gebundene Vinylgruppe eine doppelte Funktion hat, insofern sie in β -Stellung zu ihr befindliche H-Atome zu Kationen, dagegen Säurereste zu Anionen macht.

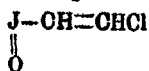
Die gleichartige Funktion von aliphatisch und aromatisch gebundenen Vinylgruppen ist, wie bereits angedeutet, von Thiele und seinen Mitarbeitern für die Jodbasen bewiesen

¹⁾ Vergl. auch Thiele, Ann. Chem. 306, 114.

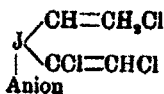
²⁾ Die Vinylgruppe $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ist ein spezieller Fall der Vinylengruppe.

³⁾ Thiele, Ber. 33, 666 (1900); W. Wislicenus, Ber. 33, 771 (1900).

worden. Nach den Untersuchungen von Thiele und Haakh¹⁾ haben Verbindungen wie:



Jodoschlor-
äthylen



Salze des Dichlorvinylechlor-
vinyljodoniumhydroxyds

ähnliche basische bzw. salzartige Eigenschaften, wie die entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe, Jodosobenzol und die Salze des Diphenyljodoniumhydroxyds.

Bei den Kohlenstoffbasen wäre aber noch der Nachweis zu erbringen, daß die bisher unbekanntesten Verbindungen der aliphatischen Reihe:



Divinylcarbinol



Trivinylcarbinol

oder einfache (keinen aromatischen Kern enthaltende) Derivate derselben basische Eigenschaften besitzen.

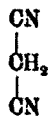
Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Bekanntlich steigert sich die Außenwirkung der ionogenen Gruppen zweiter Ordnung ganz außerordentlich, wenn nach einander eine, zwei oder drei solcher Gruppen mit einem zentralen C-Atom in Bindung treten.

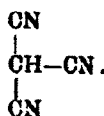
Hantzsch²⁾ hat hierauf z. B. gelegentlich einer Besprechung des Cyanoforns aufmerksam gemacht. Während Acetonitril (I) kaum saure Eigenschaften zeigt und Methylen-cyanid (II) eine sehr schwache Säure ist, erweist sich Cyanoforn (III) nach Hantzsch als eine sehr starke Säure:



I



II



III

Offenbar folgen die Inogene zweiter Ordnung dem bekannten v. Bayerschen Potenzgesetz.

Für die eben erwähnten Verbindungen wird man nun ein analoges Verhalten zu erwarten haben, d. h. Vinylcarbinol

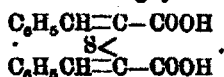
¹⁾ Ann. Chem. 369, 137.

²⁾ Hantzsch u. Osswald, Ber. 32, 641 (1899).

(Allylalkohol) wird kaum basische Eigenschaften haben, was durch die Erfahrung bestätigt wird. Divinylcarbinol wird vielleicht schon schwach basisch sein¹⁾, aber erst Trivinylcarbinol wird voraussichtlich eine starke Base sein.

Experimenteller Teil.

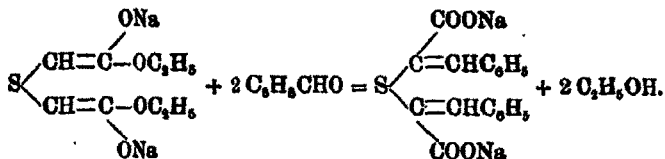
Dibenzalthiodiglykolsäure,



Im allgemeinen Teil wurde der stark negative (ionogene) Charakter und damit zusammenhängend die starke Reaktionsfähigkeit der Methylenwasserstoffe im Thiodiglykolsäureester erwähnt. Ich benutze die sich darbietende Gelegenheit, um noch ein Beispiel für die letztere zu geben.

Bekanntlich ergibt die Olaisensche Synthese der Zimtsäure²⁾ aus Essigester und Benzaldehyd bei Verwendung von alkoholischem Na-Äthylat als Kondensationsmittel nur wenig befriedigende Resultate; erst bei Anwendung von Natriummetall erhält man einen glatten Reaktionsverlauf.

Im Gegensatz hierzu vereinigt sich Thiodiglykolsäureester schon unter dem Einfluß von alkoholischem Natriumäthylat mit 2 Mol. Benzaldehyd recht glatt zu Dibenzalthiodiglykolsäureester, der im Verlauf der Reaktion verseift wird:



Eine Mischung von 3 g Thiodiglykolsäureäthylester und 6 g Benzaldehyd wird unter Umschwenken und Abkühlen mit einer Auflösung von 1,5 g Natrium in 30—40 ccm Methyl-

¹⁾ Ebenso Divinylketon. Die basischen Eigenschaften zeigen sich aber, wie es scheint, an den Alkoholen deutlicher, wie bei den zugehörigen Ketonen.

²⁾ Ber. 23, 977 (1890).

alkohol übergossen. Dabei bildet sich sofort ein aus dem Natriumsalz der Dibenzalthiodiglykolsäure bestehender dicker Niederschlag, so daß nach beendetem Eintragen ein schwach gelblich gefärbter Krystallkuchen vorhanden ist. Man löst denselben in Wasser, fällt mit Salzsäure die freie Säure aus und krystallisiert sie mehreremal aus verdünntem Alkohol um. Kleine farblose Nadelchen, welche bei 228° — 230° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Säure wird in Sodalösung durch KMnO_4 sofort entfärbt. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit gelber Farbe auf, welche beim Erwärmen in Gelbrot übergeht; durch Zusatz von Wasser wird dann eine neue, bisher nicht näher untersuchte Säure gefällt.

Die Ausbeute ist unter Berücksichtigung des Umstandes, daß ein technisches, mir von den Höchster Farbwerken freundlichst überlassenes Präparat zur Verwendung kam, recht befriedigend.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz.

0,1611 g gaben 0,8897 g CO_2 und 0,070 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{SO}_4$:		Gefunden:
C	66,26	65,96 %
H	4,29	4,82 „

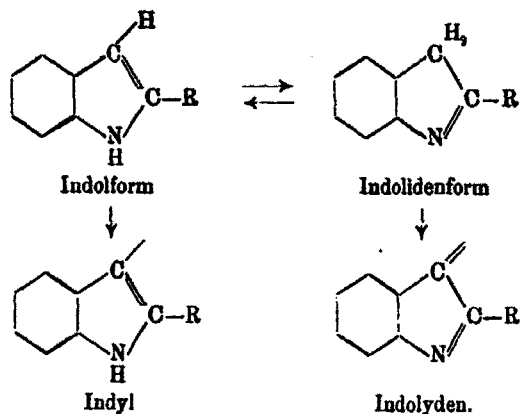
Freiburg i. B.

Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in β -Stellung nicht substituierten Pyrrolrings;

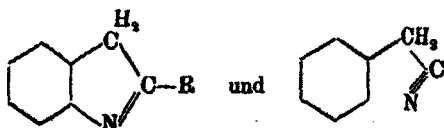
von

W. König.

In einem im Jahre 1904 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen zusammenfassenden Vortrag¹⁾ hat der italienische Forscher Ciamician nachdrücklich auf die außerordentlich große Analogie hingewiesen, welche die in β -Stellung nicht mit Substituenten behafteten Pyrrol- und Indolderivate mit Phenolen aufweisen. Der Grund für diese, bei bloßer Betrachtung der betreffenden Strukturbilder zunächst merkwürdig erscheinende Tatsache ist offenbar in den besonderen hier in Frage kommenden Tautomerieverhältnissen zu suchen. Diese bedingen, daß neben der „Imidform“ des Pyrrols auch noch eine „Methylenform“ mit tertiärem Stickstoff existenzfähig erscheint. Beim Indol lassen sich beispielsweise die Verhältnisse durch folgende Formelbilder veranschaulichen, von denen Freund²⁾ das eine als „Indolform“ mit dem einwertigen Radikal „Indyl“, das andere als Indoleninform“ mit dem zweiwertigen Radikal „Indoliden“ bezeichnet:

¹⁾ Ber. 37, 4201.²⁾ Ber. 38, 2648.

Die Möglichkeit, in eine solche Methylenform mit reaktionsfähigen H-Atomen überzugehen, bildet offenbar das „Tertium comparationis“ mit den Phenolen. Da diese für den Übergang in die Methylenform bekanntlich um so mehr prädisponiert sind, je mehr OH-Gruppen sie in Meta-Stellung zu einander enthalten, so wird man die Pyrrole und Indole auch am besten mit derartigen mehrwertigen Phenolen vergleichen können, also beispielsweise mit Resorcin oder besser noch mit Phloroglucin. In der Tat läßt sich zeigen, daß speziell der Parallelismus zwischen der letztgenannten Verbindung und den in β -Stellung nicht substituierten Pyrrol- und Indolderivaten besonders weit reicht. — Was speziell die Indolabkömmlinge anbetrifft, so könnte man deren Reaktionsfähigkeit auch erklären, wenn man sie als nahe Verwandte des Benzylcyanids im Sinne der beiden Formeln:



betrachtet. — Immerhin ist die Analogie mit Phloroglucin auch für diese Substanzen noch mehr in die Augen springend, weil, wie später gezeigt werden wird, die entsprechenden Kondensationsprodukte von Pyrrolen bzw. Indolen einerseits und Phloroglucin andererseits sogar in den äußeren Eigenschaften, z. B. der Farbe, weitgehende Übereinstimmung zeigen, was bei den Benzylcyanid-Kondensationsprodukten nicht in demselben Maße der Fall ist.

Im folgenden soll nunmehr der Versuch gemacht werden, darzulegen, daß die Reaktionsfähigkeit jener Pyrrol- und Indol-derivate mindestens ebensogut wie mit derjenigen „saurer Methylenverbindungen“ mit derjenigen primärer Amine zu vergleichen ist.

Es läßt sich leicht zeigen, daß in fast allen ihren Kondensations-Reaktionen eine solche „saure Methylengruppe“ im allgemeinen einer NH_2 -Gruppe gleichwertig ist, und daß im speziellen bei den Indolen diese Analogie mit primären Aminen in manchen Punkten sogar noch schärfer hervortritt, als diejenige mit den mehrwertigen Phenolen.

Zum Beweis der eben aufgestellten Behauptung sollen zunächst in aller Kürze alle diejenigen bisher bekannt gewordenen Reaktionen aufgeführt werden, welche Pyrrol- und Indolabkömmlinge mit „sauren Methylenverbindungen“ einerseits und mit primären Aminen andererseits gemeinsam haben.

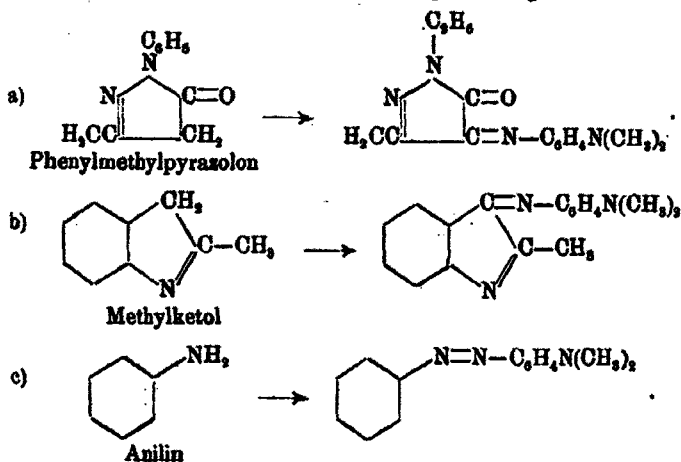
1. Die Einwirkung von Halogenen verwandelt die Gruppe $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ leicht in $\text{OH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$. Daher bilden sich die o- und

p-halogensubstituierten Phenole außerordentlich leicht. Ganz entsprechend verwandeln sich Indole in β -Halogenindole, während primäre Amine in der ersten Phase N-halogensubstituierte Amine liefern, die sich allerdings sehr rasch umlagern.

2. Einwirkung von salpetriger Säure gibt Isonitrosokörper, z. B. Nitrosophenole. Analog verwandelt sich Indol in β -Isonitrosoindolenin¹⁾, während primäre Amine unter besonderen Umständen Isodiazotate: $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ geben.

3. Salpetersäure erzeugt einerseits C-substituierte Nitrokörper, z. B. Nitrophenole, andererseits β -Nitroindole²⁾ und (in der ersten Phase) Nitramine.

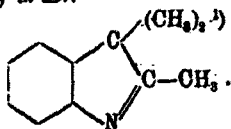
4. Aromatische Nitrosoverbindungen vom Typus des p-Nitrosodimethylanilins reagieren ebenfalls ganz gleichartig mit Methylenkörpern, Indolen und primären Aminen, wie die folgenden, schematisch skizzierten Beispiele zeigen:



¹⁾ Gazz. chim. 29, I, S. 500; 34, I, S. 88.

²⁾ Acc. Linc. 1903, I, S. 344.

5. Bei der Alkylierung verhalten sich bestimmte Glieder der drei Gruppen ebenfalls analog. So gibt Phloroglucin leicht O-Alkylsubstitutionsprodukte (neben O-Äthern). Indol liefert ebenfalls O-Derivate, z. B.:

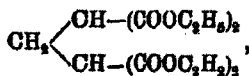


Die CH_3 -Gruppe entspricht also auch hier wieder voll und ganz der NH_2 -Gruppe, die ja außerordentlich leicht in die Dialkylaminogruppe übergeht.

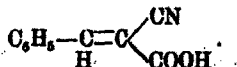
6. Die drei Kategorien von Verbindungen können Alkalisalze geben.

7. Diese Alkalisalze verwandeln sich bei Einwirkung von Kohlendioxyd in Carbonsäuren. Bekanntlich gibt beispielsweise Resorcin auf diesem Wege leicht m-Dioxybenzolcarbonsäure, Indol: Indolcarbonsäure. Die Analogie mit den Amineen ist auch hier wieder vorhanden. Einige der letzteren, z. B. Glykokoll, verwandeln sich bekanntlich leicht mit CO_2 in Carbaminsäuren (Siegfrieds Carbamino-Reaktion).

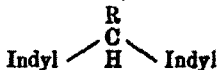
8. Aldehyde können mit Methylenkörpern nach zwei verschiedenen Schemen reagieren: a) 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Methylene Verbindung und b) im Verhältnis 1:1. Ein bekanntes Beispiel für a) ist die Bildung von Methylenebismalonester aus Formaldehyd:



für b) die Bildung von Cyanzimtsäure aus Benzaldehyd und Cyanessigester:



Genau dieselben Umsetzungen geben die Indole, nämlich a) Substanzen der Formel¹⁾:

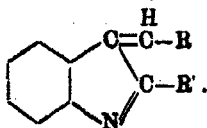


(Leukobasen der sogenannten „Rosindole“),

¹⁾ Vergl. Ber. 37, 4225.

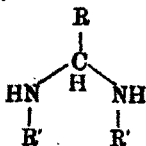
²⁾ Ber. 36, 308; 37, 322; 38, 2640; DRP. 121937; DRP. 1227245; DRP. 123904.

und b) Verbindungen der Formel¹⁾:



Primäre Amine verhalten sich nicht anders; sie geben

a) Alkyldendiamine:



und b) Alkyldenmonamine:



9. Gewisse Ketone — z. B. Michlers Keton — kondensieren sich in ganz analoger Weise mit den drei Verbindungsklassen. Mit Phenolen entstehen dabei Oxytriphenylmethanfarbstoffe, mit Indolen: Indyldiphenylmethankörper¹⁾, mit Aminen: Auramine. Aus diesem Grunde reagieren auch die Ketonnatur besitzenden Ligninsubstanzen bekanntlich sowohl mit Phloroglucin, wie mit Pyrrolen, wie mit Anilin.

10. Gewisse, durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichnete sekundäre Alkohole, wie Tetramethyldiamidobenzhydrol, liefern in durchaus analoger Weise die Leukobasen der in 9. erwähnten Körper.²⁾

11. Diazoverbindungen reagieren bekanntlich äußerst energisch mit Methylenkörpern (z. B. Phenolen, Ketoestern usw.). Konform geben sie mit Pyrrolen und Indolen β -Azoderivate. Die Analogie mit den Diazoaminverbindungen liegt auf der Hand.

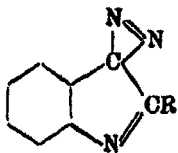
12. Gewisse aminosubstituierte Methylenkörper, wie Glykokollester, erzeugen mit salpetriger Säure aliphatische Diazoverbindungen, z. B. Diazoessigester. Ganz analog liefern einerseits β -Aminoindole:

Diazoindolenine³⁾:

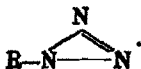
¹⁾ Ber. 86, 308; 37, 322; 88, 2640; DRP. 121837; DRP. 127245; DRP. 128904.

²⁾ DRP. 121837.

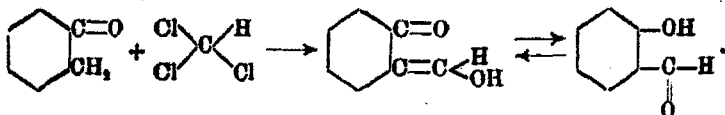
³⁾ Acc. Linc. 1904, I, S. 258.



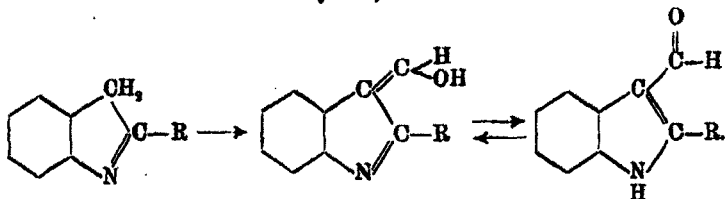
und andererseits primäre Hydrazine: Azoimide:



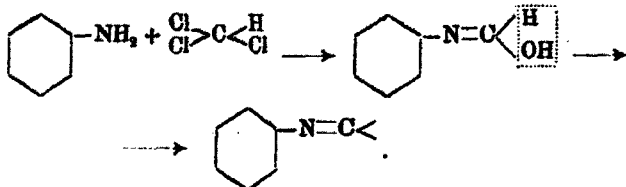
13. Mit gewissen Methylkörpern — nämlich mit den Phenolen, und unter diesen besonders leicht mit den mehrwertigen — läßt sich die sogenannte **Tiemann-Reimersche** Synthese von Oxyaldehyden durchführen, die man sich wohl als nach folgendem Schema verlaufend denken kann:



Analog geben in β -Stellung nicht substituierte Pyrrole und Indole ebenfalls Aldehyde:¹⁾



Andererseits aber entspricht diese Reaktion weitgehend der Carbylaminbildung aus primären Aminen:

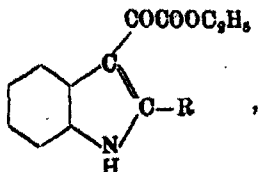


14. Gewisse Säureester, wie Ameisenester, Oxalester, kondensieren sich sehr leicht mit Methylverbindungen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Bildung des Oxalessigesters.

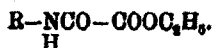
¹⁾ Ber. 39, 2520; Rendic. d. R. Accad. dei Lincei, Bd. 17, Serie 5a, S. 130.

200 König: Zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit etc.

Indole geben nun ganz entsprechend Substanzen der Formel:



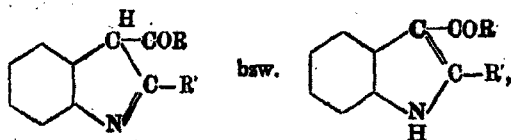
die ihrerseits wieder in Parallele zu stellen sind mit den aus primären Aminen leicht hervorgehenden Verbindungen der Formel:



Deuten die eben angeführten 14 Reaktionen auf gleichmäßige Analogien der drei Körperklassen hin, so sollen nunmehr noch zwei andere Reaktionen erwähnt werden, welche zeigen, daß die Analogie der Pyrrol- und Indolverbindungen mit primären Aminen noch weiter reicht, als die mit Methylkörpern.

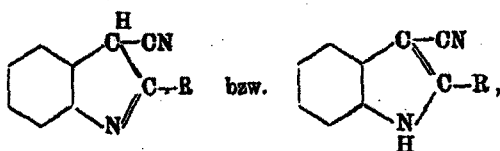
Bekanntlich entstehen bei Einwirkung von Säureanhydriden auf Amine Säureamide: $\text{R-NH-COOR}'$.

In Übereinstimmung damit geben Indole mit jenen Substanzen vorwiegend am β -Kohlenstoff acetylierte Produkte:



während Phenole, selbst mehrwertige, wie Phloroglucin, nur O-Acetylderivate liefern.

Ähnlich steht es mit der Einwirkung von Halogencyaniden auf die drei Körperklassen. Saure Methylverbindungen reagieren kaum damit, wohl aber Indole und Amine. Erstere geben Substanzen der Formel:

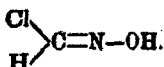


letztere Cyanamidverbindungen: R-NH-CN .

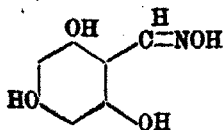
Auf Grund dieser — wie man sieht — wirklich sehr weit gehenden Analogien ließ sich nun vermuten, daß in β -Stellung unsubstituierte Pyrrol- und Indolderivate instande sein müßten, gewisse neue Reaktionen einzugehen. Das hat sich denn auch bestätigt, und in den folgenden Mitteilungen soll über eine Reihe derartiger Umsetzungen berichtet werden.

I. Mitteilung: Über die Einwirkung von Formylchloridoxim auf Indole.

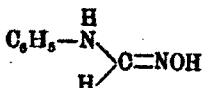
Durch die Arbeiten von Nef¹⁾ und Scholl²⁾ ist bekanntlich festgestellt worden, daß das aus Fulminaten mit starker Salzsäure primär entstehende Produkt nicht freie Knallsäure ist, sondern das äußerst reaktionsfähige und deshalb sehr unbeständige Formylchloridoxim der Formel



Mit Hilfe dieser Verbindung hat Scholl zusammen mit Bertsch³⁾ eine neue Synthese von Oxyaldehyden verwirklichen können. Behandelt man nämlich beispielsweise eine ätherische Lösung von Phloroglucin, in welcher Knallquecksilber suspendiert ist, mit gasförmiger Salzsäure, so entsteht in recht glatter Reaktion das Oxim des Phloroglucinaldehyds:



Wenn man annimmt, daß das Phloroglucin in der Methylenform reagiere, so ist diese Umsetzung ganz analog der von Nef beobachteten Bildung von Phenylisuretine:



aus Anilin und Formylchloridoxim.⁴⁾

Die Vermutung, daß Pyrrole und Indole mit unbesetzter β -Stellung in gleichem Sinne reagieren würden, lag demnach

¹⁾ Ann. Chem. 280, 305.

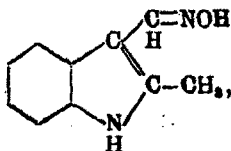
²⁾ Ber. 27, 2816.

³⁾ Ber. 34, 1442.

⁴⁾ Ann. Chem. 280, 818.

auf der Hand. Der Versuch bestätigte die Voraussage, wennschon gewisse Komplikationen auftraten.

Von vornherein war natürlich — bei Verwendung von Methylketol — als Endprodukt der Reaktion das Oxim des Aldehyds der α -Methylindolcarbonsäure:



zu erwarten gewesen.

An dessen Stelle bekam man jedoch bei der Einwirkung von Knallquecksilber und Salzsäure das schön krystallisierende Quecksilberdoppelsalz eines gelbroten Farbstoffs.

Bei Durchsicht der Literatur konnte dies Ergebnis nicht mehr wundernehmen. In einer Arbeit Ellingers¹⁾, dem wir die Erforschung der Konstitution des Tryptophans verdanken, fand sich nämlich eine kurze Bemerkung, wonach der durch Spaltung dieses wichtigen Eiweißbausteines erhaltliche β -Indolaldehyd mit Mineralsäuren einen in roten Nadeln krystallisierenden Farbstoff liefere, dessen Struktur vorläufig noch un-
aufgeklärt sei. Ebenso fand sich in einer Abhandlung von Plancher und Ponti²⁾ ein kurzer Hinweis darauf, daß der homologe α -Methylindolaldehyd mit Säuren ebenfalls einen gut krystallisierenden, bisher nicht weiter untersuchten Farbstoff gebe.

Es lag nunmehr nahe, anzunehmen, daß das oben erwähnte Quecksilberdoppelsalz weiter nichts als ein Abkömmling dieses Farbstoffs aus Methylindolaldehyd sei. Daraufhin wurde der Farbstoff dargestellt und näher untersucht, wobei sich alsbald die Richtigkeit jener Vermutung herausstellte. Es konnte nämlich einerseits jenes Quecksilberdoppelsalz leicht synthetisiert werden, und andererseits ergab sich die Identität der einmal aus diesem, dann aus dem roten Farbstoffchlorhydrat von Plancher dargestellten gelben Basen.

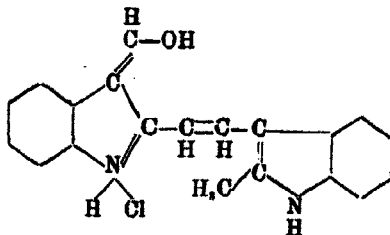
Damit war zugleich bewiesen, daß die Einwirkung des Formylchloridoxims in der 1. Phase ganz analog verläuft wie

¹⁾ Ber. 39, 2519.

²⁾ Acc. Lincei. 16, Ser. 5, S. 130.

beim Phloroglucin. Es bildet sich primär das Aldoxim, das aber in statu nascendi sofort in Hydroxylamin und Aldehyd gespalten wird, der dann seinerseits in das Quecksilberchlorid-doppelsalz des roten Farbstoffs übergeht.

Was nun die Konstitution dieses letzteren anbetrifft, so wurde diese zunächst — wie ich in einem kurzen Vortrage auf der Haupt-Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Frankfurt (Herbst 1909) ausführte¹⁾ — unter Vorbehalt als durch die Struktur:



ausdrückbar dargestellt.

Für diese Ansicht sprach das Ergebnis der Chlor-, Stickstoff- und Quecksilber-Bestimmungen des Chlorhydrats und des HgCl_2 -Doppelsalzes, die auf die empir. Formeln $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OCl}$ und $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OCl} + \text{HgCl}_2$ stimmten.

Ferner erklärte sich der Farbstoffcharakter aus der Anwesenheit derselben fünfgliedrigen Methinkette, welche den Chromophor der von Zincke²⁾ und von mir³⁾ entdeckten Pyridinfarbstoffe repräsentiert. — Sehr bald mußte ich mich indessen überzeugen, daß jene Auffassung der Konstitution nicht haltbar sei, da gefunden wurde, daß beide analysierte Substanzen Krystall-Methylalkohol (sie waren nämlich in methylalkoholischer Lösung dargestellt worden) enthielten, der durch Erhitzen leicht zu verjagen war. Die prozentische Zusammensetzung wurde nunmehr für die Formeln $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$, bzw. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{HgCl}_2$ ausgerechnet, und die vorher gefundenen analytischen Werte stimmten damit ebenfalls überein.

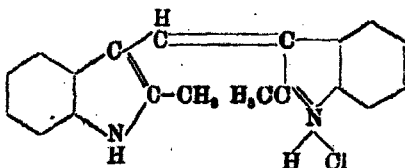
Eine solche Verbindung, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$, kann sich nun in der Tat leicht bilden, wenn aus 2 Mol. des Aldehyds 1 Mol.

¹⁾ Z. angew. Chem. 22, 1967.

²⁾ Ann. Chem. 330, 361.

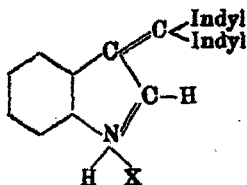
³⁾ Dies. Journ. [2] 69, 112.

Ameisensäure abgespalten wird. Die Reste müßten dann zu dem Produkt:



zusammentreten, welches als Chlorhydrat des Indyl-Indolidenmethans zu bezeichnen wäre.

Jene Abspaltung von Ameisensäure geht nun tatsächlich vor sich, worauf Ellinger¹⁾ in einer vor 1 $\frac{1}{2}$ Jahren erschienenen Abhandlung zuerst aufmerksam machte. Dieser Forscher hatte nämlich seinerseits in Gemeinschaft mit Flaman die Bildungsweise und Konstitution des oben erwähnten, aus Indolaldehyd entstehenden Farbstoffs aufzuklären versucht und dabei einwandfrei zunächst das Vorhandensein von Ameisensäure im Reaktionsgemisch konstatiert. Bezüglich der Konstitution des Farbstoffs vertraten die beiden Forscher die Meinung, daß es sich um ein Triindylcarbinolderivat folgender Formel handele:



welches das „besondere Interesse des Biochemikers deshalb beanspruchen dürfe, weil einige Farbstoffe des Harns zu ihm in naher Beziehung ständen.“

Zur Erklärung der Bildung dieses Farbstoffs mußte natürlich ein Oxydationsvorgang angenommen werden, und damit harmonierte die Beobachtung, daß schweflige Säure auftrat, wenn man als Kondensationsmittel Schwefelsäure verwendete. Dargestellt und analysiert wurden das Sulfat, das Chlorhydrat und die freie Base. Für die ersten beiden konnten leidlich stimmende Resultate erhalten werden, für die Base

¹⁾ Z. f. physiolog. Chem. 62, 276.

dagegen nicht. In einer vor kurzem publizierten II. Mitteilung über diesen Gegenstand suchen Ellinger und Flamand¹⁾ — nachdem sie inzwischen von meinem oben erwähnten Vortrag Kenntnis erhalten hatten — ihre Ansicht weiter aufrecht zu erhalten, und bringen als Stützen derselben Analysen des Sulfats und der freien Base des aus α -Methylindolaldehyd entstehenden Farbstoffs bei. Schließlich heben sie noch als besonders beweiskräftig eine Molekulargewichtsbestimmung der Farbbase in Eisessiglösung hervor, die annähernd auf ein Triindylmethanderivat stimmt.

Demgegenüber möchte ich nun betonen, daß nach meinen Befunden kein Zweifel darüber herrschen kann, daß die Ellingersche Auffassung²⁾ unrichtig ist. — Wie bereits erwähnt, habe ich selbst meine zuerst gegebene Konstitutionsformel, die Ellinger in seiner jüngsten Publikation noch anführt — zu Gunsten einer anderen, mit ihr jedoch nahe verwandten aufgegeben. Für diese sprechen folgende gewichtige Momente:

1. Die Analysen zahlreicher Salze: des Chlorhydrats, des Bromhydrats, des Jodhydrats und des Perchlorats weisen eindeutig auf die Indyl-Indoliden-Methanstruktur der Farbbase hin. Denn wenn man von der Ellingerschen Ansicht ausgeht, dann müßte beispielsweise die Analyse des Jodids — entsprechend den in Frage kommenden drei Salzen: $C_{28}H_{23}N_3HJ$, $C_{28}H_{23}N_3 \cdot 2HJ$ und $C_{28}H_{23}N_3 \cdot 3HJ$ entweder 24% oder 36,6% oder 48,6% Jod ergeben. In Wirklichkeit enthält das Salz aber 31,53% Jod, was fast genau dem für meine Formel berechneten Wert — 31,72% — entspricht.

Vielleicht noch charakteristischer ist in diesem Sinne das Perchlorat. Es ist ja bekannt, daß sich die Überchlorsäure besonders gut zur Abscheidung und Charakterisierung mehr-

¹⁾ Z. f. physiol. Chem. 71, 7.

²⁾ Ellinger kam zu dieser Auffassung infolge des — ich möchte sagen — unglücklichen Zufalls, daß er gerade die Sulfate näher untersuchte, bei denen sich die Verhältnisse wegen der Mehrsaurigkeit der Base und der Bibasizität der Säure komplizieren. Ein weiterer ungünstiger Umstand ist der, daß sowohl diese Sulfate wie die freien Farbbasen bei den Analysen Werte ergeben, die mit beiden Auffassungen nahezu gleich gut vereinbar sind.

206 König: Zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit etc.

säuriger Basen eignet, weil selbst bei Verwendung überschüssiger Säure fast stets nur ein einziges Molekül derselben addiert wird, was wohl auf die sehr beträchtliche freie Partialvalenz ihres Wasserstoffatoms zurückzuführen ist (Mesohydrie). Das Perchlorat der Farbbase entspricht nun genau der Formel $C_{19}H_{17}N_3ClO_4$ und nicht der nach Ellinger allein in Frage kommenden Formel: $C_{23}H_{23}N_3 \cdot HClO_4$.

Für erstere berechnen sich 9,52 % Cl, für letztere 7,07 %, während die Analyse 9,59 % Cl ergab.

2. Die Analyse der Quecksilberchlorid- und Quecksilberbromiddoppelsalze ergibt Resultate, welche scharf auf die Zusammensetzung: 1 Mol. Farbstoffsalz + 1 Mol. CH_3OH + 1 Mol. HgX_2 stimmten, wie aus nachstehender Übersicht zu entnehmen ist.

A. $HgCl_2$ -Doppelsalz.

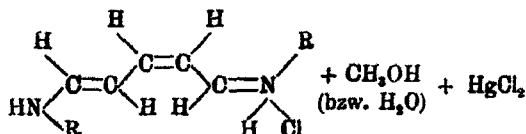
	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{19}H_{17}N_3Cl + CH_3OH + HgCl_2$:	
CH_3OH	5,24	5,20 %
Hg	32,7	32,6 "
Cl	17,34	17,3 "
N	4,59	4,74 "

B. $HgBr_2$ -Doppelsalz.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{19}H_{17}N_3Br + CH_3OH + HgBr_2$:	
N	3,77	3,81 %
Br	32,20	32,78 "
Hg	26,84	26,77 "

Unter Zugrundelegung der Ellingerschen Formel würden sich total andere Werte berechnen.

5. Die eben besprochenen Doppelsalze sind völlig analog den Quecksilberchloriddoppelsalzen der bereits erwähnten Pyridinfarbstoffe, welche die Formel:



besitzen.

4. In den Indolfarbstoffen ist, wie erwähnt, genau derselbe Chromophor wie in den Pyridinfarbstoffen enthalten, wodurch

der Farbcharakter der ersteren eine einfache Erklärung findet. Die freien Basen beider Gruppen von Verbindungen zeigen dementsprechend auch ganz ähnliches Verhalten. Sie sind gelb gefärbt und haben die Tendenz, 1 Mol. Wasser aufzunehmen, das beim Erhitzen abgegeben wird. Die nicht stimmenden Ellingerschen Analysen für die Farbbase aus β -Indolaldehyd — bei denen Werte gefunden wurden, die zwischen den für die Anhydridformel $C_{25}H_{17}N_3$ und die Carbinolformel $C_{25}H_{19}N_3O$ berechneten lagen — erklären sich auf diese Weise. Sie stimmen nämlich ziemlich gut auf die Formel $C_{17}H_{13}N_3 + H_2O$.

Für die Base aus α -Methyl- β -indolaldehyd, die Ellinger nach dem Trocknen bei 180° , also in wasserfreiem Zustande, analysierte, wurden Werte erhalten, die in Übereinstimmung mit der angenommenen Formel $C_{18}H_{13}N_3$ waren.

Wie man aus nachstehender Zusammenstellung ersieht, hat eine Base von der empirischen Formel $C_{19}H_{15}N_3$, wie ich sie annehme, fast genau denselben Prozentgehalt an C, H und N:

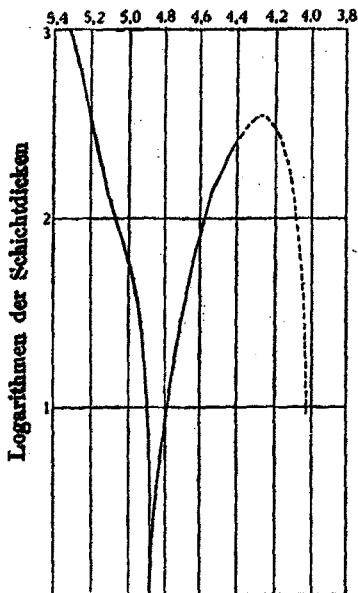
	Berechnet für		Gefunden von
	$C_{19}H_{15}N_3$: $C_{18}H_{13}N_3$:		Ellinger:
C	83,76	83,79	84,18 %
H	5,93	5,73	6,18 „
N	10,31	10,48	10,46 „

5. Die Molekulargewichtsbestimmung, welche Ellinger und Flamand anführen, kann unmöglich als stichhaltig angesehen werden, da sie in Eisessiglösung erfolgte, wo natürlich Acetatbildung eintritt. Ich habe nun ebenfalls eine — allerdings indirekte — Molekulargewichtsbestimmung des früher erwähnten Quecksilberbromiddoppelsalzes und zwar auf spektroskopischem Wege ausgeführt.

Es wurden nämlich einerseits für das Bromhydrat der Farbbase aus Methylindolaldehyd, andererseits für das $HgBr_2$ -Doppelsalz die Absorptionskurven konstruiert, wobei genau äquimolekulare alkoholische Lösungen verwendet wurden, deren Herstellung auf Grund der nach meiner Konstitutionsformel berechneten Molekulargewichte erfolgt war. Dabei zeigte sich, daß der Verlauf der Kurven absolut derselbe ist. Bei gleicher Schichtdicke setzt die Absorption überall an

genau derselben Stelle ein, z. B. bei einer Schichtdicke von 100 mm der $n/_{1000}$ -Lösungen in beiden Fällen bei 5576 A. E.

Wellenlängen in Tausenden von A. E.

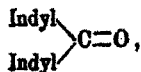


Absorptionskurve des Bromids, $C_{19}H_{17}N_2Br$, CH_3OH , und des Doppelsalzes, $C_{19}H_{17}N_2Br$, $HgBr_2$, CH_3OH .

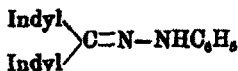
Das dürfte aber nach dem Beerschen Gesetz nicht eintreten, wenn die Ellingersche Formel richtig wäre, weil dann die beiden verwendeten Lösungen nicht mehr denselben Prozentgehalt an dem die Absorption allein bedingenden Farbstoffbromhydrat haben würden.

6. Die Spaltung der Indolfarbstoffe spricht ebenfalls mehr für meine Formel, wie für die Ellingersche. Beim Erhitzen mit Wasser erfolgt nämlich — wie der genannte Forscher zeigte — Rückbildung von Indolaldehyd. Eine ganz analoge Zersetzung kann man — wie ich gefunden habe — mit Phenylhydrazin bewirken; es entsteht dabei dasselbe Phenylhydrazon des Methyl-Indolaldehyds, das man

direkt aus letzterem erhalten kann. Unter Zugrundelegung der Triindylmethanformel müßte man viel eher das Keton:

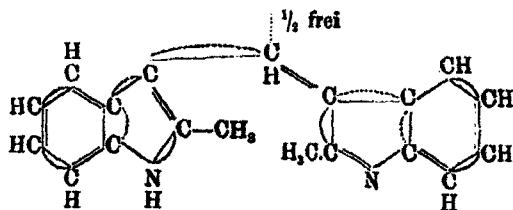


bzw. das Phenylhydrazon:



erwarten.

Nach der Indyl-Indoliden-Methanformel ist dagegen diese Spaltung ohne weiteres zu verstehen, wenn man sich die Partialvalenzverhältnisse der Farbstoffe vergegenwärtigt, die durch folgendes Schema wiedergegeben werden können:



— : inaktive Doppelbindung,
 — : Absättigung halber Partialvalenzen.

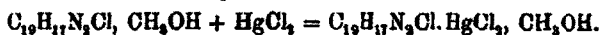
Wie man sieht, ist an dem zentralen Kohlenstoffatom freie Affinität vorhanden, so daß der Angriff des Wassers oder des Phenylhydrazins dort erfolgen muß.

7. Die Bildungsweise der Farbstoffe nach Ellingers Interpretation ist in höchstem Maße unwahrscheinlich aus dem einfachen Grunde, weil aus den Aldehyden die Farbstoffe außerordentlich rasch auch durch eine Säure erzeugt werden, die das gerade Gegenteil eines Oxydationsmittels darstellt, nämlich durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure. Das hierbei in vortrefflicher Ausbeute entstehende Jodid gibt — wie bereits erwähnt — scharf auf meine Formel stimmende Analysenwerte. — Das Auftreten von schwefliger Säure, welches Ellinger veranlaßte, einen Oxydationsvorgang bei der Entstehung des Farbstoffsulfats anzunehmen, rührt höchstwahrscheinlich von der Einwirkung der Ameisensäure auf die Schwefelsäure her.

8. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung wird durch das Ergebnis einiger quantitativer Versuche beigebracht.

Nach Ellingers Formel dürften aus 10 g Methylindolaldehyd nur 10,5 g Farbstoffperchlorat erhalten werden. Der Versuch ergab aber eine Ausbeute von 11,1 g, ungerechnet die in der Mutterlauge befindlichen Mengen.

Ferner wurde das Quecksilberdoppelsalz aus den Komponenten synthetisiert. Die Ausbeute war fast quantitativ nach der Gleichung:

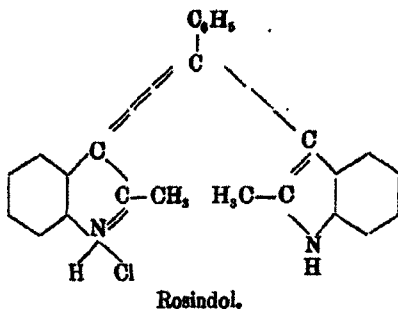
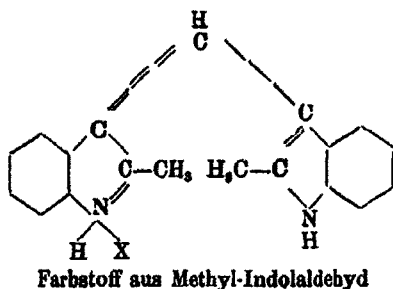
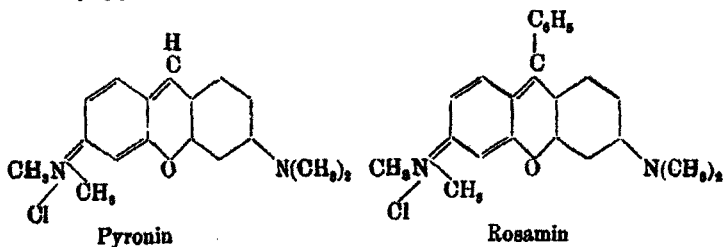


9. Die Ergebnisse der in der folgenden Mitteilung niedergelegten Untersuchung können ebenfalls zu Gunsten meiner Formel herangezogen werden. Es wird dort über eine außer-

210 König: Zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit etc.

ordentlich glatt verlaufende neue Darstellungsweise der Indolfarbstoffe berichtet werden.

Mit diesen Darlegungen dürfte endgültig der Beweis erbracht sein, daß in den hier geschilderten Indolfarbstoffen nicht drei, sondern nur zwei Indolkerne enthalten sind. Sie sind also nicht den Triphenylmethanfarbstoffen analog, sondern den E. Fischerschen „Rosindolen“, zu denen sie in demselben Verhältnis stehen, wie etwa die einfachen Pyronine zu den Phenylpyroninen (Rosaminen):



Auf die noch schärfer hervortretende Analogie zu den Pyridinfarbstoffen ist bereits zur Genüge aufmerksam gemacht worden.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Quecksilberchloriddoppelsalzes,
 $C_{19}H_{17}N_2Cl, HgCl_2, CH_3OH$.

a) aus Methylketol, Knallquecksilber und Salzsäure.

Die Reaktion läßt sich am besten in methylalkoholischer Lösung durchführen. Von Knallquecksilber und Salzsäure muß ein ziemlich beträchtlicher Überschuß verwendet werden weil es sich nicht vermeiden läßt, daß ein Teil des ersteren Spaltung in Hydroxylamin, Kohlendioxyd und Kalomel erleidet.

Es werden beispielsweise 13,1 g Methylketol, 10 g ätherfeuchtes Knallquecksilber, 200 ccm Methylalkohol und 75 ccm konzentrierte Salzsäure etwa 4 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Sehr bald färbt sich die Flüssigkeit orangerot, und nach Verlauf der angegebenen Zeit resultiert nach dem Erkalten neben unlöslichem Kalomel eine beträchtliche Menge schön ausgebildeter, grünschimmernder Nadeln, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol leicht völlig rein erhalten werden können. Bei einem derartigen Versuch wurden einmal prachtvoll regelmäßig ausgebildete, ziemlich große, grünschimmernde, anscheinend rhombische Tafeln in einer Menge von 15,4 g erhalten. Die Verbindung ist nur ziemlich schwierig in heißem Wasser mit orangegelber Farbe löslich und färbt tannierte Baumwolle in derselben Nuance an; heißer Alkohol, besonders CH_3OH , löst sie in der Siedehitze viel leichter. Ihr Smp. liegt bei 197° .

Das in ihr enthaltene Molekül Krystallmethylalkohol wird beim Erwärmen auf 120° leicht vollständig abgegeben, wobei sich die grünen Krystalle in prächtig violetschimmernde rote Nadeln verwandeln. Diese Erscheinung besitzt eine frappante Ähnlichkeit mit der Veränderung, welche die krystallalkohol- und krystallwasserhaltigen Pyridinfarbstoffe beim Erwärmen durchmachen.

0,7102 g Doppelsalz: 0,0869 g Trockenverlust.

$C_{19}H_{17}N_2Cl, HgCl_2, CH_3OH$: CH_3OH : — 0,02 %.

0,2481 g Subst.: 0,1784 g $AgCl$.¹⁾

Cl: — 0,14 %.

¹⁾ Nach der Kalkmethode.

212 König: Zur Kenntniss der Reaktionsfähigkeit etc.

0,4916 g Subst.: 0,1692 g HgS.¹⁾

Hg: — 0,1 %.

0,2576 g Subst.: 10,7 ccm N, 18°, 788 mm.

N: + 0,15 %.

b) Aus den Komponenten.

0,2 g des Chlorids, $C_{19}H_{17}N_2Cl + CH_3OH$ (siehe unten), wurden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 0,16 g $HgCl_2$ und 10 ccm CH_3OH versetzt. Beim Erkalten der etwas eingedampften Lösung krystallisierten 0,35 g des Quecksilberdoppelsalzes in völlig reinem Zustande aus. Das sind 97,5 % der Theorie. Die Mischprobe mit dem nach a) dargestellten Produkt ergab völlige Identität (Smp. 197°).

Quecksilberbromiddoppelsalz,



Es wurde in ganz analoger Weise wie das Chlorid aus Methylketol, Knallquecksilber und Bromwasserstoffsäure in methylalkoholischer Lösung dargestellt und in Form bräunlich-roter Krystalle mit grünem Reflex vom Smp. 193° gewonnen.

0,2490 g Subst.: 8,0 ccm N, 18°, 748 mm.

$C_{19}H_{17}N_2Br, HgBr_2, CH_3OH$: N: + 0,04 %.

0,8267 g Subst.: 0,2514 g AgBr.

Br: + 0,52 %.

0,3210 g Subst.: 0,0997 g HgS.

Hg: — 0,06 %.

Im Anschluß hieran wurden einige Versuche angestellt, um zu konstatieren, ob sich auch andere Indol- und Pyrrol-derivate analog umsetzen würden. Beim Indol selbst konnte Farbstoffbildung nur in der Lösung konstatiert werden; ein krystallisiertes Produkt war nicht zu isolieren, was bei der großen Neigung jener Verbindung, mit Säuren zu verharzen, nicht weiter verwunderlich ist. Dagegen lieferte das Homologe des Methylketols, das α, p -Dimethylindol ein Quecksilberdoppelsalz. Auch das α -Phenyl- α' -methylpyrrol scheint sich ziemlich gut umzusetzen.

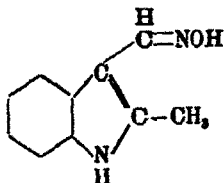
Die Reaktion wurde ferner in der Weise modifiziert, daß andere Fulminate: Knallnatrium und Knallsilber verwendet

¹⁾ Durch Aufschließen mit konz. HNO_3 im Rohr und Fällung des Hg nach Treadwell.

wurden. In beiden Fällen konnte zwar Farbstoffbildung konstatiert werden, aber die Ausbeute war nur sehr gering.

Mit freiem, nach Nef¹⁾ hergestellten Formylchloridoxim waren die Resultate nicht besser. Es scheint sonach, als ob die glatte Umsetzung einerseits den status nascendi des Formylchloridoxims, andererseits die Gegenwart von Quecksilbersalzen als Katalysatoren zur Voraussetzung habe. Letztere wirken möglicherweise so, daß sie die Spaltung des primär gebildeten Aldoxims in Aldehyd und Hydroxylamin beschleunigen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß sich das fertig gebildete Oxim mit Säuren außerordentlich viel langsamer umsetzt, als der Aldehyd.

Dieses Oxim:



ist bisher noch nicht beschrieben worden und möge daher kurz charakterisiert werden. Man erhält es leicht in hochprozent. Ausbeute, wenn man 1 Mol. Methylindolaldehyd mit etwas mehr als 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und ca. 3 Teilen Pyridin kurze Zeit hindurch kocht und dann das Reaktionsgemisch in Wasser gießt. Die ausfallende, schmierige Masse verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus Ligroin und Essigester in farblose, lange Nadeln vom Smp. 154°. Mit Säuren bildet die Substanz eine farblose Lösung, die sich erst bei längerem Kochen rot färbt unter Bildung des Indolfarbstoffs. Setzt man aber etwas Quecksilberchlorid hinzu, so tritt die Rotfärbung viel eher auf.

0,0980 g Subst.: 18,7 ccm N, 13°, 755 mm.

$C_{10}H_{11}ON_2$: N: + 0,21 %.

Darstellung verschiedener Farbstoffsalze aus α -Methyl- β -indolaldehyd.

Sie gelingt leicht mit hochprozentiger Ausbeute, wenn man nicht, wie es Ellinger getan hat, in wäßriger, sondern in

¹⁾ Ann. Chem. 280, 308.

214 • König: Zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit etc.

methyl-alkoholischer Lösung operiert. Man löst den Aldehyd in der ca. 6—8fachen Menge heißen Methylalkohols und gibt die betreffende Säure in geringem Überschuß in möglichst hoch konzentrierter Form hinzu. Beim Erkalten krystallisieren die Salze sofort in schönen Nadeln aus.

Das Chlorhydrat erhält man auf diese Weise in langen, hellroten Nadeln, die in heißem Wasser mäßig, in heißem Alkohol leicht mit orangegelber Nüance löslich sind. Sie enthalten 1 Mol. Krystallalkohol und schmelzen bei 248°.

0,4818 g = 0,0891 g Trockenverlust.

$C_{10}H_{17}N_2Cl$, CH_3OH : CH_3OH : — 0,85 %.

0,2174 g Subst.: 0,0919 g AgCl Cl: + 0,21 %.

0,2101 g Subst.: 15,4 ccm N, 18°, 748 mm. N: — 0,06 %.

Das Bromid bildet ganz ähnliche, nur etwas bräunlicher gefärbte Nadeln vom Smp. 218°.

0,3328 g Subst.: 0,1623 g AgBr.

$C_{10}H_{17}N_2Br$, CH_3OH : Br — 0,02 %.

Wie erwähnt, wurde von diesem Körper die Absorptionskurve ermittelt. Dies geschah mit Hilfe eines sehr handlichen, vor kurzem von Zeiss konstruierten Gitter-Spektroskops, das die Wellenlängen direkt in Angström-Einheiten abzulesen gestattet. Um die natürliche Form der Kurve zu erhalten, wurden die Logarithmen der Schichtdicken als Ordinaten, die Wellenlängen in A. E. absteigend als Abszissen aufgetragen. Gearbeitet wurde in äthylalkoholischer Lösung mit zwei Verdünnungen: $n/_{1000}$ und $n/_{100000}$. Die erhaltene Kurve ist die oben auf S. 208 abgebildete, welche ein sehr deutliches Maximum der Absorption bei $\lambda = 4895$ A. E. erkennen läßt.

Bei dem Quecksilberbromiddoppelsalz wurde bei denselben Konzentrationen $n/_{1000}$ — $n/_{100000}$ die Absorption in gleicher Weise ermittelt.

Die erhaltene Kurve war völlig identisch mit der obigen.

Das Jodid, mit höchst konzentrierter, jodfreier Jodwasserstoffsäure dargestellt, bildet prächtig glänzende, tief braunrote Prismen vom Smp. 228°—230°. Es enthält 1 Mol. Krystall-

alkohol, das beim Erhitzen leicht entweicht. Zur Analyse wurde ein bei 110° getrocknetes Produkt verwendet.

0,2587 g Subst.: 0,1480 g AgJ.

$C_{10}H_{17}N_2J$: J — 0,19 %.

0,2179 g Subst.: 18 cem N, 13°, 748 mm. N: — 0,1 %.

Das Perchlorat bildet grünschimmernde, kompakte, braunrote Krystalle oder lange orangefarbene Nadeln, welche Krystallalkohol enthalten. Smp. 245° u. Z.

Es wurde auf doppelte Weise hergestellt,

a) indem 10 g Aldehyd mit 40 cem CH_3OH und 15 cem $HClO_4$ (68prozentig) kurze Zeit erwärmt wurden. (Die Ausbeute betrug hierbei — wie bereits erwähnt — 11,1 g, während die Theorie 11,7 g erfordert.)

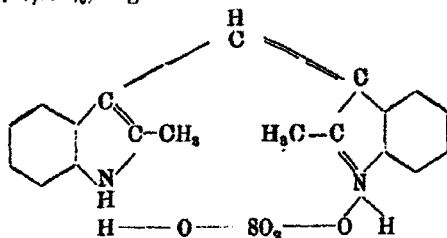
b) indem 10 g Aldehyd mit 50 cem CH_3OH , 10 cem H_2O , 85 g Methylketol und 20 cem $HClO_4$ erwärmt wurden. Die Ausbeute betrug 16,2 g Perchlorat.

0,2225 g Subst. (bei 100° getrocknet) = 0,0865 g AgCl.

$C_{10}H_{17}N_2NClO_4$. Cl: + 0,07 %.

Das Sulfat, welches ja von Ellinger genau analysiert wurde, ohne daß durchweg stimmende Werte zu erhalten waren, bildet sich ebenfalls außerordentlich glatt in methylalkoholischer Lösung. Es stellt lange, rote Nadeln dar, die nach vorherigem Sintern bei 215° schmelzen.

Nach den Ergebnissen folgender Stickstoffbestimmung: (0,2684 g Subst., bei 100° getrocknet, = 20,3 cem N bei 14°, 746 mm; $C_{10}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$. N: + 0,11 %) liegt das saure Salz:



vor.

Diese Formel würde in Übereinstimmung stehen mit derjenigen der Sulfate gewisser Pyridinfarbstoffe, die ebenfalls saure Salze liefern, ferner würde sie auch auf den von Ellinger gefundenen Wert für H_2SO_4 : 27,1 % stimmen, denn nach ihr berechnet sich der Prozentgehalt an H_2SO_4 zu 26,5 %.

Darstellung der Farbbase.

Sie wurde einmal aus dem Quecksilberdoppelsalz, das andere Mal aus dem Bromid gewonnen. Im ersteren Falle wurde die wenig konzentrierte methylalkoholische Lösung mit Schwefelammon versetzt. Das gelbe Filtrat vom Quecksilbersulfid lieferte beim Eingießen in Wasser mikrokristallinische, gelbe Täfelchen, die durch sorgfältiges Auswaschen gereinigt und dann im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurden. Smp. 229°. Die übrigen Eigenschaften sind bereits von Ellinger¹⁾ angegeben worden.

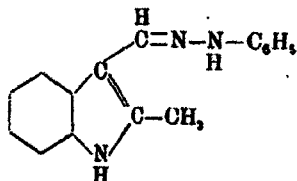
0,1746 g Subst.: 14,9 ccm N, 15°, 774 mm.

$C_{13}H_{14}N_2 \cdot H_2O$. N: + 0,18 %.

Aus dem Bromid wurde die Base mit Ammoniak ebenfalls in alkoholischer Lösung gewonnen. Sie erwies sich als völlig identisch mit der vorhin beschriebenen.

Spaltung des Farbstoffs mit Phenylhydrazin.

1 Mol. Bromhydrat wird mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Phenylhydrazin übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Die rote Farbe geht bald in ein mißfarbenedes, helles Braun über. Man setzt dann etwas Natronlauge hinzu und destilliert mit Dampf, wobei Phenylhydrazin und Methylketol — letzteres kenntlich an der Fichtenspahnreaktion — übergehen. Im Rückstand verbleibt eine bräunlich gefärbte Substanz, aus der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, glänzende Nadelchen gewonnen werden, die bei 201° schmelzen. Sie repräsentieren das Phenylhydrazon des α -Methyl- β -indolaldehyds:



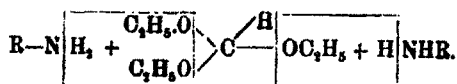
II. Mitteilung: Über die Einwirkung von Ortho-ameisenester auf Indole.

Nachdem die Konstitution der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Indolfarbstoffe sichergestellt war, lag es nahe,

¹⁾ Z. physiolog. Chem. 71, 7.

andere Wege zu ihrer Synthese einzuschlagen. Zunächst wurde da gefunden, daß sie ziemlich leicht — worauf auch Ellinger¹⁾ in seiner jüngsten Publikation hinweist — aus Ameisensäure, Indolen und Mineralsäuren entstehen. Ferner bilden sich die Farbstoffe in sehr geringer Menge, wenn man die Gattermannsche Reaktion, d. h. Einwirkung von wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid, auf die Indole anwendet. Endlich wurde auf Grund der folgenden Überlegungen eine Methode ausfindig gemacht, die in bezug auf Einfachheit der Ausführung und Reinheit sowie Ausbeute der Farbstoffe das „Non plus ultra“ darstellen dürfte.

Es ist lange bekannt, daß sich Orthoameisenester außerordentlich glatt mit primären Aminen zu Amidinen umsetzen:



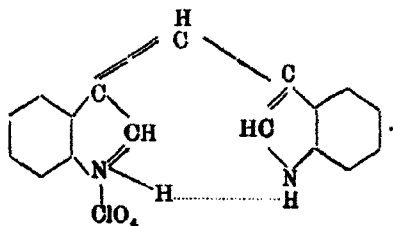
Im Hinblick auf die in der allgemeinen Einleitung entwickelte Parallele zwischen Indolen und primären Aminen, konnte vermutet werden, daß die Umsetzung des genannten Esters mit Indolen nach demselben Schema verlaufen, also zu den Indolfarbstoffen führen würde. In der Tat vollzieht sich die Reaktion außerordentlich glatt, wobei besonders bemerkenswert ist, daß sich das Indol selbst ebensogut umsetzt wie seine höheren Homologen. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Kondensationsvorgangs ist eben so beträchtlich, daß die Polymerisation (Verharzung) nicht dagegen aufkommen kann.

Die Darstellung der Farbstoffe erfolgt einfach in der Weise, daß man 2 Mol. des betreffenden Indols in möglichst wenig Alkohol löst, dann etwas mehr als 1 Mol. Orthoameisenester hinzugibt, anwärmt und schließlich unter Umschütteln die berechnete Menge derjenigen Säure in höchst konzentriertem Zustand hinzuffügt, deren Salz man haben will.

So wurden folgende Verbindungen hergestellt:

¹⁾ Z. physiolog. Chem. 71, 11.

I. Das Perchlorat des Indolfarbstoffs:



Das Salz bildet prachtvoll grünschimmernde, rubinrote Nadeln vom Smp. 276°, die im heißen Methylalkohol mit rein roter Farbe ziemlich schwer löslich sind.

0,1948 g Subst.: 0,0801 g AgCl.

$C_{17}H_{18}N_2ClO_4$. Cl: - 0,1 %.

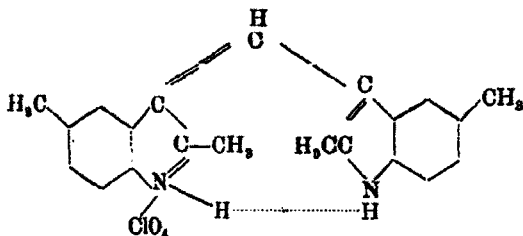
II. Das Sulfat des Indolfarbstoffs.

Es wurde spektroskopisch identifiziert mit dem von Ellinger aus β -Indolaldehyd gewonnenen Körper, da es zwei charakteristische Absorptionsbanden aufweist.¹⁾ — Interessant ist der Umstand, daß die beiden eben beschriebenen Salze viel bläulichere Farbe besitzen als die aus Methylketol erzeugten analogen Verbindungen. So wird beispielsweise von dem Sulfat tannierte Baumwolle in ponceauroten Tönen angefärbt.

III. Das Perchlorat des Methylketolfarbstoffs.

Es wurde in all seinen Eigenschaften als völlig identisch mit dem in der vorigen Mitteilung beschriebenen Salz befunden. Die Mischprobe ergab den unveränderten Smp. 248°.

IV. Das Perchlorat des Farbstoffs aus B_2, Py_2 -Dimethylindol:



¹⁾ Z. physiolog. Chem. 62, 278.

Es bildet lange, prächtige, hellrote Nadeln, die das in ihnen enthaltene Molekül Krystallalkohol leicht bei 120° abgeben, wobei die Nuance tief karmoisinrot wird. Smp. 245°. Das Salz färbt tannierte Baumwolle wesentlich rotstichiger an, als der unter III angeführte Farbstoff.

0,1238 g Subst. (bei 120° getrocknet): 0,0422 g AgCl.

$C_{11}H_{11}N_3ClO_4$. Cl: - 0,42 %.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die Reaktion mit Orthoameisenester auch auf N-alkylierte Indole anwendbar ist, und daß mit α -Phenyl α' -methylpyrrol ebenfalls gut krystallisierende, aber noch nicht näher untersuchte Salze von Farbbasen entstehen. Endlich soll noch besonders hervorgehoben werden, daß auch aus Skatol ein violetter Farbstoff in schönen Nadelchen erhalten wurde, der wegen seinen möglicherweise vorhandenen Beziehungen zu gewissen physiologisch bedeutungsvollen Skatolfarbstoffen besonders interessant erscheint. Ich hoffe, bald näheres darüber berichten zu können. — Selbstverständlich ist auch beabsichtigt, die Untersuchung auf andere Orthoester auszudehnen.

Dresden, April 1911.

Über cyclische Ammoniumbasen;

von

Herman Decker und Adolf Kaufmann.

Erstes Kapitel: Allgemeines.

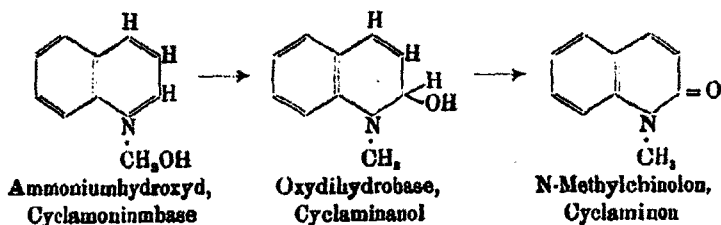
Als 1881¹⁾ die Beobachtung gemacht wurde, daß aus dem Jodmethylat des Chinolins durch Versetzen mit Natronlauge eine ölige ätherlösliche Base ausfällt, daß dieses cyclische Jodid sich als abweichend von den damals wohlbekannten quarternären Salzen der aliphatischen Reihe verhält, entstand über die Natur der sich bildenden Basen eine lebhafte, sich über ein Jahrzehnt hinziehende Diskussion. Das ähnliche Ver-

¹⁾ Claus u. Himmelmann, Ber. 13, 2045.

halten der Acridin- und Isochinolinderivate, einiger Alkaloide und verschiedener anderer, den Stickstoff in cyclischer Bindung enthaltenden quarternären Salze wurde festgestellt und untersucht, und die daran sich knüpfenden theoretischen Erörterungen und der Widerstreit der Meinungen füllten Hunderte von Seiten der Zeitschriften aus jenen Jahren.¹⁾

Erst der Nachweis, daß sich diese Basen durch Oxydation glatt und quantitativ in die N-Alkyl- α -chinolone überführen lassen,²⁾ bildete einen Wendepunkt in der Frage; dadurch erschienen nämlich jene Basen als Isomerisationsprodukte der primär und in normaler Reaktion entstehenden Ammoniumhydroxyde, als damals sogenannte Oxydihydrobasen.

Um bei dem Beispiel des Chinolins zu bleiben, ist der Prozeß durch folgende Gleichung auszudrücken:



Die analoge Oxydation ist dann von dem einen von uns³⁾ in der Pyridin-, Isochinolin-, Acridinreihe und von andern Forschern später bei einer Anzahl ähnlich gebauter cyclischen Basen nachgewiesen worden. Zugleich sind auch von Decker mehrere Oxydihydrobasen, oder wie sie auch noch genannt worden sind, Carbinolbasen oder „Cyclaminanole“, der Chinolinreihe und der Acridinreihe in reiner krystallinischer

¹⁾ Krakau, Ber. 13, 1310 (1881); Claus, Ber. 14, 46 (1882); La Coste, Ber. 15, 186, 809 (1883); Claus u. Fosse, Ber. 16, 1277 (1882); Claus, Ber. 15, 475; Bernthsen u. Bender, Ber. 16, 1803 (1884); Claus u. Steglitz, Ber. 16, 189; Bernthsen, Ann. Chem. 224, 20; Hübner, Ann. Chem. 210, 360; Claus u. Richter, Ber. 17, 159 (1885); Bernthsen, Ber. 17, 1947 (1885); Bernthsen u. Hess, Ber. 18, 29 (1886); Claus, Ber. 18, 410; Bernthsen, Ber. 18, 1014; Claus, Ber. 18, 1311 und viele andere.

²⁾ Ber. 24, 690 (1891); dies. Journ. [2] 45, 49 (1892); Ber. 25, 443 (1892); dies. Journ. [2] 45, 170 (1892); Ber. 25, 3326 (1892).

³⁾ Dies. Journ. [2] 47, 48 (1893).

Form dargestellt, analysiert und ihre empirische Zusammensetzung endgültig entsprechend obiger Formel festgestellt worden.

1893 waren alle auf diesem Gebiet tätigen Forscher darüber einig, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf quaternäre cyclische Amine primär die normalen, quaternären, stark basischen, wasserlöslichen, ätherunlöslichen Ammoniumhydroxyde entstehen, welche sich dann in isomere ätherlösliche Basen umlagern.

Diesen mußte, ebensogut wie jenen, die Fähigkeit, mit Säuren die quaternären Salze zurückzugeben, zugestanden werden. Damit war die Frage im wesentlichen zu einem bestimmten Abschluß¹⁾ gekommen.

Es ist damals von dem einen von uns schon hervorgehoben worden, daß die Isomerisation der cyclischen Ammoniumhydroxyde zu den Carbinolbasen nichts anderes ist, als die sich intramolekular abspielende allgemeine Reaktion des Zerfalls eines quaternären Ammoniumhydroxyds in eine tertiäre Base und einem Alkohol, also z. B. Tetramethylammoniumhydroxyd in Trimethylamin und Methylalkohol. Damals wies er auch hin auf die Analogie mit der längst bekannten Umlagerung gewisser Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe in die farblosen Carbinolderivate, also z. B. auf den Fall des Methylviolett, der ebenfalls eine intramolekulare Isomerisation eines Ammoniumhydroxyds vorstellt, die sich unter Wanderung der Oxygruppe vom Stickstoff an einen Kohlenstoff vollzieht. Die Analogie der Carbinole der Triphenylmethanfarbstoffe und der Oxydihydrobasen (Cyclaminanole) tritt bei ihren Reaktionen in augenscheinlicher Weise zutage. Nicht nur geben beide mit Säuren quantitativ die Ammoniumsalze unter Wasserabspaltung zurück, sondern es kommt beiden auch eine andere eigentümliche Reaktion zu, indem sie beim Kochen mit den Alkoholen auffallenderweise mit großer Leichtigkeit unter Wasseraustritt gemischte Äther mit diesen Alkoholen bilden oder, wie sie vielfach genannt wurden, Alkoholate.²⁾

¹⁾ Über eine andere, von Roser aufgestellte Formel mit geöffnetem Ring siehe Roser, Ann. Chem. 272, 223 (1893); Decker, dies. Journ. [2] 47, 223 (1893).

²⁾ Nachdem ich auf die von O. Fischer vor langer Zeit (Ann. Chem. 206, 102) in einem Falle beobachtete Alkoholatbildung einer

Die Frage ist berechtigt, weshalb die infolge von Valenzdegradation¹⁾ einsetzende Veränderung der Ammoniumhydroxyde in unserm Fall als Umlagerung in die Carbinolbase in Erscheinung tritt, und nicht in derselben Richtung verläuft, wie bei den Ammoniumsalzen, wo Chinolinjodmethylat z. B. in Chinolin und Jodmethyl zerfällt, weshalb also, mit andern Worten, das Methylchinoliniumhydroxyd nicht in Methylalkohol (bzw. Äthylen und Wasser) und Chinolin zerfällt²⁾, sondern das Chinolanol bildet. In letzter Linie muß dieses hauptsächlich auf sterische Verhältnisse zurückgeführt werden, und es erscheint wahrscheinlich, daß in den Ammoniumhydroxyden ganz allgemein eine andere Verteilung der Atome um den Stickstoff vorkommt, als in den Salzen. Die Tatsache des nach verschiedenen Richtungen stattfindenden Zerfalls ist aber keineswegs auffallend, denn Collie und Shryner³⁾ haben durch ihre Versuche über die Zersetzung der einfachsten, vier verschiedene Radikale enthaltenden Ammoniumhydroxyde und der entsprechenden Ammoniumsalze gefunden, daß das Hydroxyl im allgemeinen mit dem größeren Atomkomplex austritt, im Gegensatz zum Säurerest, der sich mit dem kleineren abspaltet. Es ist der verschiedene Verlauf der Reaktion bei

Carbinolbase der Triphenylmethanreihe als typische Reaktion aufmerksam gemacht habe (dies. Journ. [2] 47, 295; *J* 1893, 126; Ber. 33, 1716) hat O. Fischer diese Frage wieder aufgenommen und bei einer ganzen Anzahl von Triphenylmethanfarbstoffen allgemein die Carbinolätherbildung festgestellt, Ber. 33, 3358. Diese Resultate kann ich nur bestätigen, da ich damals ebenfalls Versuche in gleicher Richtung angestellt hatte.

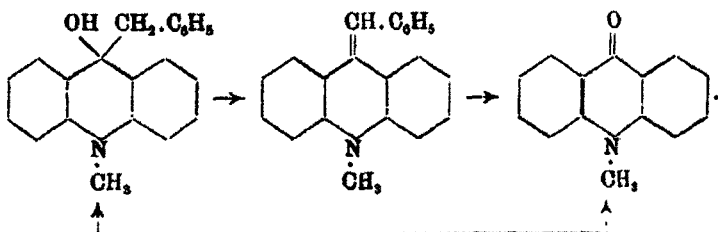
¹⁾ „Valenzdegradation“ nennt der eine von uns den bei steigender Temperatur allgemein stattfindenden Übergang von höherer Valenzstufe zu niedriger, oder hier den Übergang des fünfwertigen in den dreiwertigen Stickstoff.

²⁾ Übrigens halten wir es durchaus nicht ausgeschlossen, daß sich Fälle auffinden lassen werden, in denen die Reaktion auch diese Richtung einschlagen wird, und umgekehrt auch solche, in welchen eine Wanderung des Säurerestes an diejenige Stelle stattfindet, wohin bei der Isomerisation die Oxygruppe orientiert wird. Letzteres dürfte sogar bei den cyclischen Oxoniumverbindungen theoretisch die normale Folge der Valenzdegradation sein. Vergleiche auch: Decker und v. Fellenberg. Zur Begründung der Oxoniumtheorie. Heterospasis (Ann. Chem. 364, 1 [1903]).

³⁾ J. Chem. Soc. 57, 775 (1900).

den Salzen und den Hydroxyden also bereits in der aliphatischen Reihe festgestellt. Nun bildet das α -Kohlenstoffatom mit dem daran hängenden Molekül des Chinolins im Vergleich mit der Methylgruppe den größeren Komplex und wir müssen deshalb die Carbinolisomeration auch in dieser Hinsicht als normale Reaktion ansehen, so wie sie aus den in der aliphatischen Reihe bekannten Tatsachen a priori abgeleitet werden darf.¹⁾

Eine allgemeine Synthese von Cyclaminanolen fanden Decker und Bünzli²⁾ in der Einwirkung von Alkylmagnesiumbromiden auf die Cyclaminone. In den nach dieser Reaktion dargestellten Verbindungen wird neben der Carbinolgruppe ein Kohlenstoffrest eingeführt. Es stellte sich heraus, daß, falls letzterer ein Wasserstoffatom der Oxygruppe in benachbarter Lage enthielt, äußerst leicht Wasserabspaltung erfolgte und so sauerstofffreie, ungesättigte Basen, die *Cyclaminene* genannt wurden, entstanden.³⁾ Mit Säuren gaben dieselben die normalen quarternären Ammoniumsalze zurück. Umgekehrt erhielt man die ungesättigten Basen durch Einwirkung von Alkalien auf die quarternären Ammoniumsalze geeigneter cyclischer Amine. Als Beispiel zu dem Gesagten möge das Benzylacridanol dienen, das aus N-Methylacridon und Benzylmagnesiumchlorid entsteht und mit Jodwasserstoff Benzylacridinjodmethylat gibt.



¹⁾ Ebenso verständlich wird es von diesem Gesichtspunkte aus, weshalb das Dimethylpiperidiniumhydroxyd nicht in Methylpiperidin und Methylalkohol zerfällt, sondern aus der primär unter Ringöffnung entstehenden Carbinolbase durch Wasserabspaltung eine neue Base mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome entstehen läßt. Die Oxygruppe geht hier eben auch an den größeren Atomenkomplex.

²⁾ Ber. 37, 576 (1904).

³⁾ Decker und R. Hock, Bildung sauerstofffreier tertiärer Basen aus den Cyclaminiumhydroxyden, Ber. 37, 1564 (1904). Diese Re-

Die Cyclaminene erwiesen sich als äußerst leicht an der Luft oxydable Verbindungen, welche mit Leichtigkeit das Cyclaminon unter Aufspaltung der doppelten Bindung zurückgaben. In dem angeführten Beispiel entsteht also neben Benzaldehyd das als letztes Glied in der Reihe der oben angeführten Formeln aufgeführte N-Methyloacidon.

Das Papaverinjodmethylat, das in seinem Verhalten gegen Alkalien von Claus, Goldschmied usw.¹⁾ vielfach untersucht worden ist, ohne daß sichere Resultate sich ergeben hätten, erhält nun auch die Gruppierung, welche die Entstehung eines derartigen Cyclaminen erlauben.

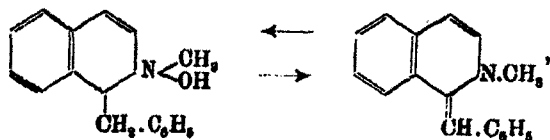
Es gelang auch Decker und Klauser²⁾, diese Basen zu isolieren, sie wurden „Isopapaverine“ genannt und ihre leichte Überführung in die Oxydationsprodukte (Veratrylaldehyd und Dimethoxymethylisochinolon) festgestellt. Den Isopapaverinen kam nun eine ganz unerwartete Eigenschaft zu. Sie gingen beim einfachen Lösen im kalten Wasser glatt durch Aufnahme von H₂O in das Ammoniumhydroxyd, das dem Jodmethylat des Papaverins entspricht, über. Bei Konzentration einer derartigen kaustisch-alkalischen Ammoniumhydroxydlösung traten nun wieder die ätherlöslichen, ungesättigten Isopapaverinbasen auf. Dasselbe geschah in noch höherem Maße bei Zusatz von Alkalien. Infolge der gelben Farbe und der Ätherlöslichkeit der Isopapaverine und der Farblosigkeit der Ammoniumhydroxyde lassen sich die geschilderten Verwandlungen auch mit dem Auge gut verfolgen. Das gleiche Verhalten ist nachher bei dem Benzylisochinolinjodmethylat³⁾ aufgefunden worden und weiter zeigten die daraus gewonnenen Cyclaminene ebenfalls die erwähnte Reaktion:

aktion hat in der aliphatischen Reihe als Analogie die Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen bei der Zersetzung der quaternären Ammoniumhydroxyde und in der hydrocyclischen Reihe die Bildung des aliphatischen Dimethylaminopentens aus Dimethylpiperidinumhydroxyd.

¹⁾ Ber. 18, 1579 (1885); Stransky, Wien. Mon. 9, 751 (1888); Goldschmied, Ber. 10, 673 (1889); 6, 696 (1885); Claus u. Edinger, dies. Journ. [2] 58, 491 (1895); Claus u. Kassner, das. 56, 321.

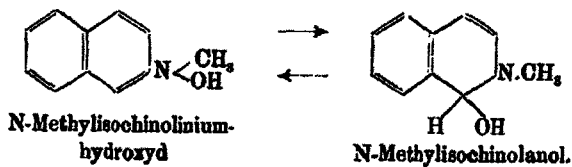
²⁾ Ber. 37, 521 (1904).

³⁾ Pschorr u. Decker, Ber. 37, 3397 (1904), Über die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, Ber. 38, 2493.



während in der Chinolin- und Acridinreihe Wasser nicht imstande war, Cyclaminene in Ammoniumhydroxyde zu verwandeln.

An diesen Punkt knüpft sich die im experimentellen Teil enthaltene Untersuchung über das Verhalten der Carbinolbasen der Isochinolinreihe und der Pyridinreihe an. Wir weisen dort nach, daß die Cyclaminanole dieser Reihen im Gegensatz zu denjenigen der Chinolin- und Acridinreihe durch Wasser in die isomeren Ammoniumhydroxyde übergeführt werden, daß also dem oben erwähnten Verhalten der Cyclaminene gegen Wasser eine Reaktion von allgemeinerer Gültigkeit zugrunde liegt im Sinne folgender Formeln:



Vereinzelte Beobachtungen, speziell beim Cotarnin¹⁾, also in der Dihydro-isochinolinreihe, haben schon früher das Vorhandensein einer derartigen, der Ammonium-Carbinol-Umlagerung entgegengesetzten Reaktion wahrscheinlich gemacht. Es handelt sich hier also um ein allgemeines Verhalten, welches bei den Basen der Isochinolin- und Pyridinreihe als festgestellt gelten kann, aber auch in anderen Reihen vorkommen dürfte. Zugleich liegt hier natürlich eine neue, in den genannten Reihen der cyclischen Basen allgemeine Bildungsweise von Ammoniumhydroxyden vor.

Durch diese Feststellung ist nun eine bestimmte Lücke ausgefüllt worden, die bis heute zu irrigen²⁾ Auffassungen der

¹⁾ Ber. 33, 2274 (1900); Hantzsch u. Kalb, Ber. 32, 3130.

²⁾ Hantzsch u. Kalb gehen bei der Diskussion der Leitfähigkeitsbestimmungen der Systeme Isochinolin und Pyridinjodmethylat + Alkali von der unrichtigen Voraussetzung aus, es lägen hier einfache, in einer Richtung verlaufende Isomerisationsreaktionen vor.

Vorgänge bei der Einwirkung von Alkalien auf quarternäre Salze der Pyridin- und Isochinolinreihe Veranlassung gab. Der Widerspruch zwischen den auf das Vorhandensein eines beständigen Pyridiniummethylhydroxyds hinweisenden Leitungsfähigkeitsbestimmungen in einer mit Alkali versetzten Pyridin-Jodmethylatlösung¹⁾ und deren leichten Oxydierbarkeit zum Methylpyridon findet nun ihre einfache Erklärung darin, daß sowohl die Ammoniumformen als auch die Carbinolformen in der Lösung *im beweglichen Gleichgewicht* vorhanden sind.

Einen weiteren Punkt der Einwirkung von Alkalien auf Cyclammoniumbasen behandeln die letzten zwei Abschnitte des experimentellen Teils, in welchem der Einfluß von basischen und sauren Substituenten im Chinolinringe auf den Verlauf der Reaktion untersucht wird. Claus²⁾ hatte gefunden, daß die Jodmethylate des Chinolins und Isochinolins, sobald sie eine Oxygruppe im Bensolkern enthalten, sich wesentlich anders verhalten als die nicht oder durch nicht salzbildende Gruppen substituierten cyclischen Amine. G. Dunant³⁾ und der eine von uns haben Gelegenheit gehabt, dieses zu bestätigen und festzustellen, daß unter jenen Umständen die Carbinolumlagerung ausbleibt.

Die gleichen Verhältnisse treten nun ein, wenn an Stelle einer Oxygruppe eine Aminogruppe ins Molekül eintritt.

So fanden wir, daß das Jodmethylat eines Aminochinolins anscheinend wegen seiner erhöhten Basizität sich in verdünnter Lösung genau wie ein aliphatisches quarternäres Ammoniumjodid verhält, indem das quarternäre Salz durch Alkali einfach ausgesalzen wird. Bei weiterer energischer Einwirkung von Alkalien treten dann wahrscheinlich eben die gleichen Verhältnisse auf, wie sie Claus und Mohl bei den Oxyderivaten festgestellt hatten. Es bildet sich nämlich ein krystallinisch gefärbtes Salz, das in seiner komplizierten Zusammensetzung den Produkten entspricht, die diese Forscher z. B. aus dem Oxychinolinjodmethylat dargestellt haben. Das Molekül enthält

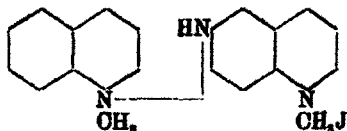
¹⁾ Hantsch u. Kalb a. a. O.

²⁾ Dies. Journ. [2] 54, 11; 43, 523; 56, 488.

³⁾ Phenolbetaine des Papaverins, Ann. Chem. 338, 238 (1908); Decker u. Engler, Ber. 36, 1169 (1904).

auf einen Teil Aminochinolinjodmethylat einen Teil Aminochinolinmethylhydroxyd und 2 Mol. Wasser.¹⁾

Ein Chinolon aus dem Aminochinolin-Jodmethylat zu erhalten, gelingt nicht, sobald aber die Aminogruppe durch eine Acetylgruppe festgelegt wird, so treten genau wie in der Oxyreihe unter diesen Bedingungen²⁾ wieder normale Verhältnisse auf und es entsteht mit Leichtigkeit das Acetylaminomethylchinolon, aus welchem sich nun das Aminochinolon bereiten läßt. Formulieren wir das gewonnene Salz in der Weise wie es Decker und Engler³⁾ für das Oxyderivat vorgeschlagen haben, so kommen wir zu folgenden Formeln:



Dem geschilderten Fall eines Chinolinjodmethylates, dessen Charakter durch einen positiven Substituenten verändert worden ist, haben wir den entgegengesetzten Fall eines 6,8-Dinitrochinolinderivates, wo zwei negative Gruppen in den Benzolkern eintreten, gegenübergestellt. Wie der eine von uns am Beispiel des 8-Nitrochinolins zuerst nachgewiesen hatte, bildet das jetzt so gebräuchliche Methylierungsmittel, Dimethylsulfat, in bestimmten Fällen nicht nur einen bequemeren Ersatz von Jodmethyl, sondern ermöglicht überhaupt erst die Addition bzw. die Bildung des Ammoniumsalzes. Dies ist auch der Fall beim Dinitrochinolin, das Jodmethyl unter keinen Umständen addiert. Das Jodmethylat ist nur auf dem Umwege über das Dimethylsulfat darzustellen. Die basischen Eigenschaften des Ammoniumstickstoffs sind durch den Eintritt von zwei Nitrogruppen in den Benzolkern soweit herabgesetzt, daß die schwächsten Lösungen von Ammoniak und Natriumbicarbonat schon genügen, um die Carbinolbase quantitativ ausfallen zu

¹⁾ Eine ähnliche Zusammensetzung besitzen übrigens auch die Cyanine. Es muß einer eingehenderen Untersuchung überlassen werden, festzustellen, ob hier nicht doch etwa durch Zusammentritt von 2 Mol. eine cyaninartige Verbindung entstanden sei.

²⁾ Ber. 36, 1170 (1903); s. a. Howitz u. Baerlocher, Ber. 35, 3674 (1902).

³⁾ Ber. 23, 1965, (1891); Ber. 36, 261 (1903); Ber. 38, 1145 (1905).

lassen. Diese ist aber nun gegen Oxydationseinflüsse außerordentlich beständig, was jedenfalls auf den Widerstand eines mit auren Gruppen belasteten Moleküls, eine neue saure Gruppe, die Ketogruppe, aufzunehmen, zurückgeführt werden dürfte. Wir besitzen in dem sich bildenden 6,8-Dinitrochinolanol den beständigsten der bis jetzt dargestellten Vertreter dieser Körperklasse, der auch ohne Vorsichtsmaßregeln umkrystallisiert und gereinigt werden kann, während bis jetzt die sekundären Carbinolbasen wegen ihrer Veränderlichkeit schwer rein zu erhalten waren.

Dagegen ist dieser Körper gegen Alkalien recht empfindlich, was wir auf eine Öffnung des Pyridinringes zurückführen. Die Gruppierung, die den Chinolanolen und den Schiffeschen Basen, $R_1R_2N-C(OH)R_3R_4$, gemeinsam ist, scheint mit zunehmender Negativität der am Stickstoff stehenden Reste (R_1R_2) immer leichter im Sinne folgender Formeln sich zu öffnen: $R_1R_2N-C(OH)R_3R_4 \rightarrow R_1R_2NH + COBR_3R_4$.

Hier kommen wir auf einen Punkt, dessen Besprechung angesichts der Resultate einiger neuer Arbeiten wieder zeitgemäß geworden ist.

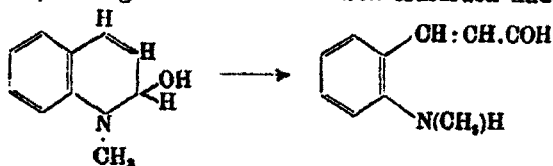
Roser¹⁾ hatte angenommen, daß den Oxydhydrobasen eine isomere offene Formel von Aminoaldehyden zukommt. Decker²⁾ aber hatte gezeigt, daß zur Erklärung der Alkoholatbildung und jener eigentümlichen gleichzeitigen Oxydation und Reduktion zu Alkylcyclaminanen und Alkylcyclaminonen, welche die Cyclaminanone unter der fortgesetzten Einwirkung von Alkali erleiden und die an die Bildung von Benzylalkohol und Benzoesäure aus Benzaldehyd erinnert, eine Öffnung des Ringes anzunehmen, überflüssig erscheint, da beide Reaktionen auch in der Acridinreihe, wo eine derartige Öffnung nicht möglich ist, auch stattfinden.³⁾

¹⁾ Ann. Chem. 272, 223 (1898).

²⁾ Dies. Journ. [2] 47, 222 (1908).

³⁾ Acridinjodmethylat gibt bei Behandlung mit Alkalien, wie Pictet und Patry, Ber. 35, 2584 (1902) nachgewiesen hatte, Methylacridon und Methyläthylhydroacridin (Methylacridan). Decker fand dann, Ber. 36, 2570, daß aus Chinolinjodmethylat nicht Methyläthylhydrochinolin (Methylchinolan), sondern Methyltetrahydrochinolin entsteht, das sich aber aus dem Chinolan gebildet haben kann. Vergl. Decker u. Remfry, dies. Journ. [2] 79, 339 (1909).

Decker bemerkte schon damals, daß im allgemeinen gegen die Möglichkeit einer derartigen Öffnung des Pyridinringes bei den zuerst entstandenen Carbinolbasen nichts einzuwenden ist. Die Reaktion müßte also, um bei dem Beispiel des Chinolins zu bleiben, in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



So haben Decker und Dunant¹⁾ beim Studium der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Papaverinjodmethylat nachgewiesen, daß dabei in einer Ausbeute von über 40% ein Naphthalinderivat entsteht, und die gleiche Reaktion auch bei dem 1-Benzyl-isochinolinjodmethylat, das hierbei 2-Phenyl-Naphthol(1) gibt, festgestellt. Eine derartige Umlagerung ist, wie in der zitierten Abhandlung ausführlich auseinandergesetzt worden ist, nur zu verstehen, wenn man eine Öffnung des Pyridinringes als eine Phase der Reaktion annimmt.

Die höchst interessanten Arbeiten von Zincke über die Umsetzung des Additionsprodukts von Dinitrochlorbenzol an Pyridin haben ferner überzeugend nachgewiesen, daß die Belastung des Moleküls durch eine negative Gruppe die Öffnung des Pyridinringes in außerordentlicher Weise erleichtert, so daß in diesem Fall sogar nur die Produkte mit offener Kette zu fassen sind.

Schließlich haben wir auch während dieser Arbeit die Beobachtung gemacht, daß Pyridinjodmethylat beim längeren Kochen mit 10 Prozent. Natronlauge Methylamin entweichen läßt, was ebenfalls auf eine Öffnung des Ringes hindeutet.

Wenn also die Öffnung des Ringes unter verschiedenen Bedingungen als sicher festgestellt ist, so wird die Ansicht, den Carbinolbasen selbst komme in allen Fällen die offene Formel zu, — gegenwärtig nur noch von Gadamer vertreten.²⁾ Schon in ihrer Anwendung auf das Methyl-Phenylacridanol (II), welches danach als Methylanilido-Benzophenon (I) erscheint, führt zu unannehmbaren Konsequenzen.

¹⁾ Ann. Chem. 362, 306.

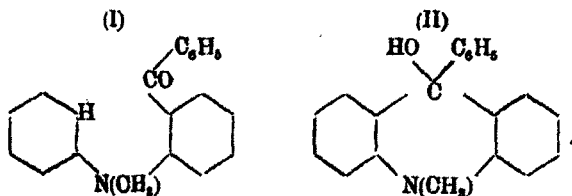
²⁾ Arch. Pharm. 243, 12 (1905); 246, 89 (1908).

Nachschrift.

Die vorliegende Abhandlung war vor etwa Jahresfrist in der hier zum Abdruck gebrachten Form bis auf unwesentliche Redaktionsänderungen zusammengestellt, ist aber aus äußeren Gründen bis jetzt liegen geblieben. Über die soeben besprochene mögliche Öffnung des Ringes ist unterdessen eine selbständige Abhandlung von A. Kaufmann und Strübin¹⁾ erschienen, welche die offene Aminoaldehydformel zu weitgehenden Schlüssen heranzieht, was näheres Eingehen auf die oben angedeuteten unannehmbaren Konsequenzen nicht überflüssig erscheinen läßt und mich veranlaßt, mit der Besprechung mehrerer Fragen, die ich seit langem aufgeschoben habe, jetzt nicht mehr zurückzuhalten.

Es sind dies: 1. Konstitution der Carbinolbasen; 2. Formel und Bildung der Cyanine; 3. Negative Eigenschaften des Stickstoffs im Ringe; 4. Aldehydische Eigenschaften der Carbinolbasen; 5. Formel und Bildung der Apocyanine; 6. Ursachen der Aktivität der Aldehyde und Carbinolbasen.

Konstitution der Carbinolbasen:

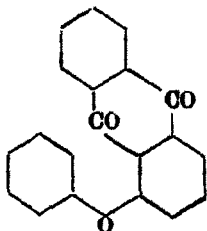


Das oben erwähnte Methylamidobenzophenon (Formel I) das sich nach Gadamer unter Ringöffnung aus dem Phenylacridinodmethylat bilden soll, wird selbstverständlich eine Verbindung von ganz anderen Eigenschaften sein, als die bekannte Carbinolbase des Phenylacridinodmethylates, das N-Methylphenylacridanol (Formel II). Das Benzophenonderivat wird hellgelb gefärbt sein und unverändert aus Alkohol krystallisieren, ohne unter Acridinringschließung in den Äthyläther der Carbinolbase überzugehen, wie es jene Theorie verlangt. Zur Bildung des Acridinringes aus einer derartigen Verbindung ist ein

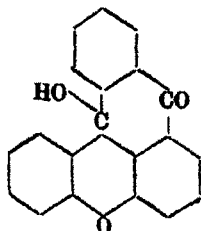
¹⁾ Ber. 44, 690 (1911).

energisches Kondensationsmittel (z. B. konzentrierte Schwefelsäure) und verhältnismäßig hohe Temperatur notwendig (ca. 150°).

Die Anhänger der offenen Formel können sich leicht von der Richtigkeit meiner Ansicht durch die Synthese dieses Benzophenonderivates überzeugen, z. B. aus o-Chlorbenzophenon und Methylanilin. Ich selbst habe keine Veranlassung, mich dieser Arbeit zu unterziehen, weil ich bereits die Art von Isomerie, wie sie durch die oben nebeneinander gestellten Formeln dargestellt wird, experimentell studiert habe, und zwar in folgendem durchaus analogen Falle der Coeroxoniumreihe:



Phenyläther des Erythroxyanthrachinons, orange, sublimiert unzerstört, Smp. 146°.



Coeroxonol (Carbinolbase des Coeroxoniums), farblos, schmilzt unter Zersetzung bei 179°–180°.

Die beiden isomeren Formeln entsprechen zwei verschiedenen vollkommen wohlcharakterisierten Verbindungen. Die Bildung der Äther nach der von mir aufgefundenen Reaktion, durch kurzes Erwärmen der Carbinolbasen mit Alkoholen, findet, wie seiner Zeit ausgeführt ist, leicht statt, dagegen erleidet die Verbindung der ersten Formel, die nach Gadamer das Carbinol vorstellen müßte, beim Erwärmen mit Alkohol keine Veränderung.

Während dieses Beispiel zeigt, daß die Ansicht, die kristallisierten Carbinolbasen (sog. Pseudoammoniumbasen) seien allgemein Aminoaldehyde, bzw. Aminoketone und über den Mechanismus ihrer Verwandlung in Äther (Alkoholatbildung), unhaltbar sind, dagegen ihre Auffassung als Carbinole, wie auch weiter unten nachgewiesen wird, mit allen bekannten Tatsachen in bester Übereinstimmung steht, ergibt sich aus

¹⁾ Ann. Chem. 348, 210 (1906).

dem Versuch, die Carbinolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe entsprechend jener Betrachtungsweise zu formulieren, eine deductio ad absurdum; denn danach sollte z. B. die wohlbekannte Carbinolbase des Malachitgrüns in *Benzol* und *Michlersches Keton* zerfallen (bzw. in Dimethylanilin und Dimethylaminobenzophenon) und das entstehende Gemisch sollte durch Erwärmen mit Alkohol das Alkoholat der Carbinolbase liefern. Es besteht aber nicht der mindeste Zweifel an der gebräuchlichen Formel der Carbinolbase und auch nicht daran, daß dieser recht beständige Körper als solcher und nicht erst nach Zerfall und darauffolgender Synthese die Alkoholatbildung eingeht.

Die Bildung von symmetrischen Äthern (sog. Anhydriden) aus den Carbinolbasen, welche Kaufmann in der Chinolinreihe beobachtet hat, kann selbstverständlich keineswegs als Grund für die offene Form der Carbinolbase angeführt werden; auch deuten Kaufmann und Strübin dieselbe als eine Reaktion eines Mol. der geöffneten Carbinolbase mit einem Mol. der geschlossenen, deren Existenz also zugegeben wird. Eine derartige Reaktion muß normaler Weise zwischen zwei Mol. eines Carbinols, bei welchem die auffallende Leichtigkeit nachgewiesen ist, Äther beim Erwärmen mit Alkohol zu bilden, erwartet werden, und auf dieselben Ursachen wie diese Alkoholatbildung zurückgeführt werden.

Einen solchen symmetrischen Äther stellt zum Beispiel die Carbinolbase von Werner¹⁾ aus dem Phenyldinaphthylxanthonium vor.

Es ist mir vor etwa Jahresfrist gelungen, auch die Bedingungen des Überganges der Carbinolbase in ihren Äther zu beobachten und beide zu isolieren. In Gemeinschaft mit Walter Dietrich²⁾ habe ich die mit Walter Kropp³⁾ begonnenen Studien über Xanthylumsalze fortgesetzt, und dabei unter anderem die Beobachtung gemacht, daß das aus dem Hydrochinon gewonnene Oxyphenylxanthanol, Smp. 158° bis 160°, bei längerem Kochen in benzolischer Lösung einen

¹⁾ Ber. 34, 3305 (1901).

²⁾ Dissertation, Berlin 1911.

³⁾ Über die Konstitution der Fluoresceine u. Hydrochinonphthaleine, Ber. 42, 578 (1909).

schwer löslichen krystallinischen Körper ausfallen läßt. Äußerlich sieht also die Reaktion durchaus der Alkoholatbildung ähnlich. Die neue Verbindung schmilzt bei 246° ohne Zersetzung und zeigt die Zusammensetzung eines Äthers (Anhydride) $(C_{19}H_{13}O_2)_2O$, der aus 2 Mol. des Carbinols unter Abspaltung eines Mol. Wasser entstanden ist.

0,1877 g Subst.	0,4086 g CO,	0,0558 g H ₂ O.
Ber. $C_{38}H_{26}O_4$.	C 80,92	H 4,66
$C_{19}H_{13}O_2$.	C 78,59	H 4,86
Gef.	C 81,11	H 4,5

Ferner hat auch Fosse¹⁾ schon früher das Dinaphthoxanthanol vom Smp. 144° in den symmetrischen Äther vom Smp. 250° durch Erwärmen übergeführt. Es sollte mich wundern, wenn sich nicht auch Beispiele für die Existenz dieser symm. Äther in der Triphenyl- und Diphenylmethanreihe auffinden lassen würden.

Indessen halte ich es für verfehlt, in jedem nicht krystallisierenden Produkte, das bei Fällung einer Cyclammoniumbase entsteht, auf Grund einer annähernden Analyse den Äther anzunehmen, denn die Carbinolbasen erleiden auch noch verschiedene andere Reaktionen unter Wasserabspaltung. Speziell für das Produkt aus Chinolinjodmethylat²⁾ habe ich nachgewiesen³⁾, daß es nur zum geringen Teil (12%) mit Säuren in das Amoniumsals zurückgeht, daß es also nicht als Äther des Chinolanols betrachtet werden kann. Ebenso ist der von Ostermeyer als Chinoliniumoxyd beschriebene Körper, wie aus dem Vergleich seiner Eigenschaften und Salze mit denjenigen des Methylchinolons zu ersehen ist, nichts anderes als diese Verbindung gewesen, deren Bildung ich auch unter den Bedingungen der Ostermeyerschen Versuche nachgewiesen habe.

Dagegen sind die früher von mir angeführten von Kaufmann und Strübin zitierten Analysen der Basen aus Nitrobromchinolinmethylat, die auf die Anhydridform stimmen, in der Tat wahrscheinlich mit einem aus Benzol umkrystallisierten Produkte ausgeführt worden und mögen teilweise Oxyd enthalten

¹⁾ Compt. rend. 133, 880 (1901).

²⁾ Ber. 18, 594; 36, 1208 (1908). Diese Abhandlung scheint K. und S. entgangen zu sein.

haben. Es ist auch später von Claus der Einwand gemacht worden, daß dieses Produkt gegenüber dem ursprünglichen verändert war.

Es handelte sich infolge dessen damals hauptsächlich darum, einwandfrei die Zusammensetzung der ursprünglichen in der Kälte ausfallenden Verbindung nachzuweisen. Ich hatte aber bereits die jetzt von Kaufmann und Strubin angeführte Beobachtung gemacht, daß beim Umkrystallisieren eine schmierige Substanz den Boden des Kölbchens überzieht. Dieselbe erwies sich als anorganischer Natur, aus Oxyden des Aluminiums und Eisens bestehend, deshalb griff ich zur Fällung mit frisch destilliertem sehr verdünntem Ammoniak, erhielt so eine aschenfreie gut krystallisierte Base, von der nun die übrigen Analysen herkommen, die zum erstenmale die empirische Formel der zuerst für Ammoniumhydroxyde gehaltenen, 1893 aber als Oxydihydrobasen bzw. Carbinolbasen von mir erkannten Verbindungsklasse richtig feststellten.

Seitdem ist in der Chinolinreihe hauptsächlich durch die Analysen des 5-Nitro-8-chlorchinolanols, bei welchem die theoretischen Kohlenstoffzahlen der beiden Formeln noch weiter auseinanderliegen, nochmals bestätigt worden, daß in der Kälte die Oxydihydrobasen entstehen und nicht deren Äther, vor allen Dingen auch in der Phenylacridinreihe, und endlich ist durch die Bestimmung des Molekulargewichtes der gut krystallisierenden Acridanole jeder Zweifel über diesen Punkt ausgeschlossen.¹⁾

Es ist auch überflüssig, die Frage nach den vermeintlichen Papaverinimoxyden von Goldschmied und Stranski wieder aufzurollen, nachdem durch eine ausführliche experimentelle Untersuchung, die der Geschicklichkeit meines früheren Mitarbeiters G. Dunant²⁾ zu verdanken ist, nachgewiesen worden ist, daß unter den Reaktionsbedingungen, welche jene Autoren eingehalten haben, eine ganze Anzahl von damals unvermuteten Reaktionen stattfindet, wie Bildung von Isopapaverinen, Phenol-

¹⁾ Ber. 36, 1207 (1908); das. 39, 333 (1906); Decker u. Schmid, Zur Kenntnis der Methylivate des Phenylacridins. Das erwähnte Nitrochromchinolanol habe ich 1903 nochmals sorgfältig analysiert und die Zahlen in der ersten dieser Abhandlungen mitgeteilt.

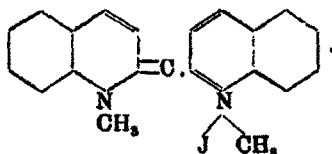
²⁾ H. Decker u. Georges Dunant, Phenolbetaine aus Papaverin Ann. Chem. 358, 298 (1908).

betainen, Isochinolonderivaten usw., welche seiner Zeit zu Verwechslungen und Irrtümern Veranlassung geben mußten.

Konstitution der Cyanine.

Bei Gelegenheit der Besprechung der Bildung von Methylchinolonen aus dem Chinolinjodmethylat schrieb ich 1891¹⁾: „Auch auf die Bildung der Cyanine wirkt diese Reaktion ein unerwartetes Licht. Danach erscheint sie als das Produkt der Wechselwirkung zwischen 1 Mol. unverändertem Jodmethylat und 1 Mol. Lactamäther.²⁾ Ich werde diese Vermutung beim Methylacridin prüfen, als zweiter Körper würde sich γ -Bromcarbostyryläther³⁾ eignen.“

Diese Auffassung führt, auf die einfachsten Verbindungen, zum Beispiel Chinolinjodmethylat und Chinaldinjodmethylat angewandt, zu folgender Formel:



Ich halte noch heute diese Formel, die der empirischen von Hoogewerff und van Dorp entspricht, für die den bekannten Tatsachen am besten Rechnung tragende. Bemerkt sei, daß damals bereits die Bildung der Phthalone und der Kondensationsprodukte mit Aldehyden des Chinaldins⁴⁾ bekannt war und an vielen Beispielen die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen in Stellung 2 und 4 des Chinolinkernes.

Durchaus im Sinne dieser meiner Hypothese war der Schluß, daß die Cyanine den Triphenylmethanfarbstoffen analog sind.⁵⁾ Das Studium der Chinolone zeigt aber, daß sie nicht

¹⁾ Ber. 24, 692.

²⁾ D. h. also Carbostyryllactamäther. So wurden damals noch die Chinolone bezeichnet.

³⁾ 3-Brom-1-Methyl-2-Chinolon; das Experiment verläuft durchaus negativ, wie ich mich bald darauf überzeugte. Dagegen liefert Methylacridin mit Chinolinjodmethylat Farbstoffe.

⁴⁾ Jacobsen u. Reimer, Ber. 16, 1062, 2604 (1888); Einhorn u. Lehnkehring, Ann. Chem. 246, 172 (1888); Eisele, Ber. 20, 2043 (1887); Wallach u. Wüsten, Ber. 16, 2008 (1889) und viele andere.

⁵⁾ Vergl. das Handbuch von Nietzki, 4. Band (1901) und das Brühl-Hjelt-Aschanske Lehrbuch, 7. Bd., S. 442 (1899).

die Zwischenprodukte des Cyaninprozesses sein können, denn es geht ihnen die Fähigkeit ab, unter diesen Bedingungen mit Lepidin, Chinaldin oder deren Jodmethylenen zu reagieren, wie bald einer jener zur Publikation unternommener Versuche zeigte. Die Chinolone sind inerte Körper, die von aldehydischen Funktionen des Sauerstoffs nichts merken lassen. Während aber der Mechanismus des Cyaninprozesses heute durch eine vollkommene Formulierung auszudrücken ist, glaube ich die Konstitution der Cyanine damals richtig gedeutet zu haben und halte ich die vor 20 Jahren aufgestellte Formel heute noch aufrecht, wie das aus den Ausführungen unten zu ersehen ist.

Nachdem ich später nachgewiesen hatte, daß unter den Bedingungen des Cyaninprozesses die Bildung von Tetrahydrochinolinderivaten¹⁾ neben Chinolonen stattfinden kann, haben sich A. Miethe und G. Book²⁾ über die Struktur der Cyanine unter Heranziehung dieser Beobachtung ausgesprochen; sie treten für die wasserstoffreichere Spalteholzsche Formel ein und erklären den Cyaninprozeß als Reaktion zwischen Alkylchinolonen und 3,4-Dihydrolepidin bzw. -chinaldin. Wie aus dem Vorausgehenden zu ersehen ist, stellt diese Auffassung meiner ursprünglichen, 12 Jahre früher aufgestellten gegenüber prinzipiell nichts Neues vor, was ich kurz darauf in den Bericht. d. d. Chem. Ges. in einer Notiz bemerken wollte. Dieselbe ist mir aber seiner Zeit als der Meinung der Publikationskommission nach zu breit abgefaßt, zurückgesandt worden.

Die Formel von Miethe und Book ist seitdem mit Recht von verschiedenen Seiten angegriffen worden und von ihr nichts mehr übrig geblieben, als was in meiner anfänglichen Äußerung enthalten war.

Darauf erschien eine Abhandlung von Vongerichten und Höfchen³⁾, die umfassendes Material zutage brachten und in

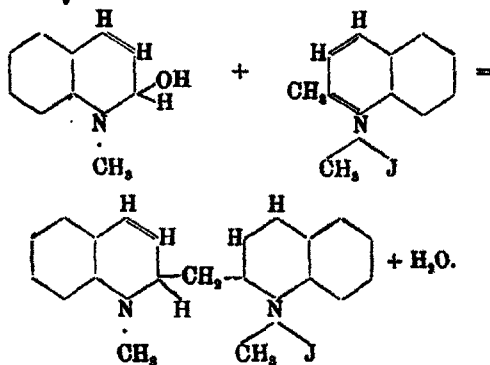
¹⁾ Ber. 36, 2569 (1908).

²⁾ Ber. 37, 2008 (1904).

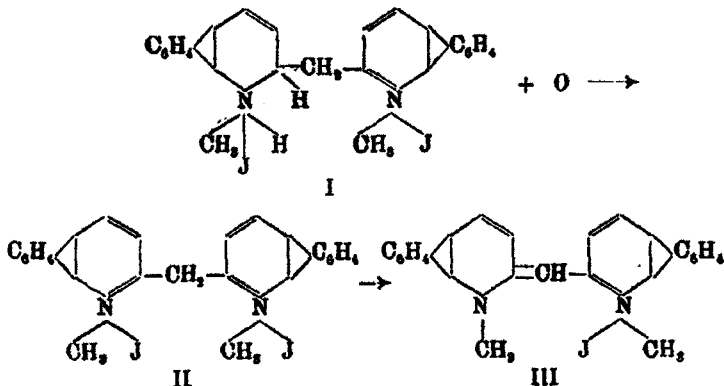
³⁾ Ber. 41, 3055 (1908). Ich hatte Herrn Vongerichten von meiner Auffassung vor seiner Publikation Kenntnis gegeben. Nach dem Erscheinen seiner Abhandlung erschien mir die Erforschung der Cyanine sich auf dem besten Wege zu befinden, so daß ich keine Veranlassung hatte, auf dieses Thema zurückzukommen.

sauerstofffreien ungesättigten Isobasen aus dem Chinaldin die Ursache der Cyaninreaktion sehen. Ohne diese experimentell wohlbegründete Ansicht, die übrigens keineswegs der meinigen direkt entgegensteht, auf ihre Berechtigung zu untersuchen, will ich hier den Mechanismus der Cyaninbildung erläutern, wie er sich mir darstellt, indem ich in der Reaktionsfähigkeit und den *aldehydischen Funktionen der Oxyhydrobasen* (Carbinolbasen) und der *saueren Natur des Chinaldinmethyls* ihre Ursache sehe.

Die Bildung der Cyanine beruht auf der Kuppelung des Chinolans (Carbinolbase) mit dem Chinaldinjodmethylat oder Lepidinjodmethylat.



Die nach dieser Gleichung entstandene farblose Leuko-
verbindung oxydiert sich zum Cyaninfarbstoff, was man am
besten versteht, wenn man das zweisäurige (I) Salz derselben
in die Formel einführt.



Es ist dies also die Oxydation einer 1,2-Dihydroverbindung zu einer Ammoniumbase, wie sie bereits öfters beobachtet worden ist.

Dem Oxydationsprodukt, das sich als symmetrisches Dijodmethylat des α, α -Dichinolal-methans darstellt (II), entspricht als einsäuriges Salz der Cyaninfarbstoff (Formel III), welcher zugleich die chromophore Gruppierung der ungesättigten Isobasen (Cyclaminene) enthält, indem beim Übergang gemäß der früher konstatierten Regel das Hydroxyl des zuerst entstehenden Carbinols mit dem benachbarten Wasserstoff austritt. Die entstehende semicyclische Doppelbindung mit dem Chromogen des Chinolins gepaart, erzeugt die Farbe der Cyanine. Die zweisäurigen Salze (Formel II) sind dagegen kaum gefärbt, da sie keine doppelte Bindung mehr enthalten. Es sind richtige Cyclammoniumsalze. Auf eine Konsequenz dieser Cyaninformel möge hier hingewiesen werden, welche zugleich ihre experimentelle Prüfung durchzuführen erlaubt. Das zweisäurige Salz (Formel II) ist ein symmetrischer Körper. Es müßte sich also sowohl aus den Jodmethylaten des p-Chlorchinolins und Chinaldins als aus denen des p-Chlorchinaldins und Chinolins dasselbe Chlorcyanin bilden, wenn obige Formel richtig ist.

Die negativen Eigenschaften des im aromatischen Ringe stehenden Stickstoffs.

Die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen in 2- oder 4-Stellung zum Stickstoff in dem Pyridinring, seit langem bekannt, durch zahlreiche Beispiele belegt (so neuerdings auch durch die Darstellung der Kondensationsprodukte von Nitrosoverbindungen mit Chinaldin von A. Kaufmann), ist eine der vielen Tatsachen, welche dem von mir 1891 ausgesprochenen¹⁾ Satz, daß das im aromatischen Ring stehende Stickstoffatom negativ orientierende Eigenschaften besitzt, ihre Erklärung findet. Danach kommt den Methylgruppen des Chinaldins dieselbe Labilität, wie der des Dinitrotoluols zu.

Die Beweglichkeit der in 2- und 4-Stellung des Pyridinringes befindlichen Halogenatome, die ebenfalls an einem großen Beobachtungsmaterial seit langem bekannt ist, wäre

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 48 (1892).

danach auf dieselbe Einwirkung des negativen Stickstoffatoms zurückzuführen, wie die des Halogens im o-Chlor-Nitrobenzol. An der Hand dieser Theorie ist es mir damals zuerst gelungen, die richtige Stellung des fest gebundenen Halogens im 3-Bromchinolin¹⁾, welches vorher irrtümlich als 4-Derivat angesprochen wurde, zu bestimmen und auch die Konstitution des *Kynurins*, weil es ein Chlorchinolin mit labilem Halogen gibt, als 4-Oxychinolin richtig zu erkennen, was durch spätere Untersuchungen auch bestätigt ist. Die bis jetzt vollkommen unverständlich erscheinenden Substitutionsvorgänge in heterocyclischen Ringen lassen sich durchaus ungezwungen erkennen und voraussehen, wenn man sich an Stelle des Stickstoffatoms ein Kohlenstoffatom mit einer stark negativ orientierenden Gruppe, z. B. $C.NO_2$, denkt.

Die Substitutionsvorgänge verlaufen also in derselben Richtung beim Pyridin wie beim Nitrobenzol, beim Chinolin wie beim α -Nitronaphthalin und beim Isochinolin wie beim β -Nitronaphthalin.²⁾

Auch die unter dem Einflusse des Stickstoffes stehenden α - und γ -Wasserstoffatome des Kerns sind reaktionsfähig. Im Isochinolin gelingt es sogar, das α -Wasserstoffatom durch Kalium zu ersetzen.

Konstitution der Apocyanine.

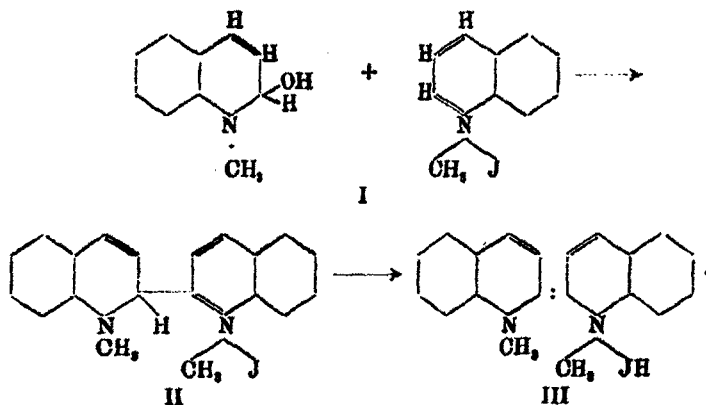
Letzterer Umstand ist, wie ich glaube, auch die Ursache der Bildung von Farbstoffen aus dem Chinolinjodmethylaten, welche unter den Bedingungen der Cyaninreaktion entstehen und von den Höchster Farbwerken 1904 patentiert worden sind. Kaufmann und Strübin³⁾, denen wir die Kenntnis der Zusammensetzung und eine interessante Untersuchung der Eigenschaften und Reaktionen dieser Farbstoffe verdanken, nehmen an, daß ihre Bildung aus dem hypothetischen 1,2-Dihydrochinolin, eines Körpers, dessen Bildung ich für sehr

¹⁾ Zur Kenntnis des sog. β -Bromchinolins, dies. Journ. [2] 45, 48 (1892).

²⁾ Dies wird durch das sehr große, in der Literatur niedergelegte Material über Substitutionsvorgänge im Chinolin vollauf bestätigt. Über diese Frage werde ich demnächst die in den Genfer Dissertationen der Herren Von der Hähel, Wisloki, Sassu, A. Kaufmann und Pfeifer u. a. enthaltenen Versuche mitteilen.

³⁾ Ber. 44, 691 (1901).

wahrscheinlich halte, über dessen Fähigkeit zur Kondensation wir nichts wissen. Als zweite Komponente vermuten Kaufmann und Strübin wieder den aus der Ringöffnung des Chinolins hervorgehenden Methylaminozimtaldehyd, über dessen Bildung aber auch nichts bestimmtes bekannt ist. Es muß dann Ringschluß und Oxydation angenommen werden, um zu der Formel eines α, α -Dichinolens zu gelangen. Dagegen halte ich diese Konstitution aus dem Grunde für wahrscheinlich, weil die Bildung eines derartigen Körpers aus Methylchinolanol und dem Jodmethylat des Chinolins, für das obige Ausführungen eine Labilität des α -Wasserstoffatoms anzunehmen berechtigen, mir plausibel erscheint im Sinne folgender Formeln:



Immerhin erscheint es nicht ganz verständlich, weshalb das einsäurige Salz nicht die Formel II, sondern die Formel III, wie dies aus seinem Farbstoffcharakter gefolgert werden muß, besitzt.

Auch sollte man doch erwarten, daß das freie Di-Methylchinolen sich isolieren ließe! Der endgültige Nachweis, daß sich diese Farbstoffe von α, α -Dichinolyll ableiten, müßte aller-

¹⁾ Während die älteren Angaben von Williams, Babo, Körner usw sich auf lepidinbaltiges Cinchoninchinolin, die von Claus auf chinaldinbaltiges Teerchinolin bezogen, habe ich (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1893, S. 219) aus den Jodalkylaten des reinen synthetischen Chinolins durch Behandeln mit Alkali einen säurelöslichen basischen Farbstoff erhalten und angegeben, daß er Seide rosarot anfärbt.

²⁾ Decker u. Remfry, Dies. Journ. [2] 73, 339 (1909).

dings erst durch den Abbau oder durch die Synthese etwa aus o-Amidobenzaldehyd und Diacetyl geführt werden.

Über die aldehydische Funktion der Carbinolbasen.

Als zweite, die Cyaninreaktion bedingende Komponente sehe ich die aus dem Chinolinjodmethylat entstehende Carbinolbase an. Das Hydroxyl in den Carbinolbasen besitzt eine Reaktivität, wie sie bis jetzt nur für die Aldehydgruppe als charakteristisch angesehen worden ist. Ich habe deshalb diese Eigenschaft die *aldehydische Funktion der Carbinolbase* genannt.

Zum Nachweis der aldehydischen Funktion der Carbinolbasen bedarf es keiner weiteren Anhäufung experimentellen Materials, denn dieses liegt in der Literatur in überreichem Maße vor. Wenn trotzdem noch niemand den vollständigen Umfang und die Zusammengehörigkeit der einzelnen Tatsache erkannt hat, hin und wieder aber die Forscher durch die außerordentliche Ähnlichkeit der Carbinolreaktionen mit denen der Aldehyde sich zu der Meinung verleiten ließen, daß sie durch die Anwesenheit einer wahren Aldehydgruppe bedingt wären, so liegt dieses teilweise daran, daß die Arbeiten Fosses, der auf diesem Gebiete so bedeutendes geleistet, nicht in dem Maße bekannt zu sein scheinen, wie sie es verdienen, teilweise aber auch daran, daß die Oxoniumtheorie noch nicht ihren Weg über die Lehrbücher genommen hat, weshalb die Erkenntnis der vollkommenen Parallelität der Reaktionen cyclischer Ammonium- und Oxoniumbasen, sowie der sich von ihnen ableitenden Carbinolbasen noch nicht Allgemeingut geworden ist; gerade bei den Oxoniumcarbinolen liegen aber die hier behandelten Verhältnisse unzweideutig und klar.

Fosse hat in einer Reihe glänzender Untersuchungen die Eigenschaften der Xanthanole untersucht und gefunden, daß sich dieselben mit Leichtigkeit mit allen eine bewegliche Methylengruppe enthaltenden Reagenzien (Malonsäure¹⁾, Essigsäureanhydrid, Cyanessigester²⁾, Acetessigester, Benzoylessigester, Acetylaceton, Malonsäureester³⁾, ferner mit dem

¹⁾ Bull. 35, 1005 (1906).

²⁾ Compt. rend. 143, 914.

³⁾ Fosse u. Robin, Compt. rend. 143, 239; 140, 1594; 137, 859.

labilen p-Wasserstoff des Benzolkernes im Phenol, Guajacol, Vanillin, α - und β -Naphthol, Resorcin, Aminophenol, wie auch mit Hydroxylamin, Semicarbazid¹⁾, unter Kondensation reagieren. Ferner hat er die Verbindungen dargestellt, die aus Xanthanol unter Abspaltung von Wasser mit dem beweglichen Wasserstoffatom des Thioharnstoffes, Harnstoffes, Urethans, Propionylamids, Butyrylamids und Phenylacetamids²⁾ entstehen.

Ich hatte 1898, durch Vergleich der Carbinolbasen des Phenylacridiniums mit denen der Triphenylfarbstoffe veranlaßt, die Behauptung aufgestellt, daß die Carbinolbasen der Triphenylmethanreihe die Dihydroxybasen der Triphenylmethanfarbstoffe sind. Eine Bestätigung dieser Auffassung findet sich in den weiteren Beobachtungen Fosses, der beim Tetramethylamidodiphenylcarbinol eine Anzahl der oben erwähnten Reaktionen der Xanthanole wiedergefunden hatte, speziell die Kondensation³⁾ mit Benzoylacetone, Acetylacetone, Acetessigestere, Benzoylessigestere usw.

Die Kernkondensation dieses Carbinols mit Dimethylanilin, Phenolen, Naphtholen usw. ist seit ihrer Entdeckung durch Kern (1889) die Grundlage einer der wichtigsten technischen Synthesen der Triphenylmethanfarbstoffe geworden und in ungezählten Beispielen beschrieben.

Schließlich fand Fosse noch, daß auch die einfachen Carbinole wie Benzhydrol, Phenyl-naphthylcarbinol, Triphenylcarbinol, d. h. also alle Carbinole, welche sogenannte Carboniumsalze zu liefern imstande sind, mit derartigen Verbindungen sich kondensieren. Triphenylcarbinol ist die Oxydihydrobase bzw. die Carbinolbase der farbigen Triphenylcarboniumchloride. Vorher schon hatte v. Baeyer gefunden, daß Triphenylcarbinol mit Phenolen und Anilin in den Kern kondensiert und mit Hydroxylamin reagiert. Es ist also nur eine verstärkende Wirkung, welche das Sauerstoff- oder Stickstoffatom in den cyclischen Carbinolen hervorbringt, indem die Oxygruppe noch reaktionsfähiger wird.

Es unterliegt also keinem Zweifel, auch wenn man sich auf dieses Material allein stützen wollte, daß die als spezi-

¹⁾ Compt. rend. 143, 749.

²⁾ Compt. rend. 146, 813 (1907).

fisch angesehenen Aldehydreaktionen den Carbinolbasen, ja einer Klasse von Carbinolen zukommen.

Natürlich findet die Reaktion zwischen einer Carbinolbase und einer sauren Methylengruppe unter Bildung eines gesättigten Körpers statt, aber die prozentische Zusammensetzung des Produktes ist dieselbe, wie wenn ein Aldehyd unter Wasseraustritt reagiert hätte.

Eine ähnliche „Carbinolkuppelung“ haben v. Fellenberg und ich¹⁾ beschrieben, nämlich eine Verbindung der Carbinolbase des Coeroxoniums mit Aceton unter Wasseraustritt, das *Acetonylcoeroxon*, wobei wir diese Reaktion auf die „aldehydische Funktion“ der Carbinolbasen zurückgeführt haben; bei dieser Gelegenheit ist der Ausdruck zum erstenmal in einer Publikation gebraucht worden.

In der Isochinolinreihe ist die vor kurzem ausgeführte schöne Synthese des *i-Narcotins*²⁾ von Perkin auf dem gleichen Prinzip aufgebaut, das Cotarnin, die Carbinolbase mit dem Mekonin, das eine reaktionsfähige Methylengruppe besitzt, zu kondensieren.

Hierher gehören auch die von Kaufmann und Strübin in Aussicht gestellten Kondensationen von „Pseudoammoniumbasen mit Verbindungen, die saure Methylengruppen enthalten“ die also keineswegs eine Öffnung des Ringes zu ihrer Erklärung brauchen.

So finden wir in den Carbinolbasen sämtliche Reaktionen der Aldehyde wieder. Die Aldol- und Kernkondensation dieser entspricht den soeben besprochenen Reaktionen jener. Die Cannizzarosche Reaktion ist in ihrer eigentümlichen Form bei den Cyclaminanolen mit sekundärem Hydroxyl allgemein beobachtet worden. Die Alkoholate des Chlorals finden sich in den ebenso labilen Alkoholaten aller Carbinolbasen wieder. Sogar die Grignardsche Reaktion mit Aldehyden findet in der von Freund beschriebenen Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Cyclaminanole ihre vollkommene Analogie. Ja selbst die als Diagnostikum auf Aldehyde betrachtete Verbindungsfähigkeit mit Hydrazinen, Hydroxylamin und Aminen ist bei den Carbinolbasen mehrfach konstatiert worden.

¹⁾ Über Phenopyrylium; Ann. Chem. 856, 282 (1907).

²⁾ Gnoskopin.

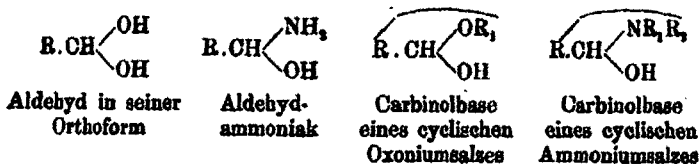
Der Bildung von Cyanhydrinen aus Aldehyd steht die Bildung der Cyancyclaminonen (Pseudoammoniumcyaniden) zur Seite, der Benzoinkondensation die Apocyaninbildung.

Dieser vollkommene Parallelismus kann natürlich zum fruchtbaren Ausbau der einzelnen Reihen, wo noch nicht alle Reaktionen, die in den parallelen Reihen bekannt sind, benutzt werden. Um nicht ohne Beispiele zu bleiben, möge z. B. angeführt werden, daß die Cyclaminanole auch mit Basen vom Typus des Dimethylanilins und mit Phenolen, Naphthol usw. kuppeln müssen. Auch die eigentümliche von Fosse beobachtete Abspaltung eines Kohlenstoffrestes wird sich in den anderen Reihen auffinden lassen.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß das Vorhandensein der aldehydischen Funktionen auch in einer Reaktion, wie die mit Diazobenzolsulfonsäure zutage treten könnte. Die Benutzung dieser Reaktion zur Diagnose eines Aldehyds ist übrigens bereits als unzuverlässig beschrieben, wie auch selbst z. B. in den bekannten Handbüchern von V. v. Richter mit Literaturnachweisen ausgeführt wird.

Über die Ursachen der aldehydischen Funktionen der Carbinolbasen.

Die Analogie der Erscheinungen tritt auch in den Formeln uns entgegen, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die Aldehydgruppe bei all diesen Reaktionen auch in ihrer Orthoform auftreten kann:



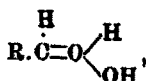
gedacht werden können, und daß, wie besonders bei den Aldol-Kondensationen hervortritt, zuerst nur die eine Hydroxylgruppe reagiert, daß weiter in den Aldehyd-Ammoniak, wie aus vielen mit ihnen ausgeführten Synthesen folgt, die Reaktivität der Hydroxylgruppe erhalten bleibt, ja noch verstärkt erscheint. Nun ist aber ein α -Cyclaminanol (Carbinolbase) nichts anderes, als ein substituiertes Aldehyd-Ammoniak.

Wahrscheinlich beruht die katalytische Wirkung der geringen Mengen sekundärer Amine bei der Kondensation von Aldehyden mit sauren Methylengruppen, wie sie Knövenagel zu einer vorzüglichen Methode benutzt hat, ebenfalls auf die intermediäre Bildung solcher substituierten Aldehyd-Ammoniake. In dieses Kapitel gehört auch die Reaktionsfähigkeit der Schiffschen Basen, den Benzylidenaniline usw.

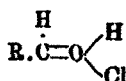
Indessen ist bei den Carbinolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe, der Acridiniumverbindungen und der Xanthoniumverbindungen, die sich nicht als Aldehyd-Ammoniake auffassen lassen, ebenfalls die aldehydische Funktion der Oxygruppe vorhanden; hier muß erweiternd im Sinne der Thieleschen Theorie angenommen werden, daß in allen Fällen das zweite Sauerstoff- oder Stickstoffatom des Moleküls, bzw. dessen Nebenvalenzen auf die Oxygruppe die gleiche aktivierende Wirkung ausübt, wie dies durch die Lockerung ihrer Bindung mit dem Kohlenstoffatom direkt oder auf dem Umweg über konjugierte Bindungen geschieht.¹⁾

Oder man kann auch, was faktisch auf dieselbe Regel hinauslaufen wird, annehmen, daß zuerst die Carbinole in ihrer Ammonium- oder Oxoniumform reagieren und die so entstandene labile Verbindung unter Valenzdegradation und Bindungswechsel sich zum faßbaren Kondensationsprodukt umlagert, indem der angelagerte Rest stets an jene Stelle des Moleküls tritt, wo die Hydroxylgruppe des Carbinols, dessen Bildung aus der Oniumform ja auf demselben Re-

¹⁾ Für die Ortho-Aldehyde würde dies eine Oxoniumform:



die dem Salz:



entspricht, voraussetzen. Beinahe auf dasselbe würde die Deutung hinauskommen: die Komponenten lagern sich zu einer Molekularverbindung, indem sich die Nebenvalenzen des Stickstoffs usw. mit denen der „sauren“ Gruppen absättigen, zusammen, dann — intramolekulare Reaktion event. unter Wasserabspaltung.

aktionsmechanismus beruht, befindet. Diese Stelle läßt sich nach praktischen Regeln oder nach der Thieleschen Theorie im voraus berechnen.

Bei dem Triphenylcarbinol ist dann ganz analog zuerst die Bildung der Carboniumform anzunehmen. Es würden also in allen diesen Fällen der basische Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff den *Angelpunkt* abgeben, mit dem die negativen Gruppen kuppeln, um im Molekül weiter befördert zu werden.¹⁾

25. Juni 1911.

H. Decker.

¹⁾ Die Diazohydrate und Diazoniumbasen, deren Zugehörigkeit zu den Carbinolen Hantzsch bereits erkannt hat, reihen sich den Aldehyden und Carbinolbasen in allen Reaktionen und speziell auch in Hinsicht auf den Reaktionsmechanismus vollkommen an.

Zur Kenntnis der Äpfelbestandteile;

von

C. Thomae.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die Riechstoffe.

Destilliert man frische Äpfelschalen nach Übergießen mit etwas Wasser im Dampfstrom, so zeigt das Destillat in der Regel nur einige Flöckchen fester Substanz, zuweilen auch einen aufschwimmenden Hauch feiner, bald größtenteils erstarrender Öltröpfchen.

Die erhaltene wäßrige Flüssigkeit riecht angenehm nach Äpfeln, doch konnten die Riechstoffe bei allen Versuchen nicht anders, als durch Anschütteln mit einem Lösungsmittel — es wurde Äther verwandt — gewonnen werden.

Beim Verdunsten des ätherischen Auszugs hinterbleibt eine weiche Masse, die beim Benetzen mit wenig absolutem Alkohol eine gut krystallisierte Substanz abscheidet. Filtriert man hiervon ab, so hinterläßt das Filtrat beim Verdunsten ein erfrischend nach Äpfeln riechendes gelbes Öl.

Die Schalensubstanz.

Beim Ausäthern der Äpfelschalen, die man zweckmäßig mit verdünnter Sodalösung übergießt, erhält man einen Auszug, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feste und pulverförmige farblose Substanz in reichlicher Menge hinterläßt.

Dieser Rückstand löst sich leicht in heißem Alkohol und scheidet sich bei dessen Erkalten wieder ab.

In gereinigtem Zustand zeigt das Produkt einen über 200° liegenden Schmelzpunkt und keinen Geruch. Schüttelt man es mit Wasser, so benetzt es sich schwer.

248 Thomae: Zur Kenntnis der Äpfelbestandteile.

Die Substanz bildet in Verbindung mit wenig Pflanzenfett oder Harz die Isolierung, die das Fruchtfleisch der Äpfel vor dem Eintrocknen schützt.

Wegen anderweitiger Inanspruchnahme kann ich die eingehende Untersuchung der beschriebenen Äpfelbestandteile erst später zu Ende führen.

Gießen, Juli 1911.

Berichtigung.

In meinem Aufsatz „Zur Kenntnis des o-Oxychinolins“ (dies. Journ. [2] 83, S. 498) wird von dem Jodoformersatzmittel Vioform (α -Chlor-m-Jod-o-oxychinolin) gesagt, es sei nicht mehr im Handel. Diese Behauptung ist irrig. Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, welche das Mittel herstellt, teilt mit, daß es seit seinem Erscheinen ununterbrochen im Handel war und auch bleiben wird.

Dr. Georg Cohn.

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des
Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Studien über Hydrazoverbindungen;

von

B. Rassow.

V. Über die Reaktion des Hydrazobenzols mit
gemischten Aldehyden;¹⁾

von

B. Rassow und Fritz Burmeister.



Durch die Versuche, die B. Rassow mit Lummerzheim²⁾, Rülke³⁾ und Baumann⁴⁾ ausgeführt hat, ist bekannt, daß die farbigen „Hydrazoine“, die Homolka und Cornelius aus Hydrazobenzol und aromatischen Aldehyden hergestellt zu haben glaubten, nur Gemische von Azobenzol mit jenen Aldehyden sind, daß dagegen Aldehyde der aliphatischen Reihe leicht mit Hydrazobenzol farblose Verbindungen ergeben. Diese wahren Hydrazoine enthalten entweder einen dreiatomigen Ring mit zwei Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom oder einen sechsgliedrigen Ring mit vier Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen, oder sind schließlich einfache Verkettungsprodukte aus einem Molekül Aldehyd und zwei Molekülen Hydrazobenzol.

Es lag nahe, darüber nachzuforschen, ob bei allen Aldehyden der aromatischen Reihe die Bildung von Hydrazoinen ausbliebe, oder ob substituierte Aldehyde, wie z. B. Salicylaldehyd, oder gemischte, aliphatisch-aromatische Aldehyde, wie Phenylacetaldehyd und Zimtaldehyd, zur Bildung von Hydrazoinen befähigt seien. Im folgenden ist hierüber Bericht erstattet.

¹⁾ Vergl. die Inauguraldissertation von Fritz Burmeister, Leipzig 1904.

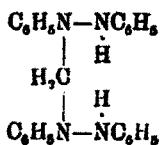
²⁾ Dies. Journ. [2] 64, 129.

³⁾ Das. 65, 97.

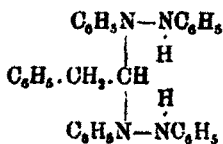
⁴⁾ Dies. Journ. [2] 80, 511.

250 Rasso: Studien über Hydrazoverbindungen.

Beim direkten Erwärmen des Phenylacetaldehydes mit gelöstem Hydrazobenzol konnten wir, analog wie Rasso und Lummerzheim bei ihren Versuchen mit Benzaldehyd, nur die leichte Oxydierbarkeit des Hydrazobenzols konstatieren. Da Kondensationsmittel, wie Piperidin und Diäthylamin, sich bei den Versuchen von Rasso und Rülke als unwirksam erwiesen hatten, so versuchten wir durch anhaltendes Schütteln einer alkoholischen Hydrazobenzollösung mit Phenylacetaldehyd zu einem Verkettungsprodukt zu kommen. Wir erhielten auch auf diese Weise ein Hydrazoin, welches den Smp. 93°—95° zeigte. Das Produkt, welches sehr unbeständig ist, konnte nicht absolut rein gewonnen werden; es zeigte immer gelbliche Farbe. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, daß nicht, wie man in Analogie mit dem 1,2-Diphenyl-3-methylhydrazimethylen erwarten sollte, ein Ringschluß stattgefunden hatte, sondern daß entsprechend dem ebenfalls von Rasso und Lummerzheim beschriebenen Methenbishydrazobenzol

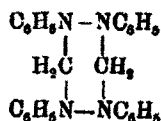


das Monophenyläthylidenbishydrazobenzol



entstanden war.

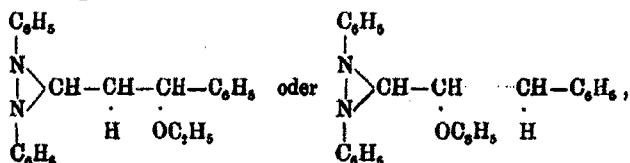
Ein Produkt von der Struktur des 1,2,4,5-Tetraphenylhexahydry-1,2,4,5-tetrazins



ließ sich aus Hydrazobenzol und Phenylacetaldehyd nicht herstellen.

Sodann ließen wir auf Hydrazobenzol in heißer alkoholischer Lösung Zimtaldehyd einwirken. Wir bekamen in schönen Nadeln krystallisierendes Hydrazoin, welches voll-

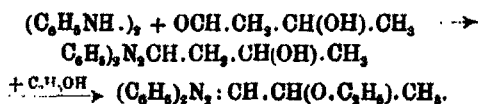
ständig farblos war und den Smp. 135° hatte. Die Elementaranalyse ergab aber Zahlen, die sich mit keiner der erwarteten Theorien vereinbaren ließen. Es hatte allerdings, wie die Bestimmung des Molekulargewichtes ergab, ein Dreieringschluß stattgefunden, zu gleicher Zeit mußte aber der Alkohol des Lösungsmittels mit in Reaktion getreten sein. Dies ist nur so zu erklären, daß sich die Elemente des Alkohols an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome des Cinnamylrestes unter Sprengung der doppelten Bindung anlagern; denn daß der Alkohol nicht nur lose als Krystallalkohol gebunden war, bewiesen besondere Versuche. Es mußte daher entweder die Verbindung



also eines der beiden möglichen 1,2-Diphenyl-3-äthoxy- α -phenyläthylhydrazimethylene entstanden sein.

Aus methylalkoholischer Lösung bekamen wir das entsprechende Methoxyhydrazimethylen, einen in glänzend weißen rhombischen Blättchen krystallisierenden Körper vom Smp. 163° in guter Ausbeute.

Als Lummerzheim die Einwirkung von Acetaldehyd auf Hydrazobenzol studierte, erhielt er neben der mehrfach erwähnten Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2:\text{CH}:\text{CH}_3$, vom Smp. 150°—151°, noch ein bei 68° schmelzendes Produkt. Lummerzheim und Rassow wiesen eingehend nach, daß dieser Körper ein 1,2-Diphenyl-3- β -äthoxypropylhydrazimethylen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{OH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CH}_3$, ist. Den Verlauf der Reaktion erklären sie so, daß zunächst entstehendes Aldol sich mit Hydrazobenzol zu Adolhydrazoin kondensiert, welches dann durch den Alkohol des Lösungsmittels veräthert wird:

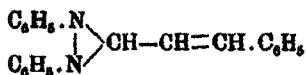


Man kann aber den Verlauf dieser Reaktion analog der von uns aufgefundenen Anlagerung des Alkohols an das Cinn-

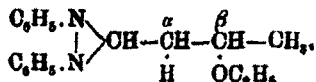
amenyl des aus Hydrazobenzol und Zimtaldehyd entstandenen bei 135° schmelzenden Hydrazoins so darstellen, daß zunächst aus dem Acetaldehyd Crotonaldehyd entsteht, der mit Hydrazobenzol das Hydrazoin 1,2-Diphenyl-3-propen-2-hydrazimethylen



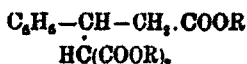
bildet, welches also einem aus Zimtaldehyd und Hydrazobenzol intermediär sich bildenden 1,2-Diphenyl-3-phenyläthenhydrazimethylen



entsprechen würde. Durch Anlagerung der Elemente des Alkohols an die Doppelbindung entstand dann das Hydrazoin



das die Äthoxygruppe am β -ständigen Kohlenstoffatom hat. Durch Analogieschluß läßt sich jedoch nicht ohne weiteres die Frage beantworten, an welchem der beiden in Betracht kommenden Kohlenstoffatome des von uns dargestellten Zimtaldehyderivates die Oxyalkylgruppe sitzt, da hier die benachbarte Phenylgruppe die Anlagerung in anderem Sinne beeinflussen könnte, als die Methylgruppe bei jenem Körper. Außer einer Anlagerung von Natriummalonester an Zimtsäureester¹⁾, wobei der Körper



entstanden war, ist in der Literatur nichts zu finden, was näheren Aufschluß darüber geben könnte, welches der beiden in Frage kommenden Kohlenstoffatome von der Oxyalkylgruppe bevorzugt wird. Dies könnte sich erst durch systematischen Abbau der Verbindung ergeben.

Wir machten den Versuch, das aus äthylalkoholischer Lösung gewonnene Hydrazoin durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zu spalten, um zu dem entsprechenden Äthoxy-

¹⁾ D. Vorländer, Abhandl. d. Naturforsch. Gesellsch. zu Halle 21, 251--270, 1899.

zimtaldehyd zu kommen. Das Hydrazoin läßt sich auch leicht spalten; es bildet sich Hydrazobenzol quantitativ zurück und lagert sich durch Einfluß der Säure in Benzidin um. Im übrigen erhielten wir aber neben Spuren Zimtaldehyd nur große Mengen dunkelbrauner Harze.

Führt man die Kondensation von Hydrazobenzol und Zimtaldehyd in Methylalkohol durch, so erhält man die dem Äthoxyderivat vollständig entsprechende Methoxyverbindung.

Wenn somit am Aufbau der aus Hydrazobenzol und Zimtaldehyd entstandenen Hydrozoine die Alkohole sich beteiligen, so mußte in einem indifferenten Lösungsmittel das eigentliche Zimthydrazoin entstehen. Trotz der verschiedenartigsten Versuche gelang es uns aber nicht, ein solches Produkt kristallinisch zu isolieren. Wir bekamen vielmehr, wenn wir Benzin oder Äther als Lösungsmittel benutzten, ein zähes, gelbrotes, nach Zimtaldehyd riechendes Öl, dessen Elementaranalyse ergab, daß es durch einen sauerstoffhaltigen Körper, jedenfalls unveränderten Zimtaldehyd, verunreinigt war.

Ebenso schlug der Versuch, Salicylaldehyd mit Hydrazobenzol zu verketteten, fehl. Es ist dieses Resultat eine weitere Bestätigung dafür, daß die eigentlichen aromatischen Aldehyde mit Hydrazobenzol keine Verkettungsprodukte zu geben vermögen.

Experimentelles.

1. Monophenylacetaldehyd und Hydrazobenzol.

Beim Erwärmen von molekularen Mengen Phenylacetaldehyd, der aus reiner Phenylchlormilchsäure hergestellt und vollkommen chlorfrei war, mit Hydrazobenzol in alkoholischer oder ätherischer Lösung trat sehr schnell intensive Rotfärbung ein. Nach dem Erkalten blieb die Lösung klar, und erst nach mehreren Tagen schieden sich lange rote Nadeln ab, die sich als Azobenzol erwiesen. Auch beim Arbeiten mit Benzin als Lösungsmittel konnte auf diese Weise kein Verkettungsprodukt gewonnen werden.

Bei der direkten Einwirkung von Phenylacetaldehyd auf Hydrazobenzol tritt geringe Erwärmung ein, und es entsteht ein fester hellgelber Kuchen, den wir in wenig heißem Alkohol

254 Rasso: Studien über Hydrazoverbindungen.

lösten. Beim Erkalten schied sich die größte Menge des angewandten Hydrazobenzols wieder ab. Aus der filtrierten gelblichen Lösung fiel auf Zusatz von viel Wasser ein bei 90°—95° schmelzendes Produkt in gelben Flocken aus. Doch war die Ausbeute so minimal, daß wir eine andere Darstellungsweise wählten:

12 g Hydrazobenzol wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst und der schwach gelb gefärbten kalten Lösung 4,5 g frisch destillierter Phenylacetaldehyd zugefügt. Nachdem diese Lösung zweimal 9 Stunden lang geschüttelt worden war, wurde sie bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und nach mehrstündigem Stehen vom ausgeschiedenen unveränderten Hydrazobenzol abfiltriert. Dem Filtrat wurde unter Durchschütteln allmählich so lange Wasser zugegeben, bis ein einfallender Wassertropfen keine neue Trübung hervorrief. Das in hellgelben verfilzten Nadelchen ausfallende Hydrazoin wurde dann von der Mutterlange getrennt, unter gelindem Erwärmen wieder in Alkohol gelöst und von neuem gefällt. Nachdem diese Operation 3—4 mal wiederholt worden war, hatte das Hydrazoin den Smp. 98°—95°. Bei allzu häufiger Anwendung dieses Reinigungsverfahrens tritt aber leicht Zersetzung ein, wie überhaupt das Hydrazoin eine sehr unbeständige Substanz ist. Durch geringe Verunreinigung schwach gelb gefärbt, stellt es einen in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslichen und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Phenylacetaldehyd abspaltenden Körper vor.

- I. Im offenen Rohr verbrannten 0,1400 g Substanz zu 0,4160 g CO₂ und 0,0817 g H₂O.
- II. Mit Kaliumdichromat gemischt und im Kupferschiffchen verbrannt ergaben 0,1455 g Subst. 0,4888 g CO₂ und 0,0872 g H₂O.
- III. 0,1712 g Substanz lieferten 18,70 ccm N bei 17° und 748 mm.
- IV. 0,1665 g Substanz lieferten 17,65 ccm N bei 16° und 760 mm.

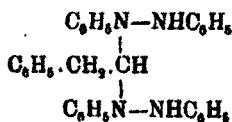
Berechnet für	Gefunden:			
C ₉ H ₉ N ₂ :	I.	II.	III.	IV.
C = 81,70	81,07	81,31	—	— %
H = 6,38	6,50	6,67	—	— "
N = 11,92	—	—	12,47	12,36 "
100,00.				

Bessere Resultate ließen sich, wahrscheinlich wegen der nicht vollständigen Reinheit des Präparates, nicht erzielen. Die Molekulargewichts-

bestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode mit Benzol als Lösungsmittel lieferte die folgenden Werte:

	I.	II.
Lösungsmittel	25,802 g	25,517 g
Substanz	0,2005 g	0,8008 g
Erniedrigung des Gefrierpunktes	0,089°	0,135°
Gefundenes Molekulargewicht	481	426
Für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ berechnetes Molekulargewicht	470	

Es liegt also das Monophenyläthylidenbishydrazobenzol



vor.¹⁾

Ein anderes Kondensationsprodukt konnte nicht gefaßt werden.

2. Einwirkung von Zimtaldehyd auf Hydrazobenzol.

Zimtaldehyd wirkt auf Hydrazobenzol ohne Zufuhr von Wärme nicht ein. Dagegen entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Hydrazobenzollösung mit molekularen Mengen Zimtaldehyd ein Verkettungsprodukt.

5 g Hydrazobenzol wurden in 15 g siedendem absoluten Alkohol gelöst und der heißen Lösung 4 g käuflicher Zimtaldehyd zugefügt. Dann wurde eine Stunde lang im Sandbad erhitzt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach dem Erkalten schieden sich gelbliche, prismatische Nadeln aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiß erhalten wurden und den Smp. 135° hatten. Die Ausbeute betrug 4 g.

I. 0,1068 g Substanz, mit trockenem Kaliumbichromat überschichtet, lieferten 0,8185 g CO₂.

¹⁾ Die Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig stellte uns für die Versuche 50 g Phenylacetaldehyd als Vergleichsobjekt zur Verfügung. Merkwürdigerweise konnten wir aus diesem Aldehyd kein Kondensationsprodukt mit Hydrazobenzol erhalten. Beim Fällen mit Wasser bekamen wir aus der alkoholischen Lösung stets ein Öl, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der Aldehyd von Schimmel & Co., über dessen Darstellungsweise uns nichts bekannt ist, war in allen anderen Eigenschaften mit dem von uns bereiteten Aldehyd identisch. Auch die Elementaranalyse lieferte dieselben Zahlen.

256 Rasso: Studien über Hydrazoverbindungen.

- II. 0,1167 g Substanz gaben 0,3486 g CO₂ und 0,0727 g H₂O.
 III. 0,1144 g Substanz lieferten 8,3 ccm N bei 18° und 768 mm.
 IV. 0,1168 g Substanz lieferten 8,4 ccm N bei 19° und 755 mm.

Daraus berechnen sich:

I.	II.	III.	IV.
C = 80,06	80,29	—	— %
H = —	6,94	—	— "
N = —	—	8,47	8,22 „.

Es war zu erwarten, daß der Zimtaldehyd mit Hydrazobenzol sich entweder im Verhältnis 1:1 oder im Verhältnis 1:2 kondensiert haben würde. Für Körper dieser Zusammensetzung ergibt sich:

Für C ₂₁ H ₁₈ N ₂ :	Für C ₃₀ H ₂₀ N ₄ :
C = 84,56	C = 82,16 %
H = 6,04	H = 6,22 „
N = 9,40	N = 11,62 „.
100,00	100,00 %.

Mit diesen Verbindungen kann die neue Substanz nicht identisch sein. Auch zeigen die Analysenzahlen, daß ein sauerstoffhaltiges Kondensationsprodukt entstanden sein muß.

Aus den in der Einleitung angeführten Gründen nehmen wir an, daß sich Alkohol unter Sprengung der doppelten Bindung an den Cinnamenylrest angelagert hat. In der Tat berechnen sich für einen Körper C₂₁H₁₈N₂ + C₂H₆O = C₂₃H₂₄N₂O:

C = 80,23 %
H = 6,98 „
N = 8,14 „
O = 4,65 „
100,00 %.

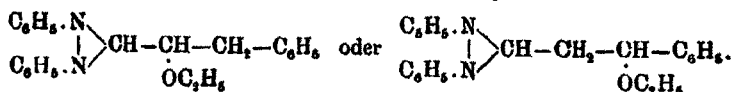
Um zu entscheiden, ob der Alkohol wirklich am Aufbau der Verbindung beteiligt und nicht etwa nur als Krystallalkohol gebunden ist, erhitzen wir 2 g des bei 135° schmelzenden Körpers in einem trockenen Kolben, der mit einem Kühler nebst gekühlter Vorlage verbunden war, während ein Strom trockener Kohlensäure hindurchgeleitet wurde, eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade und dann noch zwei Stunden lang im Metallbade auf 145°. Ein merklicher Gewichtsverlust trat nicht ein; auch war nichts in die Vorlage übergegangen. Nach dem Erkalten erstarrte die Probe zu einem hellgelben Glas. — Krystallalkohol enthält also das Hydrazoin nicht. Infolge dessen muß der Alkohol chemisch gebunden sein.

Rassow: Studien über Hydrazoverbindungen. 257

Das Molekulargewicht bestimmten wir nach der Siedepunkt-erhöhungsmethode und benutzten über Calciumcarbonat ent-säuertes Chloroform als Lösungsmittel.

	I.	II.
Lösungsmittel	20,078 g	19,679 g
Substanz	0,2195 g	1,1589 g
Erhöhung des Siedepunktes	0,110°	0,080°
Gefundenes Molekulargewicht	348	367
Für $C_{22}H_{22}N_2O$ berechnetes Molekulargewicht		344.

Die entstandene Verbindung ist also ein 1,2-Diphenyl-3-äthoxy- α -phenyläthylhydrazimethylen von der Formel



Wie wir oben ausgeführt haben, läßt sich nicht ohne weiteres sagen, ob die Äthoxygruppe α - oder β -ständig ist.

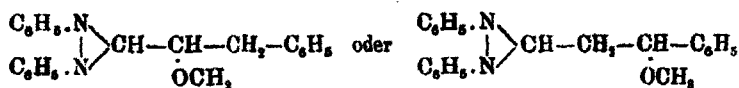
Wir versuchten, durch Spaltung des Hydrazoins einen Äthoxyzimtaldehyd zu isolieren und verfahren dabei folgendermaßen: 5 g des bei 135° schmelzenden Körpers wurden mit 50 g 10prozent. Schwefelsäure eine Stunde lang in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben gekocht. Das ungelöste, anfangs weiße Hydrazoin färbte sich allmählich braun, während schwacher Zimtölgeruch bemerkbar war. Das Zersetzungsprodukt mit der wäßrigen Lösung wurde darauf der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das in der Vorlage sich ansammelnde Destillat war etwas trüb und roch schwach nach Zimtaldehyd. Es enthielt offenbar Spuren von Zimtaldehyd, die aber in gar keinem Verhältnis zu der Quantität Aldehyd standen, welche 5 g eines aus äquivalenten Mengen Hydrazobenzol und Zimtaldehyd zusammengesetzten Hydrazoins liefern müssen. Der saure Rückstand der Wasserdampfdestillation enthielt so gut wie keine ätherlöslichen Bestandteile. Er wurde mit Natronlauge neutralisiert und dann erhitzt. Dabei gingen die braunen Flocken teilweise in Lösung, während andererseits große Mengen eines dunklen, beim Erkalten hart und spröde werdenden Harzes ausfielen. Beim Abkühlen der vom Harz abfiltrierten Lösung schieden sich seideglänzende Blättchen eines bei 122° schmelzenden, in heißem Wasser und Alkohol löslichen Körpers aus, der sich als Benzidin erwies.

Das Hydrazoin ist also in seine Komponenten spaltbar. Beim Kochen mit Säuren wird Hydrazobenzol zurückgebildet, lagert sich sofort in Benzidin um und gibt mit der überschüssigen Schwefelsäure das durch seine Schwerlöslichkeit charakterisierte Benzidinsulfat. Wir bekamen 1,2 g Benzidin, ein Beweis, daß die Spaltung eine vollständige war. Aber die andere Komponente ließ sich nicht fassen. Der durch die Spaltung frei werdende Äthoxyzimtaldehyd polymerisiert sich offenbar im Moment der Entstehung.

Wie vorauszusehen, entstand bei der Einwirkung von Zimtaldehyd auf Hydrazobenzol in methylalkoholischer Lösung das 1,2-Diphenyl-3-methoxy- α -phenyläthylhydrazimethylen.

5 g Hydrazobenzol wurden in 20 g siedendem Methylalkohol gelöst und der heißen Lösung 4 g Zimtaldehyd allmählich zugesetzt. Dann wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen schieden sich aus der Lösung gelbliche Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol glänzend weiße rhombische Blättchen vom Smp. 163° darstellten.

Analog dem in äthylalkoholischer Lösung entstandenen Produkt war ein 1,2-Diphenyl-3-methoxy- α -phenyläthylhydrazimethylen



entstanden. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigten dies.

- I. 0,1198 g Substanz lieferten 0,8491 g CO₂ und 0,0757 g H₂O.
 II. 0,1200 g Substanz lieferten 0,9512 g CO₂ und 0,0722 g H₂O.
 III. 0,1543 g lieferten 11,5 ccm N bei 16,5° und 756 mm.

Berechnet für

C₂₂H₂₃N₂O:

C = 80,00

H = 6,67

N = 8,48

O = 4,85

100,00.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	79,80	79,83	— °,
H	7,04	6,67	— „
N	—	—	8,62 „
O	—	—	— „

Die Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform ergab:

	I.	II.
Lösungsmittel	21,604 g	21,604 g
Substanz	0,1608 g	0,1588 g
Erhöhung des Siedepunktes	0,080°	0,085°
Gefundenes Molekulargewicht	340	315
Für $C_{22}H_{22}N_2O$ berechnetes Molekulargewicht	330.	

Das 1,2-Diphenyl-3-methoxy- α -phenyläthylhydrazimethylen ist ein ziemlich beständiger, in Äther und Chloroform leicht, in Methyl- und Äthylalkohol schwerer löslicher Körper.

Um aus Zimtaldehyd und Hydrazobenzol das ungesättigte Hydrazoin zu gewinnen, benutzten wir erst Äther, dann hochsiedendes Benzin (110°–130°) als Lösungsmittel.

5 g Hydrazobenzol wurden in 30 g siedendem Benzin gelöst und der heißen Lösung 4 g Zimtaldehyd zugegeben. Dann wurde drei Stunden lang gekocht. Die Lösung färbte sich dabei orangerot. Nach dem Erkalten schied sich ein zähes, gelbrotes Öl aus, welches sich nicht krystallinisch bekommen ließ. Das zähe Öl roch schwach nach Zimtaldehyd und war offenbar auch durch etwas Hydrazobenzol bzw. Azobenzol verunreinigt. In einer Eiskochsalzmischung wurde es fest, zerfloß aber bei Zimmertemperatur wieder.

Die Analyse lieferte keine brauchbaren Resultate. Sie zeigte nur, daß das Öl, jedenfalls infolge von Beimengungen unveränderten Zimtaldehydes, sauerstoffhaltig war.

3. Salicylaldehyd und Hydrazobenzol.

Während die gemischten Aldehyde, Monophenylacetaldehyd und Zimtaldehyd, sich mit Hydrazobenzol zu Hydrazoinen verketten, scheint der rein aromatische Salicylaldehyd hierzu nicht befähigt zu sein. Es gelang weder in alkoholischer noch in ätherischer Lösung, noch auch bei Gegenwart von Kondensationsmitteln eine Umsetzung zu erzwingen. Merkwürdig ist, daß die Lösungen sich, auch bei längerem Stehen, nicht rot oder orange färbten; das Hydrazobenzol wurde fast quantitativ zurückgewonnen; der Salicylaldehyd übt also eine konservierende Wirkung auf diese sonst so leicht oxydable Substanz aus.

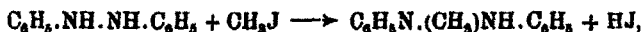
VI. Über Methylhydrazobenzol und Monomethylbenzidin;

von

Berthold Rasso und Kurt Berger.¹⁾

B. Rasso hat in Gemeinschaft mit Lummerzheim²⁾, Rülke³⁾, Baumann⁴⁾ und Burmeister⁵⁾ Hydrazobenzol und seine Derivate mit Aldehyden kondensiert. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Imidwasserstoffatome des Hydrazobenzols mit dem Sauerstoff der aliphatischen Aldehyde leicht unter Wasseraustritt reagieren. Die Imidgruppen im Hydrazobenzol und in analog konstituierten Verbindungen zeigen aber vielfach so besondere Eigentümlichkeiten, die sich teils auf sterische Hinderungen, teils auf die leichte Veränderlichkeit der Hydrazobenzole zurückführen lassen, daß es nicht ohne Interesse schien, auch festzustellen, ob diese Imidwasseratome sich durch Alkyle ersetzen ließen.

Die gewöhnliche Methylierungsmethode mit Halogenalkyl hat den Nachteil, daß die nach der Formel



freiwerdende Halogenwasserstoffsäure auf das noch nicht angegriffene Hydrazobenzol und auf seine Methylsubstitutionsprodukte unter Bildung von Benzidin, Methyl- oder Dimethylbenzidin einwirken muß. Um diese Nebenreaktionen zu verhindern, ist es nötig, die Säure sofort zu neutralisieren. Das Nächstliegende wäre natürlich, dem Reaktionsgemisch ein Alkali zuzusetzen. Da aber in Gegenwart starker Alkalien Hydrazobenzol sich besonders leicht zu Azobenzol oxydiert, benutzten wir zum Neutralisieren das fast ganz unlösliche Magnesiumoxyd, welches zum ersten Male Baumann und Rasso⁶⁾ bei der Benzoylierung des Hydrazobenzols mit gutem Erfolge angewendet haben.

Da von F. Ullmann⁷⁾ und seitdem vielfach das Dimethyl-

¹⁾ Siehe die Inauguraldissertation von Kurt Berger, Leipzig 1904.

²⁾ Dies. Journ. [2] 64, 131.

³⁾ Dies. Journ. [2] 65, 97.

⁴⁾ Das. 80, 511.

⁵⁾ Das. 84, 249.

⁶⁾ A. a. O.

⁷⁾ Ber. 33, 2476; Ann. Chem. 327, 104.

sulfat als Methylierungsmittel mit Vorteil benutzt worden war, so wählten wir es statt des üblichen Jodmethyl als erstes Alkylierungsmittel.

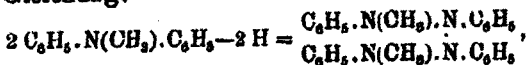
In ätherischer Lösung machte sich trotz langen Kochens keine Einwirkung von Methylsulfat auf Hydrazobenzol bemerkbar. Bei einem zweiten Versuche wandten wir Benzol als Lösungsmittel an und erhielten dabei eine neue Verbindung, deren Analysen ergaben, daß ein Imidwasserstoffatom des Hydrazobenzols in Reaktion getreten war. Es hatte sich das Monomethylhydrazobenzol gebildet.

Wir versuchten dann unter Verwendung von Magnesiumoxyd das Monomethylhydrazobenzol noch auf andere Weise herzustellen, z. B. in einem hydroxylhaltigen Medium wie Alkohol, in der Hoffnung, so eine schnellere Methylierung zu erzielen. Trotz dreitägigen Kochens auch nur kleiner Mengen fand aber nur eine partielle Methylierung des Hydrazobenzols statt. Mit Jodmethyl in Benzollösung konnten wir merkwürdigerweise keine normale Einwirkung konstatieren; bei kürzerem Kochen gewannen wir die Ingredienzen unverändert wieder, und bei längerem Kochen verschmierte das Gemisch unter Abscheidung von Jod.

Zu einem dritten Versuche wurden wir geführt durch eine Arbeit von Alfred Einhorn¹⁾, der Alkohole und Phenole in Pyridinlösung acyliert hat. Wir hofften mit Pyridin — gleichzeitig als Lösungs- und Neutralisationsmittel — und Methylsulfat eine Methylierung zu erzielen. Jedoch führte auch dieser Weg nicht zum Ziele. Da bei der Siedetemperatur des Äthers keine Einwirkung von Dimethylsulfat auf Hydrazobenzol stattfand, wohl aber in siedendem Benzol, so gedachten wir bei noch höherer Temperatur, z. B. beim Siedepunkte des Toluols oder Xylols, auch eine zweite Methylgruppe einführen zu können. Einmal gelang es in der Tat, durch zweitägiges Kochen in Xylol Krystalle vom Smp. 190° zu erhalten. Aber die Ausbeute war so gering, daß wir keine Analyse des Produktes machen konnten. Trotz verschiedener Wiederholungen und Abänderung der Versuchsbedingungen konnten wir dieses Körpers nicht wieder habhaft werden.

¹⁾ Ann. Chem. 301, 95.

Da es uns nicht gelang, die Einführung einer zweiten Methylgruppe sicher nachzuweisen, versuchten wir, das Imidwasserstoffatom des Methylhydrazobenzols wenigstens durch einen negativen Rest, durch eine Benzoyl-, Acetyl-, Nitro- oder Nitrosogruppe zu ersetzen. Indessen verhielt sich das zweite Imidwasserstoffatom des Hydrazobenzols bei allen diesen Reaktionen gänzlich indifferent, oder es wurde unter Abspaltung des Methyls Azobenzol gebildet. Ebensovienig vermochten wir durch vorsichtige Oxydation zwei Moleküle Methylhydrazobenzol zu einem Buzanderivat zu verketteten, etwa nach folgender Gleichung:



oder es mit Aceton zu kondensieren nach der Art der von **Rassow** und **Lummerzheim**¹⁾ beschriebenen Reaktion.

Inzwischen ist auch von **Dennstedt**²⁾ und von **Biehringer** und **Busch**³⁾ nachgewiesen worden, daß das sogenannte Dibenzoylhydrazobenzol nichts als Benzanilid ist. Andererseits bezweifelte **C. A. Bischoff**⁴⁾ auf Grund seiner dynamischen Kollisionshypothese überhaupt die Möglichkeit des Ersatzes beider Imidwasserstoffatome des Hydrazobenzols durch Säurereste.

Da von den am Stickstoff methylierten Benzidinen bisher nur das Tetramethylbenzidin⁵⁾ hergestellt ist, lag es sehr nahe, das Monomethylhydrazobenzol in Monomethylbenzidin umzulagern und das Verhalten dieses Körpers genauer zu studieren.

Die Umlagerung des Monomethylhydrazobenzols bewirkten wir durch konzentrierte Salzsäure. Aus dem Chlorhydrat wurde die Basis zuerst als violette schmierige Masse erhalten. Durch wiederholtes Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther konnten jedoch weiße Nadeln vom Smp. 83° herausgeholt werden. Aus Analogie mit der Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin

¹⁾ Dies. Journ. [2] 64, 129.

²⁾ Zeitechr. angew. Ch. 17, 30 (1904).

³⁾ Ber. 36, 135.

⁴⁾ Ber. 31, 3241.

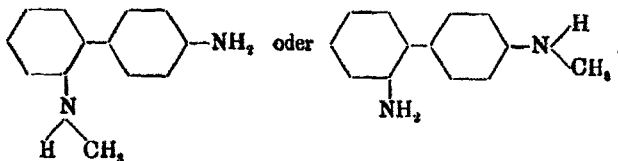
⁵⁾ Ber. 14, 2161.

sprechen wir diesen Körper als Monomethylbenzidin an von der Formel

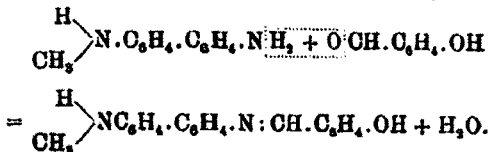


Da wir bei der Umlagerung des Methylhydrazobenzols in Methylbenzidin nur gegen 60% Ausbeute an freier Base erhielten, so untersuchten wir die Mutterlaugen des Salzes und fanden darin eine zweite Basis, deren Verschiedenheit von der ersten sich leicht durch den um 100° höheren Schmelzpunkt der Acetylverbindung nachweisen ließ.

G. Schultz ¹⁾ hat in den Mutterlaugen von der Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin das isomere Diphenylin gefunden. Wir nahmen deshalb für die zweite Base die Formel eines Methylidiphenylins an:



Um nicht allein auf Analogieschlüsse angewiesen zu sein, versuchten wir durch Kondensationen der Basen mit Salicylaldehyd Aufschluß über ihre Konstitution zu gewinnen; eine Methode, die zuerst von Jacobson ²⁾ für die Charakterisierung von Umlagerungsprodukten der Hydrazobenzole ausgearbeitet wurde. Dabei stellte sich heraus, daß von dem Methylbenzidin ein Molekül mit einem Molekül Salicylaldehyd reagierte:

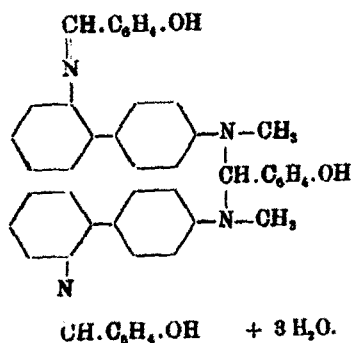
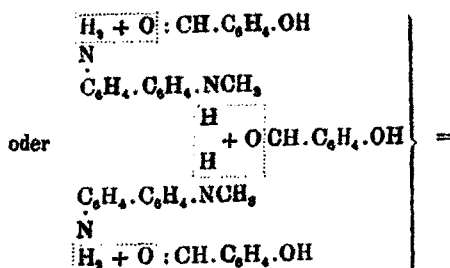
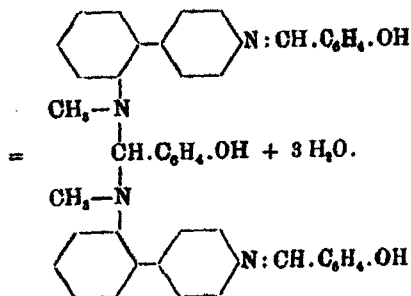
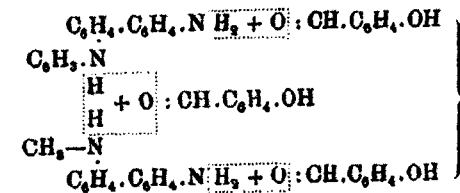


Das Salicylaldehydderivat ist noch basischer Natur, wie dies ja auch der angenommenen Formel entspricht.

Hingegen reagieren von der als Nebenprodukt auftretenden Base zwei Moleküle mit drei Molekülen Salicylaldehyd, wahrscheinlich nach einer der folgenden Gleichungen:

¹⁾ Ann. Chem. 207, 311 ff.

²⁾ Ann. Chem. 303, 290.



Das bei dieser Reaktion erhaltene Produkt ist ein neutraler Körper.

Wenn nun auch diese Reaktionen über die Stellung der Amido- und Methylaminogruppe im Molekül des Biphenyls

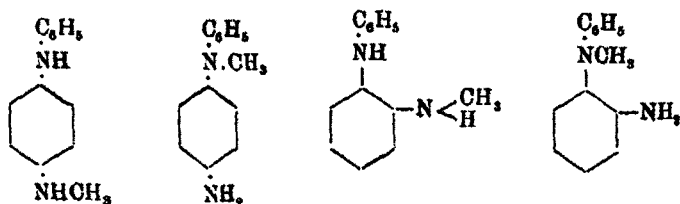
keine sichere Auskunft gaben, so beseitigten sie doch einige andere Bedenken betreffs der Konstitution der neuen Basen. — Außer der Benzidin- und Diphenylinumlagerung hätte ja noch eine Ortho- oder Parasemidinumlagerung stattfinden können. Indessen sind diese Möglichkeiten aus folgenden Gründen ausgeschlossen:

1. Die Parastellungen im Methylhydrazobenzol sind beide frei, folglich liegt kein Grund für eine Semidinumlagerung vor.

2. Zwei Moleküle salpetriger Säure werden von einem Molekül des salzsauren Salzes der als Hauptprodukt erhaltenen Base verbraucht unter Bildung einer Verbindung, die zugleich Diazoniumsalz und Nitrosoderivat ist. Dadurch ist die Base als primär und zugleich als sekundär charakterisiert.

3. Drei Moleküle Salicylaldehyd kondensieren sich mit zwei Molekülen der als Nebenprodukt erhaltenen Base unter Austritt von drei Molekülen Wasser. Dadurch ist die Gegenwart von drei leicht ersetzbaren Wasserstoffatomen bewiesen.

Die vier möglichen Fälle der Semidinumlagerung



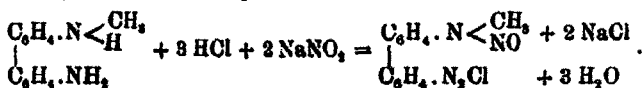
können kein Produkt liefern, das diese beiden letztgenannten Reaktionen eingeht.

Das verschiedene Verhalten beider Basen gegen Salicylaldehyd kann nur durch die Stellung der Methylaminogruppe verursacht sein. — Schließlich bewiesen wir noch direkt, daß das Hauptprodukt der Umlagerung Monomethylbenzidin ist, indem wir es mit Jodmethyl in das gleiche Tetramethylbenzidin überführten, das aus Benzidin selber erhalten wird. Demnach muß die andere Base ein Diphenylderivat sein; wir konnten aber wegen Materialmangel nicht feststellen, ob das Methyl an das ortho- oder das para-ständige Stickstoffatom gebunden ist.

Die beiden Salicylaldehydderivate spalten, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Salicylaldehyd ab. Dabei liefert das Methyl-diphenylin ein in Wasser schwerlösliches schwefelsaures

Salz, das Methylbenzidin aber ein leichtlösliches. Durch Neutralisation werden die zugehörigen Basen zurtückerhalten. Das Methylbenzidin schmilzt, wie schon oben erwähnt, bei 83°, während der Schmelzpunkt des Methyldiphenylins, das hier zum ersten Male krystallinisch erhalten wurde, bei 124° liegt.

Weiterhin untersuchten wir noch die Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures Methylbenzidin und kuppelten die dabei entstehenden Produkte mit Dimethylanilin. Bei der Diazotierung des salzsauren Methylbenzidins mit Natriumnitrit bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure beobachtet man, daß zwei Moleküle Natriumnitrit von einem Molekül der Base verbraucht werden, ehe sich freie salpetrige Säure durch Jodkaliumstärkepapiere nachweisen läßt. Der Verbrauch des zweiten Moleküles Natriumnitrit erklärt sich daraus, daß die Methylaminogruppe nitrosiert wird. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Dieses Nitrosomethylaminobiphenyldiazoniumchlorid wurde mit einem Moleküle Dimethylanilin gekuppelt. Dabei erhielten wir einen orangefarbenen Farbstoff, dem die Formel $\text{CH}_3(\text{NO})\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ zuzuschreiben ist.

Um die Konstitution dieses Körpers zu beweisen, spalteten wir die Nitrogruppe mittels alkoholischer Salzsäure ab. Hierbei farbte sich der goldgelbe Körper sofort violett, infolge Bildung des salzsauren Salzes.

Durch längeres Kochen und darauffolgender Neutralisation erhielten wir einen neuen karminroten Farbstoff.

Die Analysen ergaben, daß sich die Nitrosogruppe abgespalten hatte, so daß eine Verbindung von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ entstanden war.

Die direkte Herstellung dieses Farbstoffes durch Behandlung von Monomethylbenzidin mit einem Molekül salpetriger Säure und Kuppeln der Diazoniumverbindung mit Dimethylanilin gelang nicht; es entstanden immer Gemenge von Azo- und Nitrosoverbindungen. Danach verläuft die Diazotierung des Methylbenzidins eben so leicht wie seine Nitrosierung. Es ist das um so merkwürdiger, als bei der Behandlung des Ben-

zidins selbst mit salpetriger Säure die Diazotierung in zwei deutlich voneinander geschiedenen Phasen vor sich geht.

Schließlich kuppelten wir das mit 2 Mol. Natriumnitrit behandelte Methylbenzidin mit $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ -naphtholdisulfonsaurem Natrium, dem sogenannten „R“Salz und mit 1,5-naphthylamin-sulfonsaurem Natrium. Beide Farbstoffe, von denen der erste rot, der zweite braun ist, zeigten nur geringe Affinität zur Pflanzenfaser. Zur Wollfaser war sie bei dem mit „R“Salz hergestellten Farbstoff in saurer Lösung bedeutend stärker als in neutraler, während der mit 1,5-naphthylaminosulfonsaurem Natrium hergestellte sich gerade umgekehrt verhielt.

Experimentelles.

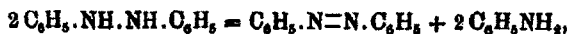
Gelegentlich der Herstellung des Hydrazobenzols gingen wir einem Widerspruch nach, der sich betreffs dieser Substanz in der Literatur findet. A. W. Hofmann, der den Körper zuerst dargestellt hat¹⁾, berichtet, daß der Schmelzpunkt bei 131° läge und daß die Krystalle einen Kampfergeruch zeigten. Seitdem man das Hydrazobenzol mit Zinkstaub und Alkali aus Nitrobenzol herzustellen gelernt hat, wird immer vom Smp. 127° gesprochen und ein Geruch nie erwähnt. Wir reduzierten daher nach Hofmann eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Azobenzol mit Schwefelwasserstoff. Es gelang uns jedoch nicht, ein Produkt vom Smp. 131° zu gewinnen; weder bei dem Rohprodukt noch bei dem chemisch reinen Hydrazobenzol ließ sich ein höherer Schmelzpunkt als 127° beobachten. Auch konnten wir einen kampferähnlichen Geruch niemals wahrnehmen. Der höhere Schmelzpunkt in A. W. Hofmanns Mitteilung wird also wohl auf eine Thermometerdifferenz und der Geruch auf eine Beimengung zurückzuführen sein.

Methylierung von Hydrazobenzol mit Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd in Benzol.

18 g Hydrazobenzol wurden in der zehnfachen Menge Benzol durch Erhitzen auf dem Sandbade gelöst, 10 g Magnesiumoxyd und 15 g Dimethylsulfat auf einmal hinzugegeben

¹⁾ J. B. 1868, S. 424.

und das Gemisch zwei Tage lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die von dem Magnesiumoxyd durch Abfiltrieren getrennte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeeengt und die zurückbleibende ölige Masse durch Abblasen möglichst schnell zum Krystallisieren gebracht. Durch Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen mit Ligroin wurden die Krystalle vollständig von anhaftendem Azobenzol befreit. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin waren sie analysenrein und hatten den Smp. 75°. Durch das zweitägige Erhitzen spaltet sich ein Teil des Hydrazobenzols im Azobenzol und Anilin nach der Formel



eine Reaktion, die bei höherer Temperatur sofort eintritt. Daraus erklärt sich auch, daß die Ausbeute nicht quantitativ war, sondern nur 60% der Theorie betrug.

- I. 0,1595 g: 0,4596 g CO₂ und 0,1012 g Wasser.
 II. 0,1662 g: 19,8 ccm N bei einer Temperatur von 11° u. 760 mm.
 III. 0,1911 g: 23,5 ccm N bei 17° und 762 mm.
 IV. 0,1746 g: 21,5 ccm N bei 19° und 759 mm.

Berechnet für	Gefunden:			
C ₁₃ H ₁₁ N ₂ :	I.	II.	III.	IV.
C = 78,79	78,59	—	—	— %
H = 7,07	7,11	—	—	— "
N = 14,14	—	14,20	14,81	14,08 „
100,00				

Monomethylhydrazobenzol krystallisiert außerordentlich schön in Nadelchen oder, bei langsamem Erkalten, in kleinen stabförmigen Prismen. Es schmilzt bei 75°, ist in Benzol und seinen Homologen, in Ligroin, Äther und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser. Es ist sehr beständig und färbt sich an der Luft nicht rot, wie das Hydrazobenzol.

Umlagerung des Monomethylhydrazobenzols in Monomethylbenzidin.

5 g Methylhydrazobenzol wurden allmählich in kalte konzentrierte Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 eingetragen, wobei starke Wärmeentwicklung auftrat und sich die Flüssigkeit intensiv dunkelgrün färbte. Durch längeres Kochen mit Tierkohle hellte sie sich zwar auf, aber ganz farblos wurde sie nicht; es blieb stets eine hellgrüne Färbung, die beim Stehen

an der Luft erheblich dunkler wurde. Die Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert; es schieden sich weiße Flocken aus, die in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Trocknen des Äthers mit Kali und Abdestillieren hinterblieben 5 g dunkelviolette Schmiere, welche zwar nach mehrtägigem Stehen zum Teil krystallinisch wurde; aus der reine Krystalle aber nur folgendermaßen erhalten wurden. Die ganze Masse wurde in möglichst wenig Äther gelöst und mit leichtsiedendem Petroläther versetzt, worauf sich die Base zum größten Teil in öligler Form wieder ausschied. Das Gemisch von Äther und Petroläther wurde von der Basis abgegossen. Nach längerer Zeit schieden sich aus ihm Krystalle aus, die den Smp. 83° hatten. Die Ausbeute war gering.

- I. 0,1561 g: 0,4499 g CO_2 und 0,0995 g H_2O .
 II. 0,1528 g: 19,9 ccm N bei 19° und 784 mm.
 III. 0,1578 g: 19,7 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$:	I.	II.	III.
C = 78,79	78,60	—	— %
H = 7,07	7,15	—	— "
N = 14,14	—	14,46	14,14 „.

Aus diesen Analysen ersieht man, daß ein dem Methylhydrazobenzol isomerer Körper vorliegt. Das Monomethylbenzidin schmilzt bei 83° , löst sich in Äther, Alkohol und Benzol, ist unlöslich in leichtsiedendem Petroläther und Ligroin.

Salze des Monomethylbenzidins.

Darstellung des salzsauren Methylbenzidins.

Alle Versuche, das salzsaure Methylbenzidin direkt aus der wäßrigen Lösung zu gewinnen, scheiterten an der großen Löslichkeit des Salzes in Wasser. Um so leichter aber erhält man es, wenn man die Umlagerung des Methylhydrazobenzoles in alkoholischer Lösung vornimmt, denn dann fällt das salzsaure Methylenbenzidin nach längerem Stehen krystallinisch aus. Zugleich hat man hiermit einen guten Weg für die Gewinnung der Base selber.

20 g Methylhydrazobenzol wurden in 100 ccm absolutem Alkohol durch Erwärmen gelöst, diese Lösung etwas abgekühlt, so daß sich aber noch keine Krystalle ausschieden, und unter

270 Rassow: Studien über Hydrazoverbindungen.

Kühlen langsam und tropfenweise konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich dabei dunkelgrün, doch verschwand beim Umschütteln die Färbung wieder und ging ins Gelbliche über. Wenn alles Methylhydrazobenzol umgelagert ist, tritt auf erneuten Zusatz von Salzsäure keine Dunkelfärbung mehr ein. Man hat so ein deutliches Kennzeichen für das Ende der Reaktion. Bei längerem Stehen oder starkem Abkühlen schieden sich 10,6 g salzsaures Methylbenzidin ab, auf Zusatz von Äther zur alkoholischen Mutterlauge noch weitere 5,1 g eines etwas gelblicheren Produktes. Diese 15,7 g entsprechen einer Ausbeute von 57,4% der Theorie. Das erste Produkt sieht nahezu rein weiß aus; durch Nachwaschen mit absolutem Alkohol und Äther erhält man es sofort analysenrein. Die Chlorbestimmungen wurden durch direkte Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung ausgeführt.

I. 0,2122 g: 0,2286 g AgCl.

II. 0,2011 g: 0,2112 g AgCl.

Ber.: Cl = 26,20 %; gef.: 26,06 25,97 %.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, krystallisiert in mikroskopisch kleinen Blättchen und zersetzt sich bei 250°—300°.

Das Chlorplatinat, $C_{13}H_{16}N_2PtCl_6$, stellt einen gelbbraunen Niederschlag dar, der in Wasser ziemlich löslich ist und sich in der Wärme leicht zersetzt.

Mit einem länger in der Flüssigkeit verbliebenen Platinsalz erhielten wir folgende Resultate:

I. 0,1941 g: 0,0610 g Platin.

II. 0,2409 g: 0,0755 g Platin.

Mit einem möglichst schnell abfiltrierten Niederschlage folgendes:

III. 0,0940 g: 0,0302 g Platin.

Ber.: Pt = 32,07 %; gef.: 31,43 31,34 32,13 %.

Zur Herstellung des Pikrates, $C_{13}H_{14}N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$, wurde 1 g salzsaures Methylbenzidin in Wasser gelöst und 1 g ebenfalls in Wasser gelöste Pikrinsäure hinzugegeben. Dabei schied sich ein Niederschlag ab, der sich aus Wasser umkrystallisieren ließ.

I. 0,2014 g: 29,5 ccm N bei 18° und 752 mm.

II. 0,2298 g: 31,6 ccm N bei 16° und 754 mm.

Ber.: N = 16,89 %; gef.: 16,74 16,84 %.

Das Pikrat besteht aus gelben mikroskopisch kleinen Nadeln, die einen Zersetzungspunkt von 167° — 169° haben. Es ist löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Diacetylmethylbenzidin.

Salzsaures Methylbenzidin wurde mit etwas mehr als drei Molekülen Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf dem Sandbade erhitzt, bis die ganze Substanz in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig Wasser zugesetzt, wobei sich weiße Krystalle ausschieden, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden konnten.

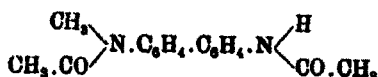
Stickstoffbestimmung:

I. 0,1988 g: 16,9 ccm N bei 21° und 757 mm.

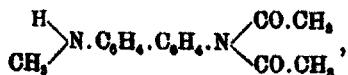
II. 0,1894 g: 15,8 ccm N bei $18,5^{\circ}$ und 758 mm.

Ber.: N = 9,93 %; gef.: 9,84 9,90 %.

Hiernach entsteht bei der Acetylierung gleich ein Diacetylmethylbenzidin, und zwar müssen wir ihm die Formel



zuerteilen, denn die Verbindung ist unlöslich in verdünnter Salzsäure. Hätte sie die Formel



so müßte sie in Säuren löslich sein. — Die Verbindung krystallisiert in weißen dreikantigen Prismen vom Smp. 238° bis 239° , löst sich in absolutem Alkohol, ist unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Dibenzoylmethylbenzidin.

2 g salzsaures Methylbenzidin wurden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, 2 g Kali und 2,5 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Beim Abkühlen schied sich eine Masse ab, die sich zusammenballte und erhärtete. Das überschüssige Benzoylchlorid wurde mit Kalilauge unschädlich gemacht, und der Körper selbst aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Stickstoffbestimmung.

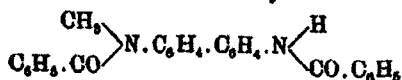
I. 0,2025 g: 12,2 ccm N bei 19° und 745 mm.

272 Rasso: Studien über Hydrazoverbindungen.

II. 0,1928 g: 12,1 ccm N bei 21,5° und 747 mm.

Ber.: N = 6,90%; gef.: 6,79 6,99%.

Diese Analysen stimmen auf ein Dibenzoylmethylbenzidin, $C_{27}H_{23}N_3O_2$. Da es in verdünnten Säuren unlöslich ist, müssen wir auch ihm die symmetrische Formel



zuerteilen. Es krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nadelchen, die bei 281°—283° schmelzen, ist löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Kondensation von Methylbenzidin mit Salicylaldehyd.

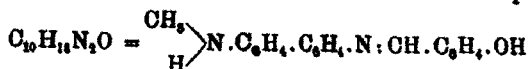
Aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Methylbenzidins wurde auf Zusatz von Natronlauge die freie Base ausgeschieden, diese mit Äther ausgezogen, und nach dem Trocknen die ätherische Lösung möglichst weit eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, mit einem Molekül Salicylaldehyd (auf 1 Mol. Methylbenzidin berechnet) versetzt und das Gemisch kurze Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich ein brauner Körper aus, der aus Benzol umkrystallisiert, den Smp. 194° hatte.

I. 0,1967 g: 16,5 ccm N bei 17° und 752 mm.

II. 0,1600 g: 13,6 ccm N bei 20° und 757 mm.

Ber.: N = 9,27%; gef.: 9,63 9,69%.

Hiernach hat sich ein Molekül Methylbenzidin mit einem Molekül Salicylaldehyd kondensiert, so daß der Körper



entstanden ist.

Er ist basischer Natur, denn er ist unverändert in kalter verdünnter Schwefelsäure löslich. Beim Kochen mit dieser spaltet er jedoch Salicylaldehyd ab und nach dem Neutralisieren der schwefelsauren Lösung wird die Base vom Smp. 83° ziemlich rein zurückgehalten.

Tetramethylbenzidin aus Monomethylbenzidin.

Das freie Monomethylbenzidin wurde in Methylalkohol gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden

lang auf 120° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das Produkt schmolz, genau wie ein aus Benzidin hergestelltes Vergleichspräparat¹⁾, bei 268°; es ist das Dijodmethylat des Tetramethylbenzidins; gegen Eisenchlorid oder Kaliumbichromat war es beständig.

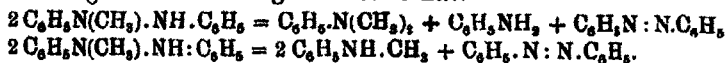
Durch Destillation mit Natronkalk entstand daraus Tetramethylbenzidin, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 198° zeigte; es färbt sich mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat grün.

Methyldiphenylin.

Da bei der Umlagerung des Methylhydrazobenzols in alkoholischer Lösung die Ausbeute an Methylbenzidin nur 57,4% der Theorie betrug, dampften wir die Mutterlauge möglichst weit ein, übersättigten sie mit Natronlauge, zogen die Base mit Äther aus und trockneten die Lösung mit Kali. Der violette, klebrige Rückstand wurde bei 25 mm Druck destilliert. Dabei gingen von 90°—110° 2,5 g flüssige Basen über und von 210° an destillierte eine zähe, gelbe, stark lichtbrechende Masse, von der die Hauptmenge bei 255° überging. Auch hiervon betrug die Ausbeute 2,5 g.

Die von 90°—110° siedenden Öle bestanden aus Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin. Den Nachweis dieser drei Basen führten wir folgendermaßen: Das Basengemisch wurde angesäuert und diazotiert; es schied sich das aus Methylanilin entstehende Nitrosomethylanilin ölig aus und wurde mit Äther extrahiert. Das Gemisch von Benzoldiazoniumchlorid und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wurde erhitzt, wodurch sich die Diazoniumverbindung in Stickstoff und Phenol zersetzte. Nach dem Entfernen des Phenols mit Äther hinterblieb noch das salzsaure Nitrosodimethylanilin, das mit Natronlauge in die freie Basis übergeführt und mit Äther extrahiert wurde.

Das Auftreten dieser drei Basen erklärt sich daraus, daß die bei der Umlagerung des Methylhydrazobenzols auftretende Reaktionswärme einen Teil des Methylhydrazobenzols nach den folgenden Gleichungen zersetzt hat:



¹⁾ Vgl. Michler u. Pattinson, Ber. 14, 2161.

274 Rassow: Studien über Hydrazoverbindungen.

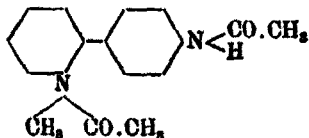
Die von 210° an übergehenden Basen wurden mit Essigsäureanhydrid übergossen; es schieden sich sofort Krystalle ab, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden konnten. Sie schmolzen bei 327° und zeigten unter dem Mikroskop die Form dünner rhombischer Blättchen.

Stickstoffbestimmung.

0,1551 g: 14,4 ccm N bei 19° und 738 mm.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$: N = 9,93 %; gef.: 10,29 %.

Dieser Körper ist dem Diacetylmethylbenzidin isomer, unterscheidet sich von ihm durch Schmelzpunkt und Krystallform und ist nach den im Eingang angestellten Überlegungen Diacetylmethyldiphenylin von der Formel



da er in verdünnter Salzsäure auch beim Kochen unlöslich ist. Er löst sich in absolutem Alkohol und ist unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Die Ausbeute an freiem Methyldiphenylin betrug 9,22% des angewandten Methyldiphenyloxydazols.

Methyldiphenylin und Salicylaldehyd.

Die durch Destillation im Vakuumapparat bei 25 mm Druck von 210° an übergehende Base wurde in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von Salicylaldehyd kondensiert. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich das Kondensationsprodukt als rötlich gelber Körper aus, der, durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt, den Smp. 255° hat.

- I. 0,2128 g: 0,6249 g CO_2 und 0,1047 g H_2O .
 II. 0,1568 g: 0,4580 g CO_2 und 0,0740 g H_2O .
 III. 0,2021 g: 13,5 ccm N bei 18° und 756 mm.
 IV. 0,2163 g: 14,3 ccm N bei 17° und 754 mm.

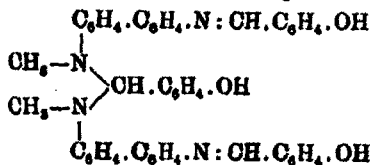
Berechnet für

Gefunden:

$C_{17}H_{18}N_2O_2$:	I.	II.	III.	IV.
C = 79,66	80,08	79,92	—	— %
H = 5,65	5,52	5,81	—	— "
N = 7,91	—	—	7,68	7,61 "
O = 6,78	—	—	—	— "

100,000.

Hiernach kann nur folgender Körper entstanden sein:



Es ist ein neutraler Körper, denn er ist in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, spaltet er Salicylaldehyd ab unter Bildung eines in Wasser schwerlöslichen schwefelsauren Salzes. Dieses löst sich beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, beim Erkalten scheiden sich Blättchen des freien Methyl-diphenylins aus, die aus Wasser umkrystallisiert, den Smp. 124° hatten.

Stickstoffbestimmung.

0,2120 g: 27,5 ccm N bei 21° und 758 mm.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$: N = 14,14 %; gef.: 14,72 %.

Diazotierung des salzsauren Methylbenzidins.

Die Diazotierung des salzsauren Methylbenzidins führten wir mit einer n/50-Lösung von salzsaurem Methylbenzidin und einer n/5-Natriumnitritlösung aus. Als Indikator wurde Jodkaliumstärkepapiert verwendet.

Bei der Einwirkung von etwas mehr als 2 Mol. Natriumnitrit auf ein Mol. salzsaures Methylbenzidin in stark salzsaurer Lösung färbte sich das Papier blau.

n/50-salzsaures Methylbenzidin	n/5-Natriumnitrit
1. 40,02 ccm	8,95 ccm
2. 40,12 ccm	8,82 ccm.

Nitrosomethylbenzidinazodimethylanilin.

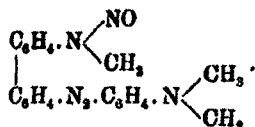
100 ccm n/20-salzsaures Methylbenzidin wurden mit überschüssiger Salzsäure versetzt und durch Eiswasser abgekühlt. Zu dieser Lösung ließ man dann unter fortwährendem Umschütteln 50 ccm n/5-Natriumnitritlösung allmählich hinzufließen. Nachdem die Flüssigkeit wieder stark gekühlt worden war, gab man eine Lösung von 0,65 g Dimethylanilin in 25prozent. Essigsäure hinzu und ließ das Gemisch längere Zeit in der Kälte stehen. Beim Abstumpfen der überschüssigen Säure mit Natriumacetat schied sich ein orange-

farbener Niederschlag aus, welcher abfiltriert, auf dem Tonteller abgepreßt und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 1,5 g oder 83,3 % der Theorie. Die trockne Substanz wurde gepulvert und mit absolutem Alkohol so oft ausgekocht, bis das Lösungsmittel, das anfangs dunkel gefärbt war, eine helle Farbe annahm. Mitunter genügte einmaliges Auskochen. Der größte Teil war in absolutem Alkohol schwerlöslich und blieb als orangefarbenes Pulver auf dem Filter zurück. Der Farbstoff hatte den Zersetzungspunkt 242°. Aus Aceton, in dem er zwar auch ziemlich schwerlöslich ist, kann man ihn in schönen goldschimmernden, mikroskopisch kleinen Blättchen vom Zersetzungspunkte 248° erhalten.

- I. 0,2021 g: 0,5154 g CO₂ und 0,1082 g H₂O.
 II. 0,1764 g: 0,4526 g CO₂ und 0,0978 g H₂O.
 III. 0,1514 g: 25,2 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O:	I.	II.	III.
C = 70,19	69,55	70,05	— %
H = 5,85	5,72	6,18	— "
N = 19,50	—	—	19,33 "
O = 4,46	—	—	— "
100,00.			

Diese Zahlen führen zu der Formel



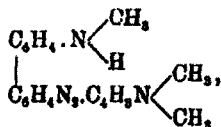
Diese Konstitution des Farbstoffes wurde dadurch bewiesen, daß die Nitrosogruppe sich glatt herauspalten ließ. Zu diesem Zweck wurde das Nitrosoprodukt mit alkoholischer Salzsäure übergossen, dabei färbte es sich violett unter Bildung eines salzsauren Salzes, aus dem Natronlauge den unveränderten Farbstoff regenerierte. Die salzsaure Lösung wurde daher längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Als eine Probe beim Neutralisieren eine dunkler gefärbte Base ausschied, wurde mit Natronlauge übersättigt, die Basis abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert. Beim Erkalten der Lösung schieden sich aber nicht, wie bei der nitrosohaltigen Basis, sofort Krystalle aus, sondern erst nach dem Einengen

und starkem Abkühlen. Außerdem waren die Krystalle makroskopische Nadeln mit einem starken Glanz auf den Krystallflächen und hatten den Smp. 234°.

- I. 0,1619 g: 0,4574 g CO₂ und 0,1001 g H₂O.
 II. 0,1497 g: 0,4177 g CO₂ und 0,0972 g H₂O.
 III. 0,1675 g: 0,4690 g CO₂ und 0,1018 g H₂O.
 IV. 0,1575 g: 22,4 cem N bei 14° und 762 mm.
 V. 0,1691 g: 25,1 cem N bei 14° und 753 mm.

Berechnet für	Gefunden:				
C ₂₁ H ₂₁ N ₄ :	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 76,36	77,05	76,10	76,81	—	— %
H = 6,67	6,93	7,28	6,81	—	— "
N = 16,97	—	—	—	16,78	17,82 "
100,00.					

Hiernach ist Methylbenzidiazodimethylanilin,



entstanden.

Das Dichlorhydrat wurde erhalten, indem über das trockne Nitrosoprodukt gasförmige Salzsäure geleitet und die dabei entstehende Verbindung aus möglichst wenig mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem absoluten Alkohol umkrystallisiert wurde. Ohne Zusatz von Salzsäure trat Hydrolyse ein.

Chlorbestimmung.

0,1698 g: 0,1183 g AgCl.

Ber. für C₂₁H₂₁N₄Cl₂: Cl = 17,62 %; gef.: 17,23 %.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

III. Bildung von 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon aus Crotonsäurehydrazid;¹⁾

von

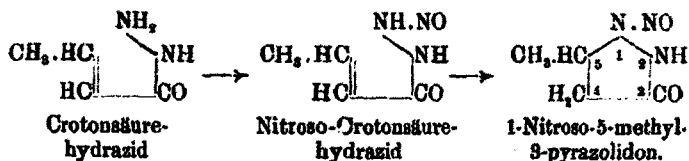
Ernst Muckermann.

Gleich Zimtsäureester reagiert Crotonsäureester sehr leicht mit Hydrazinhydrat unter Bildung des normalen Hydrazids. Crotonsäurehydrazid, $\text{OH}_3\text{.CH:OH.CO.NH.NH}_2$, stellt einen dickflüssigen Sirup dar, der auch bei stärkster Abkühlung mit Äther und Kohlensäure nicht kristallisiert, sondern hierbei in einen Lack übergeht, der sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder verflüssigt. Als primäres Hydrazid liefert die Verbindung mit Aldehyden gut kristallisierende Kondensationsprodukte. Ihre Darstellung gelingt aber nicht in der üblichen Weise durch Schütteln der Komponenten in wässriger Lösung, sondern nur bei direktem gelinden Erwärmen, eventuell unter Zusatz von wenig Alkohol.

Gegen salpetrige Säure zeigt Crotonsäurehydrazid ein gleiches Verhalten wie Zimtsäurehydrazid. Auch hier gelingt es in keiner Weise, das entsprechende Azid darzustellen. An seiner Stelle bildet sich vielmehr bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz in konzentrierter wässriger Lösung ein in Wasser mäßig löslicher kristallinischer Körper, der ein Molekül Wasser mehr enthält, als das erwartete Azid. Dieser besitzt nach den Analysen die empirische Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$ und entspricht in seinen Reaktionen ganz dem oben erwähnten Nitrosophenylpyrazolidon. Die Substanz zeigt ausgeprägt saure Eigenschaften; sie löst sich spielend in Natronlauge auf und wird mit Säuren, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, unverändert wieder abgeschieden. Kocht man

¹⁾ Vergleiche die vorhergehende Abhandlung: „Bildung von 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon aus Zimtsäurehydrazid“, S. 518.

sie mit Natronlauge und säuert nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an, so geht beim Destillieren der sauren Lösung kein Stickstoffwasserstoff über. Mit verdünnten Säuren entwickelt sich schon in der Kälte salpetrige Säure. Als Nitrosoverbindung gibt die Substanz die Liebermannsche Reaktion. Besonders charakteristisch ist die kirschrote Färbung, die bereits ganz verdünnte Lösungen mit Eisenchlorid geben. Nach allen diesen Reaktionen ist die Verbindung analog dem Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf Zimtsäurehydrazid entstanden. Auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Crotonsäurehydrazid muß man annehmen, daß die Amidogruppe des Hydrazinrestes nitrosiert wird und dann die Ringschließung erfolgt:

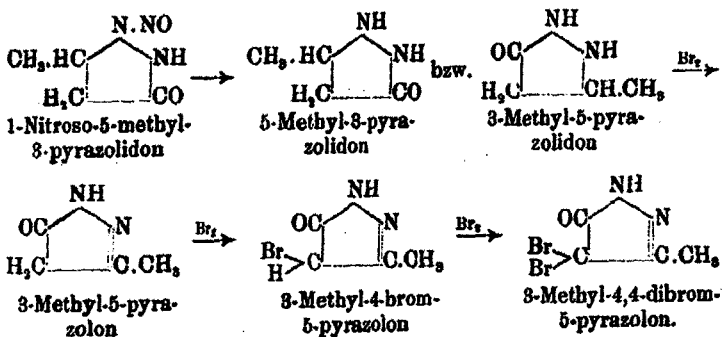


Mit Ammoniak entsteht aus dem 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon das in Wasser spielend lösliche Ammoniumsalz von der Formel: $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3, \text{NH}_3$.

Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Metallsalzen wurde das entsprechend zusammengesetzte Silber- und Kupfersalz dargestellt; diese Schwermetallsalze des 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidons fallen erst nach längerem Stehen aus, da sie in Wasser gleich der Substanz selbst bedeutend leichter löslich sind als die entsprechenden Salze des 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidons.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon-Silber wurde 1-Nitroso-2-äthyl-5-methyl-3-pyrazolidon dargestellt.

Wenig Brom in Eisessiglösung oxydiert 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon zu Monobrommethylpyrazolon von 182° Smp. unter gleichzeitiger Abspaltung der Nitrosogruppe, bei Anwendung überschüssigen Broms geht das zunächst entstandene Monobromderivat in 3-Methyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon von 132° Smp. über.



Die Reaktion verläuft also ganz analog der früher beschriebenen Bildung von 3-Phenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon und 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon.

Ein *Mono* brommethylpyrazolon ist seither noch nicht beschrieben worden. Zum Vergleich wurde darum das nach Curtius und Jay¹⁾ dargestellte 3-Methylpyrazolon mit der berechneten Menge Brom in Eisessig behandelt und so dieselbe Verbindung von 182° Smp. wie aus 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon erhalten.

4-Dibrom-3-methylpyrazolon hat bereits v. Rothenburg²⁾ aus 3-Methylpyrazolon und Brom gewonnen; nach seinen Angaben ist dasselbe „ganz gleich dem goldgelben 4-Dibrom-3-phenylpyrazolon, nur etwas heller an Farbe, von ähnlichem Geruch und dem Smp. 182°“. — Da mein 4-Dibrom-3-methylpyrazolon bei 132° schmilzt und vollkommen farblose Krystalle bildet, wurde es zum Vergleich auch aus 3-Methylpyrazolon mit überschüssigem Brom bereitet. Die so erhaltene Verbindung war farblos und schmolz bei 132°. — Die Angaben von v. Rothenburg sind demnach zu berichtigen; vermutlich hat v. Rothenburg, nach dem Schmelzpunkt zu urteilen, nicht das Dibrom- sondern das Monobrompyrazolon in Händen gehabt³⁾.

Kocht man kurze Zeit 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon mit verdünnter Schwefelsäure, so geht wie beim Nitroso-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 52 (1889).

²⁾ Dasselbst 52, 37 (1895).

³⁾ Vielleicht ist aber seine abweichende Angabe auch auf einen Druckfehler zurückzuführen.

phenylpyrazolidon die Substanz unter lebhafter Gasentwicklung mit gelbroter Farbe in Lösung. Hierbei erfolgt aber selbst bei längerem Stehen keine Abscheidung eines festen Körpers; Versuche, eventuell entstandene Crotonsäure aus der sauren Lösung mit Äther auszuziehen, waren erfolglos.

Experimentelles.

Crotonsäurehydrazid, $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CO.NH.NH}_2$.

Da bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Crotonsäureester die Reaktion zu stürmisch verläuft, arbeitet man am besten in alkoholischer Lösung. — 30 g Crotonsäureester werden in 30 g absolutem Alkohol gelöst und dann die berechnete Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Auch in dieser Verdünnung erwärmt sich die Mischung noch nahezu zum Sieden. Man erhitzt darauf noch einige Stunden lang auf dem Wasserbade, gibt das heiße Reaktionsprodukt in eine Glasschale und entfernt im Vakuumexsiccator den Alkohol und das überschüssige Hydrazin. Der Rückstand, eine Flüssigkeit von sirupartiger Konsistenz, konnte weder durch längeres Stehenlassen im Vakuum, noch durch Abkühlen in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden. Selbst in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure nimmt der Sirup keine krystallinische Struktur an, sondern bildet einen harten Lack, der bei gewöhnlicher Temperatur bald wieder zerfließt. Da das Rohprodukt bei längerem Erhitzen im Vakuum bei Wasserbadtemperatur sich zersetzt, war es nicht möglich, die Substanz rein zu erhalten; die Analysenwerte waren daher ungenau.

0,2429 g Substanz gaben 60,2 ccm N bei 16° und 757 mm.

0,1818 g Substanz gaben 43,5 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_2$ (100):

Gefunden:

N 28,00

28,78 27,35 %.

Crotonsäurehydrazid bildet einen Sirup von neutraler Reaktion, der sich bei längerem Aufbewahren gelb oder gelbrot färbt. Die Verbindung zeigt die bekannten Reduktionserscheinungen: ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Kälte, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen rasch reduziert.

Beim Eintragen von Jod in die alkoholische Lösung des Hydrazids trat unter Stickstoffentwicklung Entfärbung ein;

es gelang aber nicht, das erwartete Dihydrazid in fester Form zu erhalten.

Salzsaures Crotonsäurehydrazid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, HCl

10 g Crotonsäurehydrazid werden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, in Eismischung gut abgekühlt und darauf mit 50 ccm eiskalter alkoholischer Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit fallen kleine strahlig angeordnete Nadeln aus, die nach eintägigem Stehen den ganzen Kolbeninhalt durchsetzen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig alkoholischer Salzsäure gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Salz besitzt eine schneeweiße Farbe und schmilzt unter Aufschäumen bei 173°. — Die Ausbeute beträgt 12 g, entsprechend 87,9% der Theorie. In Wasser ist das Salz spielend löslich, in Alkohol schwerer.

0,1502 g Substanz gaben 26,4 ccm N bei 19° und 765 mm.

0,1440 g Substanz gaben 25,6 ccm N bei 17° und 767 mm.

0,2360 g Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0,2474 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$ (186,5):		Gefunden:	
N	20,51	20,34	20,32 %
Cl	25,97	25,92	— „

Salzsaures Crotonsäurehydrazid ist wenig beständig. An der Luft zerfließt es sehr bald zu einer schmierigen Masse. Selbst im Exsiccator hält es sich nur kurze Zeit; die feinen Nadeln verwandeln sich unter teilweiser Zersetzung in eine klebrige Masse.

Benzal-Crotonsäurehydrazid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

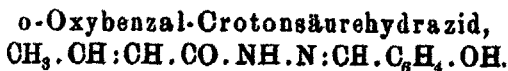
Da alle Versuche, diese Verbindung in wässriger oder alkoholischer Lösung zu erhalten, zu keinem Ziele führten, ließ man die berechnete Menge Benzaldehyd direkt auf das Hydrazid einwirken.

2,0 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Crotonsäurehydrazid wurden in einem Reagenzglas mit 2,2 g Benzaldehyd versetzt. Das Gemisch erwärmte sich stark und erstarrte nach einigen Minuten zu einer hellgelben festen Masse. Es gelang in keiner Weise, die Verbindung aus einem der üblichen Solventien, wie Alkohol

Äther, Ligroin umzukrystallisieren. In Alkohol und Wasser war sie spielend, in heißem Äther ziemlich leicht löslich, schied sich aber beim Erkalten der ätherischen Lösung nur in milchigen Tropfen wieder ab. — Zur Entfernung überschüssigen Benzaldehyds und etwa entstandenen Benzaldazins wurde die fein zerriebene Masse mit einigen cem Äther durchgeschüttelt, dann abgesaugt und getrocknet. Smp. 72°. Ausbeute 1,3 g.

0,1886 g Substanz gaben 17,3 cem N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_2$ (188):		Gefunden:
N	14,89	14,75 %.

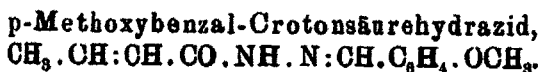


2 g Crotonsäurehydrazid wurden mit 2,5 g Salicylaldehyd versetzt und durch Schütteln gut gemischt. Dabei trat keine Reaktion ein. Die Mischung wurde deshalb gelinde erwärmt und zeitweise mit einem Glasstabe umgerührt. Hierbei schied sich ein feinkörnig krystallinisches Pulver aus, das sich auf Zusatz von 2—3 cem Alkohol noch vermehrte. Darauf wurde der Niederschlag durch Erwärmen mit 30 cem Alkohol in Lösung gebracht und die filtrierte Flüssigkeit mit 100 cem Äther versetzt. Am nächsten Tage war die Verbindung in hellgelben Krystalldrüsen ausgefallen. Ausbeute 1,8 g. Smp. 190°.

0,1825 g Substanz gaben 22,4 cem N bei 17° und 757 mm.

0,1603 g Substanz gaben 19,1 cem N bei 14° und 762 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_2$ (204):		Gefunden:
N	13,72	14,18 14,05 %.



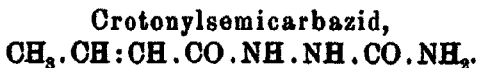
Eine Mischung von 2 g Crotonsäurehydrazid und 2,7 g Anisaldehyd wird gelinde erwärmt. Erst nach längerem kräftigen Rühren mit einem Glasstabe erstarrt das Gemenge zu einer feinkörnig krystallinischen Masse. Das Kondensationsprodukt wird in 20 cem Alkohol gelöst und mit 60 cem Äther versetzt; gelblich-weiße Krystallnadeln von 99° Smp. Ausbeute 2,7 g.

0,1763 g Substanz gaben 17,5 cem N bei 18° und 766 mm.

284 Muckermann: Bildung von 1-Nitroso-5-methyl- etc.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (218):	Gefunden:
N 12,84	11,51 %.

Der bei der Analyse gefundene Mindergehalt an Stickstoff erklärt sich wahrscheinlich durch eine geringe Beimengung von Anisaldazin; letzteres enthält 10,4% N. Eine Reinigung war nicht möglich.



Versetzt man eine Lösung von 2 g salzsaurem Crotonsäurehydrazid in 2 ccm Wasser mit 1,2 g cyansaurem Kali in 3 ccm Wasser, so tritt unter starkem Aufschäumen und Erwärmung eine heftige Reaktion ein. Beim Erkalten fallen dicke Prismen aus; nach mehrtägigem Stehen 0,8 g. Smp. 171°.

0,1585 g Substanz gaben 39,1 ccm N bei 11° und 765 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_2N_2$ (148):	Gefunden:
N 29,37	29,61 %.

Crotonylsemicarbazid ist in Wasser sehr leicht löslich, schwieriger in Alkohol und Äther. Beim Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung scheidet es sich in langen Nadeln wieder ab.

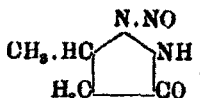
Versuche zur Darstellung von Crotonsäureazid.

5 g salzsaures Salz wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 75 ccm Äther überschichtet und in einer Kältemischung gekühlt. Darauf ließ man eine Lösung von 2,7 g Natriumnitrit (etwas mehr als die berechnete Menge) in 10 ccm Wasser tropfenweise zufließen. Sofort trat eine lebhafte Reaktion ein; die untere Flüssigkeit blieb klar, während der Äther bald gelblich gefärbt wurde. Als aber die Hälfte der Natriumnitritlösung zugegeben war, trübte sich die Flüssigkeit, und unmittelbar darauf fiel ein gelblich-weißer Körper in feinen, glänzenden Krystallblättchen aus. Die ätherische Lösung wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus den ätherischen Auszügen konnte nur eine geringe Menge fester Substanz gewonnen werden. Diese zeigte eine von dem erwarteten Azid gänzlich verschiedenes Verhalten. Eine Probe auf dem Platinblech erhitzt verbrannte ruhig mit etwas rußender Flamme; ein Teil, mit Natronlauge

behandelt, gab auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht die geringste Spur Stickstoffwasserstoff.

Der aus der wässrigen Flüssigkeit ausgefallene Körper wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Die erhaltenen glänzenden, weißen Blättchen, die sich etwas fettig anfühlten, schmolzen bei 131°. Menge 1,3 g. Ein zweiter, in gleicher Weise durchgeführter Versuch ergab dasselbe Resultat; die Menge des aus der wässrigen Lösung erhaltenen Körpers betrug 1,6 g.

1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon,



Zur direkten und ausgiebigen Gewinnung dieses Körpers verfährt man folgendermaßen: Man überschichtet eine Lösung von 5 g salzsaurem Crotonsäurehydrazid in der gleichen Menge Wasser mit 20 ccm Äther und läßt unter Eiskühlung eine Lösung von 2,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser langsam tropfenweise zufließen. Sobald etwa die Hälfte des Nitrits zugegeben, beginnt die Ausscheidung glänzender, weißer Blättchen.

Nach beendigter Reaktion läßt man das Kölbchen noch einige Minuten lang in Eiswasser stehen, saugt die Krystalle ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser und dann mit Alkohol und Äther nach. Ausbeute durchschnittlich 3,0—3,8 g. Die Substanz schmilzt gleich dem bei den Versuchen zur Darstellung von Crotonsäureazid erhaltenen Körper bei 131° unter Aufschäumen. — War das salzsaure Salz frisch bereitet, so verlief die Reaktion ruhig; hatte es hingegen mehrere Tage lang gestanden, so trat bereits mit dem ersten Tropfen der Nitritlösung stürmische Stickstoffentwicklung ein, während zugleich die Ausbeute an Nitrosomethylpyrazolidon wesentlich geringer war.

- I. Die Analysen des Rohproduktes ergaben: 0,1940 g gaben 0,2635 g CO₂ und 0,0987 g H₂O.
0,1149 g Substanz gaben 81,5 ccm N bei 17° und 769 mm.
- II. Die Analysen des Rohproduktes beim Versuch zur Darstellung von Crotonsäureazid ergaben:
0,1821 g Substanz gaben 0,2485 g CO₂ und 0,0875 g H₂O.
0,1857 g Substanz gaben 50,1 ccm N bei 12° und 768 mm.

286 Muckermann: Bildung von 1-Nitroso-5-methyl- etc.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_4H_7O_2N_3$ (129):	I.	II.
C	87,20	87,04	87,21 %
H	5,42	5,86	5,88 „
N	82,55	82,20	82,87 „

Nitrosomethylpyrazolidon ist in Wasser, mit dem es sich aber schwer benetzt, leicht löslich, schwerer in Alkohol und Äther und gleicht im chemischen Verhalten ganz dem früher beschriebenen Nitrosophenylpyrazolidon. Bei längerem Kochen mit Alkohol beobachtet man auch hier Entwicklung von Stickoxyden. In Natronlauge und Ammoniak ist die Substanz ebenfalls leicht löslich, fällt aber nur aus konzentrierten Lösungen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wieder aus. Die wässrige oder alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid kirschrot; die Verbindung zeigt deutlich die Liebermannsche Reaktion.

Ammoniumsalz des 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidons, $C_4H_7O_2N_3$, $NH_3 + \frac{1}{2} H_2O$.

Die Nitroverbindung wird mit wenig Wasser angerieben und dann Ammoniak bis eben zur Lösung zugegeben. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit in einem Vakuumexsiccator scheiden sich radialstrahlig angeordnete Nadeln ab. Smp. 144° unter Aufschäumen.

0,1878 g Substanz gaben 45,0 ccm N bei 25° und 757 mm.

0,1892 g Substanz gaben 45,9 ccm N bei 26° und 757 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_4H_{10}O_4N_4 + \frac{1}{2} H_2O$ (155):		
N	86,12	86,27	86,48 %

Das Salz enthält nach obigen Analysen $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Silbersalz des 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidons, $C_4H_7O_2N_3Ag$.

Ein filtrierte Lösung von 2,0 g Ammoniumsalz in 100 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 2,3 g Silbernitrat in 80 ccm Wasser versetzt. Die Mischung bleibt zunächst völlig klar. Erst nach längerem Stehen fällt das Silbersalz in langen,

Muckermann: Bildung von 1-Nitroso-5-methyl- etc. 287

feinen, seidenglänzenden, zu Drusen vereinigten Nadeln aus, die sich am Lichte äußerst rasch braun färben. Nach beendigter Abscheidung wird das Salz abgesaugt, mit wenig Wasser und Alkohol, darauf mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2,2 g. Das Salz schmilzt bei 148°–149° unter lebhafter Zersetzung und ist in Wasser und Alkohol schon in der Kälte beträchtlich löslich.

0,1745 g Substanz gaben 27,8 ccm N bei 22° und 758 mm.

0,2234 g Substanz gaben 34,4 ccm N bei 22° und 758 mm.

0,2718 g Substanz gaben 0,1258 g Ag.

	Berechnet für $C_4H_8O_2N_2Ag$ (236):	Gefunden:
N	17,79	17,56 17,27 %
Ag	45,73	46,36 — „

Kupfersalz des 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidons,
 $(C_4H_8O_2N_2)_2Cu + 2H_2O$.

Versetzt man eine Lösung von 1,5 g Ammoniumsalz in 50 ccm Wasser mit der berechneten Menge Kupfersulfatlösung, so färbt sich die Mischung sofort tief blaugrün und scheidet allmählich dunkelblaue, dicke Prismen des Kupfersalzes ab. Nach achttägigem Stehen wurden 0,9 g erhalten; vorsichtiges Eindampfen der Mutterlauge auf dem Wasserbade ergab weitere 0,4 g. Das Salz verliert einen Teil des Kristallwassers bereits im Vakuumexsiccator und färbt sich dabei schwarzgrau.

0,2008 g lufttrockne Substanz gaben 42,6 ccm N bei 21° und 747 mm.

0,5562 g lufttrockne Substanz verloren bei 100° 0,0566 g H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_8H_{12}O_4N_4Cu + 2H_2O$ (355):	
N	23,66	23,78 %
H_2O	10,14	10,17 „

0,1482 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 34,0 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_4N_4Cu$ (319):	Gefunden:
N	26,33	26,14 %

Herr Dr. R. Beder, Assistent am mineralogisch-petrographischen Institut der hiesigen Universität, hatte die Liebesswürdigkeit, die Krystalle zu messen und teilt mir darüber folgendes mit:

288 Muckermann: Bildung von 1-Nitroso-5-methyl- etc.



Das Kupfersalz des 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidons krystallisiert wahrscheinlich monoklin holoedrisch. Beobachtete Formen sind $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{011\}$, sie geben jedoch infolge der starken Riefung parallel der a - und c -Achse nur undeutliche Reflexe. Die Fläche $\{011\}$ erscheint zudem noch schwach gebogen (siehe nebenstehende halbchematische Figur). Die Winkel von der Querfläche zum Prisma ergeben Werte, die um volle 4° von einander abweichen, da andererseits aber ihre Fehlergrenzen ca. 2° betragen, so dürfte für den Krystall immerhin die monokline Symmetrie angenommen werden.

Messungen ergaben folgende Werte:

Gemessen	Berechnet	Anzahl der Messungen
I. $(100):(110) = 51^\circ 10' \pm 2^\circ 30'$	$51^\circ 46'$	11
II. $(110):(011) = 58^\circ 15' \pm 1^\circ 16'$	—	3
III. $(011):(0\bar{1}1) = 80^\circ 51' \pm 2^\circ 12'$	—	7
IV. $(110):(0\bar{1}1) = 118^\circ 55' \pm 1^\circ 28'$	—	6

$\beta = 101^\circ 30' \pm 30'$ gemessen unter dem Mikroskop,

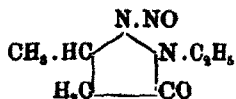
$\beta = 101^\circ 39' \pm 25'$ berechnet unter Zugrundelegung der obigen Mittelwerte.

Achsenverhältnis $a:b:c = 1,23:1:0,85$.

Spaltbarkeit: Nach $\{010\}$ deutlich, nach $\{110\}$ und $\{011\}$ undeutlich. —

In Pulverform erscheint die Substanz durchsichtig, doch sind wegen der Kleinheit und Unvollkommenheit der Spaltblättchen optische Angaben nicht mit Sicherheit festzulegen. — Licht- und Doppelbrechung sind recht hoch. — Die Substanz ist stark pleochroitisch: Blau-Violett in der Richtung der größeren optischen Elastizität, hellgelbgrün bis farblos senkrecht dazu. — Optischer Charakter: +.

1-Nitroso-2-äthyl-5-methyl-3-pyrazolidon,



2 g Silbersalz werden mit 3 g Jodäthyl und 30 ccm absolutem Äther versetzt. Die Mischung erwärmt sich schwach. Das Salz färbt sich wahrscheinlich durch das zutretende Licht bald dunkel. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade wird heiß filtriert und der Rückstand zweimal mit Äther ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten scheiden sich beim Erkalten feine, schwach gelbliche Krystalle ab, die aus Äther in farblosen, monoklinen Täfelchen krystallisieren und bei 83° schmelzen.

0,1182 g Substanz gaben 0,1900 g CO₂ und 0,0748 g H₂O.
 0,1816 g Substanz gaben 80,8 ccm N bei 17° und 760 mm.
 0,1482 g Substanz gaben 84,7 ccm N bei 17° und 757 mm.

Berechnet für C ₆ H ₁₁ O ₂ N ₂ (157):		Gefunden:	
C	45,86	45,77	— %
H	7,00	7,29	— "
N	26,75	26,98	27,06 "

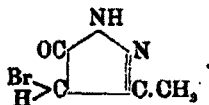
Pikrinsäureverbindung des 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidonammoniums.

Eine konzentrierte Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz der berechneten Menge Pikrinsäure in kalt gesättigter alkoholischer Lösung allmählich goldgelbe glänzende, monokline Säulen ab. Die Verbindung ist in heißem Wasser schwer löslich und schmilzt unscharf bei 162°—164°. Beim Übergießen mit Natronlauge löst sich die Substanz unter Ammoniakentwicklung mit dunkelroter Farbe auf. Den Analysen zufolge enthält die Substanz Krystallalkohol; in Übereinstimmung damit wurde gefunden, daß beim Destillieren der alkalischen Lösung mit den Wasserdämpfen Alkohol übergeht, der im Destillat durch die Jodoformreaktion nachgewiesen wurde. Beim Erhitzen im Toluolbad erfolgt keine Gewichtsabnahme, während bei längerem Erwärmen auf 150° die Substanz teilweise sublimiert, so daß sich das Molekül Krystallalkohol nicht direkt bestimmen läßt.

0,1345 g Substanz gaben 27,7 ccm N bei 21° und 750 mm.
 0,1566 g Substanz gaben 32,1 ccm N bei 23° und 752 mm.
 0,1515 g Substanz gaben 30,8 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₂ + C ₆ H ₅ O ₂ N ₃ + C ₂ H ₅ O (421):			
N	28,84	28,18	22,85 22,94 %

3-Methyl-4-brom-5-pyrazolon,



1,3 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Nitrosomethylpyrazolidon wurden mit 5 ccm Eisessig versetzt und unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 3,5 g Brom in 5 ccm Eisessig so langsam zugegeben, daß die Temperatur nicht über 10° stieg. Die Substanz geht dabei

290 Muckermann: Bildung von 1-Nitroso-5-methyl- etc.

mit dunkelroter Farbe in Lösung, wobei besonders am Schluß der Reaktion deutlicher Geruch nach Stickoxyden wahrzunehmen ist. Beim Verdunsten im Vakuum hinterbleibt ein krystallinischer, an der Luft aber leicht zerfließlicher Rückstand. Ausbeute 2,9 g.

Beim Lösen des Produktes in 10 ccm Eisessig und Zusatz von 25 ccm Wasser fallen bereits nach kurzer Zeit sechsseitige, farblose, dicke Täfelchen aus. Smp. 182°. Die Menge der reinen Substanz betrug 1,2 g.

0,1874 g Substanz gaben 0,1882 g CO₂ und 0,0502 g H₂O.
 0,2366 g Substanz gaben 83,6 ccm N bei 22° und 755 mm.
 0,1606 g Substanz gaben 0,1690 g AgBr (Carius).

Berechnet für C ₄ H ₆ ON ₂ Br (177):		Gefunden:
C	27,11	27,38 %
H	2,82	2,97 „
N	15,82	15,97 „
Br	45,19	44,78 „

3-Methyl-4-brom-5-pyrazolon zeigt einen eigentümlich scharfen Geruch, der namentlich beim Erwärmen mit Wasser hervortritt.

Zum Vergleich wurde die seither noch nicht beschriebene Verbindung ferner aus 3-Methylpyrazolon gewonnen, das nach dem Verfahren von Curtius und Jay¹⁾ dargestellt war.

Eine Mischung von 1 g Methylpyrazolon mit 5 ccm Eisessig wird unter Kühlung allmählich mit der berechneten Menge 1,6 g (2 Mol.) Brom in 5 ccm Eisessig versetzt und die entstehende hellrote Flüssigkeit im Vakuum eingedunstet. Der krystallinische, an der Luft zerfließliche Rückstand wurde wie oben aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert und lieferte so 1,1 g reines Methylmonobrompyrazolon von 182° Smp. und den übrigen oben angegebenen Eigenschaften.

0,1770 g Substanz gaben 24,8 ccm N bei 19° und 756 mm.
 0,2007 g Substanz gaben 0,2120 g AgBr (Carius).

Berechnet für C ₄ H ₆ ON ₂ Br (177):		Gefunden:
N	15,82	16,02 %
Br	45,19	44,95 „

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 52 (1869).

3-Methyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon,



1,28 g der Nitrosoverbindung wurden mit 5 ccm Eisessig versetzt und unter Kühlung 4,5 g Brom (mehr als die berechnete Menge) in 2 ccm Eisessig allmählich zugegeben. Nach längerem Schütteln trat Lösung ein, zugleich machte sich der Geruch nach salpetriger Säure — Abspaltung der Nitrosogruppe — bemerkbar.

Die dunkelrote essigsäure Lösung wurde mit 150 ccm Wasser versetzt, worauf sofort nahezu weiße Krystallnadeln ausfielen, die abgesaugt und getrocknet bei 132° schmolzen.

Aus der Lösung des Rohproduktes in 10 ccm kaltem Eisessig schieden sich beim Versetzen mit Wasser 1,25 g in kurzen monoklinen Säulen von gleichem Smp. 132° wieder ab. Die Substanz zeigt ähnlich dem Monobromprodukt einen eigentümlich scharfen Geruch.

0,1795 g Substanz gaben 0,1255 g CO₂ und 0,0292 g H₂O.
 0,1880 g Substanz gaben 17,9 ccm N bei 18° und 758 mm.
 0,2100 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 24° und 756 mm.
 0,1785 g Substanz gaben 0,2681 g AgBr (Carius).

Berechnet für C ₆ H ₄ ON ₂ Br ₂ (256):		Gefunden:	
C	18,75	19,06	— %
H	1,56	1,80	— „
N	10,93	11,08	11,04 „
Br	62,50	62,72	— „

v. Rothenburg¹⁾ hat bereits ein (4)-Dibrom-(3)-methylpyrazolon durch Einwirkung von Brom auf Methylpyrazolon bei Gegenwart von Eisessig dargestellt, das aber nach seinen Angaben hellgelb gefärbt ist und bei 182° schmilzt. Ich bereitete darum auch auf diesem Wege Dibrommethylpyrazolon und fand für die so erhaltene farblose Substanz den gleichen Schmelzpunkt 182° wie für die aus 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon gewonnene Verbindung.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 37 (1895).

292 Muckermann: Bildung von 1-Nitroso-5-methyl- etc.

0,2436 g Substanz gaben 23,6 ccm N bei 20° und 749 mm.

0,1629 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 18° und 762 mm.

0,1892 g Substanz gaben 0,2789 g AgBr (Carius).

	Berechnet für $C_5H_7ON_2Br_2$ (256):	Gefunden:	
N	10,98	10,92	10,88 %
Br	62,50	62,74	— „.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon.

2 g Nitrosomethylpyrazolidon wurden mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,06) versetzt. In der Kälte war keine Einwirkung wahrzunehmen, beim Erhitzen aber begann eine Gasentwicklung, die beim Aufkochen sehr lebhaft wurde. Die Substanz war in kurzer Zeit mit gelbroter Farbe in Lösung gegangen. Beim Erkalten blieb die Flüssigkeit klar und selbst nach tagelangem Stehen trat keine Abscheidung eines festen Körpers ein, wie solche bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Nitrosophenylpyrazolidon beobachtet worden war. Ein Versuch, eventuell entstandene Crotonsäure aus der sauren Lösung mit Äther auszuziehen, gab ein negatives Resultat.

Isomere Hydrazone von Dithiokohlensäureestern;

von

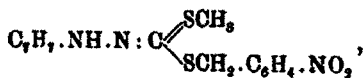
M. Busch und Hermann Krapf.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

Bei den vor längerer Zeit¹⁾ aufgefundenen isomeren Phenylhydrazonen von gemischten Dithiokohlensäureestern

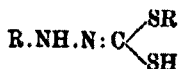


trat die merkwürdige Erscheinung zu Tage, daß von den beiden Formen — es konnten s. Zt. vier Paare von Isomeren isoliert werden — keine als die stabilere zu erkennen war. Im Schmelzfluß, bei einigen Repräsentanten auch in siedendem Alkohol, stellte sich stets ein Gleichgewicht ein, das zu einem Gemenge von annähernd gleichen Teilen beider Isomeren führte. Als wir die Untersuchung auf einige Toly- und Bromphenylhydrazone von gemischten Dithiokohlensäureestern ausdehnten, fanden wir gleich beim p-Tolyhydrazone des Dithiokohlensäuremethyl-p-nitrobenzylesters,



eine labile und eine stabile Form, und zwar erwies sich normalerweise die niedriger schmelzende als die labile; sie lagerte sich im Schmelzfluß glatt in das höher schmelzende Isomere um.

Wie früher dargelegt wurde, lassen sich die isomeren Formen unserer Hydrazone dadurch gewinnen, daß man in die Dithiocarbaminsäure, deren Ester in Gegenwart von Alkali in der tautomeren Form des Dithiokohlensäurehydrazons,



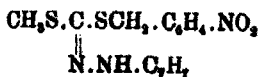
¹⁾ Busch, Ber. 34, 1119.

reagieren, zwei verschiedene Alkyle in wechselnder Reihenfolge nacheinander einführt. Bei diesem Verfahren erhielten wir nun in zwei Fällen ein und dieselbe Form, eine Tatsache, die nur dadurch zu erklären ist, daß hier eine Form außerordentlich labil und sich im Moment des Entstehens sofort in die begünstigtere Konfiguration einstellt.

Wenn die früher geäußerte Vermutung zutrifft, daß das erst eingeführte Alkyl R' die Antistellung



einnimmt, so müßte bei dem oben erwähnten Tolyldiazon des Methyl-p-nitrobenzylesters die stabile Form folgende Konfiguration

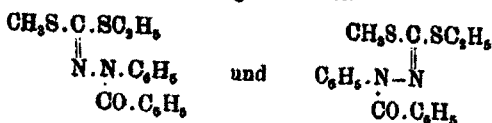


besitzen. Das würde zu der Folgerung führen, daß die Tendenz zur Umlagerung weniger durch die räumlichen Verhältnisse als vielmehr durch die chemische Natur der ihre Lage ändernden Teile der Molekel bedingt ist, und Stabilität hier dadurch auftritt, daß sich eine, wenn auch geringe Affinität des Nitrobenzyls zum basischen Hydrazinrest geltend macht. So plausibel eine derartige Annahme zunächst auch erscheint, so wird sie doch durch den experimentellen Befund nicht gestützt, denn bei dem Phenylhydrazon der gleichen Kombination läßt keine der beiden Formen eine größere Stabilität erkennen, während beim Bromphenylhydrazon wieder eine Form so labil ist, daß wir sie überhaupt nicht zu Gesicht bekamen.

Es war nun weiter von Interesse zu erfahren, wie die Verhältnisse sich gestalten, wenn der Imid-Wasserstoff des Hydrazons substituiert wird. Wir wählten hierzu zunächst den Benzoylrest, da einerseits durch frühere Untersuchungen¹⁾ bekannt war, daß die Aryldithiocarbazinsäuren leicht am α -Stickstoff benzoyliert werden und andererseits die Benzoylphenyldithiocarbazinsäureester durch gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Während die ersten Versuche zur Darstellung von isomeren Benzoylphenylhydrazonen keinen posi-

¹⁾ Busch u. Lingenbrink, dies. Journ. [2] 61, 341.

tiven Erfolg gebracht hatten, konnten wir durch Einführung von Äthyl in den Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylester und andererseits durch Methylieren des entsprechenden Äthylesters in der Tat zwei verschiedene Hydrazone gewinnen, die den beiden Konfigurationen



entsprechen müssen. Da von den einfachen Hydrazone bisher nur die der Nitrobenzylester krystallin und in zwei Isomeren aufgefunden worden sind, so haben wir hier die ersten isomeren Repräsentanten eines Esters mit den beiden niedrigsten Alphylen. Beide Formen sind farblos, während alle Kombinationen mit Nitrobenzyl mehr oder weniger intensiv gefärbt erscheinen. Bemerkenswert ist übrigens, daß die letzteren alle, auch die tief dunkelroten Formen von den gewöhnlichen Solventien mit hellgelber Farbe aufgenommen werden.

Über die Untersuchung der Semicarbazone von Dithiokohlensäureestern, die bereits sehr bemerkenswerte Resultate gezeitigt, wird bald berichtet werden.

Experimentelles.

Phenylhydrazone des Benzyl-orthonitrobenzyl-dithiokohlensäureesters.

a) Aus Phenylthiocarbazinsäurebenzylester¹⁾ und o-Nitrobenzylchlorid. Der Benzylester (2 g) wurde in siedendem Alkohol (150 ccm) gelöst, Pottasche (0,5 g) und die äquimolekulare Menge o-Nitrobenzylchlorid (1,25 g) hinzugefügt, worauf das Hydraxon als rotes Öl zur Abscheidung kam. Aus Chloroform-Alkohol krystallisierten lange, glänzende, goldgelbe Nadeln aus, die bei nochmaligen Umkrystallisieren in roten Nadelbüscheln vom Smp. 67° erschienen.

0,1248 g Subst. = 11,7 ccm N (20° und 761 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$. Ber.: 10,27 Gef.: 10,35 % N.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 60, 218.

b) Aus Phenylthiocarbaminsäure-o-nitrobenzylester¹⁾ und Benzylchlorid. Diese Form fällt aus der mit Pottasche versetzten alkoholischen Lösung der Komponenten ebenfalls zunächst als rotes Öl an. Aus der Lösung in Äther-Alkohol setzten sich zunächst kleine, goldgelbe Prismen ab; durch nochmaliges Aufnehmen in dem gleichen Solvens erhielten wir lebhaft glänzende, hübsche, hellrote Säulen, deren Smp. bei 88° lag.

0,2105 g Subst. = 0,474 g CO₂ und 0,0927 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂N₂S₂. Ber.: C 61,61 H 4,64
Gef.: C 61,41 H 4,89

Beide Isomeren sind gleich leicht löslich in Chloroform und Äther, weniger leicht in Alkohol. Erhält man die eine oder andere Form im Wasserbad etwa eine Stunde lang im Schmelzfluß, löst die Masse in Äther und fügt Alkohol hinzu, so kommen beim langsamen Verdunsten des Äthers jedesmal beide Formen in schätzungsweise gleichen Mengen nebeneinander zur Krystallisation.

p-Tolyldithiohydrazone von Dithiokohlensäureestern.

Die für die Gewinnung dieser Hydrazone zunächst erforderlichen p-Tolyldithiocarbaminsäureester sind in Form des Methyl-, Äthyl- und Benzylesters bereits bekannt²⁾, während wir die o- und p-Nitrobenzyl-Verbindung neu darstellen mußten. Bei der Bereitung der Nitrobenzylester macht sich insofern eine Schwierigkeit geltend³⁾, als die Reaktion zwischen Nitrobenzylchloriden und tolyldithiocarbaminsäurem Kali nicht bei der Bildung des einfachen Esters C₇H₇.NH.NH.CO₂.C₆H₄.NO₂ stehen bleibt, sondern das Chlorid gleich weiter unter Bildung des Hydrazons C₇H₇.NH.N:C(S.C₆H₄.NO₂)₂ einwirkt, wodurch dann ein Teil der Carbazinsäure aus dem Salz in Freiheit gesetzt wird und in bekannter Weise zerfällt. Die Reaktion verläuft sogar vorwiegend in der letztgenannten Richtung, wenn man die alkoholischen Lösungen der Komponenten direkt zusammengießt, während die Hydrazonbildung zurücktritt, sobald man dafür sorgt, daß das Kaliumsalz während des Prozesses im Überschuß vorhanden bleibt.

¹⁾ Ber. 34, 1123.

²⁾ Dies. Journ. [2] 60, 219.

³⁾ Vergl. Ber. 34, 1122.

p-Tolyldithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester,
 $C_7H_7.NH.NH.OS.SCH_2.C_6H_4.NO_2$.

Für die Bereitung des Esters ergibt sich nach dem oben Gesagten folgende Arbeitsweise. Die verdünnte alkoholische Lösung von tolyldithiocarbazinsäurem Kalium¹⁾ wird in größeren Zwischenräumen mit einer alkoholischen Lösung der äquimolekularen Menge p-Nitrobenzylchlorid in kleinen Portionen versetzt. Die Umsetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wobei das Reaktionsprodukt gleich krystallinisch abgeschieden wird. Nachdem alles Chlorid eingetragen, überläßt man die Flüssigkeit noch einige Zeit sich selbst und verdünnt dann zur völligen Abscheidung des Reaktionsproduktes mit etwas Wasser. Die entstandene gelbrote Krystallmasse gibt sich dem bloßen Auge schon als ein Gemenge zweier verschiedener Körper, eines gelblichen und eines roten zu erkennen; die Trennung gelingt ohne Mühe durch Behandeln mit Chloroform, von welchem fast ausschließlich der rote Körper, das Tolyldithiazon des Dithiokohlensäuredi-p-nitrobenzylesters, aufgenommen wird. Der ungelöst bleibende, gelbe Rückstand bildet den bei weitem überwiegenden Anteil; er krystallisiert aus Alkohol in derben, gelben Nadeln vom Smp. 127°, die von Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen werden. Wie der entsprechende Ester der Phenylthiocarbazinsäure löst sich die Substanz mit dunkelroter Farbe in alkoholischem Kali, auch ergab die Schwefelbestimmung auf den oben verzeichneten Nitrobenzylester stimmende Zahlen.

0,211 g Subst. = 0,2988 g BaSO₄.

$C_{15}H_{15}O_2N_2S_2$: Ber.: 19,21 Gef.: 19,28 % S.

Das aus dem Chloroformauszug beim Verdunsten des Solvens zurückbleibende

p-Tolyldithiazon des Dithiokohlensäuredi-p-nitrobenzylesters

krystallisiert aus Eisessig in glänzenden, roten, spießigen Nadeln, die bei 116° schmelzen. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

¹⁾ Es ist für gewöhnlich nicht erforderlich, das Salz zu isolieren, vergl. diesbezügl. Ber. 36, 1365, Fußnote.

298 Busch u. Krapf: Isomere Hydrazone etc.

0,187 g Subst. = 14,8 ccm N (18° und 746 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_4S_2$ Ber.: 11,96 Gef.: 12,28 % N.

p-Tolyldithiocarbazinsäure-o-nitrobenzylester,
 $C_7H_7.NH.NH.CS_2.CH_2.C_6H_4.NO_2$ (1, 2),

aus tolyldithiocarbazinsäurem Kali und o-Nitrobenzylchlorid. Die Darstellung wurde nach dem beim Paraderivat angegebenen Verfahren bewerkstelligt. Gelbe Nadeln, die sich nach einiger Zeit grünlich färben. Smp. 147°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig.

0,1954 g Subst. = 22,1 ccm N (19° und 746 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_4S_2$ Ber.: 12,61 Gef.: 12,75 % N.

Das als Nebenprodukt anfallende

Tolyhydrazon, $C_7H_7.NH.N:C(SCH_2.C_6H_4.NO_2)_2$,

bildet haarfeine, verfilzte, goldgelbe Nadeln vom Smp. 134°. Merkwürdigerweise bekommt man also hier eine gelbe Form, während beim Paranitrobenzylester eine dunkelrote anfiel. —

Die nunmehr zu beschreibenden Tolyhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester können alle ohne Mühe gewonnen werden, indem man den Carbazinsäureester, in wenig Alkohol gelöst, mit der zur Bildung des Kaliumsalzes



erforderlichen Menge Pottasche und so viel Wasser zusammenbringt, daß alles Carbonat in Lösung geht, und nun genau die berechnete Menge des betr. Halogenalkyls in Substanz oder alkoholischer Lösung hinzugibt. Die Reaktion vollzieht sich innerhalb kurzer Frist, ohne daß Wärmezufuhr erforderlich ist, wobei das Hydrazon gleich auskristallisiert oder als meist bald erstarrendes Öl niederschlägt.

Die Isomeren seien wie früher in der Weise bezeichnet, daß das Alkyl des Carbazinsäureesters, von dem man ausgegangen, vorangesetzt wird und in der Formel die Antistellung einnimmt.

p-Tolyhydrazone des Dithiokohlensäure-methyl-
 p-nitrobenzyl-esters.

a) $C_7H_7.NH.N$

b) $C_7H_7.NH.N$

$NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CSCH_3$

$CH_3.S.CSCH_2.C_6H_4.NO_2$ (1, 4)

a) Schön granatrote, glänzende, derbe, spießige Nadeln. Smp. 115°. Löslich in warmem Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwer in Gasolin.

0,2116 g Subst. = 0,4812 g CO₂ u. 0,0985 g H₂O. — 0,1735 g Subst. = 19,2 ccm N (24° u. 746 mm). — 0,1695 g Subst. = 0,2288 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁O₂N₃S₂. Ber.: C 55,33 H 4,90 N 12,10 S 18,44 %
Gef.: C 55,58 H 5,21 N 12,17 S 18,52 %

Das vorliegende Hydrazon des Methyl-p-nitrobenzylesters stellt die erste bisher erhaltene stabile Form eines Dithio-kohlensäurehydrazons dar: es blieb sowohl in siedendem Alkohol wie selbst bei mehrstündigem Erhitzen über die Temperatur des Schmelzpunktes unverändert.

b) Glasglänzende, zu Büscheln vereinigte, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Smp. 57°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Äther und Eisessig, schwerer in Alkohol.

0,1903 g Subst. = 0,259 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁O₂N₃S₂. Ber.: 18,44 Gef.: 18,65 % S.

Wird dieses Hydrazon ca. 1 Stunde lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt, so krystallisiert aus der alkoholischen Lösung der Schmelze ausschließlich die oben beschriebene rote Modifikation vom Smp. 115° aus.

Tolyldithiohydrazone des Äthyl-p-nitrobenzylesters.

a) C₇H₇.NH.N

b) C₇H₇.NH.N

NO₂.C₆H₄.CH₂S.C.SCH₂C₂H₅

C₆H₅S.C.SCH₂.C₂H₄.NO₂

a) Rote, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Smp. 70°. Löslich im Alkohol und Eisessig, leichter in Äther, Benzol und Chloroform.

0,2269 g Subst. = 28,7 ccm N (17° u. 747 mm).

C₁₇H₁₉O₂N₃S₂. Ber.: 11,63 Gef.: 11,9 % N.

b) Das Hydrazon aus Tolyldithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester und Jodäthyl fiel als rotes Öl an, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

p-Tolyldithiohydrazone des Benzyl-p-nitrobenzylesters.

a) C₇H₇.NH.N

b) C₇H₇.NH.N

NO₂.C₆H₄.CH₂S.C.SCH₂C₆H₅

C₆H₅.CH₂S.C.SCH₂.C₆H₄.NO₂

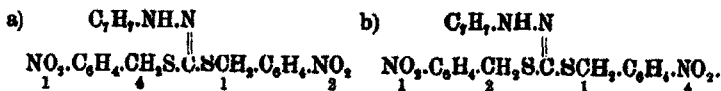
a) Kleine, glänzende, zu Büscheln vereinigte, rote Nadeln. Smp. 119°. Leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Äther und Alkohol, sehr schwer in Gasolin.

b) Aus Tolyldithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester und Benzylchlorid erhielten wir ebenfalls rote Nadeln vom Smp. 119°, aus Chloroform-Alkohol setzten sich bei langsamem Verdunsten des Chloroforms granatrote, vierseitige Tafeln ab, die ebenfalls bei 119° schmolzen. Als wir das aus dem Benzylester und p-Nitrobenzylchlorid gewonnene Hydrazon unter den gleichen Bedingungen zum Krystallisieren brachten, entstanden schöne, rautenförmige, glänzende Tafeln, die jedoch eine mehr hellrote Farbe aufwiesen und etwas höher, bei 120° schmolzen.

Herr Prof. Dr. Lenk, dahier, hatte die Liebenswürdigkeit, die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Krystalle zu untersuchen, wobei sich zeigte, daß beide dem monoklinen System angehören und sich krystallographisch nicht voneinander unterscheiden.

Es ist also im vorliegenden Falle ein und dieselbe Hydrazonform entstanden.

p-Tolyldithiohydrazone des p-Nitrobenzyl-o-nitrobenzylesters.



a) Das zunächst ölig anfallende Hydrazon krystallisiert aus Alkohol in feinen, orangefarbenen Nadeln, aus Benzol-Ligroin in büschelweise zusammenstehenden, orangefarbenen Säulen. Smp. 124°. Löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform.

0,154 g Subst. = 0,1531 g BaSO₄.

C₂₂H₂₀O₄N₄S₄. Ber.: 18,67 Gef.: 18,65 % S.

b) Das Hydrazon kommt aus Chloroform-Alkohol in prächtigen, hellroten Säulen zur Abscheidung, die bei 80° schmelzen und in der Löslichkeit kaum einen Unterschied gegenüber dem Isomeren aufweisen.

0,2039 g Subst. = 22,1 ccm N (19° und 728 mm).

C₂₂H₂₀O₄N₄S₄. Ber.: 11,96 Gef.: 11,92 % N.

Wird das Hydraxon eine Stunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt, so stellt sich in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen ein. Löst man die Schmelze in Chloroform und fügt Alkohol hinzu, so krystallisiert zunächst das hochschmelzende Isomere aus, das allem Anschein nach die Hauptmenge bildet, während aus dem Filtrat sich ein Gemenge abscheidet, das vorwiegend aus der Form b besteht. — Der Schmelzfluß von a (hier wurde eine Stunde lang auf 135° erhitzt) lieferte aus Äther-Alkohol zunächst die niedrig schmelzende Form (b), späterhin krystallisierte das Isomere aus, beide in annähernd gleicher Menge.

p-Bromphenylhydrazone.

Auch hier erwiesen sich die Kombinationen mit p-Nitrobenzylestern vermöge ihres guten Krystallisationsvermögens als sehr geeignet für unsere Untersuchung. Bei der Darstellung der Nitrobenzylester der p-Bromphenyldithiocarbazinsäure entstanden neben den gewünschten Estern wieder als Nebenprodukt die Hydrazone $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{.NH.N:C(SOCH}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2)_2$; um deren Bildung nach Möglichkeit zu vermeiden, verfährt man wie beim tolyldithiocarbazinsäurem Kali angegeben.

Bromphenyldithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{.NH.NH.OS.SCH}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$ (p).

Bringt man die alkoholischen Lösungen von p-bromphenyldithiocarbazinsäurem Kali und p-Nitrobenzylchlorid zusammen, so kommt alsbald ein Gemenge von gelben und roten Nadeln zur Abscheidung. Das Hauptprodukt, die gelben Nadeln, wird durch Behandeln mit wenig Chloroform von dem roten Körper befreit; es stellt den oben verzeichneten Nitrobenzylester dar und krystallisiert aus Alkohol in langen, hellgelben, durchsichtigen Nadeln, die bei 135°—136° schmelzen. Löslich in Äther, ²Alkohol, Eisessig und Chloroform, leicht in Benzol und schwer in Gasolin.

0,2107 g Subst. = 0,0986 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}$. Ber.: 20,10 Gef.: 19,88 % Br.

Das in dem Chloroformauszug enthaltene
p-Bromphenylhydrazon des Dithiokohlensäure-di-p-nitrobenzylesters
krystallisiert nach Zusatz von Alkohol beim Verdunsten des

Chloroforms in glänzenden, roten Nadeln vom Smp. 182° aus. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig.

0,1978 g Subst. = 0,1718 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2\text{Br}$. Ber.: 12,0 Gef.: 11,98 % S.

p-Bromphenyldithiocarbazinsäure-o-nitrobenzylester,
 $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NHC}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2(\text{o})$.

Feine weiße Nadeln. Smp. 156° — 157° . Löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Gasolin.

0,176 g Subst. = 17,5 ccm N (20° und 730 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2\text{Br}$. Ber.: 10,55 Gef.: 10,79 % N.

Das neben dem Ester in geringer Menge entstandene und durch Aufnahme mit wenig Chloroform leicht von ihm zu trennende Hydrazon $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_2$ schießt aus Chloroform-Alkohol in feinen, verfilzten, hellroten Nadeln vom Smp. 119° an.

p-Bromphenylhydrazon des Dithiokohlensäure-
 methyl-p-nitrobenzylester,

$\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}$

$\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$

a) Aus Bromphenyldithiocarbazinsäuremethylester und p-Nitrobenzylchlorid. Schöne, glänzende, rote Prismen. Smp. 120° — 121° . Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und schwer in Alkohol.

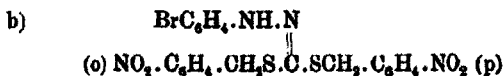
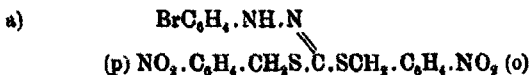
b) Aus p-Nitrobenzylester und Jodmethyl. Rote Prismen, deren Schmelzpunkt bei 119° gefunden wurde. Die Löslichkeitsverhältnisse waren die gleichen wie bei der aus dem Methylester gewonnenen Substanz.

Die optische und krystallographische Untersuchung, die wir wiederum Herrn Prof. Lenk verdanken, ergab, daß beide Produkte identisch sind. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an und stellen augitähnliche, schlanke Prismen $\infty P \infty P \infty$ mit flachen Klinodomen oder Pyramiden als Endflächen dar.

0,2386 g Subst. = 22 ccm N (21° und 740 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2S_2Br$. Ber.: 10,19 Gef.: 10,21 % N.

Bromphenylhydrazone des o-p-dinitrobenzylesters.



a) Aus dem o-Nitrobenzylester und p-Nitrobenzylchlorid. Aus Chloroform-Alkohol in zu Drüsen verwachsenen, kleinen, derben, goldgelben Nadeln. Smp. 118°—114°. Leicht löslich in Benzol, weniger leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Alkohol.

0,1919 g Subst. = 0,1627 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{17}O_4N_4S_2Br$. Ber.: 12,01 Gef. 11,65 % S.

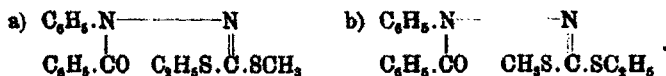
b) Aus dem p-Nitrobenzylester und o-Nitrobenzylchlorid dünne, verfilzte, orangefarbene Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). Smp. 107°.

0,2113 g Subst. = 20,5 ccm N (20° und 726 mm).

$C_{21}H_{17}O_4N_4S_2Br$. Ber.: 10,51 Gef.: 10,59 % N.

Die eine wie die andere Form liefert, wenn sie einige Zeit im Schmelzfluß erhalten wird, ein Gemenge beider Isomeren und zwar in annähernd gleichem Mengenverhältnis.

Benzoylphenylhydrazone des Dithiokohlensäure-methyl-äthylesters.



a) Aus Benzoylphenyldithiocarbaminsäuremethylester¹⁾ und Jodäthyl. Der fein pulverisierte Methylester wurde mit der berechneten Menge wässriger Pottaschelösung angeschüttelt, wobei ein großer Teil bereits in Lösung geht, dann Jodäthyl (1 Mol.) hinzugegeben und so lange unter gelindem Erwärmen geschüttelt, bis nur mehr ein geringer Rückstand vorhanden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 61, 341.

304 Busch u. Krapf: Isomere Hydrazone etc.

Aus der nunmehr filtrierten Flüssigkeit fielen beim Abkühlen in Eiswasser langsam kleine, weiße Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielten wir schöne, wasserhelle Säulen von Smp. 93°, ebenso aus Äther-Gasolin, während aus reinem Gasolin mehr spießige Nadeln anschossen, die gegen 94° schmolzen. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, etwas weniger im Gasolin.

0,2004 g Subst. = 15,9 ccm N (24° und 736 mm).

$C_{17}H_{15}ON_2S_2$. Ber.: 8,48 Gef.: 8,61 % N.

b) Wird in der gleichen Weise aus Benzoylphenyldithiocarbazinsäureäthylester¹⁾ und Jodmethyl gewonnen; es krystallisiert aus Alkohol in derben, weißen Nadeln von Smp. 83°—84°, aus Gasolin in diamantglänzenden, harten Nadeln, die etwas höher, nämlich bei 85°—86° schmolzen. Die Löslichkeit ist annähernd die gleiche wie die von a.

0,1878 g Subst. = 14,6 ccm N (20° und 732 mm). — 0,1432 g Subst. = 0,2001 g BaSO₄.

$C_{17}H_{15}ON_2S_2$. Ber.: N 8,48 S 19,39 %
Gef.: N 8,55 S 19,21 %

Wurde das erste Hydrason a einige Zeit lang bei 110° zum Schmelzen gebracht und das gelbliche Öl dann in wenig warmem Alkohol aufgenommen, so setzte sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein Haufwerk von Nadeln ab, das bei 70° schmolz und unter der Lupe als ein Gemenge von weißen und mehr wasserhellen Nadeln erschien. Ganz die gleiche Beobachtung machten wir, als das Isomere b eine Stunde lang im siedenden Wasserbad im Schmelzen erhalten worden war. Allem Anscheine nach stellt sich also auch hier ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen ein.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 61, 343.

Aus dem Chemischen Laboratorium der
Akademie der Wissenschaften zu München:

Über die Bologneser Leuchtsteine;

von

L. Vanino und E. Zumbusch.

(Dritte Mitteilung.)

In den früheren Mitteilungen haben wir erwähnt, daß bei der Herstellung gut lumineszierender Leuchtmassen nur ein Teil des Erdalkalis mit Schwefel in Verbindung tritt. Zweck dieser Arbeit war nun in erster Linie, die Menge des geschwefelten Erdalkalis an den verschiedensten Luminophoren festzustellen und diese auf ihr Leuchtvermögen zu prüfen.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Sulfid wurde folgende Grundmasse

CaO	40 g
K ₂ CO ₃	1 g
Na ₂ CO ₃	1 g
Li ₂ CO ₃	2 g
Stärke	2 g
Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
RbNO ₃	2 ccm (1 : 100 aq.)

mit je 6, 12, 24 und 48 g Schwefel, sorgsam abgewogen, gemischt und $\frac{3}{4}$ Stunden lang geglüht. Die Massen wurden noch warm aus dem Ofen genommen, von den eventl. anhaftenden Schlacken befreit, gewogen, feinst gepulvert und verschlossen in den Exsiccator gestellt.

Die nach der Methode von Fresenius ausgeführten Schwefelbestimmungen ergaben folgende Resultate.

Ein Leuchtstein mit 6 g Schwefel:

1. Angewandt 0,8062 g Substanz. Gefunden 0,7756 g BaSO₄ = 13,27 % Schwefel.
2. Angewandt 0,8888 g Substanz. Gefunden 0,6122 g BaSO₄ = 13,22 % Schwefel.

306 Vanino u. Zumbusch: Über Bologneser Leuchtsteine.

Mit 12 g Schwefel:

1. Angewandt 0,4044 g Substanz. Gefunden 0,6588 g $BaSO_4$ = 22,48 % Schwefel.
2. Angewandt 0,4462 g Substanz. Gefunden 0,7298 g $BaSO_4$ = 22,82 % Schwefel.

Mit 24 g Schwefel:

1. Angewandt 0,3552 g Substanz. Gefunden 0,8544 g $BaSO_4$ = 33,19 % Schwefel.
2. Angewandt 0,4788 g Substanz. Gefunden 1,1590 g $BaSO_4$ = 33,89 % Schwefel.

Mit 48 g Schwefel:

1. Angewandt 0,6652 g Substanz. Gefunden 1,6870 g $BaSO_4$ = 34,88 % Schwefel.
2. Angewandt 0,5190 g Substanz. Gefunden 1,8224 g $BaSO_4$ = 34,97 % Schwefel.

Aus diesen Analysen ergab sich, daß Leuchtsteine, welche mit mehr Schwefel hergestellt wurden, wie voranzusehen war, auch einen größeren Gehalt an Schwefel aufweisen. Es zeigte sich aber auch, daß das Maximum der Bindung von Schwefel bei ca. 33 % erreicht ist, daß selbst bei der doppelten Menge von Schwefel, nämlich 48 g, nur 1,6 % Schwefel mehr erhalten werden konnte. Bei der Prüfung dieser Luminophore auf ihre Phosphoreszenz ergab sich ferner, daß bei Anwendung von 6, 12 und 24 g Schwefel ein guter Leuchteffekt zu konstatieren ist, daß er aber bei Verwendung von 24—48 g wesentlich abgeschwächt wird.

Wie schon früher erwähnt, erhalten die Luminophore neben dem Sulfid sämtlich auch Polysulfid, welches nach unserer früher ausgesprochenen Ansicht von günstigem Einfluß auf die Phosphoreszenz zu sein scheint. Wir entschlossen uns daher, auf dasselbe näher einzugehen, und suchten durch Feststellung des Polysulfidgehaltes der Luminophore einige Anhaltspunkte zu gewinnen.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

I. Leuchtstein mit 6 g Schwefel:

1. Angewandt 4,4020 g Substanz. Gefunden 0,0475 g Schwefel = 1,08 % Schwefel.
2. Angewandt 4,3982 g Substanz. Gefunden 0,0422 g Schwefel = 0,96 % Schwefel.

II. Mit 12 g Schwefel:

1. Angewandt 5,1992 g Substanz. Gefunden 0,1204 g Schwefel = 2,31 % Schwefel.

2. Angewandt 4,9206 g Substanz. Gefunden 0,1068 g Schwefel = 2,17 % Schwefel.

III. Mit 24 g Schwefel:

1. Angewandt 4,2900 g Substanz. Gefunden 0,0449 g Schwefel = 1,05 % Schwefel.
2. Angewandt 3,7552 g Substanz. Gefunden 0,0292 g Schwefel = 0,78 % Schwefel.
3. Angewandt 3,6904 g Substanz. Gefunden 0,0290 g Schwefel = 0,79 % Schwefel.

IV. Mit 48 g Schwefel.

1. Angewandt 6,1874 g Substanz. Gefunden 0,0435 g Schwefel = 0,70 % Schwefel.
2. Angewandt 5,0672 g Substanz. Gefunden 0,0270 g Schwefel = 0,53 % Schwefel.
3. Angewandt 4,6628 g Substanz. Gefunden 0,0250 g Schwefel = 0,54 % Schwefel.
4. Angewandt 4,2424 g Substanz. Gefunden 0,0168 g Schwefel = 0,40 % Schwefel.

Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß wir eine genau abgewogene Menge mit 50 ccm Sodälösung auskochten, den Schwefel mit verdünnter Salzsäure abschieden und auf dem Wasserbade erwärmten, bis sich die Schwefelteilchen zusammenballten. Darauf wurde der Schwefel auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Wie man sieht, gibt diese Methode keine besonders guten Resultate, immerhin aber läßt sich aus dem ziffernmäßigen Ergebnis ersehen, daß die Polysulfidmenge bei 12 g Schwefel am größten ist. Es scheinen also die Bedingungen bei 12 g am günstigsten zu liegen und verschiedene Versuche haben auch ergeben, daß gerade die mit 12 g hergestellten Lumino-phore zu den besten gezählt werden müssen. Ferner haben diese Versuche gezeigt, daß der Gehalt an Polysulfid verhältnismäßig gering ist und in den engen Grenzen zwischen $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ % schwankt.

Zur Beantwortung der Frage, ob wirklich der Polysulfidgehalt die wesentliche Bedingung zur Erhöhung der Phosphoreszenz ist, wurde noch eine Reihe von Versuchen angestellt. Dabei ergab sich, daß die Phosphoreszenz gering war, wenn keine Schwefelabscheidung eintrat. Als wir nämlich eine ge-

wöhnliche Kalkmasse mit 6 g Schwefel im offenen Tiegel glühten, war im fertigen Produkt wohl Sulfid aber kein Polysulfid nachzuweisen und das Leuchtvermögen erwies sich ebenso schlecht, wie das einer mit 8 g Schwefel hergestellten Kalkleuchtmasse, welche ebenfalls Sulfid, aber kein Polysulfid enthielt.

Es lag daher der von uns geäußerte Gedanke ohne Zweifel nahe, daß das fehlende Polysulfid die Ursache der mangelhaften Phosphoreszenz ist. Andererseits war es aber auch nicht ausgeschlossen, daß nur die allzugerings Menge Monosulfid die Veranlassung hierzu ist. — Die folgenden Versuche galten daher der Darstellung von Luminophoren, die möglichst viel Monosulfid enthielten. Zu diesem Zwecke gingen wir von Marienglas sowie von durchsichtigem Gyps von Montmartre aus und glühten diese Mineralien tagelang mit überschüssiger Kohle. Beide Calciumsulfide leuchteten für sich nicht. Nach den üblichen Zusätzen von Metall und Schmelzmittel aber war eine wenn auch sehr geringe Phosphoreszenz zu bemerken. Wie vorauszusehen war, konnten Polysulfide hier nicht nachgewiesen werden und das Monosulfid hat daher auch in diesem Falle, wo es in größerer Menge zur Anwendung kam, den Leuchteffekt ungünstig beeinflußt.

Hingegen erzielten wir durch Zusatz von 1,5 g Schwefel zu 10 g Calciumsulfid eine etwas stärkere und besonders länger anhaltende Phosphoreszenz. Die Masse färbte sich am Lichte rötlich und zeigte auch nach geeigneter Behandlung eine Schwefelabscheidung. — Wie wir bemerkten, sintern die Leuchtsteine, die nur aus Monosulfid und den nötigen Zusätzen bestehen, sehr stark zusammen und bilden steinharte Massen.

Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen erkannten wir ferner, daß durch einen Zusatz von Calciumoxyd nicht nur ihre Konsistenz lockerer wird, sondern ihr Leuchteffekt sich auch wesentlich verbessert. So gestaltet sich die Lumineszenz bei Verwendung von nur 7 g Calciumsulfid und 13 g Calciumoxyd auffallend gut. Ein Zusatz von Schwefel vermag eine derartige Steigerung des Phosphoreszenzvermögens nicht herbeizuführen.

Demnach scheint man bei den Leuchtsteinen in erster Linie auch ihre Konsistenz berücksichtigen zu müssen, und die

günstige Einwirkung des Calciumoxydes auf dieselbe findet durch diese Versuche eine weitere Bestätigung. Geringe Lumineszenz bei starker Sinterung beobachteten auch Lenard und Klatt¹⁾, die das Eindringen von Verunreinigungen aus den Tiegelwänden in die Schmelze dafür verantwortlich machen und ebenfalls das Calciumoxyd als ein sehr günstiges Einbettungs- und Verdünnungsmittel erkannt haben.²⁾ Daß aber auch die Sorte des Kalkes für die Phosphoreszenz sehr von Belang ist, haben schon unsere früheren Untersuchungen ergeben.

Um zu ermitteln, ob vielleicht ungeeignetes Calciumoxyd weniger Schwefel zu binden vermag, wurde ein besonders schlechtleuchtender Stein, der aus 40 g Calciumoxyd pro analysi, 6 g Schwefel und den gewöhnlichen Zusätzen hergestellt war, in bezug auf seinen Gehalt an Gesamtschwefel und an Polysulfid-schwefel einer quantitativen Bestimmung unterzogen.

An Gesamtschwefel war vorhanden:

1. Angewandt 0,3142 g Substanz. Gefunden 0,3480 g BaSO₄ = 15,28 % Schwefel.
2. Angewandt 0,3530 g Substanz. Gefunden 0,3872 g BaSO₄ = 15,18 % Schwefel.

An Polysulfid war vorhanden:

1. Angewandt 4,7706 g Substanz. Gefunden 0,0446 g Schwefel = 0,94 % Schwefel.
2. Angewandt 5,5580 g Substanz. Gefunden 0,0534 g Schwefel = 0,96 % Schwefel.

Ein Vergleich zeigt, daß die quantitativen Ergebnisse kaum von denen eines ausgezeichneten Luminophors abweichen, und diese Untersuchungen haben daher unzweifelhaft ergeben, daß das Calciumoxyd auf die Menge des sich bildenden Sulfides keinen Einfluß hat. Hingegen scheint die Kalksorte auf die Art der Bindung des Schwefels einzuwirken, denn die äußerst langsame Abscheidung des Polysulfides bei Verwendung ungeeigneten Calciumoxydes läßt auf eine innigere Bindung des Schwefels schließen, welche das lichtempfindliche System weniger labil und damit weniger phosphoreszenzfähig macht.

¹⁾ Lenard u. Klatt, Ann. Phys. 15, 655 (1904).

²⁾ Vgl. Dreher, Chemiker-Ztg. 1881, S. 723.

310 Vanino u. Zumbusch: Über Bologneser Leuchtsteine.

Die im vorstehenden Teile unserer Arbeit niedergelegten Versuche wurden sämtlich mit einer Kalkmasse ausgeführt. Es war nun selbstverständlich, diese auch auf die Calciumstrontiummasse auszudehnen, der inbezug auf ihren Leuchteffekt und langsames Abklingen die erste Stelle gebührt. Diese Masse enthält an Stelle von Calcium zum Teil Strontiumcarbonat bzw. Oxyd und findet ihren Ausdruck in folgender Vorschrift:

CaO	20 g
SrCO ₃ bzw. SrO	20 g
S	6 g
Na ₂ CO ₃	1 g
K ₂ CO ₃	1 g
Li ₂ CO ₃	2 g
Stärke	2 g
Bi(NO ₃) ₃ 5 H ₂ O	2 cem (0,5 : 100 Alk)
Rb. NO ₃	2 cem (1 : 100 aq.).

Die Analyse wurde wie bei der Kalkmasse ausgeführt. Die Strontiumcarbonatmasse wog 45 g. Ihr Gesamtschwefel betrug:

1. Angewandt 0,5300 g Substanz. Gefunden 0,4592 g BaSO₄ = 11,96 % Schwefel.
2. Angewandt 0,4198 g Substanz. Gefunden 0,3660 g BaSO₄ = 12,08 % Schwefel.

Das Gewicht der Calciumoxydstrontiumoxydmasse betrug nach dem Glühen 46,7 g, sie enthielt an Gesamtschwefel:

1. Angewandt 0,4807 g Substanz. Gefunden 0,4096 g BaSO₄ = 11,75 % Schwefel.
2. Angewandt 0,5074 g Substanz. Gefunden 0,4258 g BaSO₄ = 11,57 % Schwefel.

Aus der Analyse ergibt sich, daß der Ersatz der Hälfte des Kalkes durch Strontiumcarbonat oder Strontiumoxyd keinen Einfluß auf den Gehalt an Schwefel ausübt, und inbezug auf diesen unterscheiden sich daher auch diese durch prächtigste Lumineszenz ausgezeichneten Phosphore nicht von minderleuchtenden Steinen.

Als Resultat dieser gesamten Untersuchungen über den Sulfidgehalt der Phosphore hat sich demnach ergeben, daß der Gehalt an Schwefel in gut leuchtenden Steinen zwischen 12—33% variieren kann, also einen ziemlich weitgehenden Spielraum gestattet.

In der ersten Mitteilung wurden bereits auch die günstigsten Mengenverhältnisse für Zusätze farbloser Salze erwähnt. — In den meisten Vorschriften findet sich aber außerdem noch ein Zusatz von Stärke angegeben. Offenbar kommt diese als Reduktionsmittel in Betracht und daher wurde in folgendem auch ihr Einfluß auf die Luminenzenz noch zu ermitteln gesucht. — Zu diesem Zwecke wurden zwei gleiche Leuchtsteinmischungen hergestellt, von denen die eine einen Zusatz von Stärke erhielt, die andere aber nicht. Um anderweitige Glühverluste soviel wie möglich auszuschließen, waren 40 g Calciumoxyd mit je 2 ccm Wismut- und Rubidiumnitratlösung eine Stunde lang ausgeglüht und die nötigen Beimengungen durch vollständige Trocknung vorbereitet worden. Die Massen erhielten folgende Zusammensetzung:

1.	CaO mit Bi- und Rb-Gehalt	19 g
	S	3 g
	K ₂ CO ₃	0,5 g
	Na ₂ CO ₃	0,5 g
	Li ₂ CO ₃	1 g
2.	CaO mit Bi- und Rb-Gehalt	19 g
	S	3 g
	K ₂ CO ₃	0,5 g
	Na ₂ CO ₃	0,5 g
	Li ₂ CO ₃	1 g
	Stärke	1 g

Das mit Stärke hergestellte Produkt erwies sich inbezug auf den Leuchteffekt unzweifelhaft besser und auch die Abscheidung des Polysulfidschwefels vollzog sich auf Zusatz von Säuren hier etwas schneller als in der anderen Masse.

Dieser günstige Einfluß führte zu weiteren Versuchen mit steigender Menge an Stärke. Einer gewöhnlichen Kalkleuchtsteinmischung setzten wir zuerst keine Stärke, dann je 2, 4, 6 und 8 g derselben zu. Die Glühverluste betragen in den entsprechenden Produkten 3%, 6,15%, 9,82%, 11,48% und 13%; mit einer Menge von 4 g Stärke hergestellte Massen nahmen jedoch im Leuchteffekte ab mit 6 g leuchteten sie schlecht, mit 8 g gar nicht mehr. — Eine ähnliche Beobachtung machten wir mit denselben Mengenverhältnissen an einem mit Lithium- und Thorzusatz hergestellten Strontiumcarbonatstein. Ohne Zusatz von Stärke oder mit 2 g derselben war sehr

312 Vanino u. Zumbusch: Über Bologneser Leuchtsteine.

schöne Phosphoreszenz vorhanden, sie verlosch aber bei 4, 6 und 8 g. Die Glühverluste wuchsen hierbei von 20,21% bei fehlendem Stärkezusatz bis zu 22,45%, 23,5%, 30% und 39,1%.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß ein Zusatz von ca. 4% Stärke besonders für die Calcimoydsteine am vorteilhaftesten ist.

Gute Resultate erzielten wir auch bei Verwendung von Rohrzucker an Stelle der Stärke, während mit Kienruß nur Massen zu erhalten waren, die sich zwar weiß brannten, aber schlecht leuchteten.

Eigentümlicherweise wird durch Druck, wie dies schon früher von Lenard und Klatt¹⁾ sowie von Waentig²⁾ beobachtet wurde, die Phosphoreszenz stark beeinflußt. Hierbei ist das Zurückgehen der Phosphoreszenz verbunden mit einer Veränderung der eigentlichen Körperfarbe. — Verrieben wir z. B. die weißlich aussehenden Calciummassen, die grünlich-weißen Strontium- und die gelblich-weißen Bariumphosphore, so verloren sie ihre ursprüngliche Farbe und nahmen einen mehr oder minder grauen Ton an. Eine rötliche Färbung entstand jedoch, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, nur, wenn man die Massen am Lichte verrieb, während sie beim Pulvern im Dunkeln niemals zu bemerken war. So nahm z. B. folgende grünlich-weiße Strontiummasse

SrCO ₃	40 g
S	6 g
Li ₂ CO ₃	1 g
Th(NO ₃) ₄	2 ccm (0,5:100 Alk.)

im Dunkeln verrieben einen grau-gelblichen Ton an, wurde sie dann aber dem Lichte ausgesetzt, so trat sofort die rötliche Farbe auf. Diese ist daher auf die direkte Einwirkung von Licht zurückzuführen.

Welche Bestandteile der Leuchtmassen für das Auftreten dieser Anlaufarbe in Betracht kommen, wurde im folgenden noch zu ermitteln versucht. — Es ist als Ursache dieser Anlaufarbe schon sowohl der Metallgehalt, wie der Schwefelgehalt der Masse angenommen worden und unsere Versuche ließen

¹⁾ Lenard u. Klatt, Ann. Phys. 12, 439 (1903).

²⁾ Waentig, Z. phys. Chem. 44, 499 und 51, 455 (1905).

erkennen, daß wahrscheinlich der Schwefel das Anlaufen der Phosphore am Lichte bedingt.

Es trat nämlich bei Verwendung größerer Metallmengen, z. B. von 6 ccm Wismutlösung auf 40 g Calciumoxyd, nur eine Gelbfärbung der Produkte, aber niemals eine stärkere Anlauf-farbe auf, während diese ohne Ausnahme mit steigendem Schwefelgehalte an Intensität bedeutend zunahm. So liefen mit 6 g und 9 g Schwefel dargestellte Calciumsteine auch bei langem Stehen im Lichte kaum etwas an, schwefelreichere Phosphore aber überzogen sich schon nach einigen Sekunden mit einer rötlichen, ja rötlichbraunen Farbe.

Eine weitere Frage war, ob diese Anlauffarbe etwa von einer durch das Licht bewirkten Zersetzung des Sulfides bzw. Polysulfides herrühre. Zum Nachweise von etwaigem freien durch die Belichtung abgeschiedenen Schwefel wurden deshalb je 2 g der schwefelreichsten Kalkleuchtsteine, sowie 2 g eines nur mit 6 g Schwefel angefertigten Luminophors in möglichst dünner Schicht während 6 Stunden der Einwirkung des hellen Tages- bzw. Sonnenlichtes ausgesetzt. Entsprechend dem verschiedenen Schwefelgehalte trat die Anlauffarbe in ganz verschiedener Stärke auf, doch als die Massen mit je 20 ccm Schwefelkohlenstoff 2 Stunden lang in der Schüttelmaschine geschüttelt und dann filtriert waren, setzten die klaren Lösungen bei keinem Produkte nennenswerte Mengen von Schwefel ab. Es ist somit nicht gelungen, eine Abscheidung von Schwefel in den rötlich gefärbten Massen zu konstatieren und ein Beweis, daß die Polysulfidbildung die Veranlassung hierzu ist, konnte nicht erbracht werden. Die Frage ist daher als eine offene zu bezeichnen.

Da nun die beiden Erscheinungen der Rotfärbung wie der Phosphoreszenz der Massen auf die Wirkung des Lichtes zurückzuführen sind, so war es nicht ausgeschlossen, daß eine Gesetzmäßigkeit zwischen beiden Erscheinungen vorhanden sei. Verschiedene Versuche zeigten aber, daß zuweilen stark anlaufende Kalkfarben eine recht schlechte Phosphoreszenz aufwiesen. Es kann daher die Anlauffarbe weder die Ursache noch die Folge starker Phosphoreszenz sein und es gelang daher auch nicht, nach dieser Richtung eine Abhängigkeit der beiden Erscheinungen voneinander festzustellen.

Im folgenden wurden noch einige Versuche angestellt, die eine Verstärkung der Phosphoreszenz herbeiführen sollten. Der Einschluß der Massen in verschiedene Gasatmosphären zeigte sich, wie in den früher erwähnten Beispielen, auch bei Verwendung von Chlor, Ammoniak, Schwefelwasserstoff ohne Einfluß auf den Leuchteffekt.

Ganz besonders nahe lag es auch, einen Versuch mit den sogenannten optischen Sensibilatoren zu machen. Als solche werden zur Aktivierung bei phototechnischen Prozessen vorzüglich geringe Mengen von organischen Farbstoffen, z. B. Rhodamin, Eosin aber auch Kaliumdichromat in Verbindung mit Gelatine benützt. Wurden diese Substanzen jedoch mit den Leuchtsteinen vermischt, so zeigten die Phosphore keineswegs bessere Resultate. — Es ergab sich demnach, daß eine nachträgliche Behandlungsweise der fertigen Produkte ihren Leuchteffekt nicht zu heben vermochte.

Infolgedessen wandten wir uns wieder der Herstellung der Leuchtmassen zu, wobei noch einige weitere Metallsalzzusätze untersucht wurden. Mit der Verwendung von Silber-, Gold- und Platinsalzen hatten wir keine besonderen Erfolge. Hingegen erzielten wir mit einem Zusatz von 0,1—1 g Arsensulfid bei einer Strontiumcarbonatmasse mit Lithiumgehalt eine schöne Wirkung, indem ein gleichmäßiges helleuchtendes Grün auftrat.

In den schon erwähnten prachtvoll blau bzw. grün lumineszierenden Calciumstrontiummassen trat indessen die Wirkung des Arsensulfides weniger hervor, Schwefelantimon zeigte keinen Einfluß und durch Beimengung einiger anderer gefärbter Metallverbindungen, wie z. B. Ultramarin, Thenardsblau, ging der Leuchteffekt größtenteils verloren.

Da das Calciumoxyd in diesen Steinen am wirksamsten zur Geltung kommt und den Einfluß des Strontiums bei Anwendung größerer Mengen fast völlig durch seine kräftige violette Phosphoreszenz aufhebt, schien der Versuch angezeigt, das Calciumoxyd teilweise durch andere Verbindungen zu ersetzen. So wurden in einer Calciumoxydstrontiumcarbonatmasse statt 20 g Calciumoxyd nur 10 g Calciumoxyd und 10 g Calciummolybdat oder Calciumwolframat angewandt. Das Molybdat färbte die Masse grün und vernichtete dadurch fast

völlig ihre Lumineszenz. Mit Calciumwolframat hingegen erzielten wir sehr schöne Resultate. Als Ersatz der Hälfte des Kalkes in einem Calciumoxydstrontiumoxydstein lieferte es einen prachtvoll meergrün leuchtenden Luminophor, der sich durch ein sehr langsames Abklingen auszeichnete. Ein größerer Zusatz von Calciumwolframat verstärkte den Effekt nicht. In diesen gemischten Steinen genügte auch ein Zusatz von 6 g, da durch größere Schwefelmengen die grüne Phosphoreszenz derselben etwas litt.

Daß die gemischten Massen von allen dargestellten die größte Intensität zu phosphoreszieren besitzen, wurde bereits früher erwähnt. Auch zeichnen sie sich durch ein ganz besonders langsames Abklingen aus. Mit diesem scheint jedoch auch eine längere Dauer der Anregung enge verbunden zu sein. Bunsen und Roscoe bezeichnen die Zeit, die zur Entfaltung des höchsten Leuchteffektes nötig ist, als photochemische Induktion. Nach unseren Versuchen kann dieselbe sehr verschiedene Werte annehmen und zwar haben wir ganz allgemein gefunden, daß sie bei Leuchtmassen mit hohem Metallgehalt und einfacher Komposition kürzer ist, als bei niederem Metallgehalt und komplizierter Zusammensetzung. Als typische Beispiele hierzu können die beiden folgenden Massen dienen:

I.

CaO	40 g
S	6 g
K ₂ SO ₄	1 g
Na ₂ SO ₄	1 g
Li ₂ CO ₃	2 g
Stärke	2 g
Bi(NO ₃) ₃	5 H ₂ O 6 cem (0,5 : 100 Alk.)

II.

CaO	10 g
SrCO ₃	10 g
BaCO ₃	10 g
MgO	10 g
S	6 g
K ₂ SO ₄	1 g
Na ₂ SO ₄	1 g
Li ₂ CO ₃	2 g

316 Vanino u. Zumbusch: Über Bologneser Leuchtsteine.

Stärke		2 g
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	5 H ₂ O	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
RbNO_3		2 ccm (1 : 100 aq.).

Vor diesen einfachen Massen besitzen die gemischten Calciumstrontiumsteine auch noch den weiteren Vorzug, daß sie gegen die Atmosphärien widerstandsfähiger sind. Sie behalten jahrelang ihre ursprüngliche Körperfarbe bei, während reine Strontiummassen schon nach Monaten braune Zersetzungsprodukte aufweisen.

Das Ergebnis der vorliegenden Mitteilung ist folgendermaßen kurz zusammenzufassen:

- I. In gut leuchtenden Steinen kann der Gehalt an Schwefel zwischen 12—33% variieren.
- II. Das Vorhandensein von Polysulfiden spricht meist für einen günstigen Leuchteffekt, doch beträgt die Menge des Polysulfidschwefels in der Masse nur $\frac{1}{2}$ bis höchstens etwa $2\frac{1}{2}\%$.
- III. Reine Monosulfidsteine weisen ein äußerst mangelhaftes Lumineszenzvermögen auf, sind aber selbst durch einen geringen Zusatz von Calciumoxyd wesentlich zu verbessern, so daß das Calciumoxyd als Verdünnungsmittel von besonderer Wirksamkeit erscheint.
- IV. In den Kalkaluminophoren bewährte sich neben der Verwendung farbloser Salze als Schmelzmittel auch ein vierprozentiger Zusatz von Stärke gut, während größere Mengen die Phosphoreszenz fast völlig zu zerstören vermochten.
- V. Zur Anregung der Photolumineszenz ist eine gewisse Zeitdauer der Bestrahlung nötig. Diese sogenannte photochemische Induktion wurde bei Leuchtmassen mit hohem Metallgehalt und einfacher Komposition kürzer befunden, als bei niederem Metallgehalt und komplizierter Zusammensetzung. Dementsprechend fand auch das Abklingen der letzteren bedeutend langsamer statt, als das der ersteren.
- VI. Die Aufbewahrung der fertigen Produkte in verschiedenen Gasatmosphären oder ihre Vermischung mit sogenannten optischen Sensibilatoren, wie z. B. organischen Farbstoffen, konnte deren Leuchteffekt nicht erhöhen.

VII. Von besonders ungünstigem Einfluß auf die Lumineszenz ist die Druckwirkung, welche an den Massen das Auftreten einer Verreibungsfarbe veranlaßt. Eine andere Erscheinung als diese ist die Anlauffarbe, die nur durch die Wirkung des Lichtes hervorgerufen wird. Die Entstehungsursache ist somit für die Anlauffarbe die gleiche, wie für die Phosphoreszenz selbst, trotzdem aber scheinen beide nicht voneinander abhängig zu sein.

Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz;

von

S. Zeisel.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

Vor etwa einem Jahre hat M. v. Schmidt¹⁾ behauptet, festgestellt zu haben, daß die an sich glycerid-

¹⁾ Zur Kenntnis der Korksubstanz. III. Mitteilung. Monatshefte f. Chemie 1910, S. 347; vergl. auch I. Mitteilung, daselbst 1904, S. 277 und II. Mitteilung, das. 1904, S. 302. Die Untersuchung der Korksubstanz begann Herr v. Schmidt auf meine Veranlassung vor etwa 12 Jahren, führte sie unter meiner Leitung in dem mir untergestellten Institute bis 1906 durch und setzte sie von da ab außerhalb meines Laboratoriums selbständig fort. Die Prüfung der „regenerierten Korksubstanz“ auf ihre Undurchlässigkeit für Gase (Monatsh. f. Chemie 1910, S. 351) war der letzte Versuch, auf den ich Einfluß nehmen konnte. Der nachfolgende Teil der Arbeit kam mir erst durch die Publikation zur Kenntnis. Schon damals stiegen mir jene Bedenken auf, die ich heute vorbringe. Indes schienen mir die Mängel der Argumentation in logischer, wie in experimenteller Richtung so offenliegend, daß ich glaubte, von einer öffentlichen Kritik absehen zu dürfen. In jüngster Zeit machte ich jedoch die Erfahrung, daß den letzten Ergebnissen der Untersuchung v. Schmidts auch von ernst zu nehmender Seite bei weitem mehr Gewicht beigelegt wird, als ihnen bei genauerer Prüfung zugebilligt werden darf. Insbesondere besteht die Gefahr, daß die Behauptungen des genannten Autors unberichtigt in die chemische und biochemische Literatur übergehen könnten. So habe ich mich denn entschließen müssen, hier das Wort zu ergreifen, so peinlich mir dies aus mancherlei Gründen auch sein mag.

freie¹⁾ eigentliche Korksubstanz aus ursprünglich vorhanden gewesenen Glycerinestern der für den Kork charakteristischen Säuren entstehe²⁾, indem sich schließlich das Anhydrid der Phellonsäure und Polymere der übrigen Säuren, insbesondere der vorwaltenden Suberinsäure bilden. Er nimmt das Verdienst für sich in Anspruch, „das fast unlösbar scheinende Problem vom Wesen der Korksubstanz, trotz der Unmöglichkeit, sie im nativen Zustande zu isolieren, auf Umwegen ergründet und diese selbst aus ihren Bruchstücken aufgebaut zu haben.“ Gegenüber diesem Erfolge trete die nähere Untersuchung der im Korke (als Anhydride und Polymere) vorhandenen Säuren vollständig in den Hintergrund.

In Wirklichkeit ist, wie ich zeigen werde, v. Schmidt hinsichtlich der natürlichen Entstehungsweise des Korkes nicht über beweislose Vermutungen hinausgekommen.

Daß in den Chloroformextrakt des rohen Korkes neben anderem auch Glyceride übergehen, wurde bereits von Kügler³⁾ festgestellt, ebenso, daß nach Verseifung der Substanz des Chloroformextraktes etwa 10% vom Gewicht des Korkes an Palmitin- und Stearinsäure neben einer kleinen Menge von Phellonsäure erhalten werden. Dies wurde durch v. Schmidt bestätigt. Hingegen ist es ungewiß geblieben, ob die gesamte

¹⁾ II. Mitteilung a. a. O.

²⁾ Suberinsäure, Phellonsäure, Phloionsäure und nach v. Schmidt mindestens noch eine vierte Säure. Von diesen Spaltungsprodukten der Korksubstanz waltet die Suberinsäure bei weitem vor. Sie ist ein sähes Liquidum und konnte bisher in kein gut charakterisiertes Derivat übergeführt werden. Ihre Homogenität ist nicht erwiesen, somit auch die ihr zugeschriebene Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2$ zweifelhaft. Am besten, wenn auch nicht erschöpfend, ist die Phellonsäure, $C_{21}H_{40}(OH)COOH$, gearbeitet. In sehr geringer Menge ist die von Gilson entdeckte gut kristallisierende Phloionsäure, $C_{11}H_{21}O_4$, vertreten, über welche weitere Aufschlüsse noch zu erwarten sind. Die vierte Säure wurde von v. Schmidt in der III. Mitteilung (a. a. O.) angekündigt, aber nicht beschrieben. Schon bei Gilson findet sich in dem Referate im Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1890, S. 2188, daß die Phellonsäure und Phloionsäure durch Wasseraustritt, die Suberinsäure wahrscheinlich durch Polymerisation in Körper übergehen, die in Chloroform nicht löslich sind. Nach v. Schmidt wird — was hier von Belang ist — Phellonsäureanhydrid von kochendem Chloroform ziemlich leicht gelöst.

³⁾ Arch. Pharm. 22, 217.

Menge dieser Säuren im Kork als Glycerinester vorhanden ist. Wie dem auch sei, so besteht doch kein Zwang, die in der Pflanze weit verbreiteten Fette in ursächlichen Zusammenhang mit der Entstehung der Korksubstanz zu bringen. Daß das Tripalmitin und Tristearin etwas mit der Bildung des Korkes zu schaffen haben, hat noch niemand, auch nicht v. Schmidt behauptet. Wenn jedoch letzterer gerade die Auffindung der Phellonsäure unter den Verseifungsprodukten der Stoffe des Chloroformauszuges als ganz besonders wichtig ansieht, so ist er den Beweis dafür vollständig schuldig geblieben, daß sie — ganz oder teilweise — als Glycerid ins Lösungsmittel eingegangen ist. Sie kann ebenso gut als freie Säure oder als Anhydrid im Korkgewebe existiert haben, welche beide in Chloroform löslich sind.

Wenn es wahr ist, daß die Korksubstanz aus den Glyceriden der zugehörigen Säuren entstanden ist und daß auch Reste solcher Glycerinester sich noch im älteren Korkgewebe vorfinden, dann ist zu erwarten, daß unter diesen auch das Suberinsäureglycerid anzutreffen sei und zwar umso sicherer, als ja unter den Spaltprodukten des Korkes die Suberinsäure der Menge nach weit überwiegt. Macht man die mehr als bloß wahrscheinliche Annahme, daß dieser Ester oder, vielleicht richtiger gesagt, die Glyceride der flüssigen Säuren des Korkes, welche vorläufig zusammen als Suberinsäure bezeichnet werden, in Chloroform löslich sind¹⁾, so hätte durch Verseifung der Substanzen des Chloroformauszuges neben Palmitin-, Stearin- und Phellonsäure in nicht zu übersehender Menge auch die sogenannte Suberinsäure erhalten werden müssen. Aber weder Kügler noch v. Schmidt haben solches beobachtet. Letzterer gibt ausdrücklich an: „Suberinsäure war im Chloroformextrakt des Korkes nicht nachzuweisen“. Man wird wohl zugeben müssen, daß dieser Umstand sehr gegen die Richtigkeit der uns beschäftigenden Glycerid-Hypothese spricht; man müßte denn seine Zuflucht zu der recht gezwungenen Hilfhypothese nehmen, daß gerade die Umwandlung des Suberinsäureglycerids in Korksubstanz im Gegensatz zum analogen Vorgang bei der

¹⁾ Das Glycerid der so weit wie möglich gereinigten „Suberinsäure“ wurde bisher nicht dargestellt.

Phellonsäure restlos erfolgt. Hingegen ist das Fehlen der Suberinsäure im Chloroformauszuge ohne weiteres zu verstehen, wenn man sich an die Angabe Gilsons hält, daß Suberinsäure, unter Luftabschluß erhitzt, wahrscheinlich durch Polymerisation, in Körper übergeht, welche in Chloroform nicht löslich sind, eine Angabe, welche sich auch bei v. Schmidt vorfindet: „Sie¹⁾ . . . verwandelt sich beim Erhitzen in eine vollkommen unlösliche elastische, eingetrocknetem Leinöl nicht unähnliche Masse.“ Wenn man hieran anknüpfend die naheliegende Annahme macht, daß der Kork seine Säuren ausschließlich in jenen Formen enthält, in welche sie auch durch Erhitzen übergehen, dann ist das Auftreten der Phellonsäure und zugleich das Fehlen der Suberinsäure im Chloroformextrakt ungewogener und demnach besser erklärt, als durch die Glyceridhypothese. Dann verliert aber auch diese den letzten Rest von Berechtigung.

Diesen Ausführungen könnte vielleicht entgegengehalten werden, daß nach v. Schmidt aus dem Erhitzungsprodukte von „einigen Grammen“ des Gemisches der rohen Fettsäuren des Korkes²⁾ eine Masse entsteht, „aus welcher durch kein wie immer geartetes indifferentes Lösungsmittel irgend etwas ausgezogen werden konnte“, demnach auch nicht mittels Ohloroforms Phellonsäureanhydrid, dessen Gegenwart in dem unlöslichen Produkte durch die beobachtete Wasserabspaltung bei dessen Bildung ziemlich sichergestellt erscheint, daß demnach in Übertragung des Gesagten auf den Kork dieser kein Phellonsäureanhydrid an das genannte Lösungsmittel abgeben kann. Dabei könnte man sich vorstellen, daß diese, an sich lösliche Verbindung durch Umhüllung mit der unlöslichen und impermeablen Form der Suberinsäure vor dem Angriff des Lösungsmittels vollkommen geschützt sei.

Die Berechtigung dieses Gegeneinwandes könnte ich nicht anerkennen. Denn v. Schmidt hat, wie ich mich deutlich er-

¹⁾ Nämlich die „Suberinsäure“.

²⁾ Die Bezeichnung „Fettsäuren“ für die als Spaltstücke des Korkes auftretenden Säuren scheint mir nicht zulässig, weil man gegenwärtig mangels genauerer Kenntnis derselben nicht wissen kann, in wie weit sie sich den eigentlichen Fettsäuren ähnlich verhalten.

innere, die Prüfung der Unlöslichkeit jenes Produktes nur mit sehr kleinen Substanzmengen und bestimmt nicht quantitativ durchgeführt. Auch hat er es verabsäumt, das Produkt der Einwirkung des Lösungsmittels in ähnlich feiner Verteilung zu unterwerfen wie den Kork, der immer als Mehl extrahiert wurde. Infolgedessen geht die Vergleichbarkeit der Löslichkeitsbeobachtungen an beiderlei Objekten verloren. Abgesehen davon kann im natürlichen Kork die freie Phellonsäure oder ihr Anhydrid ein Bestandteil des Inhaltes der Korkzellen sein, welcher, durch Demolierung derselben bloßgelegt, für das Lösungsmittel zugänglich wird. Von anderen hierher gehörigen Möglichkeiten möchte ich vorläufig nicht sprechen, um nicht gar zu weitläufig zu werden.

Wenn ich den Beobachtungen v. Schmidts über das angeblich vollkommen unlösliche Mischprodukt mißtraue, dann habe ich vielleicht nicht das Recht, wenn es mir so paßt, die in ähnlich ungenauer Weise festgestellte Unlöslichkeit der umgewandelten Suberinsäure für erwiesen zu halten. Dies hieße in unzulässiger Weise den Maßstab wechseln. Bezüglich dieses Punktes liegt jedoch eine übereinstimmende Beobachtung Gilsons vor. Außerdem müßte ja, wenn man mit v. Schmidt die Identität des natürlichen und des regenerierten Suberins annimmt, die angeblich polymerisierte Suberinsäure hier wie dort sich gleich verhalten. Wenn sie, wie v. Schmidt bestimmt angibt, vom Kork nicht an Chloroform abgegeben wird, dann muß auch die künstlich veränderte Suberinsäure in demselben Lösungsmittel unlöslich sein und umgekehrt. Dabei darf nicht übersehen werden, daß v. Schmidt vom Standpunkte seiner Hypothese aus für die Auffindung der Suberinsäure im Chloroformextrakte interessiert war und auch Gelegenheit hatte, größere Mengen desselben zu verarbeiten. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß er an der Suberinsäure vorbeigegangen wäre, wenn sie unter den Verseifungsprodukten der in Chloroform löslichen Stoffe vorhanden gewesen wäre.

Das Korkproblem ist denn doch, wie man sieht, schwieriger, als v. Schmidt sich es vorgestellt hat. Seine Lösung setzt die Anwendung exakter Methoden, sorgfältigste Beobachtung, präzise Wiedergabe der letzteren und deren angemessene Deutung

voraus. Ich kann zu meinem Bedauern nicht zugeben, daß der genannte Autor diesen unerläßlichen Forderungen auch nur einigermaßen gerecht geworden ist.

Die von mir bisher vorgebrachten Einwände treffen das eigentliche Thema der Abhandlung v. Schmidts: die vermeintlich erwiesene Entstehung des natürlichen Suberins aus den Glyceriden der für den Kork charakteristischen Säuren. Andere, nebenher laufende Mängel der besprochenen Arbeit sollen nur ganz kurz berührt werden.

Es scheint mir unzulässig, schlechtweg von der „Polymerisation“ einer Carbonsäure zu sprechen, wenn das Umwandlungsprodukt den Säurecharakter nicht mehr zeigt, wie das bei der „Suberinsäure“ nach Gilson und v. Schmidt der Fall ist. Der erste, der in dieser Sache diese Bezeichnung mißbraucht hat, ist Gilson. Von diesem haben ihn Ozapek in seinem bekannten Handbuch und zuletzt v. Schmidt übernommen. Wenn diesbezüglich von letzterem zum Vergleiche die Eläomargarinsäure herangezogen wird, so muß dagegen bemerkt werden, daß sämtliche Modifikationen dieser Substanz ausgesprochene Säuren sind und daß kein Anlaß vorliegt, an eine Polymerisation derselben zu glauben. Maquenne hält die höchstschmelzende Eläormargarinsäure für stereochemisch isomer mit der niedriger schmelzenden. Dies dürfte auch bezüglich der flüssigen Modifikation zutreffen.

Der Glyceridcharakter der angeblich mit Glycerin veresterten Säuren des Korkes wurde nicht analytisch nachgewiesen und ebensowenig das vollständige Verschwinden des Glycerinrestes aus dem Erhitzungsrückstande der angeblichen Glycerinester. Dem Versuche geht daher jede Beweiskraft ab. Auch erscheint es befremdlich, daß die gemischten Glyceride jener Säuren eine „krystallinische Beschaffenheit“ gehabt haben sollen, da im besten Falle ihr Hauptbestandteil das Suberinsäureglycerid gewesen sein kann, von der Suberinsäure jedoch bislang keinerlei krystallisierte Abkömmlinge dargestellt werden konnten. Es erscheint daher höchst unwahrscheinlich, daß gerade das Glycerid dieser Säure ohne weiteres krystallisiert zu erhalten gewesen ist, zumal wenn sie nur — wie hier — in unreinem Zustande verarbeitet worden ist.

Eine Analogie zwischen der Entstehung der unlöslichen Produkte durch Erhitzen der Säuren des Korkes bei Luftabschluß mit der bekannten Erhärtung der trocknenden Öle besteht gegen v. Schmidt schon darum nicht, weil der letztere Vorgang eine Oxydation in sich schließt, welche beim ersteren unmöglich ist usw.

Es scheint mir geradezu selbstverständlich, daß der biochemischen Erforschung des Korkes, somit auch der Aufklärung seiner natürlichen Entstehungsweise aus anderen Stoffen die Erkenntnis seiner chemischen Beschaffenheit vorangehen muß. Zu dieser kann man doch wohl kaum auf einem anderen Wege gelangen, als indem man zunächst die Komponenten des Suberins möglichst exakt und gründlich rein chemisch bearbeitet. Dann erst wird es möglich sein, durch vergleichende chemische Untersuchungen einer Anzahl von verschiedenen Korkarten zu einer gut fundierten chemischen Charakteristik der Korksubstanz zu gelangen und schließlich an der Hand von entwicklungsgeschichtlich-chemischen Studien die Frage zu beantworten: woraus und wie entsteht der Kork?

Über die Oxydationswirkung verdünnter Salpetersäure im Sonnenlicht;

von

Alfred Benrath.

Als ich vor einiger Zeit die Oxydationswirkung von Eisenchlorid im Lichte¹⁾ besprach, wies ich darauf hin, daß Eisennitrat in salpetersaurer Lösung viel kräftiger zu oxydieren vermöge, da es nicht nur Wasserstoff entziehe, sondern auch Sauerstoff übertrage. Ich habe einige Versuche darüber angestellt, die deshalb von Interesse sind, weil sie zugleich mit den Versuchen von Baudisch²⁾ einiges Licht auf die Nitratassimilation in den Pflanzen zu werfen scheinen.

Die zu untersuchende Substanz wurde in doppelt-normaler Salpetersäure, die mit etwas Ferrinitrat versetzt war, aufgelöst, und die Lösung insoliert.

Wenn auch diese Versuchsanordnung nicht völlig derjenigen entspricht, die man in den Pflanzen anzunehmen hat, so ist sie doch nicht ohne Berechtigung. Da nämlich in den Pflanzen hauptsächlich Säuren oxydiert werden, so wird stets aus dem Kaliumnitrat eine beträchtliche Menge Salpetersäure in Freiheit gesetzt, so daß man annehmen kann, daß die oxydierende Substanz die leicht zersetzliche Salpetersäure und nicht das verhältnismäßig stabile Nitrat ist.

Da Eisenchlorid Fettsäuren nicht angreift und Oxysäuren zu Aldehyden und Ketonen oxydiert, so suchte ich zunächst zu ermitteln, in welcher Weise diese Substanzen von Ferrinitrat in salpetersaurer Lösung verändert werden.

Aus den Lösungen von Essigsäure, Amidoessigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Malonsäure, Bern-

¹⁾ Benrath, Ann. Chem. Jahrgang 1911. Vergl. C. Neuberg, Biochem. Ztg. 29, 279 (1910).

²⁾ Baudisch, Ber. 44, 1009 (1911).

steinsäure und Brenzweinsäure entwickelten sich nach kurzer Zeit im Licht kontinuierlich Gasblasen, und die Flüssigkeiten färbten sich zuerst hellrosa, dann kirschrot. Dieselbe Färbung nehmen Lösungen von Aldehyden in eisenhaltiger Salpetersäure beim Stehen im Dunkeln an. Nach Baudische's Untersuchungen kann man sie wohl als Hydroxamsäurefärbung ansprechen.

Das Gas bestand aus Stickoxydul und etwas Kohlensäure. Stickoxyde entstanden nur in verschwindender Menge.

Alle untersuchten Säuren lieferten Formaldehyd. Bei der Essigsäure und der Malonsäure ist das ohne weiteres klar, weil man als erstes Oxydationsprodukt der ersteren Glyoxylsäure, der letzteren Mesoxalsäure annehmen muß, die im Lichte leicht Kohlendioxyd abspalten und in Formaldehyd übergehen. Formaldehyd wird dann zu Ameisensäure weiter oxydiert. Amidoessigsäure wird zunächst zu Glykolsäure verseift¹⁾, welche zu Glyoxylsäure oxydiert wird. Die dabei entstehende salpetrige Säure liefert durch Diazotierung des Glykokolls neue Mengen von Glykolsäure.

Bei der Oxydation der Bernsteinsäure, die unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Propionsäure übergeht, sollte man, ebenso wie bei der Oxydation dieser Säure selbst, Acetaldehyd erwarten, der aus intermediär gebildeter Brenztraubensäure durch Abspaltung von Kohlensäure entsteht. Tatsächlich geht bei der Destillation der neutralisierten Lösung ein Aldehyd über, der mit Jod Jodoform liefert, also die Gruppe CH_3CO enthält. Es gelang aber nicht, ihn einwandfrei zu identifizieren. Er entsteht nur in kleinen Mengen, da er leicht weiter zu Glyoxylsäure und Glyoxal oxydiert wird.

Isobuttersäure lieferte, wie vorauszusehen war, Aceton, welches mittels der Nitroprussidreaktion leicht nachzuweisen war, und welches seinerseits zu Formaldehyd und Essigsäure oxydiert wird.

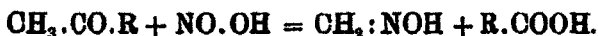
Brenzweinsäure und die aus ihr entstehende normale Buttersäure werden gleichfalls bis zum Formaldehyd abgebaut. Außer diesem waren noch andere Aldehyde, aber kein

¹⁾ Vergl. Neuberger a. a. O.

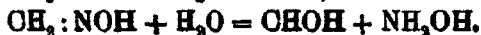
Aceton, in dem Destillat vorhanden. Es gelang nicht, sie zu isolieren. Der Mechanismus der Reaktion ist wohl der, daß die dem Carboxyl benachbarte OH_2 -Gruppe in Carbonyl verwandelt wird, worauf sich Kohlendioxyd abspaltet, und der nächst niedrige Aldehyd entsteht, der dann zur Säure weiter oxydiert wird.

Außerdem liefern mit Ausnahme der Essigsäure alle die genannten Säuren Blausäure in großen Mengen. Damit ist ein anderes Beispiel für die photochemische Bildung stickstoffhaltiger Substanzen gegeben.

Daß bei der Oxydation organischer Stoffe mit Salpetersäure in der Hitze Blausäure oder Nitrile entstehen, ist eine häufig beobachtete Erscheinung. Tollens¹⁾ fand Blausäure unter den Oxydationsprodukten der Lävulinsäure. Hantzsch²⁾ gab eine Erklärung für ihre Entstehung: Salpetrige Säure, das erste Reduktionsprodukt der Salpetersäure, lagert sich an Stoffe an, deren Formel die Konfiguration $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ aufweist. Es bildet sich dabei Oximidomethan und die nächst niedrige Säure:



Oximidomethan zerfällt in zweierlei Weise; entweder spaltet es Wasser ab und geht in Blausäure über, oder es nimmt Wasser auf und bildet Formaldehyd und Hydroxylamin:



Wenn demnach Blausäure bei einer photochemischen Oxydation auftritt, kann man auch Formaldehyd erwarten. Alle bisher angestellten Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermutung dargetan.

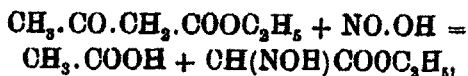
Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern Blausäure alle Ketone und Ketosäuren, welche die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ enthalten, also Aceton, alle Methyl-Alkyl-Ketone und alle

¹⁾ Ann. Chem. 206, 257 (1890).

²⁾ Dasselbst 222, 65 (1884).

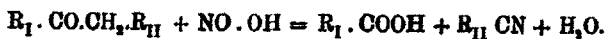
Substanzen, die Aceton bei der Oxydation geben, wie Isopropylalkohol, Isobuttersäure, Citronensäure usw., außerdem Lävulinsäure, Brenztraubensäure und alle Säuren, die in diese durch Oxydation übergehen, wie Milchsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure usw. Bemerkenswert ist es, daß Acetessigester nicht zu Blausäure oxydiert wird.

Nach Pröppers¹⁾ Untersuchungen greift die salpetrige Säure bei dieser Säure die OH_2 -Gruppe an, derart, daß Oximidoessigsäure gebildet wird:



aus der unter Abspaltung von Wasser das Halbnitril der Oxalsäure entsteht.

Ganz allgemein gibt nach Hells²⁾ Beobachtungen salpetrige Säure mit Ketonen von der Konfiguration $\text{R}_I \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}_{II}$ Nitrile im Sinne der Gleichung:



Hochmolekulare Fettsäuren gehen in ähnlicher Weise in Nitrile mit geringerem Kohlenstoffgehalt über.³⁾ Ob die Nitrilbildung auch im Lichte stattfindet, ist noch nicht nachgewiesen. Jedenfalls ist es wahrscheinlich, da die Blausäurebildung nur ein spezieller Fall dieser allgemeinen Reaktion ist.

Aus der vorliegenden Arbeit geht hervor, daß bei der Oxydation mit Salpetersäure alle aliphatischen Säuren Aldehyde und Ketone und zuletzt Formaldehyd geben, und daß die salpetrige Säure auf Ketone von der Konfiguration $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ unter Bildung von Blausäure und Formaldehyd einwirkt. Aus der Rotfärbung der eisenhaltigen Lösungen kann man außerdem entnehmen, daß die bei der Oxydation entstehenden Aldehyde im Sinne der von Baudisch aufgefundenen Reaktion in Hydroxamsäuren verwandelt werden.

¹⁾ Ann. Chem. 222, 46 (1884).

²⁾ Hell u. Kitrosky, Ber. 24, 979 (1891).

³⁾ Wahlfors, Ber. 23. Ref. 404 (1890). Hell u. Kitrosky a. a. O.

Wenn sich auch Hydroxamsäuren und Blausäure aus ihren Komponenten auch im Dunkeln bilden, so wird die Reaktion doch im Lichte stark beschleunigt. Die Komponenten aber — salpetrige Säure, Aldehyde, Ketone — entstehen unter den in den Pflanzen gegebenen Bedingungen nur im Licht. Die Vermutung Schimpers und Baudischs, daß die Stickstoff-assimilation eine Lichtreaktion sei, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Königsberg i. Pr., Chemisches Laboratorium der
Universität.

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des
Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Studien über Hydrazoverbindungen;

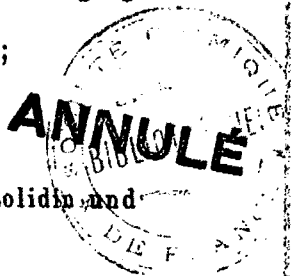
von

B. Rassow.

VII. Über Methylhydrazotoluol, Methyltoluidin und
Äthylbenzidin;

von

Berthold Rassow und Arno Becker.¹⁾



In einer Abhandlung über o-substituierte Alkylaniline führt Paul Friedländer²⁾ aus, daß die geringe Reaktionsfähigkeit des Imidwasserstoffatoms im Monomethyl-o-toluidin, $C_6H_4(CH_3)NH.OH$, die diese Substanz geradezu als ein Analogon des Dimethylanilins erscheinen läßt³⁾, auf eine Art Schutzwirkung durch das orthoständige Alkyl zurückzuführen sei:

„Es (das Methyl-o-toluidin) liefert eine p-Nitrosoverbindung und läßt sich mit Aldehyden zu o-Ditolylmethanderivaten kondensieren unter den Bedingungen, unter denen Monoalkylaniline Nitrosamine und Benzidinkondensationen liefern.“

„Offenbar sind diese Anomalien auf den Einfluß des o-ständigen Methyls im Di- und Monomethyl-o-toluidin auf das Stickstoffatom zurückzuführen. Sämtliche oben erwähnte Reaktionen verlaufen wohl so, daß zunächst intermediär eine Addition des betreffenden Reagens (salpetrige Säure, Aldehyde, Diazoverbindungen, usw. . .) an das Stickstoffatom stattfindet, worauf sofort eine Umlagerung zu dem p-Substitutionsderivat eintritt. Durch die o-Methylgruppe wird der Vorgang erschwert und eventuell ganz verhindert, wenn die Beweglichkeit des

¹⁾ Vgl. die Inauguraldissertation von Arno Becker, Leipzig 1906.

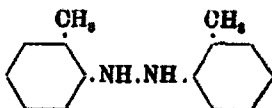
²⁾ Wiener Mon. 19, 623 (1898).

³⁾ Vgl. A. Weinberg, Ber. 24, 839.

Stickstoffatoms überdies noch durch Alkylierung herabgesetzt wird.“

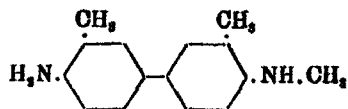
Wir bringen im Folgenden einige weitere Belege für den charakteristischen Einfluß der orthoständigen Alkylgruppen auf die Reaktionsfähigkeit des an benachbarten Stickstoff gebundenen Wasserstoffs.

Rassow und Berger¹⁾ haben gezeigt, daß Hydrazobenzol sich durch Methylsulfat in Gegenwart von Magnesiumoxyd leicht in Methylhydrazobenzol, $C_6H_5.N(CH_3).NH.C_6H_5$, überführen läßt. Bei dem Hydrazo-o-toluol



läßt sich die analoge Umsetzung zwar auch verwirklichen, man muß aber einen ungleich größeren Überschuß an Reagenzien und mindestens die doppelte Zeit anwenden, und erzielt doch nur eine 30- statt 70-prozentige Ausbeute.

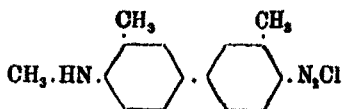
Bei der sich daran schließenden Umlagerung zum Benzidin-derivat tritt das umgekehrte ein, während Methylhydrazobenzol höchstens 70%, Methylbenzidin und daneben beträchtliche Mengen Methyl-diphenylin und Spaltungsprodukte ergibt, verläuft die Umlagerung des Methyl-o-toluidins zum Monomethyltolidin



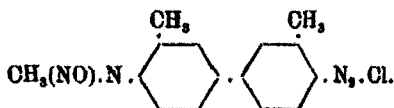
so gut wie quantitativ; die in p-Stellung zur Methylamido-gruppe stehenden Wasserstoffatome erweisen sich also auch hier als äußerst reaktionsfähig, gerade wie Methyl-o-toluidin mit Leichtigkeit ein p-Nitrosoderivat liefert. Bei der Untersuchung des Monomethylbenzidins hatten Rassow und Berger das überraschende Resultat erhalten, daß das sekundäre Stickstoffatom sich ebenso leicht nitrosieren, wie sich das primäre diazotieren läßt. Wir prüften nun das Methyl-o-tolidin auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure und konnten feststellen, daß das primäre Stickstoffatom zuerst die ganze Menge dieses

¹⁾ Dies. Journ. [2] 84, 263.

Reagenses fixiert, so zwar daß quantitativ das Diazoniumsalz



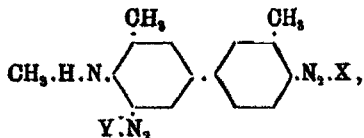
entsteht; gibt man aber mehr salpetrige Säure hinzu, so wird, wenn auch langsam so doch quantitativ, ein zweites Molekül davon aufgenommen und es bildet sich trotz des o-ständigen Methyls die Verbindung



Das o-Methyl verzögert also die Nitrosierung des sekundären Stickstoffs, vermag sie aber nicht ganz zu verhindern.

Das eben genannte Nitrosodiazoniumsalz läßt sich mit den gebräuchlichen Komponenten zu Nitroso-Azofarbstoffen kuppeln. Aus diesen kann man die Nitrosogruppe herauspalten und gewinnt so die gleichen Azofarbstoffe wie direkt aus Methyltolidin, das nur mit einem Molekül salpetriger Säure behandelt ist.

Diese Monoazofarbstoffe, $\text{CH}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X}$, sind nicht sehr farbkünftig. Sie bildeten uns aber das Ausgangsmaterial für eine neue Gruppe von Disazofarbstoffen. Behandelt man sie nämlich mit Benzoldiazoniumchlorid, so kuppeln sie damit, aller Wahrscheinlichkeit nach in o-Stellung zum Methylimin, zu folgenden Verbindungen:



also zu unsymmetrischen Disazofarbstoffen der Biphenylreihe. Diese Disazoverbindungen waren sehr viel farbkünftiger als die oben erwähnten Monoazofarbstoffe und, während die wasserlöslichen Sulfosalze dieser letzteren Reihe kaum Affinität zur Zellulose zeigten, so färbten die Sulfosalze der Disazofarbstoffe ungebeizte Baumwolle mit intensiver blauvioletter bis blauer Nuance an.

Die Alkylierung des Hydrazobenzoles hat sich bisher nur mit Dimethylsulfat durchführen lassen.¹⁾ Dies merkwürdige Resultat veranlaßte uns noch, eine Reihe von Alkylierungsversuchen mit Hydrazobenzol anzustellen.

1. Zunächst verwandten wir borsaures Methyl und Magnesiumoxyd. Trotz 20 stündigen Erhitzens in einer Kohlen-säureatmosphäre auf dem Sandbade wurden 8,3 g von 10 g Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

2. Auch essigsäures Methyl und Magnesiumoxyd bewirkte nach 30 stündigem Kochen keine Bildung von Methylhydrazobenzol. Aus der eingeeengten Benzollösung und den Mutterlaugen schieden sich noch reichlich 75 % unverändertes Hydrazobenzol ab.

3. Selbst salpetersaures Methyl, unter den gleichen Bedingungen wie unter 1 und 2 angewandt, führte nicht zum Ersatz eines Imidwasserstoffatoms im Hydrazobenzol durch Methyl, sondern es blieben von 10 g Ausgangsmaterial nach 30 stündigem Kochen noch ca. 8 g unangegriffen; der Rest war zu Azobenzol oxydiert. — Nach all diesen Erfahrungen ist man wohl zu der Behauptung berechtigt, daß die Methylierung von Hydrazobenzol wirklich nur mit Hilfe des Schwefelsäuredimethylesters möglich ist.

Wir haben ferner Versuche darüber angestellt, unter welchen Bedingungen Monoäthylhydrazobenzol und Äthylbenzidin zu erhalten seien.

1. Trotz des völligen Fehlschlagens der früheren Versuche²⁾, die Alkylierung des Hydrazobenzols mittels Halogenalkylen zu bewirken, wandten wir doch zunächst einmal Bromäthyl in Benzollösung im Beisein von Magnesiumoxyd an. Der Erfolg war ganz negativ. Während indessen beim Kochen mit Methyljodid schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit gänzliche Zersetzung eintritt, wurde in diesem Falle das Ausgangsmaterial kaum angegriffen.

2. Desgleichen führte ein Versuch mit Äthylnitrat zu keiner Bildung von Äthylhydrazobenzol. Trotz tagelangen

¹⁾ Vgl. Rassow u. Berger, dies. Journ. [2] 84, 263.

²⁾ A. a. O.

Kochens war kaum irgendwelche Veränderung der Ingredienzien zu konstatieren.

3. Besseren Erfolg konnte man sich von einer Versuchsanordnung versprechen, die der bei der Methylierung von Hydrazobenzol bezügl. Hydrazotoluol ähnlich war. Wir ließen daher Schwefelsäurediäthylester im Verein mit Magnesiumoxyd auf die Benzollösung von Hydrazobenzol einwirken. Im Laufe der Versuche zeigte sich aber, daß das Äthylsulfat viel weniger reaktionsfähig ist als das Methylsulfat. Um eine völlige Umsetzung des Hydrazobenzols zu erzielen, mußte man die dreifache Zeit lang erhitzen und die doppelte Menge Äthylsulfat und Magnesiumoxyd zusetzen. Eine natürliche Folge des langen Erhitzens war, daß das Ausgangsmaterial zum weitaus größten Teile in Azobenzol und Anilin zerfiel. Nur in einem ganz geringen, in hochsiedendem Petrolbenzin und Äther unlöslichen farblosen Rückstande ließ sich ein neu entstandener Körper vermuten. Seine Löslichkeit in Wasser und die erst nach dem Kochen einer Probe mit Salzsäure eintretende Schwefelsäurereaktion bestärkten uns in der Vermutung, daß ein äthylschwefelsaures Salz vorlag, und zwar ein organisches, da es ohne Rückstand verbrannte. Die wäßrige Lösung des Salzes schied auf Zusatz von Natronlauge eine Basis ab, die in heißem Wasser verhältnismäßig schwer löslich war, sich aus diesem Lösungsmittel bei schnellem Erkalten in Blättchen, bei langsamem Abkühlen nadelförmig wieder abschied und bei 73°—74° glatt schmolz.

Wenn man überhaupt Analogieschlüsse ziehen darf, so kann man schon auf Grund des Verhaltens der wäßrigen Lösung dieser Basis, das sich fast genau mit den Eigenschaften des von Rassow und Berger gefundenen Methylbenzidins deckt, behaupten, daß hierin das gesuchte Äthylbenzidin vorliegt. Auch der Schmelzpunkt deutet auf ein alkyliertes Benzidin, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Benzidin . . . Smp.	122°	Tolidin Smp.	139°
Methylbenzidin .	„ 88°	Methyltolidin . .	„ 85°
Äthylbenzidin (?)	„ 73°—74°		

Ferner spricht die Bildung eines leichtlöslichen Sulfates für ein Alkylderivat des Benzidins. — Durch die Einwirkung von Äthylsulfat auf die Benzollösung von Hydrazobenzol im

Beisein von Magnesiumoxyd hat sich also vermutlich zunächst, wenn auch nur in geringem Maße, Monoäthylhydrazobenzol gebildet. Dieses hat durch die nicht ganz abgestumpfte Säure Umlagerung zu Monoäthylbenzidin erfahren. Das Monoäthylbenzidin wurde dann als Äthylschwefelsaures Salz gefaßt.¹⁾

Die Untersuchungen darüber, ob sich das Methyl- bzw. Äthylbenzidin und das Methylolidin durch die üblichen Reaktionen von einander und vom Benzidin unterscheiden ließen, führten zu folgenden Ergebnissen: Die alkylierten Benzidine geben zwar noch ähnliche Reaktionen wie das Benzidin selbst, aber ihre Reaktionsfähigkeit ist bedeutend herabgemindert. So kann man zunächst bemerken, daß die Löslichkeit in Wasser bei den alkylierten Benzidinen wesentlich abnimmt; fügt man dann z. B. zu gleich konzentrierten wäßrigen Lösungen von Benzidin und Alkylbenzidin die gleichen Mengen Kaliumbichromat- oder Ferricyankaliumlösung hinzu, so tritt bei der Benzidinlösung in beiden Fällen sofort ein tiefblauer Niederschlag ein, während bei den Lösungen der alkylierten Benzidine zunächst nur eine grünlich blaue Färbung, die nach einigem Stehen allerdings auch in Blau übergeht, zu bemerken ist. Näheres hierüber ist aus der am Schluß (S. 352) gegebenen Tabelle zu ersehen; erwähnen möchten wir nur, daß das Monomethylolidin, wahrscheinlich auch infolge der „Schutzwirkung“ seiner o-substituierten Methylgruppen, nur noch ganz wenig von den für Benzidin typischen Reagenzien verändert wird: es ist in Wasser fast unlöslich und die Reaktionen mit Kaliumbichromat und Ferricyankalium versagen gänzlich.

Experimentelles.

Monomethylhydrazo-o-toluol.

Am besten für die Bereitung von o-Azotoluol bewährte sich die von O. N. Witt²⁾ skizzierte Darstellungsweise von

¹⁾ Die Versuche mußten abgebrochen werden, da mein Mitarbeiter infolge des Arbeitens mit Äthylsulfat nicht unbedenklich erkrankte. Diese Verbindung ist daher mit mindestens der gleichen Vorsicht zu handhaben wie Methylsulfat.

²⁾ Ber. 18, 2912.

Azoverbindungen. Für die Verarbeitung von 30 g Orthonitrotoluol stellt man eine Lösung von 100 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser her; in diese wird nach und nach eine Lösung von 100 g Zinnchlorür in der eben ausreichenden Menge Wasser (wird die Lösung milchig, so setze man einige Tropfen Salzsäure hinzu) unter gutem Schütteln eingetragen. Man achtet darauf, daß die vereinigten Lösungen möglichst klar bleiben. Hierzu fügt man dann die 30 g o-Nitrotoluol, in Alkohol gelöst, hinzu, erwärmt das Lösungsgemisch auf ca. 80° unter stetigem kräftigen Rühren, bis sich das o-Azotoluol als dunkelrote ölige Schicht auf der Oberfläche abgeschieden hat und der Geruch nach o-Nitrotoluol nahezu verschwunden ist. Am besten schüttelt man dann die gesamte Reaktionsflüssigkeit mit Äther aus, engt die ätherische Lösung möglichst weit ein und leitet zur völligen Entfernung des etwa noch vorhandenen unveränderten o-Nitrotoluols, welches die Krystallisation beeinträchtigen würde, Wasserdampf hindurch. Sobald kein o-Nitrotoluol mehr übergeht, nimmt man das Azotoluol in Äther auf, läßt den Äther verdunsten und krystallisiert aus Alkohol um. Die Ausbeute an reinem o-Azotoluol vom Smp. 55° beträgt ungefähr 70% der Theorie. — Die Reduktion von o-Azotoluol zu Hydrazo-o-toluol geschieht in der gewohnten Weise in einer alkalischen Alkohollösung mit Zinkstaub. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug durchschnittlich 60% der Theorie. Sein Schmelzpunkt liegt jedoch nicht, wie von Rülke¹⁾ und früher allgemein angegeben wurde, bei 165°, sondern bei 156°.

Da Rassow und Berger²⁾ bei der Methylierung von Hydrazobenzol mit Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd in Benzollösung gute Ausbeuten erzielt hatte, richteten wir uns bei der Methylierung des Hydrazo-o-toluols zunächst nach jener Vorschrift.

Es erwies sich aber bald, daß unter solchen Bedingungen die Methylierung gar nicht oder doch so unvollständig verläuft, daß eine irgend größere Menge des gewünschten Präparats nicht zu erlangen war. Erst als wir das Kochen viel länger fortsetzten und die Menge des Dimethylsulfats und Magnesium-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 65, 117.

²⁾ Dasselbst 84, 267.

oxyds verdoppelten, erhielten wir den gesuchten Körper. Für die Ausbeute war es ferner von Bedeutung, daß die Methylierung in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wurde. Die folgenden Vorschriften gaben uns die besten Ausbeuten:

Man erhitzt 15 g Magnesiumoxyd und 20 g Hydrazo-*o*-toluol mit 200 g Benzol unter Rückfluß auf dem Sandbade, indem man zugleich einen Kohlensäurestrom durch den Kühler einleitet, bis alles Hydrazo-*o*-toluol gelöst ist. Dann läßt man etwas erkalten und gibt durch den Kühler unter gutem Umschütteln in 2—3 Anteilen 30 g Dimethylsulfat hinzu. Die Gesamtfüssigkeitsmenge muß dann noch 36—40 Stunden lang am Rückflußkühler möglichst ohne Unterbrechung im flotten Sieden gehalten werden. Nach dem Erkalten filtriert man die Benzollösung vom Magnesiumoxyd ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein Drittel seines Volumens ein. Den Rest des Benzols entfernt man durch Abblasen im Luftstrom und bringt dadurch das Monomethylhydrazotoluol zu schnellerem Krystallisieren. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle werden mit Ligroin nachgewaschen, wodurch sie bereits rein weiß werden; es genügt ein einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin, um Krystalle von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die Ausbeute an reinem Monomethylhydrazo-*o*-toluol vom Smp. 84° aus angewandten 20 g Hydrazo-*o*-toluol beträgt besten Falles 5½ g oder 25,8% der Theorie. Da man beim Methylieren vom Hydrazotoluol viel länger kochen muß, als bei Hydrazobenzol, so ist mehr Gelegenheit zu Nebenreaktionen gegeben. Vor allem bilden sich Azotoluol und *o*-Toluidin; beide konnten in beträchtlicher Menge in den Mutterlängen nachgewiesen werden.

- I. 0,1940 g: 0,5679 g CO₂ und 0,1410 g H₂O.
 II. 0,1188 g: 12,90 ccm N bei 17° und 743,5 mm.
 III. 0,1422 g: 15,41 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
C ₁₃ H ₁₀ N ₂ :	I.	II.	III.
C = 79,56	78,88	—	— %
H = 8,08	8,14	—	— "
N = 12,41	—	12,38	12,39 "
			100,00

Das Monomethyl-*o*-toluol, CH₃·C₆H₄·NH·N(CH₃)·C₆H₄·CH₃, ist schwer löslich in leicht siedendem Petroläther, leichter in

Benzol und seinen Homologen, desgleichen in Ligroin, Äther und Alkohol, unlöslich aber in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 84° ; es scheidet sich bei langsamem Erkalten aus Ligroin in großen, schön ausgebildeten Krystallen ab und bildet dabei „rhombische, rechteckige oder fast quadratische Tafeln; die vorwaltende Fläche (010) ist optische Achsenebene, dazu (110) und (011).“¹⁾ Einmal rein erhalten, färbt es sich selbst bei sehr langem Liegen an der Luft nicht rot, wie das Hydrazo-o-toluol, auch ist es gegen Belichtung gänzlich unempfindlich.

Umlagerung von Methylhydrazo-o-toluol in Methyltolidin.

Monomethylhydrazo-o-toluol wird in der eben ausreichenden Menge absoluten Alkohols gelöst. Nachdem man diese Lösung so weit gekühlt hat, daß sich eben noch keine Krystalle abscheiden, gibt man unter weiterem Kühlen nach und nach tropfenweise konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 hinzu, wobei sich die helle Flüssigkeit jeweilig erwärmt und sich im Augenblicke des Einfallens eines jeden Tropfens der zugegebenen Salzsäure dunkelgrün färbt; beim Umschütteln unter stetiger Kühlung verschwindet die dunkle Färbung wieder und geht in eine gelbliche über. Nach vollendeter Umlagerung tritt die dunkelgrüne Färbung bei erneutem Zusatz von Salzsäure nicht mehr auf. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich reinweiße Krystalle aus, die sich nach völligem Erkalten derart vermehren, daß der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt und mit absolutem Alkohol und darauf mit Äther nachgewaschen. Sie sind sofort analysenrein.

I. 0,1583 g: 0,1524 g AgCl.

II. 0,1906 g: 0,1805 g AgCl.

Ber. für $C_{15}H_{18}N_2Cl_2$: Cl = 23,70 gef.: 23,88 23,50 %.

Dem Chlorhydrat kommt danach die Formel $C_{15}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$ zu. Es ist zwar gegen Belichtung in trockenem Zustande völlig unempfindlich und bewahrt seine rein weiße Farbe, befeuchtet man es jedoch nur wenig oder läßt eine wäßrige

¹⁾ Nach freundlicher Bestimmung und Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Reinisch, Leipzig.

Lösung des Salzes genügend lange stehen, so tritt zunächst Blaufärbung auf, die bei wochenlangem Stehen in schmutziges Grün übergeht. Das salzsaure Monomethyltolidin ist leicht löslich in Wasser und zersetzt sich bei 260°—280°. Die Ausbeute betrug etwa 90% der Theorie.

Versuche, durch Aufarbeitung der alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen des salzsauren Methyltolidins eine isomere Base zu gewinnen, verliefen resultatlos.

Zur Darstellung des freien Methyltolidins löst man das salzsaure Methyltolidin in Wasser auf, übersättigt mit Natronlauge und läßt den flockigen Niederschlag absitzen. Die Base ist im Wasser fast gar nicht löslich, man reinigt sie daher am besten so, daß man sie in Alkohol löst und mit Wasser wieder ausfällt. Die reine Verbindung ist farblos und schmilzt bei 85°; sie ist, trocken aufbewahrt, sehr beständig. Befeuchtet man sie aber ein wenig oder läßt die Lösung längere Zeit stehen, so tritt unter Bildung eines Farbstoffs eine intensive blaugrüne Färbung auf.

- I. 0,1514 g: 0,4420 g CO₂ und 0,1081 g H₂O.
 II. 0,1664 g: 18,05 ccm N bei 12° und 741 mm.
 III. 0,1978 g: 21,86 ccm N bei 15° und 744 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
C ₁₅ H ₁₈ N ₂ :	I.	II.	III.
C = 79,56	79,64	—	— %
H = 8,08	8,01	—	— "
N = 12,41	—	12,54	12,66 "
100,00			

Diese Analysen, die Entstehung und das Verhalten der Base zeigen, daß durch „Benzidinumlagerung“ eine Verbindung von der Formel:



entstanden ist. Wegen der Reaktionen sei auf die am Schluß dieser Arbeit angeführte Tabelle verwiesen.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz, C₁₅H₂₀N₂PtCl₆, bildet einen gelbbraunen Niederschlag, der rasch auf Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet wurde. Da ein Umkrystallisieren des Salzes wegen seiner großen Zersetzlichkeit

und Löslichkeit in Wasser sich nicht ermöglichen ließ, wurde es direkt analysiert.

I. 0,2108 g: 0,0840 g Platin.

II. 0,2157 g: 0,0654 g Platin.

Ber. für $C_{15}H_{18}N_2PtCl_6$: Pt = 80,64; gef.: 80,36 80,38 %.

Es liegt somit der Körper $C_{15}H_{18}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ vor.

Das pikrinsaure Salz, $C_{15}H_{18}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist ein gelber Niederschlag, der am besten aus Wasser umkristallisiert wird. Die mikroskopisch kleinen Nadelchen des Salzes zersetzen sich zwischen 184° — 186° . Das Pikrat ist in Wasser, Äther, Alkohol und Benzol löslich, unlöslich dagegen in Ligroin.

I. 0,1881 g: 26,60 ccm N bei 19° und 748 mm.

II. 0,1449 g: 19,15 ccm N bei 17° und 755 mm.

Ber. für $C_{21}H_{21}O_6N_7$: N = 15,42; gef.: 15,29 15,22 %.

Benzoylierung des Methyltolidins.

Zu 2 g in salzsäurehaltigem Wasser gelöstem salzsauren Methyltolidin wurden 2 g Kaliumhydroxyd und $2\frac{1}{2}$ g Benzoylchlorid hinzugegeben und das Gemisch einige Zeit lang erhitzt. Schon beim Abkühlen schied sich eine sich zusammenballende und erhärtende Masse ab. Das Reaktionsprodukt wurde aus hochsiedendem Petroläther mehrfach umkristallisiert; es schmilzt glatt bei 156° .

I. 0,2124 g: 12,4 ccm N bei 17° und 748 mm.

II. 0,1928 g: 11,2 ccm N bei 14° und 748 mm.

Ber. für $C_{19}H_{20}O_2N_2$: N = 6,46; gef.: 6,66 6,70 %.

Dem Dibenzoylmethyltolidin, $C_{16}H_{16}N_2(C_7H_5O)_2$, muß man wegen seiner Unlöslichkeit in verdünnten Säuren die symmetrische Konstitution:

$C_6H_5CO.NH.C_6H_3(OH_3).C_6H_3(CH_3)N(CH_3)COC_6H_5$
zuschreiben.

Die Verbindung kristallisiert in mikroskopisch kleinen Nadelchen, ist löslich in Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Petrolbenzin, unlöslich in Äther und leicht siedendem Petroläther.

Kondensation von Methyltolidin mit Salicylaldehyd.

Die Base wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Salicylaldehyd versetzt. Nach

340 Rasso: Studien über Hydrazoverbindungen.

kurzem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade schied sich ein braunrotes Produkt ab, das sich am besten aus Ligroin zu schön ausgebildeten Nadeln vom Smp. 120° umkrystallisieren ließ.

I. 0,2100 g: 16,05 ccm N bei 13° und 750 mm.

II. 0,1415 g: 10,82 ccm N bei 15° und 754 mm.

Ber. für $C_{12}H_{14}ON_2$: N = 8,50; gef.: 8,91 8,88 %.

Es ist somit eine Verbindung von der Konstitution:



entstanden; sie ist noch basischer Natur und unverändert in kalter verdünnter Schwefelsäure löslich. Kocht man jedoch die Lösung, so tritt Spaltung und der charakteristische Geruch nach Salicylaldehyd auf. Nach völligem Vertreiben des Salicylaldehyds durch längeres Kochen kann man aus der Lösung durch Absättigen mit Natronlauge das freie Monomethylolidin vom Smp. 85° wieder erhalten.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylolidin.

Es war in erster Linie festzustellen, ob beim Methylolidin salpetrige Säure zunächst nur auf ein Stickstoffatom, und zwar auf das nichtmethylierte einwirken würde.

Für diesen Versuch stellten wir eine n/50-Lösung von salzsaurem Methylolidin und eine annähernd n/10-Natriumnitritlösung her; die letztere wurde gegen Kaliumpermanganat von bestimmtem Titre genau eingestellt. Die Diazotierung wurde in stark salzsaurer Lösung mit Jodkaliumstärkepapier als Indikator vorgenommen. Nach der Rechnung gebrauchten, wenn auf 1 Mol. Methylolidin 1 Mol. Nitrit kommt, 40 ccm n/50-Methylolidinlösung 10,50 ccm der Natriumnitritlösung. In Wirklichkeit mußte man bis zur beginnenden Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers

1. zu 40 ccm n/50-Methylolidin 10,80 ccm Natriumnitrit

2. zu 40 ccm " 10,76 ccm "

hinzugeben. Demnach ließ sich freie salpetrige Säure wenigstens zeitweise nach der Einwirkung von etwas mehr als einem Mol. Natriumnitrit auf 1 Mol. Methylolidin nachweisen; es hat also zunächst nur Diazotierung der primären Aminogruppe stattgefunden, während die Methylaminogruppe infolge der „Schutzwirkung“ des o-ständigen Methyls intakt bleibt. Es ist

dabei zu bemerken, daß die Reaktionsflüssigkeit bei jedem erneuten Zusatz von Natriumnitritlösung sich dunkel färbte und trübe wurde. Nach einigem Stehen in der Kälte hellte sie sich aber wieder auf und blieb schwach gelb gefärbt. Dem in Lösung befindlichen Diazoniumsalz muß man die Formel: $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2\text{Cl}$ zuschreiben.

Ließ man die so erhaltene Diazoniumsalzlösung in der Kälte stehen, so trat nach mehreren Stunden keine Reaktion mit Jodkaliumstärkepapier mehr ein, auch nach weiterem allmählichen Zusatz von kleineren Mengen Nitrit und nach einigem Warten ließ jeweilig sich die Bläuung des Indikators nicht mehr wahrnehmen. Es findet somit bei längerer Einwirkung von mehr als einem Molekül Natriumnitrit auf ein Molekül Methyltolidin auch die Nitrosierung des methylierten Aminrestes statt. Nach Zusatz von ziemlich genau 2 Mol. Natriumnitrit auf 1 Mol. Methyltolidin war die Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers auch nach längerem Stehen zu erkennen. Es mußte demnach die Verbindung: $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2\text{Cl}$ entstanden sein.

Um den Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungen zu erbringen, stellten wir einige Derivate von den nitrosfreien Diazoniumsalzen durch Kuppelung mit geeigneten Komponenten her.

a) Monomethyl-o-tolidinazo- β -Naphthol.¹⁾

2 g salzsaures Monomethyltolidin werden in Wasser gelöst und nach Zusatz der erforderlichen Menge Salzsäure unter guter Kühlung allmählich ca. 33,50 ccm einer n/5-Natriumnitritlösung hinzugefügt. Wenn die Lösung nach einigem Warten mit dem Indikatorpapier noch kein Jod abschied, so trat diese Reaktion doch nach Zusatz von 1—2 weiteren Tropfen Nitritlösung ein. Man fügt dann nach zweistündigem Stehen das Diazoniumsalz zu einer Lösung von 0,963 g β -Naphthol in überschüssiger Natronlauge. Sofort scheidet sich ein dunkelroter flockiger Niederschlag ab, der nach völligem Auswaschen mit Wasser gut getrocknet und zerrieben

¹⁾ Der Name dieses und der folgenden Azofarbstoffe wurde nach den Vorschlägen von G. Schultz (Chem. d. Steinkohlenteers, III. Aufl., Bd. II, S. 75 ff.) gebildet.

wird. Man krystallisiert den Farbstoff mit Hilfe eines Soxhletschen Extraktionsapparates aus Alkohol um. Der krystallinische, schwarzrot glänzende Körper ist löslich in konzentrierten Säuren, unlöslich in Alkalien. Sein Schmelzpunkt liegt bei 90° — 92° ; erhitzt man ihn höher, so beginnt er von 120° ab sich zu zersetzen.

I. 0,1968 g: 18,42 ccm N bei 14° und 768 mm.

II. 0,1604 g: 15,05 ccm N bei 12° und 760 mm.

III. 0,1920 g: 0,5520 g CO_2 und 0,1017 g H_2O .

Berechnet für

Gefunden:

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$:	I.	II.	III.
C = 78,67	—	—	78,45 %
H = 6,09	—	—	5,93 „
N = 11,04	11,02	11,21	— „

Man muß danach dem Farbstoff die Formel: $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{OH}$ zusprechen.

b) Monomethylnitroso-o-tolidin-azo- β -Naphthol.

Man löst wieder 2 g salzsaures Monomethyltolidin in stark salzsäurehaltigem Wasser und setzt in der Weise wie bei „a“ möglichst genau 2 Mol. Natriumnitrit, d. h. 67 ccm der n/5-Nitritlösung hinzu. Schon nach dem Hinzufügen von etwas mehr als einem Molekül (84 ccm) n/5-Natriumnitritlösung war eine deutliche Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers bemerkbar, welche bei erneutem Zusatz zwar intensiver, aber nach einigem Stehen immer wieder schwächer wurde. Die entstandene Diazoniumlösung, die sich dunkel gefärbt hatte und etwas trübe war, läßt man unter häufigem Umrühren ca. einen Tag lang stehen. Die von Zeit zu Zeit ausgeführte Reaktion mit Jodkaliumstärkepapier zeigte deutlich das allmähliche Verschwinden der freien salpetrigen Säure; zugleich wurde die Lösung wieder klarer und hellte sich allmählich völlig auf. Nunmehr nimmt man die Kuppelung mit dem in überschüssiger Natronlauge gelösten β -Naphthol vor. Der sich auch hier sofort abscheidende Körper ist weit farbstärker, als der vorher unter „a“ beschriebene Farbstoff; er läßt sich ebenfalls aus Alkohol umkrystallisieren. Im Gegensatz zu dem nitrosfreien Körper, aber in Übereinstimmung mit dem Verlust seiner basischen Natur löst sich dieser neue Farbstoff nicht mehr in konzentrierter Salzsäure. Er schmilzt wesentlich

höher als der zuerst mit β -Naphthol hergestellte Farbstoff, nämlich bei 173°.

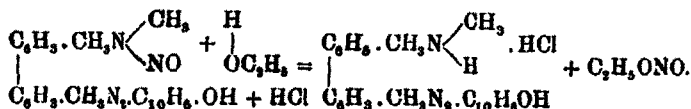
I. 0,1880 g: 19,55 ccm N bei 16° und 754 mm.

II. 0,1957 g: 23,32 ccm N bei 19° und 754 mm.

Ber. für $C_{20}H_{22}O_2N_2$: N = 18,19; gef.: 18,46 18,58 %.

Die Konstitution dieses Körpers muß demnach folgende sein: $CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

Es wurde dann versucht, den eben beschriebenen Farbstoff durch Abspaltung der Nitrosogruppe in den bei 90°—92° schmelzenden nitrosfreien Farbstoff überzuführen. Zu diesem Zweck wurde er längere Zeit am Rückflußkühler mit heißer alkoholischer Salzsäure behandelt. Als eine Probe des vorher hellroten Körpers mit Natronlauge eine dunklere Basis abschied, wurde die gesamte Reaktionsflüssigkeit alkalisch gemacht. Der sich bald abscheidende dunkelrote Körper ließ sich aus Alkohol rein und krystallinisch erhalten; sein Schmelzpunkt fiel genau mit dem des nitrosfreien Körpers zusammen; auch deckten sich die beiden Farbstoffe völlig in ihren Eigenschaften. Es ist somit folgende Umsetzung eingetreten:



c) Monomethyl-o-tolidinazodimethylanilin.

1 g salzsaures Methyltolidin wurde in Wasser gelöst, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und gut gekühlt. Zu der Lösung fügten wir genau 17 ccm n/5-Natriumnitritlösung hinzu. Nachdem das entstandene Diazoniumsalz längere Zeit in der Kälte gestanden hatte und die Lösung beim Prüfen mit Jodkaliumstärkepapier nur noch geringe Blaufärbung erkennen ließ, wurde die Kuppelung mit 0,45 g Dimethylanilin in der üblichen Weise vorgenommen. Der Farbstoff wurde als dunkelbrauner Niederschlag durch Natriumacetat abgeschieden und aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert; er ist dunkelbraun, löslich in konzentrierten Säuren und unlöslich in Alkalien. Ein scharfer Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, die Zersetzung begann gegen 100°.

I. 0,2042 g: 27,44 ccm N bei 11° und 752 mm.

II. 0,1516 g: 20,35 ccm N bei 18° und 756 mm.

Ber. für $C_{22}H_{22}N_4$: N = 15,07; gef.: 15,86 15,78 %.

Das Monomethyl-o-tolidinazodimethylanilin hat die Konstitutionsformel: $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$.

Da sich der Farbstoff aus dem hochsiedenden Petroläther nicht völlig wieder abschied, benutzten wir die dunkelbraun gefärbte Mutterlauge, um aus ihr durch vorsichtiges Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das dunkelrote salzsaure Salz zu gewinnen; es entsteht dabei ein flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen in ein feines dunkelrotes Pulver zerfällt.

d) Monomethylnitroso-o-tolidinazodimethylanilin.

Man verfährt genau, wie eben beschrieben, nur fügt man statt 17 ccm n/5-Natriumnitritlösung ca. 34 ccm hinzu. Ferner muß man die Diazoniumsalzlösung zur vollständigen Nitrosierung ca. einen Tag lang in der Kälte stehen lassen, d. h. bis bei einer Probe das Jodkaliumstärkepapier nicht mehr intensiv gebläut wird. Zum Abscheiden des Farbstoffes verwendet man wieder Natriumacetat. Auch dieser, die Nitrosogruppe enthaltende Farbstoff ist viel farbiger, als der unter „c“ beschriebene nitrosfreie Körper. Er ist in Äther, Alkohol, sowie in hochsiedendem Petroläther und Aceton verhältnismäßig leicht löslich, unlöslich in leichtsiedendem Petroläther und verdünnten Säuren, wie auch in starken Alkalien; in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure ist er mit intensiv violetter Färbung und teilweiser Zersetzung leicht löslich. Zu seiner Reinigung verwendet man am besten Aceton, woraus er sich in schön ausgebildeten rötlich gelben Krystallen, die zerrieben ziegelrot aussehen, gewinnen läßt. „Krystallform: triklin.¹⁾ Nahezu rechtwinklige Prismen mit deutlich schiefer Basis. Auf den Vertikalflächen Auslöschung von 8° und 16°. Pleochroitisch; Längsrichtung tief blutrot; Querrichtungen karminrot bzw. rot-orange. Flächen gern etwas gekrümmt.“ Der Farbstoff schmilzt scharf bei 160° und beginnt bei 180° sich zu zersetzen.

¹⁾ Nach freundlicher Untersuchung und Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Reinisch, Leipzig.

I. 0,1444 g: 22,24 ccm N bei 16° und 770 mm.

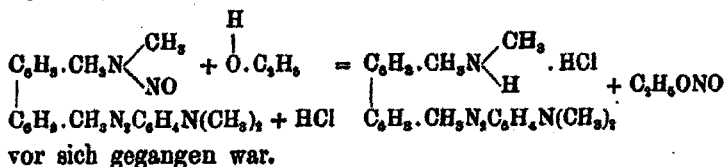
II. 0,1616 g: 24,42 ccm N bei 14° und 768 mm.

Ber. für $C_{22}H_{20}ON_6$: N = 18,12; gef.: 18,21 17,97 %.

Monomethylnitroso-o-tolidinazodimethylanilin hat somit die Konstitution:



Der auch hier angestellte Versuch, durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure die Nitrosogruppe herauszuspalten, gelang durchaus, nur zeigte sich dabei, daß diese Nitrosoverbindung etwas beständiger war, als die des β -Naphtholfarbstoffe vom Smp. 173°. Man muß nämlich viel länger mit alkoholischer Salzsäure kochen, bis auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge eine dunklere Basis abgeschieden wird. Die Eigenschaften und die Analyse des Produktes zeigten, daß die Spaltung nach der Gleichung:



e) Monomethyl-o-tolidinazo- β -naphtholdisulfosaures Natrium.

Die mit einem Molekül Nitrit diazotierte Lösung von Methyltolidin gibt man zu der berechneten Menge R-Salz in überschüssigem Alkali. Das Reaktionsgemisch bleibt zur vollständigen Kuppelung einen Tag lang stehen. Der sich von selbst abscheidende Farbstoff wird nach einigem Auswaschen, wobei man darauf zu achten hat, daß durch die Behandlung mit Wasser nicht zu viel von dem Niederschlag verloren geht, und nach gutem Trocknen zur Analyse verwandt.

I. 0,1684 g: 10,82 ccm N bei 17° und 754 mm.

II. 0,1438 g: 9,36 ccm N bei 18° und 760 mm.

Ber. für $C_{23}H_{21}O_7S_2Na_3$: N = 7,19; gef.: 7,62 7,51 %.

Der in Wasser und Säuren lösliche Farbstoff ist unlöslich in Alkalien, er besitzt weder einen scharfen Schmelz- noch Zersetzungspunkt; bei ca. 200° scheint er zwar sein Aussehen zu ändern, aber eine deutliche Zersetzung ist noch nicht wahrnehmbar.

f) **Kombination von Monomethyl-o-tolidinazodimethylanilin mit Benzoldiazoniumchlorid.**

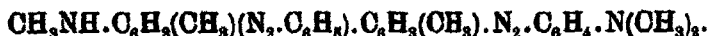
Aus 2 g Monomethyltolidin stellten wir das nitrosfreie Diazoniumsalz her und kuppelten es in der unter „c“ geschilderten Weise mit der berechneten Menge Dimethylanilin. Der rein ausgewaschene und gut getrocknete Azofarbstoff von der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}N_4$ wurde darauf in der eben ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit entsprechender Menge Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Nachdem man die Lösung einen Tag lang kalt hat stehen lassen, bewirkt man die Abscheidung des Farbstoffes durch Natriumacetat. Der etwas klebrige Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und durch hochsiedenden Petroläther wieder abgeschieden. Der Disazofarbstoff erscheint heller braun als die durch einmalige Kuppelung erhaltene Azoverbindung; er ist in Wasser sehr schwer löslich, in konzentrierten Säuren, Alkohol und Äther leichter, in hochsiedendem Petroläther dagegen schwer löslich. Sein Zersetzungspunkt liegt zwischen 180° — 190° .

I. 0,1544 g: 24,12 ccm N bei 17° und 768 mm.

II. 0,1852 g: 29,24 ccm N bei 16° und 764 mm.

Ber. für $C_{13}H_{20}N_4$: N = 18,21; gef.: 18,85 13,56 %.

Hiernach entspräche diesem Disazofarbstoff die Formel:

g) **Kuppelung von monomethyl-o-tolidinazo- β -Naphtholdisulfosaurem Natrium mit Benzoldiazoniumchlorid.**

Eine entsprechende Menge des unter „c“ beschriebenen Farbstoffes wurde in wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst und zu dieser Lösung die berechnete Menge frisch bereiteten Diazoniumchlorids hinzugegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wird schwach alkalisch gemacht und bleibt zwei Tage lang in der Kälte stehen. Zur Abscheidung des gebildeten Disazoproduktes wurde mit Kochsalzlösung versetzt. Darauf wurde der schwarzrote ausgeschiedene Farbstoff filtriert und mit Wasser, so gut es ging, ausgewaschen. Der Farbstoff war noch nicht rein, er wurde daher in Wasser gelöst und durch längeres Erhitzen

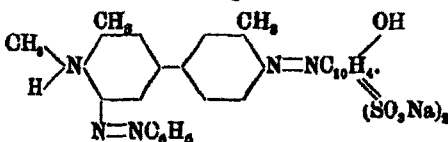
ein unlösliches Zersetzungsprodukt abgeschieden. Aus dem Filtrat konnte man durch Kochsalzlösung den Farbstoff wieder abscheiden.

Wir suchten von diesem Disfarbstoff durch verschiedene Analysen den Stickstoff- und den Natriumgehalt zu bestimmen. Hierbei machten sich zwei Schwierigkeiten bemerkbar. Einmal verbrennt die Verbindung sehr schwer vollkommen, man muß daher die Verbrennung viel länger vor sich gehen lassen, als man sonst zu tun pflegt; dann beeinträchtigt der immer noch merkliche Kochsalzgehalt den Ausfall der Analysen. Es ist aus diesen Gründen erklärlich, daß die Werte für Stickstoff etwas zu niedrig und die für Natrium etwas zu hoch ausfielen. Die Natriumbestimmungen wurden in der üblichen Weise durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen.

- I. 0,1508 g: 12,35 ccm N bei 15° und 762 mm.
 II. 0,1654 g: 18,25 ccm N bei 16° und 748 mm.
 III. 0,1774 g: 0,0412 g Natriumsulfat.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{11}H_{20}N_2S_2O_7Na_2$:	I.	II.	III.
N = 10,18	9,61	9,72	— %
Na = 6,68	—	—	7,52 „

Die Resultate der Analyse dieses Farbstoffs kommen den theoretischen Werten nahe genug, um ihm in Übereinstimmung mit seiner Bildung und seinem Verhalten zur Pflanzenfaser folgende Strukturformel beizulegen:



Der Körper beginnt gegen 250° sich zu zersetzen; er ist löslich in Wasser und Säuren, unlöslich in Alkalien.

b) Kombination von Methyl-o-tolidinazo-β-naphthol-disulfosäure mit diazotierter Sulfanilsäure.

Zu der alkalischen Lösung frisch bereiteter diazotierter Sulfanilsäure fügt man die in salzsäurehaltigem Wasser gelöste berechnete Menge des Farbstoffes „e“ hinzu. Das Reaktionsgemisch läßt man 2 Tage lang zur völligen Kuppelung stehen. Der in der üblichen Weise abgeschiedene Farbstoff hat be-

züglich seiner Nuance im Vergleich zu dem zugrunde liegenden Farbstoff „e“ eine wesentliche Veränderung erlitten. Während der Monoazofarbstoff nur schwachrot ist, ist der Disazofarbstoff tief blauviolett.

D. Ausfärbungen mit den wasserlöslichen Tolidin-farbstoffen.

Die Ausfärbungen wurden auf gebleichter, ungebeizter Baumwolle vorgenommen. Die Farbstoffe wurden 4prozentig unter Zusatz der üblichen Mengen von Pottasche und Seife ausgefärbt. Die Flüssigkeitsmenge betrug jedesmal 200 ccm³. Mit dem Garn wurde kalt eingegangen, dann erwärmt und im Verlauf einer Stunde die Flotte auf 70° gebracht. Es war jedoch bei allen drei Versuchen nicht zu erreichen, daß die Bäder vollständig ausgezogen wurden.

Der nur durch einfache Kuppelung mit R-Salz hergestellte Farbstoff „e“ zeigte eine ganz geringe Affinität zur Pflanzenfaser. Der mit Leitungswasser gespülte Baumwollstrang erschien nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur zwar gleichmäßig, aber nur blaßrot gefärbt.

Dagegen besitzt der nachfolgend mit Benzoldiazoniumsalz gekuppelte Disazofarbstoff „g“ eine weit größere Farbkraft und geht sehr gut auf die Pflanzenfaser. Der zur Ausfärbung benutzte Baumwollstrang weist ein schönes Dunkelrotviolett auf, das aber nicht lichtecht ist.

Der zweite Disazofarbstoff „h“, erhalten durch Kombination von monomethyl-o-tolidin-azo- β -naphhtoldisulfosäurem Natrium mit diazotierter Sulfanilsäure, zeigt ebenfalls größere Affinität zur Pflanzenfaser als der ihm zugrunde liegende Monoazofarbstoff. Der zur Ausfärbung benutzte Baumwollstrang zeigt ein reines, wenn auch nicht besonders kräftiges Blau.

Man sieht also, daß die Einführung einer zweiten Diazo-gruppe in die Monomethyl-o-tolidinazofarbstoffe eine bedeutende Erhöhung der Farbkraft der entstehenden Disazofarbstoffe und eine Verschiebung der Nuance nach Blau verursacht.

E. Versuche, Hydrazobenzol zu äthylieren.

1. Mit Bromäthyl und Äthylnitrat.

Obgleich frühere Versuche mit Jodmethyl zu keiner Alkylierung von Hydrazobenzol geführt hatten, setzten wir noch einen Versuch ähnlicher Art an, indem wir statt Jodmethyl Bromäthyl oder Äthylnitrat anwandten, in der Absicht, auf diese Weise das Äthylhydrazobenzol herzustellen. Der Erfolg war jedoch, einerlei ob wir molekulare Mengen oder das doppelte Quantum von Bromäthyl oder Äthylnitrat anwandten, einerlei ob wir 5, 8, 12 oder 24 Stunden lang auf dem Sandbade erhitzen, ein durchaus negativer. Während indessen bei dem Versuch mit Jodmethyl schon nach 8 stündigem Erhitzen eine völlige Zersetzung des Hydrazobenzols eintritt, konnten wir eine solche bei der Einwirkung von Äthylbromid- oder -nitrat auf Hydrazobenzol nicht in dem Maße bemerken. Selbst nach 24 stündigem Kochen, allerdings in einer Kohlensäureatmosphäre, erhielten wir noch 75% unangegriffenes Ausgangsmaterial zurück.

2. Mit Äthylsulfat und Magnesiumoxyd in Benzollösung.

Da die Methylierung von Hydrazobenzol mit Methylsulfat verhältnismäßig glatt verläuft und die von Hydrazo-o-toluol, wenn auch mit geringerer Ausbeute, sich erreichen läßt, mußte nach dem Fehlschlagen der eben beschriebenen Versuche eine Äthylierung mit Diäthylsulfat am aussichtsvollsten erscheinen. Es zeigte sich jedoch bald, daß die Einwirkung des Schwefelsäurediäthylesters auf Hydrazobenzol eine viel weniger intensive ist, als die des entsprechenden Methylresters. Während z. B. 20 g Hydrazobenzol nach 20 Stunden durch Methylsulfat vollständig umgesetzt sind, ist bis zur völligen Umsetzung der gleichen Menge Hydrazobenzol in Gegenwart von Äthylsulfat mindestens die dreifache Zeit erforderlich. Abgesehen von der Dauer des Versuches wurde genau so verfahren wie bei der Methylierung von Hydrazobenzol und Hydrazo-o-toluol: Wir verwandten 20 g Hydrazobenzol, die unter Zusatz von Magnesiumoxyd und unter stetigem Überleiten von Kohlensäure in Benzol

gelöst wurden. Nach einigem Abkühlen der Lösung gaben wir durch den Kühler 30 g Äthylsulfat in mehreren Anteilen hinzu und sorgte dann dafür, daß das Reaktionsgemisch ca. 65 Stunden lang auf dem Sandbade in ununterbrochenem Sieden blieb. Bei allen nach kürzerer Zeit unterbrochenen Versuchen war mehr oder weniger Ausgangsmaterial unverändert. Die vom Magnesiumoxyd abfiltrierte Benzollösung wurde dann auf ein Drittel eingengt. Der ölige Rest schied nach längerem Stehen und starker Abkühlung beträchtliche Krystallmengen ab, die jedoch mit den Methylierungsprodukten vom Hydrazobenzol und Hydrazo-o-toluol keine Ähnlichkeit zeigten. Wir trennten die Krystalle von der Mutterlauge durch schnelles Absaugen oder durch Abpressen auf gekühltem Ton. Der in einem Kolben gesammelte Rückstand erinnerte in seinem Aussehen sehr an ein krystallisiertes Azobenzol. Wir digerierten ihn mit leichtsiedendem Petroläther in der Wärme, wobei sich die Flüssigkeit rot färbte und das Ungelöstbleibende farblos wurde. Die Lösung schied beim Einengen ausschließlich Azobenzol vom Smp. 68° aus. Um geringe Spuren von unverändertem Hydrazobenzol und anderen beigemengten nebenher entstandenen schwerer löslichen organischen Verbindungen zu entfernen, wurde der Kolbeninhalt noch mehrfach mit Petrolbenzin und Äther ausgekocht. Die übrigbleibende, allerdings nur noch geringe Menge eines nunmehr reinweisen Körpers wurde in wenig Alkohol gelöst und nach möglicher Vertreibung des Lösungsmittels mit Äther wieder ausgefällt. Es schied sich ein scheinbar krystallinisches Produkt ab, das auf über 300° erhitzt unverändert bleibt. Eine in der Kälte hergestellte Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser gibt mit Bariumchlorid keine Fällung, kocht man aber einige Zeit, so tritt ein deutlicher krystallinischer Niederschlag auf. Wir vermuteten daher, daß ein äthylschwefelsaures Salz, und zwar ein organisches, vorlag, weil die Substanz ohne Rückstand verbrannte.

Aus der wässerigen Lösung des Salzes konnte man durch Übersättigen mit Natronlauge die freie Basis erhalten. Sie läßt sich am besten aus heißem Wasser umkrystallisieren und scheidet sich daraus bei schnellem Erkalten in Blättchen, bei langsamem Abkühlen nadelförmig wieder ab. Dabei zeigt sich,

daß die Löslichkeit dieser Basis in Wasser viel geringer ist als die des Benzidins selbst; ihr Smp. liegt bei 73°—74°.

In dem Verhalten seiner wässerigen Lösung den üblichen Reagentien auf Benzidin gegenüber gleicht dieser neue Körper fast vollkommen dem von Rassow und Berger¹⁾ hergestellten Methylbenzidin. Bemerkenswert ist, daß, im Gegensatze zum Benzidin, die neue Basis kein schwerlösliches Sulfat gibt. Vergleicht man ferner die Schmelzpunkte des Methylbenzidins und des eben beschriebenen Körpers mit dem des Benzidins selbst, so sieht man, daß die Schmelzpunkte mit der Vergrößerung des Moleküls sinken: Benzidin schmilzt bei 122°, Methylbenzidin bei 83° und der neugewonnene Körper bei 73°—74°. Diese Tatsache, zusammen mit dem übrigen Verhalten, charakterisiert die neue Verbindung als ein Monoalkylbenzidin.

Leider waren die Ausbeuten stets so geringe, daß von dem reinen Körper nach der sonstigen Charakterisierung desselben nur eben so viel übrig blieb, um damit eine Analyse auszuführen.

0,1208 g: 13,42 ccm N bei 16° und 756 mm.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$: N = 13,23; gef.: 12,90 %.

Danach ist diese Substanz wirklich Monoäthylbenzidin,
 $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_2H_5$.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 84, 263.

Vergleich der Eigenschaften und der Reaktionen des Benzidins mit den Alkylbenzidinen und dem Methylolidin.

Eine 1 prozent. Lösung der Base zeigt mit			
	Schmelzpunkt	Löslichkeit in Wasser:	
Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2$	122°	In heißem Wasser leicht löslich; in kaltem H_2O fast unlöslich; kristallisiert daraus in weißen Blättchen.	<p>Verdünnter wässriger Lösung von $K_2Cr_2O_7$</p> <p>sofort einen tiefblauen Niederschlag</p> <p>Verdünnter wässriger Lösung von $K_2FeO(N)_4$</p> <p>sofort einen tiefblauen Niederschlag</p> <p>das Bromwasser zuerst intensiv blau; dann gelb. Bei mehr Bromwasser wässrige Schicht farblos, OS_2 wird rot.</p>
Methylbenzidin, $C_8H_8N_2$	88°	In heißem Wasser schwerer löslich; doch noch daraus in Nadeln umkristallisierbar.	<p>zunächst schmutzgrüne Färbung, wird nach 5 Minuten blau und bildet allmählich tiefblauen Niederschlag.</p> <p>gleich blaue Färbung, aber erst nach einigen Minuten blauer Niederschlag</p> <p>dieselben Phasen wie bei Benzidin sind noch zu erkennen, aber die Farbumterschiede treten nicht so rasch und so prägnant auf.</p>
Äthylbenzidin, $C_{10}H_{12}N_2$	74°	In heißem Wasser noch schwerer löslich; bei raschem Erkalten Blättchen, bei langsamem Abkühlen Nadeln.	wie Methylbenzidin
Methylolidin, $C_8H_{10}N_2$	82°	In heißem Wasser fast unlöslich.	<p>erst nach stundenlangem Stehen geringe Blaufärbung; keinen Niederschlag</p> <p>nur geringe Blaufärbung</p> <p>keine Reaktion.</p>

Berlinerblau und Turnbullsblau III;

von

Erich Müller.

Die Untersuchungen, welche Stanisch¹⁾ auf meine Veranlassung über die Natur der Niederschläge ausgeführt hat, die bei der Einwirkung der einfachen Eisensalze auf die komplexen Eisencyanverbindungen in wässriger Lösung entstehen, der Niederschläge, welche mit dem Namen Berlinerblau und Turnbullsblau belegt werden, habe ich von verschiedenen Herren nachprüfen und auf die freie Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure ausdehnen lassen. Die Resultate sollen hier mitgeteilt werden.

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt wie es sich in dieser Zeitschrift Bd. 79 S. 99 ff. bereits beschrieben findet und sei zum Verständnis des Folgenden auf die dortigen Angaben verwiesen. Ebenso wird in dieser Mitteilung dieselbe Bezeichnungsweise bezw. Abkürzung benützt, wie sie dort Seite 82 aufgeführt ist.

Statt der bei jenen ersten Versuchen angewandten Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure mit Permanganat, nach Reduktion mit Ferrohydroxyd, ist hier die jodometrische getreten,²⁾ nachdem die Bedingungen festgelegt waren, unter denen dieselbe exakte Resultate liefert.³⁾ Auch das Ferrichlorid wurde bei einer ganzen Reihe von Versuchen jodometrisch bestimmt⁴⁾, während nach wie vor zur Ermittlung des Ferrochlorides und der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Permanganat titriert wurde. Daß entgegen anderen Angaben die letztgenannte Säure auf diesem Wege sehr genau zu ermitteln ist, wurde durch besondere Versuche gezeigt.⁵⁾ Sämtliche Lösungen der Eisensalze waren ungefähr $\frac{1}{10}$ -molar. Die

¹⁾ Dissertation. Dieselbe wurde vor 2 Jahren bei der Technischen Hochschule Stuttgart eingereicht, ist aber bis jetzt noch nicht gedruckt worden. Dies. Journ. [2] 79, 81 u. 80, 153.

²⁾ Mit Ausnahme der in Übersicht 8 zusammengestellten Versuche.

³⁾ E. Müller u. Diefenthaler, Z. f. anorgan. Chem. 67, 418.

⁴⁾ Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. II, 4. Aufl., S. 521.

Übersicht 1.
Berlinerblau, Kaliumsalze (Untersuchungen von G. Wegelin).

N. g. A.	Gemischt wurden		Dies entspricht		Vor der Re-		Nach d. Reaktion in Lösung				Im Nieder-		Titration d. über d. Niederschlag stehenden Lösung erfolgte
	ccm K, Feoc	ccm FeCl ₃	ccm K, Feoc	FeCl ₃	K, Feoc: FeCl ₃	K, Feoc: FeCl ₃	Feoc	Feic	Fei	Feii	Feiii	Feii	
1	10	30	10,00	37,24	0,11	0,0	0,0	73,96	—	—	—	0,753	0,753
2	15	85	14,99	32,39	0,18	0,0	0,0	62,84	—	—	—	0,747	0,747
3	20	80	19,99	77,54	0,26	0,0	0,0	50,59	—	—	—	0,741	0,741
4	25	75	24,99	72,70	0,34	0,0	0,0	39,20	—	—	—	0,746	0,746
5	30	70	29,99	67,85	0,44	0,0	0,0	28,70	—	—	—	0,766	0,766
6	35	65	34,99	62,71	0,56	0,0	0,0	16,32	—	—	—	0,754	0,754
7	40	60	39,99	58,10	0,69	0,0	0,0	5,78	—	—	—	0,768	0,768
8	45	55	44,98	53,31	0,84	0,0	0,0	0,0	—	—	—	0,844	0,844
9	50	50	49,64	49,88	0,99	0,84	2,46	0,0	0,84	—	—	1,080	0,929
10	55	45	54,60	44,39	1,22	6,78	5,50	0,0	1,23	1,23	—	1,214	0,944
11	60	40	59,57	39,90	1,49	14,74	7,58	0,0	1,94	1,94	—	1,987	0,984
12	65	35	64,53	34,92	1,85	28,32	8,32	0,0	2,79	2,79	—	1,553	0,948
13	70	30	69,50	29,93	2,32	31,66	9,84	0,0	3,22	3,22	—	1,888	0,986
14	75	25	74,46	24,94	2,99	40,02	11,20	0,0	3,57	3,57	—	2,507	0,982
15	80	20	79,43	19,95	3,98	48,90	12,10	0,0	4,04	4,04	—	3,892	0,924
16	85	15	85,20	14,96	5,70	60,50	9,98	0,0	6,06	6,06	—	4,960	0,984
17	90	10	90,32	9,93	9,04	78,20	7,06	0,0	10,84	10,84	—	5,969	0,996

Übersicht 2.) (G. Wegelin).

18	41	59	40,67	58,89	0,685	0,0	0,0	4,62	—	0,757	0,757
19	42	58	41,70	57,40	0,726	0,0	0,0	2,26	—	0,757	0,757
20	42,6	57,4	42,60	56,80	0,750	0,0	0,0	1,80	—	0,767	0,767
21	43,88	56,67	43,09	56,08	0,767	0,0	0,0	1,08	—	0,788	0,788
22	44	56	43,74	55,42	0,787	0,0	0,0	0,0	—	0,789	0,789
23	45	55	44,78	54,48	0,822	0,0	0,0	0,0	—	0,822	0,822
24	46	54	45,72	53,44	0,856	0,0	0,0	0,0	—	0,856	0,856
25	47	53	46,72	52,45	0,891	0,0	0,0	0,0	—	0,891	0,891
26	48	52	48,15	51,42	0,986	0,10	0,02	0,0	5,00?	0,895	0,935
27	49	51	49,15	50,42	0,975	0,64	0,58	0,0	1,10	0,973	0,950
28	49,65	50,35	49,81	49,79	1,000	1,86	0,98	0,0	1,89	0,993	0,953
29	50	50	50,16	49,43	1,014	1,80	1,36	0,0	1,82	1,006	0,951
30	51	49	51,17	48,45	1,055	2,82	1,58	0,0	1,78	1,082	0,965
31	52	48	52,17	47,47	1,099	4,96	2,02	0,0	2,16	1,052	0,965
32	52	48	52,17	47,47	1,099	4,42	2,88	0,0	1,81	1,059	0,956
33	48	52	47,71	51,46	0,927	0,24	0,0	0,0	—	0,923	0,923
34	49	51	48,71	50,47	0,965	0,54	0,46	0,0	1,17	0,963	0,946
35	50	50	49,71	49,48	1,004	1,22	0,92	0,0	1,38	0,999	0,962
36	51	49	50,70	48,49	1,045	2,98	1,84	0,0	1,62	1,023	0,947
37	52	48	51,70	47,50	1,088	3,28	2,88	0,0	1,88	1,073	0,969

nach 1 bis
2 Tagen

nach 4 Stdn.

nach 4 Tagen

1) Lösungen angesäuert, geschüttelt unter CO₂.

genauere Konzentration ergibt sich aus den Tabellen, weil dort angeführt ist, wieviel ccm $\frac{1}{30}$ -Permanganat die in Verwendung genommenen Lösungen äquivalent sind. Die Ferrochlorid- und Ferrichloridlösungen waren etwa $\frac{1}{10}$ -normal an Salzsäure; der Säurezusatz erwies sich beim Ferrichlorid geradezu als notwendig, um einer Hydrolyse vorzubeugen.

Die in den Tabellen niedergelegten Resultate wurden wieder zur Konstruktion von Schaubildern benutzt, indem das Verhältnis $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ bzw. $\text{Fec}:\text{Fe}$ im Niederschlag als Ordinate, das Mischungsverhältnis der Komponenten, beim Berlinerblau $\text{K}_4\text{Fec}:\text{FeCl}_3$, beim Turnbullsblau $\text{K}_3\text{Fec}:\text{FeCl}_3$, als Abszisse diente.

A. Berlinerblau.

1. Einwirkung von Lösungen des Ferrocyankaliums auf solche von Ferrichlorid. (Übersicht 1 und 2).

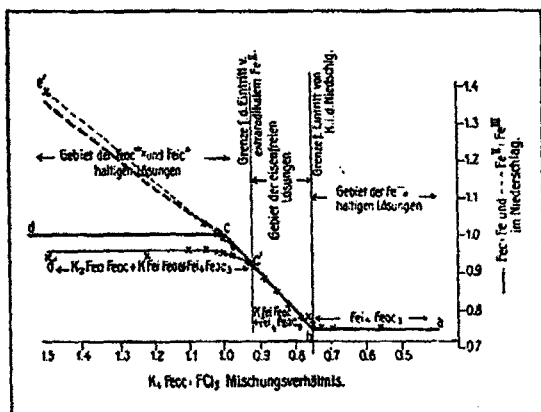


Fig. 1.

Zur Konstruktion der Fig. 1 dienten die Resultate von Versuch 1—31, soweit sie Platz fanden. Die dünne ausgezogene Kurve a b c' d' bezieht sich auf die Abhängigkeit des Niederschlagsverhältnisses $\text{Fec}:\text{Fe}$, die dünn punktierte gezeichnete a b c' e' auf diejenige des Niederschlagsverhältnisses $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}}$ vom Mischungsverhältnis $\text{K}_4\text{Fec}:\text{FeCl}_3$. Die dick ausgezogene a b c d und dick punktierte a b c e bezieht sich auf die entsprechenden Abhängigkeiten, wie sie Stanisch fand. Auf der Strecke a b c' fallen alle 4 zusammen.

Die Unterschiede zwischen den neueren und früheren

Resultaten treten in der Figur deutlich in Erscheinung.¹⁾ Sie bestehen hauptsächlich darin, daß sich die Komponenten nicht in dem Gebiet der Mischungsverhältnisse 0,75 bis 1, sondern nur in dem Gebiet 0,75 bis etwa 0,92 vollständig ausfällen und daß bei Mischungsverhältnissen > 1 $\text{Fec}:\text{Fe}$ nicht konstant = 1, sondern stets kleiner ist.

Die Deutung dieser veränderten Ergebnisse gestaltet sich folgendermaßen. Von sämtlichen Niederschlägen, welche sich bei variablen Mischungsverhältnissen von $\text{K}_2\text{Feoc}:\text{FeCl}_3$ bilden, stellen nur diejenigen eine einheitliche chemische Verbindung Fe_2Feoc_3 vor, welche durch ein Mischungsverhältnis $\text{K}_2\text{Feoc}:\text{FeCl}_3 < 0,75$ (Kurve a b) erzeugt werden; sämtliche andere sind Gemische.

Aus Mischungen zwischen 0,75 und 0,92 fallen Gemische von $\text{Fe}_2\text{Feoc}_3 + \text{KFeiFeoc}$ (Kurve b-c').

Bei Niederschlägen, welche durch Mischungen $> 0,92$ entstehen, handelt es sich um ebensolche Gemische $\text{Fe}_2\text{Feoc}_3 + \text{KFeiFeoc}$, denen sich mit Steigerung dieses Verhältnisses mehr und mehr $\text{K}_2\text{FeoFeoc}$ beigesellt.²⁾

Der reine Stoff KFeiFeoc entsteht bei keinem Mischungsverhältnis.

2. Einwirkung von Lösungen der Ferrocyanwasserstoffsäure auf solche des Ferrichlorides. (Übersicht 3 u. 4).

Herstellung der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Mehrfach umkrystallisiertes Ferrocyankalium wurde in Wasser gelöst, mit starker Salzsäure und Äther versetzt, die ausgefallene Rohsäure nach dem Absaugen in Alkohol gelöst und wieder mit Äther gefällt. Nachdem dies noch einmal wiederholt worden war, wurde die Säure zwischen Fließpapier getrocknet und im Exsiccator im Vakuum so lange belassen, bis der Geruch nach Äther verschwunden war.

Zu den Resultaten ist zu bemerken, daß unter scheinbar gleichen Bedingungen ausgeführte Versuche zu keinen genau übereinstimmenden Werten führten, was in der Zersetzlichkeit

¹⁾ Wenn Stanisch das frühere Abbiegen der Kurve a b c bei c nicht feststellen konnte, so liegt das wohl wesentlich an dem Umstande, daß er die Mischungsverhältnisse in größeren Sprüngen steigerte.

²⁾ Die theoretische Begründung für diese Deutung wird an anderer Stelle gegeben werden.

Übersicht 3.
Berlinerblau. Säuren. (Untersuchungen von Treadwell).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden		Dies entspricht		Vor der Reaktion		Nach der Reaktion in Lösung				Im Niederschlag		
	H ₂ Feoc	FeCl ₂	H ₂ Feoc	FeCl ₂	H ₂ Feoc:FeCl ₂	Feoc	Feic	Fei	Feii	Feiii	Feiv	Fe:Feii	Fe:Fei
38	40	160	67,60	386,00	0,200	0,0	0,0	242,0	—	—	—	0,719	0,719
39	80	140	101,40	294,00	0,345	0,0	0,0	161,6	—	—	—	0,765	0,765
40	80	120	136,20	252,00	0,555	0,0	0,0	68,4	—	—	—	0,787	0,787
41	85	115	148,65	241,50	0,600	0,0	0,0	42,8	—	—	—	0,723	0,723
42	64	100	114,56	190,20	0,606	0,0	0,0	84,11	—	—	—	0,734	0,734
43	74	100	132,46	190,20	0,690	0,0	0,0	11,83	—	—	—	0,743	0,743
44	80	100	143,20	190,20	0,752	0,0	0,0	0,0	—	—	—	0,753	0,753
45	90	110	181,90	231,00	0,785	0,0	0,0	0,0	—	—	—	0,785	0,785
46	85	100	152,15	190,20	0,800	Spur	Spur	0,0	—	—	—	0,800	0,800
47	93,9	106,1	166,70	280,40	0,800	0,0	0,0	0,0	—	—	—	0,800	0,800
48	90	100	191,10	190,20	0,947	3,80	1,90	0,0	—	—	—	0,835	0,817
49	96,9	108,1	172,00	202,50	0,854	7,84	4,16	0,0	—	—	—	0,828	0,792
50	95,0	100	170,05	190,20	0,898	12,17	3,43	0,0	—	—	—	0,845	0,812
51	102,5	97,5	182,00	191,60	0,950	24,90	2,24	0,0	—	—	—	0,860	0,808
52	101	100	180,79	190,20	0,952	21,72	2,41	0,0	—	—	—	0,847	0,823
53	80	75	143,30	142,65	1,005	22,94	1,13	0,0	—	—	—	0,849	0,835
54	68	75	157,52	142,65	1,103	88,80	2,93	0,0	—	—	—	0,843	0,812
55	120	80	240,00	168,00	1,43	102,30	3,20	0,0	—	—	—	0,870	0,770
56	140	60	280,00	126,00	2,22	178,40	3,60	0,0	—	—	—	0,880	0,79
57	163,1	36,9	289,60	72,50	4,00	223,60	1,20	0,0	—	—	—	0,852	0,62

Übersicht 4.
Berlinerblau. Säuren. (Untersuchungen von Diefenthaler).

59	20	180	31,55	271,05	0,116	0,0	0,0	227,7	0,738
59	20	80	85,00	160,00	0,218	0,0	0,0	110,67	0,709
60	40	110	63,10	229,35	0,276	0,0	0,0	140,70	0,711
61	30	70	52,50	140,00	0,370	0,0	0,0	66,50	0,714
62	30	70	53,10	140,85	0,378	0,0	0,0	67,00	0,724
63	60	90	34,65	187,85	0,304	0,0	0,0	56,10	0,719
64	40	60	70,80	120,80	0,590	0,0	0,0	24,20	0,737
65	40	60	88,56	120,80	0,694	0,0	0,0	11,52	0,768
66	45	55	86,17	110,27	0,780	0,0	0,0	0,80	0,787
67	45	55	94,00	110,27	0,859	1,60	Spur	0,0	0,898
68	80	70	126,20	145,95	0,866	5,88	Spur	0,0	0,824
69	50	50	87,50	100,00	0,875	3,68	Spur	0,0	0,898
70	50	50	88,50	100,26	0,822	4,80	Spur	0,0	0,886
71	50	50	95,75	100,26	0,955	10,00	Spur	0,0	0,855
72	55	45	105,82	99,22	1,17	27,60	0,80	0,0	0,869
73	60	40	106,20	90,20	1,32	37,40	0,66	0,0	0,877
74	100	50	157,57	104,25	1,51	66,90	3,00	0,0	0,897
75	120	30	189,30	62,55	3,90	134,40	3,10	0,0	0,928
76	80	20	167,12	40,10	4,16	129,80	2,50?	0,0	0,992

¹⁾ Die Versuche mit einer gleichen Anzahl z gehören einer Versuchsreihe an.

der Ferrocyanwasserstoffsäure begründet ist. Ganz gleiche Bedingungen ließen sich bei einer längeren Reihe von Versuchen nur schwierig herstellen, weil größere Mengen von Vorratslösungen sich nicht halten. Die Niederschläge setzen sich ferner in der Mehrzahl der Fälle nur langsam ab, so daß entweder längere Zeit gewartet werden mußte, ehe ein aliquoter Teil der klaren überstehenden Lösung verwendet werden konnte, was die Zersetzung begünstigte — oder abgesaugt werden mußte, was in vielen Fällen durch Tonzellen unter Ausschluß der Luft geschah.

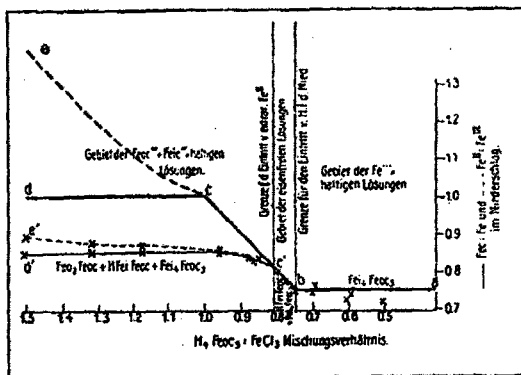


Fig. 2.

Die dünn ausgezogene und die dünn punktierte Linie $a b c' d'$ und $a b c' e'$ haben dieselbe Bedeutung wie bei Fig. 1. Die entsprechenden starken Linien $a b c d$ und $a b c e$ verlaufen gemäß den Resultaten, die Stanisch bei den Kaliumverbindungen fand. Auf der Strecke $a b c'$ fallen alle 4 zusammen.

Auch hier bei der Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht nur bei Mischungsverhältnissen $H_4Feoc_3 : FeCl_3 < 0,75$ dieselbe einheitliche chemische Verbindung Fe_4Feoc_3 , wie bei den Kaliumsalzen, bei allen höheren Mischungsverhältnissen dagegen Gemische. H_4Feoc und $FeCl_3$ fallen sich nur über das kleinere (im Vergleich mit den Kaliumsalzen) Mischungsintervall 0,75 bis ca. 0,85 vollständig zu Gemischen von $HFeiFeoc + Fe_4Feoc_3$. Diesen mischt sich bei über 0,85 liegenden Verhältnissen etwas Fe_2Feoc bei. Siehe hierzu die Anmerkung 2 auf Seite 357.

B. Turnbullsblau.

1. Einwirkung von Lösungen des Ferricyankaliums auf solche von Ferrochlorid. (Übersicht 5).

Die Resultate der Übersicht 5 sind aus mehreren Versuchsreihen zusammengestellt und zur Konstruktion der Fig. 3 benutzt worden.

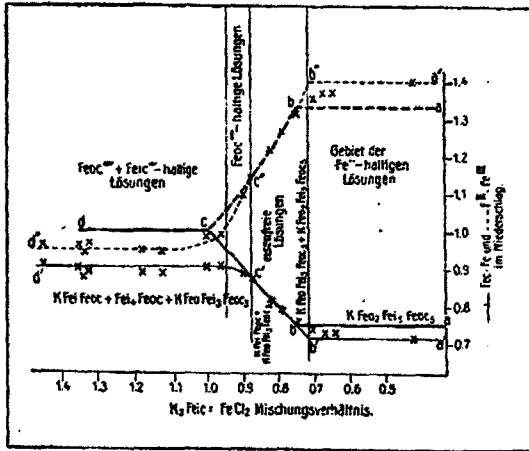


Fig. 8.

Die Kurven haben wieder analoge Bedeutung wie bei Fig. 1. $a' b' b' c' d'$ zeigt die Abhängigkeit des Niederschlagsverhältnisses $Fe^{II} : Fe^{III}$, $a'' b'' b'' c'' d''$ diejenige des Niederschlagsverhältnisses $Fe^{II} : Fe^{III}$ vom Mischungsverhältnis $K_3Fe(CN)_6 : FeCl_2$. Speziell beziehen sich die dick gezeichneten $a b c d$ auf die früheren Resultate Stanisichs über denselben Gegenstand. Die Übereinstimmung der letzteren mit den neueren Ergebnissen ist nur eine ungefähre.

Bei Mischungsverhältnissen $K_3Fe(CN)_6 : FeCl_2 < 0,75$ haben die Niederschläge nicht eine konstante Zusammensetzung mit einem Niederschlagsverhältnis $Fe^{II} : Fe^{III} = 1,93$ und $Fe^{II} : Fe^{III} = 0,75$ wie Stanisich fand, sondern es steigt jenes bis 1,4, es sinkt letzteres bis 0,714, aber nicht weiter. Hiervon habe ich mich auch durch eigene Versuche überzeugt. Diesen maximalen Niederschlagsverhältnissen würde eine Verbindung



entsprechen.

Übersicht 5.
Turnbullsblau. Kaliumsalze. (Untersuchungen von Diefenthaler).

Vers.-Nr.	Gemischt wurden		Dies entspricht ccm Permanganat K_2FeCl_4 $FeCl_3$	Vor der Reaktion in Lösung K_2FeCl_4 : $FeCl_3$		Nach der Reaktion in Lösung in ccm Permanganat				Im Niederschlag		
	K_2FeCl_4	ccm $FeCl_3$		K_2FeCl_4	$FeCl_3$	FeO	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3	$FeCl_3$	Fe_2O_3	$FeCl_3$
77	10	90	20,16	180,81	0,111	0,0	0,0	152,50	—	—	1,42	0,705
78	20	80	36,12	149,60	0,242	0,0	0,0	98,86	—	—	1,42	0,705
79	30	80	40,92	160,72	0,251	0,0	0,0	104,44	—	—	1,58	0,717
80	20	80	40,55	160,40	0,253	0,0	0,0	103,48	—	—	1,40	0,712
81	30	70	54,18	190,90	0,414	0,0	0,0	56,92	—	—	1,38	0,726
82	30	70	58,09	198,67	0,419	0,0	0,0	58,00	—	—	1,38	0,726
83	30	70	60,48	140,83	0,430	0,0	0,0	55,92	—	—	1,40	0,714
84	30	70	60,82	140,85	0,433	0,0	0,0	55,12	—	—	1,40	0,714
85	40	60	72,24	112,20	0,648	0,0	0,0	13,40	—	—	1,37	0,791
86	40	60	80,64	120,54	0,668	0,0	0,0	10,40	—	—	1,37	0,792
87	44	56	37,05	124,04	0,707	0,0	0,0	5,96	—	—	1,35	0,742
88	46	54	39,68	119,61	0,730	0,0	0,0	1,48	—	—	1,32	0,759
89	45	55	31,27	102,85	0,790	0,0	0,0	0,0	—	—	1,365	0,790
90	45	55	30,72	110,49	0,821	0,0	0,0	0,0	—	—	1,32	0,821
91	47,5	52,5	35,78	98,17	0,874	0,0	0,0	0,0	—	—	1,14	0,874

Müller: Berlinerblau und Turnbullsblau III. 363

92	50	99,60	110,75	0,900	0,76	0,0	0,0	—	1,10	0,892
93	50	90,80	93,50	0,966	4,40	0,92	0,0	4,8	0,997	0,909
94	50	100,80	100,45	1,003	5,20	4,50	0,0	1,15	0,989	0,997
95	53	106,85	94,42	1,18	7,67	15,60	0,0	0,49	0,948	0,897
96	55	99,33	84,15	1,18	6,40	17,23	0,0	0,37	0,947	0,899
97	60	110,19	89,34	1,32	6,00	29,57	0,0	0,20	0,965	0,890
98	57	114,91	86,39	1,33	7,58	31,34	0,0	0,34	0,842	0,880
99	60	119,52	86,60	1,35	6,20	33,57	0,0	0,18	0,939	0,900
100	60	108,86	74,90	1,45	5,00	35,43	0,0	0,14	0,937	0,908
101	60	120,96	80,36	1,51	7,80	43,27	0,0	0,17	0,940	0,876
102	70	126,55	62,86	2,04	4,48	67,36	0,0	0,066	0,962	0,893
103	70	141,47	66,45	2,18	5,72	77,38	0,0	0,074	0,845	0,881
104	70	126,42	56,10	2,25	4,52	71,92	0,0	0,063	0,946	0,890
105	70	141,12	60,37	2,34	5,40	82,68	0,0	0,065	0,939	0,880
106	80	159,36	44,80	3,60	4,60	117,02	0,0	0,039	0,838	0,852
107	80	144,48	37,40	3,86	3,28	108,23	0,0	0,050	0,943	0,882
108	80	161,28	40,18	4,01	3,70	123,86	0,0	0,050	0,944	0,862
109	90	179,28	22,15	7,64	2,72	158,72	0,0	0,017	0,945	0,865
110	90	162,54	18,70	8,69	2,20	144,57	0,0	0,015	0,918	0,843
111	90	181,44	20,09	9,03	2,40	161,60	0,0	0,015	0,903	0,857

Ferner fällen sich die Komponenten K_3FeCl_6 und $FeCl_2$ nicht wie Stanisch fand, über das Intervall der Mischungsverhältnisse 0,75—1, sondern nur zwischen 0,75 bis etwa 0,9. Es ist Stanisch weiter entgangen, daß bei Mischungsverhältnissen > 1 in der Lösung über den Niederschlägen neben dem Ferricyanid sich auch Ferrocyanid befindet, was wir durch sehr sorgfältige Versuche sicherstellen konnten.

Die Deutung dieser veränderten Ergebnisse ist mir vorderhand nur möglich, wenn ich die Annahme mache, daß der Verlauf der Kurve von Mischungsverhältnissen $< 0,75$ ab so wie gezeichnet ist verläuft; die wirklichen Bestimmungen weichen jedoch nicht unbedeutend davon ab. Dann entsteht bei Mischungsverhältnissen $< 0,714$ $KFeO_2Fe_3FeO_4$, bei solchen zwischen 0,714 und 0,75 Gemische von $KFeO_2Fe_3FeO_4$ + $KFeOFe_3FeO_4$, letztere Verbindung gerade bei einem Mischungsverhältnis 0,75.

Zwischen solchen von 0,75 bis 0,9 bilden sich Gemische von $KFeO_2Fe_3FeO_4$ + $KFeFeO_4$, bei größeren gesellt sich zu diesen noch Fe_4FeO_4 , entstanden durch einen Zerfall nach

$$4KFeFeO_4 = Fe_4FeO_4 + K_4FeO_4$$

S. hierzu Anmerkung 2 auf Seite 357. Bemerkte sei noch, daß die Resultate bei Einwirkung eines Überschusses von Ferricyankalium auf Ferrochlorid in saurer Lösung nicht unabhängig von der Zeit sind, welche zwischen dem Mischen und der Untersuchung der verbleibenden Lösung liegt, wie Übersicht 6 zeigt. Es rührt dies daher, daß die nicht zur Bildung von Niederschlägen verwendete Ferricyanwasserstoffsäure sich zersetzt, was sich daran erkennen läßt, daß die Lösung mehr oder weniger grün gefärbt ist und stark nach Blausäure riecht. Hierauf wurde natürlich bei sämtlichen Versuchen möglichst Rücksicht genommen, indem entweder nicht länger als nötig mit der Titration der über dem Niederschlag stehenden Lösung gewartet, oder nötigenfalls filtriert wurde.

2. Einwirkung von Lösungen der Ferricyanwasserstoffsäure auf solche von Ferrochlorid. (Übersicht 7, 8 u. 9).

Herstellung der Lösungen von Ferricyanwasserstoffsäure. Mehrfach umkrystallisiertes Ferricyankalium wurde in Wasser gelöst und überschüssige Lösung von Silbernitrat hinzu-

Übersicht 6.

Turnbullsblau, Kaliumsalze (Untersuchung von Diefenthäler). Lösungen gemischt, 2 Stunden lang geschüttelt und dann absetzen gelassen.

Verz. N ^o	Gemischt wurden cem		Dem entsprechen cem n/20-Permanganat für		Vor der Re-aktion in Lös.		Nach der Reakt. in Lös. cem Pmg.		Titrirt nach Stunden	Im Niederschlag		Farbe der Lösung
	FeCl ₂	K ₂ FeCl ₆	FeCl ₂	K ₂ FeCl ₆	K ₂ FeCl ₆ :FeCl ₂	H ₂ FeCl ₄ :FeCl ₂	Feoc	Feic		FeII:FeIII	FeC:Fe	
142	80	70	66,45	141,47	2,17	5,72	77,28	8	0,945	0,881	gelb	
143	80	70	68,45	141,47	2,17	5,60	77,40	24	0,849	0,880	schwach grünlich	
144	80	70	66,45	141,47	2,17	4,80	77,28	72	0,960	0,884	stärker grünlich	
145	80	70	66,45	141,47	2,17	3,80	76,94	120	0,974	0,917	braungrün	

Übersicht 7.

Turnbullsblau. Säuren. (Untersuchungen von Diefenthäler).

Verz. N ^o	Gemischt wurden cem		Dies entspricht cem Permanganat		Vor der Re-aktion in Lös.		Nach der Reaktion in Lösung in cem Permanganat		Im Niederschlag	
	H ₂ FeCl ₄	FeCl ₂	H ₂ FeCl ₄	FeCl ₂	H ₂ FeCl ₄ :FeCl ₂	Feoc	Feic	Feo	FeII:FeIII	FeC:Fe
112	36	65	78,88	152,27	0,511	0,0	40,00	—	1,446	0,691
113	38	62	86,04	146,20	0,382	0,0	28,20	—	1,446	0,691
114	40	60	89,52	141,48	0,638	0,0	18,40	—	1,481	0,699
115	48	57	96,28	134,40	0,716	0,0	1,00	—	1,866	0,721
116	45	55	100,71	129,71	0,776	2,00	0,0	—	1,268	0,761
117	45,5	54,5	101,38	126,51	0,791	4,40	0,0	—	1,219	0,758
118	46	54	102,93	127,88	0,808	5,20	0,0	—	1,186	0,767
119	46,5	53,5	104,07	126,15	0,825	Spur	0,0	—	1,144	0,768
120	47,5	52,5	108,30	123,80	0,859	8,72	0,0	109	1,053	0,787
121	50	50	111,90	117,90	0,949	15,00	0,0	4,57	0,947	0,794

Übersicht 8.
Turnbullsblau. Säuren. (Untersuchungen von Diefenthaler).

Vera.-Nr.	Gemischt wurden		Dies entspricht cem		Vor der Reaktion in Lösung		Nach der Reaktion in Lösung			Im Niederschlag	
	H ₂ Feic	FeCl ₂	H ₂ Feic	FeCl ₂	H ₂ Feic:FeCl ₂	H ₂ Feic:FeCl ₂	Feoc	Feic	Feo	Fer:Feii	Fe:Fe
122	80	20	189,60	49,92	8,22	4,01	99,92	0	0	0,872	0,888
123	60	40	119,70	86,64	1,38	14,90	89,52	0	0	0,686	0,755
124	60	40	104,10	86,64	1,21	11,49	21,69	0	0	0,908	0,924
125	56	43	115,71	90,97	1,27	13,90	28,45	0	0	0,884	0,807
126	54	46	107,73	98,64	1,08	14,82	11,98	0	0	0,891	0,816
127	52	48	103,74	106,97	0,998	18,80	6,00	0	0	0,918	0,817
128	50	50	99,75	108,80	0,931	11,38	6,00	0	0	0,980	0,810
129	48	52	95,76	112,63	0,850	7,28	0,71	0	0	1,10	0,779
130	50	50	80,55	108,80	0,744	0,60?	0	0	0	1,84	0,738
131	44	56	87,78	121,80	0,724	0,0	0	0	0	1,88	0,724
132	42	58	83,79	125,63	0,667	0	0	0	5,72	1,43	0,699
133	40	60	79,80	129,96	0,614	0	0	0	14,42	1,45	0,689
134	30	70	48,33	151,62	0,319	0	0	0	81,94	1,44	0,684
135	20	80	34,90	178,26	0,201	0	0	0	132,20	1,46	0,683

Übersicht 9.
Turnbullsblau. Säuren. (Untersuchungen von Treadwell).

136 x	50	180	70,88	234,51	0,301	0,0	0,0	0,0	154,88	1,409	0,70
139 x	50	100	70,68	156,35	0,450	0,0	0,0	0,0	56,70	1,409	0,70
140 ix	100	115	80,80	179,98	0,486	0,0	0,0	0,0	68,80	1,370	0,73
141 x	50	63	70,88	98,50	0,719	0,0	0,0	0,0	4,30	1,382	0,75

gegeben, das ausgeschiedene Ferricyansilber¹⁾ abgesaugt und nach gutem Auswaschen mit einem Unterschub von Salzsäure versetzt. Die von dem überschüssigen Ferricyansilber und Chlor-silber abfiltrierte Ferricyanwasserstoffsäure wurde nach eventu- ellem Verdünnen für die Versuche benützt.²⁾

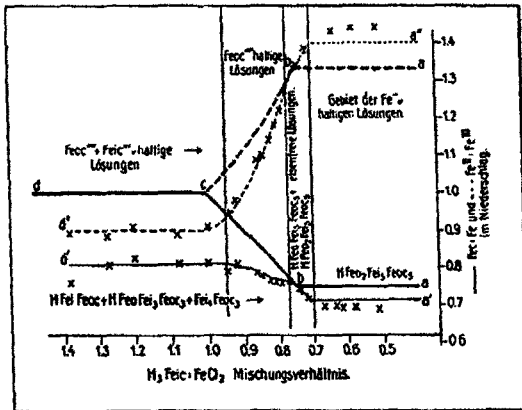


Fig. 4.

Zur Konstruktion der Fig. 4 wurden die Resultate der Übersicht 8 benutzt.

Die Bedeutung der Kurven ist wieder dieselbe, wie bei den früheren Figuren. Die stark ausgezeichneten entsprechen den Resultaten Stanischs bei den Kaliumverbindungen. Die Deutung der Resultate gestaltet sich folgendermaßen. Unterhalb eines Mischungsverhältnisses 0,75 entstehen die den Kaliumverbindungen entsprechenden Wasserstoffverbindungen, also $HFeO_4Fe_3FeO_3$ bzw. $HFeO_2Fe_3FeO_3$. Freilich deuten nur die Resultate der Übersicht 9 auf ein maximales Niederschlagsverhältnis $Fe^{II}:Fe^{III} = 1,4$ hin, während dasselbe in Übersicht 7 und 8 bis auf 1,45 steigt.

Im Gegensatz zu den Kaliumverbindungen findet sich hier scheinbar nur ein sehr kleines Intervall der Mischungs-

¹⁾ Daß der Niederschlag Ferricyansilber war und nicht ein Ferricyannitrat (s. Müller und Diefenthäler, Ber. 43, 2921, wurde durch eine Analyse erwiesen.

²⁾ Die Lösung der Säure ist fast noch zersetzlicher, als die der Ferrocyanwasserstoffsäure, sie mußte infolgedessen bald nach ihrer Herstellung für die Versuche verwendet werden.

verhältnisse in der Gegend von 0,724, in dem sich die Komponenten vollständig ausfällen. Sowie das Verhältnis 0,78 überschritten wird, erscheint in der über dem Niederschlag stehenden Lösung nicht wie man erwarten könnte Feic, sondern zunächst Feoc und erst bei etwas über 0,8 Feic.¹⁾ Es handelt sich hier um Gemische von $HFeoFei_2Feoc_2$ mit $HFeiFeoc + Fei_2Feoc_2$. Die letzten beiden werden in einem nahezu konstanten Mengenverhältnis aus dem ersteren Körper gebildet, der infolgedessen im Niederschlag an Menge abnimmt, bis ein annähernd konstantes Verhältnis aller drei eingetreten ist.

S. hierzu die Anmerkung 2 auf Seite 357.

Versuche, den in den Niederschlag eingetretenen Wasserstoff durch Differenzbestimmung der Säure vor und nach der Bildung der Niederschläge zu ermitteln, wurden ebenfalls angestellt und sei darüber auf die demnächst erscheinende Dissertation von Diefenthaler verwiesen.

Mit dieser Mitteilung gedenke ich vorderhand die Untersuchungen über die Zusammensetzung der als Berlinerblau und Turnbullsblau bezeichneten Körper abzuschließen. Auf einige eigentümliche Erscheinungen, welche sich gelegentlich derselben zeigten, sowie auf eine nähere Begründung der hier gegebenen Deutung der Versuchsergebnisse werde ich, wie in der Anmerkung 2 auf Seite 357 erwähnt, an anderer Stelle noch zurückkommen, weil sie für die Theorie chemischer Gleichgewichte bei Bildung fester Lösungen von allgemeiner Bedeutung sind.

Meine bisherigen Resultate möchte ich kurz wie folgt zusammenfassen.

1. Sämtliche als Berlinerblau und Turnbullsblau bezeichneten Verbindungen sind Ferrocyanide, aber nichtadestoweniger voneinander verschieden.

2. Das bei der Einwirkung von Ferrocyankalium auf Ferrichlorid in wässriger Lösung gebildete Berlinerblau stellt nur dann eine einheitliche Verbindung der Zusammensetzung Fei_2Feoc_2 dar, wenn auf 1 Mol K_4Feoc 1,33 oder mehr Mole $FeCl_3$ zur Einwirkung gelangen. Sämtliche aus anderen Mischungsverhältnissen entstehende Körper sind Gemische

¹⁾ Auch bei den Kaliumverbindungen (s. Fig. 3) ist das, aber nicht in so ausgeprägtem Maße, der Fall.

der genannten mit $KFeiFeoc$ bzw. $K_2FeoFeoc$. Bei der Ferrocyanwasserstoffsäure liegen die Dinge analog, nur daß in den Gemischen statt der Kaliumverbindungen $HFeiFeoc$ und Feo_2Feoc vorkommt.

3. Das bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf Ferrochlorid in wäßriger Lösung gebildete Turnbullsblau hat die Zusammensetzung $KFeo_2Fei_5Feoc_3$, wenn auf 1 Mol K_3Feic 1,4 Mol. $FeCl_2$ und mehr zur Einwirkung gelangen. Ferner entsteht $KFeoFei_3Feoc_3$, wenn das Molverhältnis gerade 1:1,33 ist. Bei sämtlichen anderen Molverhältnissen entstehen Gemische entweder der letzteren beiden oder von $KFeoFei_3Feoc_3$ mit $KFeiFeoc$ und Fei_4Feoc_3 . Bei der Ferricyanwasserstoffsäure liegen die Dinge analog, nur daß statt der Kaliumverbindungen die entsprechenden Wasserstoffverbindungen auftreten.

Stuttgart, April 1911.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

IX. Zur Kenntnis der Chrysophansäure,
des Frangula-Emodins und einiger Oxoniumverbindungen von
Anthracenderivaten;

von

O. Fischer und H. Gross.

Ende vorigen Jahres¹⁾ wurde mitgeteilt, daß man die reine Chrysophansäure, aus Rheum oder Chrysarobin gewonnen, durch die Diacetylverbindung in Diacetylrhein überführen kann. Dadurch war nachgewiesen, daß die beiden Kernhydroxylgruppen in der Chrysophansäure dieselbe Stellung einnehmen müssen, wie die im Barbaloin, Aloeemodin und im Chrysarobin, da alle diese Substanzen ebenfalls durch Oxydation Rhein geben. Das Chrysarobin enthält aber im ungereinigten Zustand noch andere

¹⁾ Dies. Journ. [2] 83, 208 (1910).

Substanzen, so die Methylverbindung des reduzierten Emodins (Trioxy- β -Methylanthrachinons). Ferner wurde nachgewiesen, daß alle diese Produkte durch Zinkstaubdestillation β -Methylanthracen liefern. Genau festgestellt haben wir ferner noch, daß die Rheumchrysophansäure mit der aus Chrysarobin gewonnenen, vom Emodin getrennten, durchaus identisch ist. Die Fortsetzung dieser Versuche führte nun außer einer weiteren Ausarbeitung der gewonnenen Resultate noch zu der Tatsache, daß auch das Frangulaemodin in eine Carbonsäure überführbar ist, die sich als eine Trioxyanthrachinoncarbonsäure erwies, welche wir vorläufig Emodinsäure nennen wollen. Dadurch ist es jetzt klarer geworden, wie die Verhältnisse zwischen Aloeemodin und Frangulaemodin tatsächlich sind. Aloeemodin enthält nur zwei von den 3 Hydroxylgruppen im Kern, während die dritte sich in der Methylgruppe befindet, dies folgt aus der von Oesterle bewirkten Überführung desselben in Rhein. Emodin enthält 3 Hydroxylgruppen im Kern. Beide Substanzen, deren Namen leicht zu Verwechslungen Veranlassung geben können, sind also durchaus strukturverschieden und haben nichts miteinander zu tun. Man sollte dies auch besser durch die Namen unterscheiden.

Experimentelles.

L. Darstellung der Chrysophansäure aus Chrysarobin.

Wie wir in der letzten Abhandlung mitgeteilt haben, kann man das technische Chrysarobin zuerst mit Jodwasserstoff entmethylieren und dann das Gemisch oxydieren. Es ließ sich dann das Frangulaemodin aus dem Oxydationsprodukt mittels Natriumcarbonat extrahieren. Bemerkte sei noch, daß es bei dieser Entmethylierung nicht nötig ist mit Jodwasserstoff unter Druck zu arbeiten, sondern daß man bequemer zum Ziel kommt, wenn man in die siedende Eisessiglösung des Chrysarobins einen Strom von überschüssigem gasförmigen Jodwasserstoff einleitet, dann erkalten läßt und das abgesetzene Chrysohydranthron reinigt. Ein anderes Verfahren, das man ebenfalls gut einschlagen kann, ist die direkte Oxydation des Chrysarobins zu dem Gemisch von Chrysophansäure und Methylemodin und spätere Trennung der beiden Körper. Man kann hierbei in zweierlei Weise verfahren,

indem man das Gemisch durch Erhitzen mit Salzsäure entmethylt und dann durch Natriumcarbonat trennt oder indem man das Gemisch möglichst vollständig methylt und das Gemisch der Dimethylchrysophansäure und des Trimethylemodins durch Essigäther scheidet. 20 g durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol gereinigtes Chrysarobin¹⁾ wurden mit 500 g Eisessig übergossen, dann zum Sieden erhitzt und nun 50 g Chromsäure in 60 g Wasser gelöst nach und nach derartig eingetragen, daß die Flüssigkeit fortwährend im Sieden bleibt; hierbei geht infolge der Reaktionswärme bald alles Chrysarobin in Lösung und die Oxydation vollzieht sich energisch und rasch, so daß meist schon vor Beendigung der Reaktion (20—30 Minuten Erhitzen) sich ein Teil der Chrysophansäure abscheidet. Nachdem alle Chromsäure eingetragen war, ließ man noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade stehen, setzte noch heiß etwas Wasser zu und gewann so beim Erkalten eine bereits schöngelbe rohe Chrysophansäure, die aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert wurde. Je 3—4 g dieser Rohsäure wurden mit 20 ccm Eisessig und 15 ccm konzentrierter Salzsäure unter Druck 2—3 Stunden lang auf 190° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweicht Chlormethyl. Das Gemisch von Chrysophansäure und Emodin wird mit Wasser herausgespült und mit Sodälösung getrennt (s. frühere Abhandlung). Die Ausbente an roher Chrysophansäure beträgt 10—12 g, woraus etwas mehr wie 1 g Emodin erhältlich ist. Die nunmehr gereinigte, vom Emodin getrennte Chrysophansäure krystallisiert aus Benzol-Alkohol oder aus siedendem Ligroin in goldglänzenden Blättchen, deren Smp. bei 193°—194° (unkorrigiert) gefunden wurde. Sie löst sich in reiner destillierter Schwefelsäure hellrot; diese Lösung wird durch entwässerte Borsäure violettrot.

Darstellung der Dimethylchrysophansäure und des Trimethylemodins. Die rohe methylemodinhaltige Chrysophansäure wurde mit 3 Mol. Kaliumhydroxyd in Lösung gebracht und nun zur Trockne abgedampft. Dann zerrieb man

¹⁾ Das Rohmaterial stammte teils von E. Merck, teils von Kahlbaum. Das nicht umkrystallisierte Produkt liefert bei der Oxydation viel amorphe schwarze Produkte, die lästig sind.

den dunkelvioletten Rückstand sorgfältig, erhitze ihn auf dem Wasserbade und setze so lange unter Schütteln überschüssiges Dimethylsulfat zu, bis die ganze Masse gelb geworden war, was zuletzt durch Erhitzen im Ölbade auf 140° — 150° erreicht wurde. Da aber hierbei noch immer ein beträchtlicher Teil Chrysophansäure unmethyliert bleibt (das Emodin methyliert sich viel leichter), so wurde die Masse mit Wasser versetzt und dann unter Zusatz von Kaliumhydroxyd bis zur Violettfärbung zur Trockne abgedampft und abermals mit Dimethylsulfat behandelt. Hierauf wird mit Wasser gefällt und das Gemisch wiederholt mit verdünnter Natroulauge auf dem Wasserbad so lange ausgezogen, als die Lauge sich noch rot färbt, der Rückstand getrocknet und mit viel Essigäther in Lösung gebracht. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich zuerst das Trimethylemodin in äußerst feinen hellgelben schwerlöslichen Nadeln ab, die durch ihr Volumen die ganze Masse wollartig durchziehen, die Dimethylchrysophansäure bleibt in der Mutterlauge. Letztere schmilzt nach der Reinigung aus Benzol-Ligroin bei 191° .¹⁾

0,1440 Substanz	0,8824 CO ₂	0,0701 H ₂ O
Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₄ :	C 72,8	H 4,9
Gefunden:	C 72,4	H 5,4

II. Überführung der Diacetylchrysophansäure in Diacetylrhein.

Die in der letzten Abhandlung gegebene Vorschrift wird zweckmäßig durch folgende ersetzt. 5 g Diacetylchrysophansäure wurden in 70 g Acetanhydrid und 70 g Eisessig zur Lösung gebracht, dann bei 50° — 60° mit 8 g Chromsäure (in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit je 40 g Eisessig und Acetanhydrid verdünnt) in Portionen von je 5 ccm ziemlich rasch hintereinander versetzt. Die Reaktion beginnt sofort unter starkem Erwärmen und Grünfärbung. Nachdem die Chromsäure zugesetzt war, ließ man zunächst eine halbe Stunde lang stehen und erhitze dann noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, destillierte hierauf ab, bis das Volumen auf etwa ein Drittel reduziert war. Nach längerem Stehen

¹⁾ S. Tutin u. Crewe, C.-Bl. 1910, I, S. 935.

krystallisierten etwa 3 g Diacetylrhein in schönen sternförmig gruppierten gelben Nadeln aus, während aus der Mutterlauge durch Fällen mit Wasser noch etwa $\frac{1}{2}$ g erhalten wurde. Die Substanz wurde zunächst mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, dann kalt mit Sodalösung ausgezogen, wobei etwas Diacetylchrysophansäure ungelöst blieb. Der Rückstand gab beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge nahezu $2\frac{1}{2}$ g aus Pyridin umkrystallisiertes Rhein.

Dibenzoylrhein aus Dibenzoylchrysophansäure. Warren de la Rue und H. Müller¹⁾ erhielten Dibenzoylchrysophansäure, deren Smp. sie bei 200° angeben, aus Chrysophansäure und Benzoylchlorid beim Erhitzen für sich. Wir stellten diesen Körper dar, indem wir reine Chrysophansäure in Pyridin lösten und nun nach und nach überschüssiges Benzoylchlorid zusetzten und dann so lange auf dem Wasserbad digerierten, bis eine mit Wasser gefällte Probe sich in kaltem alkoholischen Kali nicht mehr rot färbte. Die getrocknete Substanz wurde zweimal aus Eisessig krystallisiert und so in feinen, sehr voluminösen Nadeln vom Smp. 212° erhalten. 5 g dieser Substanz wurden in je 80 g Eisessig und Acetanhydrid heiß gelöst, dann auf 50° — 60° abgekühlt, wobei sich ein Teil Substanz wieder abschied, und nun nach und nach mit 10 Teilen Chromsäure, die man mit sehr wenig Wasser zur Lösung brachte und mit 60 ccm Eisessig verdünnte, versetzt. Nachdem die Chromsäurelösung eingetragen war, ließen wir 1 Stunde lang stehen und erhitzen darauf noch ca. 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, bis die Lösung schön grün geworden. Schon in der Hitze schieden sich gelbe Krystalle ab. Nach längerem Stehen war die Masse durchzogen von langen, gelben, feinen Nadeln, die zunächst zweimal aus Benzol-Alkohol, dann mehrere Male noch aus Eisessig umkrystallisiert in gelben zu Sternchen vereinigten Prismen vom Smp. 253° — 255° gewonnen wurde. Der Körper ist in Wasser, kaltem Eisessig, Alkohol, Benzol, Äther meist sehr schwer löslich, färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure schön rot, wobei durch Schütteln nach und nach Lösung mit braunroter Färbung eintritt. Das aus Benzol-Alkohol umkrystallisierte Produkt zeigt sich beim Zerreiben als stark

¹⁾ Jahresber. 1862, S. 323.

374 Fischer u. Gross: Zur Kenntn. der Chrysophansäure.

elektrisch, das aus Eisessig krystallisierte viel weniger. 8 g Chrysophansäure gaben 5 g reine Dibenzoylverbindung, woraus 4,2 g Dibenzoylrhein gewonnen wurden, die beim Verseifen mit alkoholischem Kali 2,3 g aus Pyridin umkrystallisiertes Rhein ergaben. Der Smp. des mehrfach aus Eisessig umkrystallisierten Rheins wurde neuerdings etwas höher wie früher gefunden, nämlich bei 321° (statt 316°) in Übereinstimmung mit Österle und Riat.

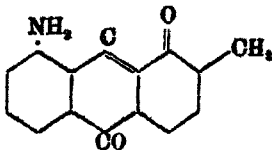
Das aus Eisessig umkrystallisierte Dibenzoylrhein gab nach dem Trocknen bei 120°:

I.	0,1481 Substanz	0,8892 CO ₂	0,0409 H ₂ O
II.	0,1810 Substanz	0,8892 CO ₂	0,0896 H ₂ O
	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ O ₆ :	C 70,7	H 3,2
	Gefunden:	I. C 70,5	H 3,06
		II. C 70,6	H 3,3

Das Dibenzoylrhein geht mit 10proz. Natriumcarbonatlösung übergossen anfangs sehr langsam in Lösung, erst durch andauerndes Schütteln wird es nach einigen Stunden mit braunroter Farbe vollständig gelöst, rasch aber, wenn man etwas Alkohol zusetzt.

III. Einwirkung von Ammoniak auf Chrysophansäure.

C. Liebermann und O. Fischer erhielten bekanntlich bei dieser Einwirkung bei höherer Temperatur zwei verschiedene Substanzen, die als Imide angesprochen wurden. O. Hesse fand, daß Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt und erhielt eine Verbindung, die er für Amidochrysophansäure ansah. Neuerdings haben Oesterle und Johann¹⁾ aus Methylchrysophansäure durch Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak eine Verbindung erhalten, in der sie einen Körper von der Formel



vermuten, d. h. also ebenfalls eine freie Aminogruppe annehmen. Wir halten diese Formulierungen von O. Hesse, Oesterle

¹⁾ Arch. Pharm. 248, 492; C.-Bl. 1910, II, S. 1662.

und Johann für sehr unwahrscheinlich, da die neueren Erfahrungen der Patentliteratur ergeben, daß die Carbonyle des Anthrachinonkerns bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen in Reaktion treten, indem deren Sauerstoff durch NH , NC_6H_5 usw. ersetzt wird. Chrysophansäure vom Smp. 194° wurde mit konzentriertem Ammoniak übergossen und mehrere Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Es geht dabei nur wenig Chrysophansäure mit violetter Farbe in Lösung. Will man eine mehr vollständige Wirkung erzeugen, so muß man erhitzen. So wurde 1 Teil Chrysophansäure mit 15 Teilen Ammoniak 3—5 Stunden lang unter 5 ccm Quecksilberdruck am Wasserbade erhitzt. In der violetten Lösung waren nun schöne dunkle Prismen abgeschieden, die schon beim Auswaschen mit Wasser oder durch Liegen an der Luft Ammoniak verlieren und braun werden. Die Krystalle wurden in heißem verdünnten Ammoniak gelöst und mit überschüssiger verdünnter Salzsäure als braune Flocken gefällt, die beim Auswaschen mit Wasser rot wurden. Die getrocknete Substanz, die in fast allen gebräuchlich Lösungsmitteln schwerlöslich ist, wurde durch siedenden Essigäther im Extraktionsapparat teilweise in Lösung gebracht. Aus dem Essigäther schied sich beim Erkalten schöne, aus feinen Nadeln bestehende Würzchen ab, die nach dem Trocknen bronzeglänzend erscheinen.

Die Substanz löste sich in Alkalien und in Ammoniak rotviolett, in konzentrierter Schwefelsäure orangefarben. Kocht man den Körper längere Zeit mit 20% Natronlauge, so wird sie nach und nach wieder in Chrysophansäure übergeführt. Nach diesem Verhalten kann die Substanz keine freie Aminogruppe enthalten, sondern muß nach der ursprünglichen Annahme ein Imid sein, das ein unbeständiges Ammoniak Salz bildet. Welches der beiden Carbonylsauerstoffe durch NH ersetzt ist, läßt sich vorderhand nicht entscheiden.

0,1551 g Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 7,95 ccm N bei 18° und 731 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_5$:	N 5,58
Gefunden:	N 5,66

IV. Oxydation des Triacetylemodins.

Triacetylemodin wurde aus 1 Teil Frangulaemodin, 10 ccm Acetanhydrid und $1\frac{1}{2}$ g Natriumacetat durch einstündiges Kochen gewonnen. Man fällte mit Wasser in der Wärme und krystallisierte den ausgeschiedenen Niederschlag aus Eisessig, wobei schöne hellgelbe Nadeln oder flache Prismen vom Smp. 196° — 197° erhalten wurden, während C. Liebermann 190° fand. Die Ausbeute betrug aus 4 g Emodin ca. 4 g reines Produkt.

1 Teil dieser Substanz wurde in je 20 ccm Eisessig und 20 ccm Acetanhydrid gelöst und bei 50 — 60° nach und nach mit 2 Teilen Chromsäure (in wenig Wasser gelöst und mit 20 ccm Eisessig verdünnt) versetzt. Nachdem alles Oxydationsmittel zugegeben war, wurde noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung schön grün geworden war. Darauf setzte man noch heißes Wasser zu, worauf sich feine gelbe Nadeln abschieden, die mit Wasser gut gewaschen, dann aus Eisessig umkrystallisiert, in gelben Sternchen erhalten wurden. Da der Körper noch etwas Triacetylemodin enthielt, wurde mit kalter 10 prozent. Natroncarbonatlösung ausgezogen, die rote Lösung abfiltriert und die Triacetylverbindung daraus durch Essigsäure gefällt und nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Wir nennen die Substanz, die eine Carbonsäure ist, Triacetylemodinsäure.

0,1818 Substanz	0,2836 CO ₂	0,0390 H ₂ O
Berechnet für C ₂₁ H ₁₄ O ₁₀ :	C 59,1	H 3,28
Gefunden:	C 58,9	H 3,3

Emodinsäure (Trioxo- β -Anthrachinoncarbonsäure).

Die Triacetylverbindung wurde durch Kochen mit verdünnter Kalilauge verseift, wobei die Lösung schön purpurfarbig (rotviolett) wird. Die Farblösung versetzte man heiß mit verdünnter Salzsäure, wobei ein gelatinöser orangefarbener Niederschlag ansfiel, der nach längerem Kochen der Masse etwas dichter wurde. Die Substanz ist in heißem Wasser etwas mit gelber Farbe löslich. Beträchtlich löst sie sich in verdünntem Alkohol, scheidet sich daraus aber meist colloidal ab. Wir krystallisierten aus siedendem Pyridin, das beim Erkalten die schwer lösliche Substanz in pyridinhaltigen konzentrisch

gruppierten Nadelchen abscheidet, die mit Wasser teilweise mit roter Farbe in Lösung gehen. Die aus Pyridin gewonnene Substanz wurde scharf abgesaugt, dann mit Methylalkohol gewaschen und endlich zweimal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, woraus beim Erkalten schöne feine orangegelbe Nadeln erhalten wurden, die beim Trocknen etwas mehr rot werden. Auch aus absolutem Alkohol krystallisiert die Emodinsäure in aus feinen Nadeln bestehenden Würzchen. Von kaltem Alkohol, Holzgeist, Eisessig, Äther, Pyridin, Benzol wird die Säure nur wenig gelöst. In Alkalien löst sich die Substanz leicht mit rotvioletter Farbe, mit Barytwasser gibt sie einen violetten Lack; konzentrierte Schwefelsäure löst mit der Farbe eines gelbstichigen Eosins, nach Zusatz von entwässerter Borsäure mehr rotgelb werdend.¹⁾ (Die Lösung des Emodins in konzentrierter Schwefelsäure ist mehr rotstichig und wird durch Borsäure tiefrot mit violettem Ablauf.) Die Emodinsäure bleibt beim Erhitzen bis ca. 340° unverändert, gibt bei 340° bis 350° etwas roten Dampf und zersetzt sich unter Dunkel-färbung vollständig gegen 360°. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert und 2–3 Stunden lang im Xylobade getrocknet.

0,1298 Substanz	0,2848 CO ₂	0,0842 H ₂ O
Berechnet für C ₁₅ H ₈ O ₇ :	C 60,0	H 2,67
Gefunden:	C 59,9	H 2,98

Die Emodinsäure scheint mit keiner der bisher bekannten Trioxyanthracinoncarbonsäuren identisch zu sein; sie ist sehr beständig und blieb z. B. beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure und Eisessig unter Druck bis 190° meist unverändert.

V. Oxoniumsalze von Anthracenabkömmlingen

(mitbearbeitet von Dr. P. Neber).

Bei der Untersuchung des Trimethyläthers des Frangula-
emodins beobachteten wir die Bildung von schön roten Oxonium-
salzen mit konzentrierter Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure
und konzentrierter Überchlorsäure. Dies war die Veranlassung

¹⁾ Zusatz von etwas festem Natriumnitrit bewirkt nach einigen Minuten Gelbfärbung der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

zur etwas näheren Untersuchung der Anthracenabkömmlinge auf ihre Fähigkeit, Oxoniumsalze zu geben. Es stellte sich dabei heraus, daß weder Anthracen, noch Methylantracene oder Chloranthracene mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bzw. 60—70 procent. Überchlorsäure additionelle Verbindungen ergeben, auch Anthrachinon, die beiden Methylanthrachinone, sowie die Dimethyl- und Diäthylhydroanthrachinone reagierten nicht; Oxyanthrachinone geben zwar meist gelbrote bis rote Lösungen, aber selbst Rufgallussäure gab kein faßbares Oxoniumsalz mit Bromwasserstoffsäure oder Überchlorsäure, da aus den roten Lösungen sich meist unverändertes Ausgangsmaterial wieder abscheidet. Wohl aber lassen sich solche Salze von Methoxy- oder äthoxyäthern der Oxyanthrachinone unter Umständen in analysierbare Oxoniumsalze überführen. Man konnte nun zur Annahme gelangen, daß es lediglich die Alkyl-oxygruppen seien, die das Anthracenmolekül befähigen, solche Salze zu bilden, da ja zuerst Friedel solche Salze beim Äther mit Salzsäure bei sehr niederen Temperaturen erhalten hat. Dies ist aber beim Anthracen nicht der Fall. Wenigstens ergaben verschiedene Methoxy- und Dimethoxyanthracene keinen Anhalt für die Bildung von Oxoniumsalzen. Man muß also zur Ansicht gelangen, daß es hauptsächlich die kombinierte Einwirkung der Ketongruppen und der Äthergruppen ist, die die Fähigkeit der Anthracenabkömmlinge, beständige Oxoniumsalze zu bilden, bedingt.¹⁾

Verhalten verschiedener Oxyanthrachinonäther gegen Bromwasserstoff bzw. konzentrierte Überchlorsäure.

α - und β -Oxyanthrachinonmethyläther lösen sich in 60 procent. Überchlorsäure orangefarben; ein Salz schied sich auch bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht ab.

1,4-Methoxy-Methylanthrachinon (Smp. 128°) löst sich beim gelinden Erwärmen in 60 procent. HClO_4 braunrot. Nach dem Erkalten schied sich ein rotes Öl ab, das später erstarrte. Wendet man 70 procent. HClO_4 an, so erhält man

¹⁾ Vergl. die Abhandlung von Gomberg u. Cone, Ann. Chem. 376, 193—238 (1910).

eine mehr orangerote Lösung, die aber beim Abkühlen nichts abscheidet.

1,5-Dioxyanthrachinondimethyläther löst sich in 70 Prozent. Überchlorsäure dunkelrot, ohne auch beim längeren Stehen über Schwefelsäure eine Abscheidung zu geben.

1,6-Dioxyanthrachinondimethyläther¹⁾, wovon wir eine Probe Herrn Dr. E. Hepp verdanken, löst sich in 60 Prozent. HClO_4 in der Kälte sehr schwer mit orangegelber Farbe auf, beim gelinden Erwärmen leichtlöslich, beim Erkalten scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag von mikroskopisch feinen Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Trocknen auf Tonteller nur Spuren von Überchlorsäure mit Wasser abspalteten, während sich der Ausgangsäther zurückbildete. Auch aus Alizarindimethyläther konnte weder mit Bromwasserstoff noch mit konzentrierter Überchlorsäure ein einigermaßen beständiges Oxoniumprodukt gewonnen werden. Dasselbe gilt auch vom Anthragallotrimethyläther. Leitet man z. B. in die Benzollösung dieses bei 176° schmelzenden Körpers mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete Bromwasserstoffsäure, so erhält man eine dunkelrote Lösung, aus der Petroläther ein dunkelrotes Öl abschied, das auch nach längerem Stehen nicht fest wurde; wäscht man die rote Substanz mit Wasser, so spaltet sich alle Bromwasserstoffsäure wieder ab, der rückständige Äther ist aber verändert durch Methylabspaltung, denn er löste sich nunmehr in verdünnter Kalilauge beim Erwärmen, was der Trimethyläther nicht tut.²⁾ Behandelt man den Rufigallussäuremethyläther mit trockenem Bromwasserstoff oder konzentrierter Überchlorsäure, so erhält man wohl für kurze Zeit rotgefärbte Verbindungen, die aber bald wieder zerfallen. Für die Hexamethylrufigallussäure, die wir aus dem trocknen Kalisalz, dem noch ein gleicher Teil trocknes Kalicarbonat zugemischt war, mittels Dimethylsulfat im Überschuß

¹⁾ Aus 1,6-Dioxyanthrachinonkali mit Dimethylsulfat. Es wurden aus Alkohol hellgelbe Würzchen oder Blättchen vom Smp. 190° gewonnen. Vergl. O. Frobenius u. E. Hepp, Ber. 40, I, 1048 (1907).

²⁾ Diese Abspaltung von Methyl beim Einleiten von trockener Bromwasserstoffsäure, namentlich bei längerer Dauer der Operation, wurde auch beim Trimethylemodin, sowie beim Hexamethyl-Rufigallussäureäther beobachtet.

bei 120° erhielten, wurde der Smp. bei 240° gefunden. Die Substanz krystallisiert sehr schön aus Essigäther in hellgelben Nadeln und ist in verdünntem Alkali auch in Hitze nicht löslich. Die Reinheit wurde noch durch die Analyse kontrolliert.

0,1851 Substanz	0,4200 CO ₂	0,0681 H ₂ O
Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ O ₂ :	C 61,8	H 5,1
Gefunden:	C 61,8	H 5,0

Trimethylemodin und Bromwasserstoff. Der Äther wurde in wenig trockenem Chloroform gelöst, dann kalt 10 bis 15 Minuten lang trockne Bromwasserstoffsäure durchgeleitet, mit Petroläther das rote Salz gefällt, rasch filtriert und der Niederschlag eine Stunde lang im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali stehen gelassen. Dann wurde die Bromwasserstoffsäure durch reines Wasser auf dem Filter herausgewaschen und im Filtrat mit $\frac{1}{10}$ n-KOH titriert.

0,2818 Substanz verbrauchten 7 cem $\frac{1}{10}$ n-KOH.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₇ O ₂ Br:	HBr 20,3
Gefunden:	HBr 19,9

Lies man die Substanz über Nacht im Exsiccator, so ergab sie bei der Titration viel geringere Werte an HBr.

Beständiger ist das Zinkbromiddoppelsalz. Zur Darstellung desselben löste man den Emodintrimethyläther in trockenem Chloroform, kühlte auf 0° ab, leitete bis zur Sättigung trocknen Bromwasserstoff ein und gab zu der in eine Glasschale abfiltrierten Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Zinkbromid in wasserfreiem Essigäther. Die Schale wurde nun über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator stehen gelassen, worauf sich nach einiger Zeit schöne rote Kryställchen abschieden, die man abfiltrierte und 12 Stunden lang im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali trocknete.

0,2519 Substanz	0,2299 AgBr
Berechnet für C ₁₀ H ₁₇ O ₂ Br ₂ Zn:	Br 38,7
Gefunden:	Br 38,8

Überchlorsaurer Trimethylemodinäther. Dieser wird leicht gewonnen durch Übergießen der feingepulverten Substanz mit 70 procent. Überchlorsäure, wobei sich ein scharlachrotes krystallinisches Pulver abscheidet. Dies wurde auf Ton gebracht und nach zweitägigem Trocknen über Schwefel-

säure abgewogen, mit Wasser zersetzt und die Überchlorsäure im Filtrat titriert.

0,8168 Substanz verbrauchten 7,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH.

Berechnet für $C_{10}H_{17}ClO_9$: $HClO_4$, 24,8

Gefunden: $HClO_4$, 24,1

Chrysophansäuredimethyläther. Diese in hellgelben Nadeln vom Smp. 191° krystallisierende Substanz¹⁾, deren Darstellung früher erwähnt ist, wurde in wenig trockenem Benzol gelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit trockner Bromwasserstoff eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich scharlachrote Flocken ab, die sich auf Zusatz von Petroläther vermehren. Diese Substanz hält sich nur so lange, als sie vom Lösungsmittel bedeckt ist, filtriert man noch so rasch ab unter Luftabschluß, so geht immer etwas Bromwasserstoff davon, auch wenn man einen trockenen Luftstrom durchsaugt. Bei den mit großer Sorgfalt ausgeführten Analysen wurden daher Mengen von HBr gefunden, die viel weniger als einem Molekül entsprechen (höchstens $\frac{2}{3}$ Mol.) und auch untereinander nicht übereinstimmen. Haltbarer ist das Zinkbromiddoppelsalz. Zu dessen Darstellung wurden etwa 0,4 g Dimethylchrysophansäure in Benzol gelöst und etwas mehr wie 1 Mol. $Zn Br_2$ in trockenem Essigäther zugegeben. Das Doppelsalz scheidet sich beim Einleiten von HBr in die gutgekühlte Lösung in zinnoberroten Flocken ab, die man auf dem Filter mit trockenem Petroläther auswusch und über Nacht im Exsiccator über Schwefelsäure trocknete. Zur Analyse wurde die abgewogene Substanz auf einem befeuchteten Filter mit Wasser gut ausgewaschen und im Filtrat nach Zusatz von etwas Salpetersäure das Halogen mit Silbernitrat bestimmt. Der Smp. des Zinksalzes wurde bei 127° — 129° gefunden.

I. 0,3777 Substanz 0,3711 AgBr

II. 0,3084 Substanz 0,2873 AgBr

III. 0,4559 Substanz 0,4271 AgBr

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4ZnBr_2$: Br 40,8

Gefunden: Br I. 41,8 II. 39,6 III. 39,8
(im Mittel 40,4).

¹⁾ Die beim Auflösen in 60 procent. warmer Überchlorsäure nach dem Erkalten ein in feinen roten Nadeln krystallisierendes Salz bildet.

Dimethylchryszazin (1,8-Dioxyanthrachinondimethyläther). Verhält sich der Chrysophansäure sehr ähnlich, jedoch ist das bromwasserstoffsäure Salz (scharlachrote Flocken aus Benzol-Petroläther) noch unbeständiger als das der Chrysophansäure, während das Zinkbromiddoppelsalz, das dem Chrysophansäuresalz durchaus ähnlich ist, sich haltbarer erwies. Zu seiner Darstellung wurde der nach unserem Befunde bei 221° schmelzende Chryszazindimethyläther in derselben Weise behandelt, wie oben für die Darstellung des Chrysophansäurederivats angegeben. Die Brombestimmungen waren aber ungenauer gegenüber der Theorie als beim Salz der Chrysophansäure.

0,2515 Substanz 0,1501 AgBr

0,4559 Substanz 0,4271 AgBr

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4HBr + ZnBr_2$: Br 41,8

Gefunden: Br 38,9 u. 39,9

Bemerkt sei noch, daß man die entsprechenden Salze der Chlorwasserstoffsäure bzw. deren Doppelsalze mit $ZnCl_2$ darstellen kann; es sind dies aber rote Niederschläge, die sich noch viel leichter spalten als die mit Bromwasserstoff. Von allen bisher untersuchten Oxoniumsalzen der Oxyanthrachinonäther sind die des Emodintrimethyläthers die beständigsten, was offenbar mit der Stellung der Hydroxylgruppen zusammenhängt, deren Konfiguration noch der Aufklärung harret.

Erlangen, 14. Juli 1911.

Über acylierte Phenanthrene und einige Derivate derselben;

von

C. Willgerodt und Bruno Albert.

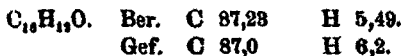
Die Darstellung der acylierten Phenanthrene geschah durch die Friedel-Craftssche Ketonsynthese.

I. 9-Acetylphenanthren und Derivate desselben.

9-Acetylphenanthren, $C_{14}H_9 \cdot COCH_3$.

In einem mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter versehenen Rundkolben löst man 10 g Phenanthren in Schwefelkohlenstoff auf und versetzt die Lösung mit 5—6 g frisch destilliertem Acetylchlorid. Unter Rühren trägt man dann allmählich bei Zimmertemperatur (nicht über 20°) etwa 10 g frisch dargestelltes, absolut trocken gehaltenes Aluminiumchlorid ein und überläßt unter fortwährendem Rühren das anfangs grüngefärbte, später braune Reaktionsprodukt zwei Tage lang sich selbst. Zum Schlusse erwärmt man noch gelinde auf etwa 20°—25°, so daß der Schwefelkohlenstoff nicht ins Sieden gerät, und läßt wieder erkalten. Hierauf zersetzt man die körnig aussehende Masse, indem man durch den Tropftrichter vorsichtig, unter stetem Rühren Eiswasser und darauf noch 10 ccm konzentrierte Salzsäure zufließen läßt. Die dunkelrotgefärbte Schwefelkohlenstofflösung trennt man durch einen Scheidetrichter von der wässrigsauren Lösung und destilliert von der eventuell filtrierten Lösung den Schwefelkohlenstoff ab. Gelingt es nun nicht, aus der ölig oder harzig aussehenden Masse durch starkes Kühlen und Stehenlassen etwas Festes abzuscheiden, so zieht man dieselbe zweckmäßig 4—5 Mal mit Ligroin aus; hierbei bleibt die harzige Schmiere ungelöst, während das Monoacetylphenanthren und geringe Mengen eines dünnflüssigen Öles in Lösung gehen. Das Ligroin läßt man zweckmäßig in einem großen abgesprengten Trichter, bei dem der untere Teil gut verkorkt ist, verdunsten, so daß das sich zuerst abscheidende dünnflüssige Öl zu Boden sinkt und sich

in dem unteren Teile ansammelt. Das sich später abscheidende Acetylphenanthren wird dadurch am Auskrystallisieren nicht gehindert. Auf diese Weise gelingt es, ein rein weißes Produkt zu erhalten, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol weiter gereinigt und in bläulich fluoreszierenden, bei 128° schmelzenden Blättchen erhalten wird.



Das Monoacetylphenanthren löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Ligroin; mit stark überhitztem Wasserdampf ist es flüchtig. — Die Konstitution dieser Verbindung ist durch die weiter unten beschriebene Oxydation mit Chromsäureanhydrid, wobei sich Phenanthrenchinon bildet, erwiesen.

Phenylhydrazon des 9-Acetylphenanthrens,
 $\text{C}_{16}\text{H}_{13}:\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$.

2 g Keton werden in Eisessig gelöst und darauf mit einem geringen Überschuß von Phenylhydrazin (1,1 g) eine halbe Stunde lang auf einem Wasserbade erwärmt. Filtriert man die nicht zu verdünnte, noch heiße Lösung, so krystallisiert schon beim Abkühlen das Hydrazon vollkommen rein in hellgelben bei 181° schmelzenden Blättchen aus. Die Krystalle hat man sofort abzufiltrieren, weil sie sonst durch die später sich abscheidenden Harze und Öle verunreinigt werden.



Oxim des 9-Acetylphenanthrens, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}:\text{NOH}$.

2 g Keton, in Alkohol gelöst, werden mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 3—4 g Natriumhydroxyd, beide in wenig Wasser gelöst, eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Um noch etwa unverändertes Keton zu entfernen, wird dann noch einmal eine geringe Menge von salzsaurem Hydroxylamin hinzugegeben und noch kurze Zeit erwärmt. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wodurch man einen weißen, flockigen Niederschlag erhält, der aus Alkohol in kleinen Blättchen krystallisiert. Der Smp. des Oxims liegt bei 80°.

$C_{16}H_{12}ON$. Ber. N 5,96.
Gef. N 6,2.

Oxydationsprodukte des 9-Acetylphenanthrens.

A. Oxydation des Ketons mit Chromsäureanhydrid zu zwei isomeren Phenanthrenchinonen.

a) 3 g Keton werden in wenig Eisessig gelöst und in die schwach siedende Lösung 6 g Chromsäureanhydrid, in Eisessig gelöst, langsam zutropfen gelassen. Nach Verlauf von 3 bis 4 Stunden destilliert man ungefähr die Hälfte des Eisessigs ab und gießt die hinterbleibende grüngefärbte Lösung in kaltes Wasser. Der sich ausscheidende voluminöse, hellgelbe Niederschlag liefert aus Alkohol umkrystallisiert, goldglänzende, bei 204° – 205° schmelzende Blättchen, die sich leicht in Eisessig, Benzol und Äther, schwerer in Alkohol lösen.

$C_{14}H_8O_2$. Ber. C 80,75 H 3,85.
Gef. C 80,60 H 4,07.

Molekulargröße. Ber. 208 Gef. 205.

b) Läßt man in der gleichen Weise auf je 1 g Keton 3–5 g Chromsäureanhydrid einwirken, so erhält man ein mehr orangegefärbtes Produkt, das in allen seinen Eigenschaften mit dem in der Literatur¹⁾ beschriebenen Phenanthrenchinon übereinstimmt: es krystallisiert aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln in Nadeln und schmilzt bei 205° .

$C_{14}H_8O_2$. Ber. C 80,75 H 3,85.
Gef. C 80,6 H 4,20.

Übergießt man die erhaltenen gelben Blättchen mit konzentrierter Schwefelsäure, so lösen sie sich unter Grünfärbung auf. Auf Zusatz von Wasser geht die Farbe zunächst in Rot über, bis schließlich bei weiterem Zusatz ein gelber, flockiger Niederschlag ausfällt, der jetzt aus Alkohol in glänzenden Nadelchen von orangegelber Farbe krystallisiert und sich durch den Smp. von 205° und durch die Analyse als Phenanthrenchinon erwies.

Die gleiche Umwandlung der Blättchen in Nadeln findet durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge statt. In diesem Lösungsmittel lösen sie sich ebenfalls mit dunkelroter

¹⁾ Ann. Chem. 166, 385; 167, 139; 196, 87.

Farbe, und auf Wasserzusatz wird auch hier eine gelbe Färbung erhalten.

Endlich sei noch erwähnt, daß die gelben Blättchen einer Temperatur von zunächst 100°, 150°, dann 180° und schließlich 200° je eine Viertelstunde lang ausgesetzt wurden. Dabei stellte sich heraus, daß in den beiden letzten Fällen beim Umkrystallisieren aus Alkohol ein Gemisch von Blättchen und Nadeln vorhanden war.

Die Nadeln wieder in Blättchen zu verwandeln, ist bis jetzt nicht gelungen.

Da Kehrman und Mattison¹⁾ festgestellt haben, daß eines der beiden Phenanthrenchinonsauerstoffatome große Neigung zur Vierwertigkeit besitzt, so lag die Vermutung nahe, daß sich bei der Oxydation 2 Mol. aneinander gelagert hätten. Zwei Molekulargewichtsbestimmungen der Substanz, ausgeführt durch Schmelzpunkterniedrigung des Naphthalins und durch Siedepunkterhöhung des Benzols, bestätigten indessen diese Vermutung nicht.

Alle vorstehenden Versuche deuten darauf hin, daß es zwei isomere (physikalische Isomerie) Modifikationen des Phenanthrenchinons gibt, wovon sich die labile, in Blättchen krystallisierende, durch die angegebenen Reaktionen in die stabile, in Nadeln krystallisierende Form überführen läßt.

Daß sich in der Brücke keine Carbonsäure bildet bei der Oxydation, entspricht den bisherigen Erfahrungen, daß alle Substituenten der Brücke glatt wegoxydiert werden. (Frey, Zürich, Dissert. 1900).

Zur weiteren Charakterisierung dieser beiden, sich durch die Krystallform unterscheidenden Oxydationsprodukte als Phenanthrenchinone wurde das von Hinsberg²⁾ entdeckte „Phenanthrophenazin“ dargestellt.

Zu einer alkoholischen Lösung von Phenylendiamin gibt man eine schwach erwärmte Lösung der durch Oxydation gewonnenen Nadeln oder Blättchen in Eisessig; sofort scheidet sich ein voluminöser Niederschlag, aus feinen hellgelben Nadeln bestehend, aus, dessen Schmelzpunkt bei 219°–220° liegt. Hinsberg fand den Smp. 217°.

¹⁾ C.-Bl. 1902, I, S. 591.

²⁾ Ann. Chem. 237, 340.

B. Behandlung des Ketons mit gelbem Schwefelammonium.

Darstellung des 9-Phenanthrenessigsäureamids und der 9-Phenanthrenessigsäure.

9-Phenanthrenessigsäureamid, $C_{14}H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

2 g Keton wurden mit 10—12 g gelbem Schwefelammonium, hergestellt nach der Vorschrift von Willgerodt, Hambrecht und Merk¹⁾, 6 Stunden lang im Bombenrohr auf 170°—180° erhitzt. Der feste Teil des Bombeninhaltes wurde abfiltriert und mit farblosem Schwefelammonium so lange ausgewaschen, bis der ausgeschiedene Schwefel gelöst war. Der zum Schlusse mit Wasser nachgewaschene Rückstand wurde dann in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisierten kleine, weiße Blättchen vom Smp. 250°—252°.

$C_{14}H_{11}ON$.	Ber. N 5,96	C 81,70	H 5,53.
	Gef. N 6,36	C 81,80	H 5,80.

9-Phenanthrenessigsäure, $C_{14}H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Das Filtrat des Bombeninhaltes wurde zur Zerstörung des Schwefelammoniums mit Salzsäure angesäuert und gekocht. Nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs wurde der Rückstand mit Natronlauge in der Kälte schwach alkalisch gemacht, wobei die ausgeschiedene Säure wieder in Lösung geht, während der ausgeschiedene Schwefel größtenteils ungelöst zurückbleibt und abfiltriert wird. Die Lösung wird angesäuert und mit Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung krystallisiert die Säure in kleinen Nadelchen; sie schmilzt bei 213°—215°.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in Ammoniak gelöst, durch Kochen der Überschuß der Base entfernt, und die Lösung mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz der Säure scheidet sich dabei als gelber, gallertartiger Niederschlag aus.

$C_{14}H_{11}O_2Ag$.	Ber. Ag 31,50.
	Gef. Ag 31,47.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 80, 192 u. 81, 74.

9-Dichloräthylphenanthren, $C_{14}H_9 \cdot COCl_2 \cdot CH_3$.

Zur Darstellung dieses Chlorids werden 2 g Keton mit 2 g Phosphorpentachlorid in einer Reibschale so lange zusammengerieben, bis sich das Gemisch zum Teil verflüssigt. Versetzt man das Reaktionsprodukt unter Kühlung vorsichtig mit Eisstückchen, um das gebildete Phosphoroxychlorid zu zerstören, so fällt ein brauner Niederschlag aus; dieser wird in Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Das so gereinigte Dichlorid krystallisiert aus Benzol in kleinen, gelben, an der Luft sich leicht dunkel färbenden Nadelchen, die sich, ohne zu schmelzen, zwischen 80° und 100° unter Schwarzfärbung zersetzen.

$C_{14}H_{11}Cl_2$. Ber. Cl 25,80 Gef. Cl 25,85.

Reduktionsprodukte des 9-Acetylphenanthrens.

9-Phenanthrylmethylcarbinol, $C_{14}H_9 \cdot CHOH \cdot CH_3$.

1 g in Eisessig gelöstes Keton wurde nach und nach mit 3—4 g Zinkstaub versetzt und unter Rühren auf einem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Tage lang erwärmt. Der überschüssige Zinkstaub mit dem ausgeschiedenen Zinkacetat wird abfiltriert und das Filtrat in Wasser gegossen; es entsteht alsdann ein weißer, flockiger Niederschlag. Dieser wurde gut ausgewaschen und ein Teil desselben mit Kali gekocht, um zu prüfen, ob sich statt des Alkohols der Essigsäureester desselben gebildet hatte. Da Essigsäure nicht nachgewiesen werden konnte, so hatte sich nur der Alkohol gebildet. Aus Benzol krystallisiert derselbe in Nadeln; sein Smp. liegt bei 136° . Das Phenanthrylmethylcarbinol ist schon von Pschorr¹⁾ aus 9-Bromphenanthren mit Hilfe der Grignardschen Reaktion dargestellt worden.

$C_{14}H_{14}O$. Ber. C 86,5 H 6,90.
Gef. C 86,85 H 6,60.

9-Äthylphenanthren, $C_{14}H_9 \cdot C_2H_5$.

1,5 g Keton wurden mit 10—12 g wäßriger Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 0,5 g rotem Phosphor 6 Stunden lang in einer Bombe auf 180° — 185° erhitzt. Der abfiltrierte,

¹⁾ Ber. 39, 3123.

zum Teil harzig aussehende Bombeninhalte wurde zur Entfernung des Jods mit Natronlauge gekocht. In einer Reibschale mit Alkohol digeriert, ging der größte Teil des Kohlenwasserstoffs in Lösung, während das Harz ungelöst zurückblieb. Aus der alkoholischen, mit Tierkohle gekochten Lösung krystallisiert das Äthylphenanthren in glänzenden Nadeln vom Smp. 61° .

$C_{16}H_{14}$.	Ber. C 93,2	H 6,8.
	Gef. C 93,1	H 7,1.

II. 9,10-Diacetylphenanthren, $C_{14}H_8(COCH_3)_2$.

In dem bei der Darstellung des Monoacetylphenanthrens näher beschriebenen Apparate wurden 40 g frisch dargestelltes, vollkommen trockenes Aluminiumchlorid, 45 g frisch destilliertes Acetylchlorid, gelöst in wenig Schwefelkohlenstoff, vereinigt und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Durch den Tropftrichter wurden dann 30 g Phenanthren, das ebenfalls in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff gelöst war, langsam zutropfen gelassen. Nach Verlauf von 3—4 Stunden ist der ganze Kolbeninhalt zähflüssig geworden, der nun unter Rühren mit Eiswasser zersetzt wird. Das Reaktionsgemisch darf hierbei höchstens Handwärme annehmen, andernfalls ist der Kolben von außen zu kühlen. Nur bei der Kühlung scheidet sich die Acetylverbindung direkt filtrierbar ab, während bei höherer Temperatur der größte Teil derselben in dem warmen Schwefelkohlenstoff gelöst wird und nur schwer wieder aus der Lösung krystallisiert erhalten werden kann. Für ein gutes Gelingen dieser Reaktion ist, wie durch viele Versuche festgestellt wurde, durchaus frisch dargestelltes und absolut trockenes Aluminiumchlorid notwendig. Aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Diacetylphenanthren in weißen, grünlich fluoreszierenden Nadeln; sein Smp. liegt bei 178° .

$C_{16}H_{14}O_2$.	Ber. C 82,4	H 5,40.
	Gef. C 82,32	H 5,72.

Daß in diesem Keton die beiden Acetylgruppen die Stellung 9 und 10 einnehmen, wurde in der Weise bewiesen, daß 1 g desselben mit 8—9 g Chromsäureanhydrid oxydiert wurde, wobei Phenanthrenchinon entstand.

Monophenylhydrazon des Diacetylphenanthrens,
 $C_{18}H_{14}O(:N.NHO_6H_5)$.

1 g Diketon wird mit 0,9 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde hat sich der größte Teil des Monohydrazons schon in der heißen alkoholischen Lösung abgeschieden; sein Smp. liegt bei 189°.

$C_{18}H_{14}ON_2$. Ber. N 7,95 Gef. N 8,21.

Diphenylhydrazon des Diacetylphenanthrens,
 $C_{18}H_{14}(:N.NH.C_6H_5)_2$.

1 g Diketon wird mit 1,8 g Phenylhydrazin in Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Dihydrazon in Form kleiner, gelber Nadeln ab; es schmilzt bei 238°.

$C_{20}H_{18}N_4$. Ber. N 13,82 Gef. N 13,70.

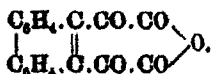
9,10-Diacetylphenanthrendiketoxim, $C_{18}H_{14}(:NOH)_2$.

2 g Diketon werden in alkoholischer Lösung mit 1,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 4—5 g Natriumhydroxyd, beide in wenig Wasser gelöst, etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, fällt das Dioxim aus, das aus Alkohol und Benzol in Blättchen vom Smp. 258°—260° kristallisiert.

$C_{18}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9,59 Gef. N 9,81.

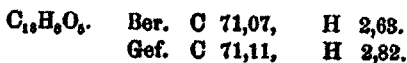
Oxydations- und Reduktionsprodukte des
 Diacetylphenanthrens.

9,10-Phenanthrendiketodicarbonsäureanhydrid,



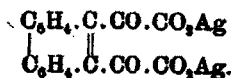
Die Oxydation wurde in diesem Falle in der gleichen Weise ausgeführt, wie oben beim Monoacetylphenanthren näher angegeben worden ist. Auf 1 g Diketon gelangten 4—5 g Chromsäureanhydrid zur Einwirkung. Der abfiltrierte, gallertartig aussehende und nur schwer auswaschbare Niederschlag wurde zur Entfernung des Chromoxyds in Ammoniak gelöst und die blutrot gefärbte Lösung von dem Ungelösten abfiltriert.

Der durch Ansäuern wieder ausgefällte Niederschlag ging beim Trocknen in ein hellgelbes Pulver über, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen war. Sein Smp. liegt über 360°.

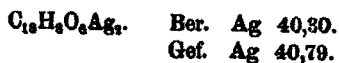


Die Anhydridnatur dieser Verbindung wurde durch eine Schmelze mit Resorcin nachgewiesen, wobei sich eine dunkelrote Fluorescenz zeigte. Um die Ketonnatur nachzuweisen, wurde das Anhydrid in Eisessig gelöst (worin es sich erst nach halbtägigem Kochen vollständig löste) und mit der theoretischen Menge Phenylhydrazin eine zeitlang gekocht. Aus der Lösung schied sich bei längerem Stehen eine dunkle, körnig aussehende Substanz ab, die beim Versuche, sie weiter zu reinigen und umzukristallisieren, in eine glasigfeste Masse übergang, die nicht weiter untersucht werden konnte.

Silbersalz der 9,10-Phenanthrendiketodicarbonsäure,



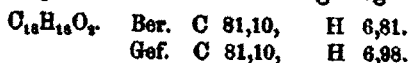
1/2 g des Anhydrids wurde in Ammoniak gelöst, der Überschuß desselben durch Kochen vertrieben und darauf die Lösung mit Silbernitrat versetzt. Das ausgefallene gelb gefärbte Salz wurde gut ausgewaschen, getrocknet und analysiert.



9,10-Phenanthrylendimethyldicarinol,



2 g Diketon werden in Eisessig gelöst, unter Rühren allmählich mit 4—5 g Zinkstaub versetzt und auf einem Wasserbade erwärmt. Der überschüssige Zinkstaub und das ausgeschiedene Zinkacetat werden abfiltriert, worauf das Filtrat in Wasser gegossen wird. Der entstehende weiße Niederschlag krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in kleinen Blättchen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 165°—166°.



9,10-Bis-(dichloräthyl)-phenanthren, $C_{14}H_8 \cdot (CCl_2OH)_2$.

2 g Diketon wurden in der beim Monoacetylphenanthren schon näher beschriebenen Weise mit 4 g Phosphorpentachlorid behandelt. Das entstehende gelbe, in kleinen Blättchen krystallisierende Tetrachlorid bräunt und zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei 130° — 140° , ohne zu schmelzen.

$C_{18}H_{14}Cl_4$. Ber. Cl 88,12 Gef. Cl 87,9.

9,10-Diäthylphenanthren, $C_{14}H_8 \cdot (OH_2 \cdot OH)_2$.

2 g Diketon werden in der beim Monoacetylphenanthren schon näher beschriebenen Weise mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Bombenrohr auf 180° erhitzt und die entstehende Masse auf die gleiche Art, wie dort gezeigt, gereinigt. Man erhält alsdann das Diäthylphenanthren in großen, glänzenden Blättchen; sein Smp. liegt bei 90° — 91° .

$C_{18}H_{18}$. Ber. C 92,25, H 7,75.
Gef. C 92,2, H 8,10.

III. 9-Benzoylphenanthren, $C_{14}H_9 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

In dem bei der Darstellung des Monoacetylphenanthrens näher beschriebenen Apparate wurden 10 g Phenanthren, in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 5 g Benzoylchlorid und 8—10 g frisch dargestelltem Aluminiumchlorid versetzt und unter Rühren bei 25° — 30° einen halben Tag lang aufeinander wirken gelassen. Nach dem Versetzen mit Wasser und Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs erhält man eine hellgelbe, zähflüssige Substanz, die zunächst zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids und der etwa gebildeten Benzoesäure längere Zeit mit Natronlauge gekocht wurde. Nach starker Kühlung konnte man die wäßrige Lösung direkt abgießen. Geling es nicht, aus der rückständigen Masse etwas Kristallisierbares abzuscheiden, so mußte sie mit Alkohol aufgeköcht werden. Dabei blieb der größte Teil des Harzes ungelöst zurück, während das Benzoylphenanthren in Lösung ging. Läßt man den Alkohol verdunsten, so scheidet sich ein Öl ab, aus dem die Benzoylverbindung langsam auskrystallisiert. Die Krystalle wurden auf einen Tonteller abgepreßt und so von dem anhängenden Öle befreit. Nochmals aus

Alkohol umkrystallisiert, erhält man dieses Keton in glänzenden, weißen Nadeln vom Smp. 127°.

$C_{21}H_{14}O$.	Ber. C 89,40,	H 5,0.
	Gef. C 89,45,	H 5,2.

9-Benzylphenanthren, $C_{14}H_9 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

2 g Benzoylphenanthren wurden mit Zinkstaub gemischt einer Zinkstaubdestillation unterworfen und unter Durchleiten von Wasserstoffgas über eine 25 cm lange, stark erhitzte Zinkstaubbimsteinschicht destilliert. Das in geringer Menge übergehende Produkt wurde in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht; aus dem alkoholischen Filtrat krystallisierten große, weiße Blättchen, deren Smp. bei 91°—92° lag.

$C_{21}H_{16}$.	Ber. C 94,0,	H 6,0.
	Gef. C 94,15,	H 6,41.

9,10-Dibenzoylphenanthren, $C_{14}H_9(CO \cdot C_6H_5)_2$.

Die Darstellung des Dibenzoylphenanthrens vollzieht sich in ähnlicher Weise wie die weiter oben ausführlich beschriebene Darstellung des Diacetylphenanthrens, indem man das in Schwefelkohlenstoff gelöste Phenanthren unter Umrühren in die siedende Mischung der anderen Reagentien tropfen läßt. Bei Beobachtung der dort näher angegebenen Vorsichtsmaßregeln gelingt es auch hier, ein direkt filtrierbares Produkt abzuscheiden, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, das aber aus einer Mischung von Benzol und Schwefelkohlenstoff in Blättchen von Smp. 317° krystallisiert. Die Ausbeuten lassen indessen zu wünschen übrig.

$C_{28}H_{18}O_2$.	Ber. C 87,0,	H 4,70.
	Gef. C 87,0,	H 4,98.

9,10-Dibenzylphenanthren, $C_{14}H_9(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$.

1 g Dibenzoylphenanthren wurde mit 8—10 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) 6 Stunden lang im Bombenrohr auf 180°—190° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt zum Teil mit langen Krystallnadeln durchsetzt, die abfiltriert und zur Entfernung des ausgeschiedenen Jods mit

Natronlauge gekocht wurden. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wurde der Kohlenwasserstoff in einer Mischung von Alkohol und Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Das Dibenzylphenanthren krystallisiert in Nadeln; sein Smp. liegt bei 180°—182°.

$C_{28}H_{22}$	Ber. C 93,9,	H 6,1.
	Gef. C 93,55,	H 6,52.

Freiburg i. Br., im April 1911.

Zur Kenntnis der Biguanide;

von

Georg Cohn.

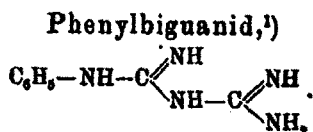
Bekanntlich kondensiert sich Dicyandiamid mit primären und sekundären Amin- bzw. Hydrazinsalzen. Es entstehen alsdann Arylbiguanide bzw. die ringförmig geschlossenen Guanazolderivate. Zwar hat sich eine ganze Anzahl von Forschern mit dieser Reaktion beschäftigt. Doch weisen die bisherigen Untersuchungen große Lücken auf. Diese auszufüllen ist der Zweck der vorliegenden Abhandlung. — Besonders gut erforscht sind bislang die aliphatischen Biguanide, das Methyl-, Äthyl-, Diäthyl-, Isobutyl-, Allyl- und Piperylbiguanid, und wenige aromatische Vertreter, das Phenyl-, Diphenylbiguanid usw. Die meisten Verbindungen der aromatischen Reihe sind aber nur oberflächlich bekannt. Insbesondere sind die freien Basen fast ausnahmslos noch nicht beschrieben worden.

Die Salze der Biguanide hat man bisher nach drei verschiedenen Verfahren aus dem Dicyandiamid gewonnen. Entweder ließ man die Komponenten bei Gegenwart von Kupfervitriol in wäßriger Lösung auf einander einwirken und erhielt so die Kupfersalze der substituierten Biguanide, oder man erhitzte Dicyandiamid mit dem Chlorhydrat der Base in alkoho-

lischer Lösung im Autoclaven oder man schmolz die Substanzen direkt zusammen.

Alle diese Methoden haben verschiedene Nachteile, Unbequemlichkeit, mangelhafte Ausbeuten, Bildung von Nebenprodukten usw., und versagen in einzelnen Fällen. Man gelangt aber zu sehr befriedigenden Resultaten, wenn man Dicyandiamid mit dem Chlorhydrat der Base in wässriger Lösung kocht. Die Reaktion verläuft dann meist sehr glatt und gestattet eine leichte Isolierung der Verbindungen. Die Basen sind bisher, soweit sie überhaupt isoliert wurden, meist durch Silberoxyd aus dem salzsauren Salz frei gemacht worden. Doch bietet die Gewinnung mit Alkalilauge nicht die geringsten Schwierigkeiten. Es wurde eine größere Anzahl freier Biguanide hergestellt und untersucht. Charakteristisch für sie ist ihr hoher Stickstoffgehalt. Er wurde nach der Kjeldahlschen Methode bestimmt, die ja für Substanzen, deren Stickstoffgehalt in Aminform vorliegt, besonders geeignet und bequem ist.

Es liegt nahe, die Biguanide mit den entsprechenden Basen, aus denen sie entstanden sind, zu vergleichen, d. h. die Veränderungen zu studieren, die der Ersatz desamins durch den Komplex $C_2H_5N_5$ erfahren hat. Der Smp. ist erhöht worden, desgleichen die Krystallisationsfähigkeit. Die Biguanide und ihre Salze, besonders die Chlorhydrate, krystallisieren leicht und schön. Die Basicität ist wesentlich verstärkt worden. Im übrigen kann man mühelos die Gesetzmäßigkeit erkennen, daß alle charakteristischen chemischen und physiologischen Eigenschaften der Amine durch den Übergang in die Biguanidform geschwunden sind bzw. eine Entwertung erfahren haben. So geben Phenyl-, α -Naphthyl- und p-Phenethylbiguanid mit Oxydationsmitteln keine Farbreaktionen mehr. Phenylbiguanid färbt im Gegensatz zum Anilin Zellstoff nicht mehr gelb. Die Gruppe $C_2H_5N_5$ ist zum Unterschied von NH_2 kein Auxochrom mehr. p-Oxyphenylbiguanid ist kein Entwickler. Das aus m-Nitranilin gewonnene Biguanid schmeckt nicht mehr süß, sondern bitter, wie sich allgemein Biguanide durch bitteren Geschmack auszeichnen. Phenethylbiguanid ist kein brauchbares Antipyreticum, p-Carboxyäthylbiguanid, aus p-Aminobenzoesäureäther erhalten, kein Anästheticum.



Dicyandiamid läßt sich aus siedendem Anilin gut umkrystallisieren, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden. Kocht man aber 14 Teile Anilinchlorhydrat und 8,4 Teile Dicyandiamid mit 28 Teilen Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang, so beginnt die klare Lösung schon in der Hitze Krystalle von Phenylbiguanidchlorhydrat abzuscheiden. Man saugt es nach völligem Erkalten ab und wäscht es mit wenig Wasser. Auf die Aufarbeitung der Mutterlauge wurde verzichtet. Durch Kochen der alkoholischen Lösung der Bestandteile erhielt Emich nur sehr geringe Mengen Biguanidsalz. Er mußte 8 Stunden lang im Autoklaven auf höhere Temperatur erhitzen, um den Prozeß durchzuführen. Die Vorteile des abgeänderten Verfahrens liegen auf der Hand.

Phenylbiguanidchlorhydrat krystallisiert sehr gut aus heißem Wasser. In kaltem löst es sich ca. 1:115 bei 16°. Versetzt man die warme Lösung des Salzes mit Kalilauge, so entsteht eine anfangs verschwindende Trübung. Dann erfolgt die Abscheidung eines Öles, das schnell zu glitzernden Krystallen der Base erstarrt. Diese ist auch in kaltem Wasser reichlich und zwar mit alkalischer Reaktion löslich. Aus kochendem Toluol kommt die Verbindung in großen perlmutterglänzenden Blättern heraus. Sie schmilzt beim 144°—146° und schmeckt brennend, etwas bitter. Zur Analyse wurde sie erst aus Wasser umkrystallisiert. Dann wurde sie mit Aceton aufgenommen. Die Lösung versetzte man mit viel überschüssigem Benzol, verjagte dann das Aceton durch Erhitzen und brachte dadurch die Base zur Abscheidung. Man wäscht die Krystalle mit Benzol und Petroläther.

0,1089 g Substanz verbrauchten 80,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-H₂SO₄.

Ber. für C₉H₁₁N₅: N 39,55 Gef. 39,34.

Das Pikrat ist in Wasser kaum, in heißem Alkohol leicht löslich. Aus letzterem krystallisiert es in gelblichen, zu Kugeln

¹⁾ E. Bamberger, Ber. 13, 1592; A. Smolka u. A. Friedreich, Mon. Chem. 9, 230; F. Emich, das. 12, 16; A. und L. Lumière und F. Perrin, Bull. soc. chim. [3] 33, 205.

vereinigten Nadelchen. Smp. 176°—179° unter vorhergehendem Sinter. — Phenylbiguanidchlorhydrat ist ein Fällungsreagens für viele Farbstoffe. Eine Lösung von Benzopurpurin 10B, die im Kubikzentimeter nur 0,00005 g Farbstoff enthält, wird durch die kalt konzentrierte Lösung des Chlorhydrates glatt gefällt.

m-Nitrophenylbiguanid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_5$.

Nach den bisher bekannten Verfahren gelingt es nicht, Dicyandiamid mit Nitranilinen in Reaktion zu bringen.¹⁾ Letztere werden unverändert zurückgewonnen. Ebenso reagieren sie nicht mit Cyanamid.²⁾ Die betreffenden Autoren führen diese Anomalie auf die Tatsache zurück, daß Nitraniline in Lösungsmitteln vollkommen dissoziiert sind, und daß die freie Säure polymerisierend bzw. zersetzend auf Cyanamid bzw. Dicyandiamid einwirkt. Da die Reaktion aber unter den von mir eingehaltenen Bedingungen normal verläuft, so ist obige Anschauung unrichtig.

Kocht man eine Lösung von 15 g *m*-Nitranilin in 50 g Wasser und 11 g konzentrierter Salzsäure 2 Stunden lang mit 9 g Dicyandiamid, so scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit zunächst geringe Mengen von unverändertem Nitranilin in klaren gelben Nadeln ab, sodann das Chlorhydrat des *m*-Nitrophenylbiguanids als gelber, aus warzenförmigen Aggregaten bestehender Brei. Zweckmäßig bringt man alles durch Zusatz von 100 g Wasser und Erhitzen in Lösung und kann dann leicht die beiden Krystallfraktionen trennen. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man weitere Mengen des Chlorhydrats, im ganzen 18,5 g. Dieses ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leicht löslich. Es gibt mit Nickelsulfat und Alkali eine gelbe orangestichige, mit Kobaltsulfat unter gleichen Bedingungen eine schmutziggelbe violettstichige Fällung, mit Ferrocyankalium einen hellgelben, mit molybdän-saurem Ammon einen weißen käsigen Niederschlag.

Die Base wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Zusatz von verdünnter Natronlauge in Form gelber Blättchen

¹⁾ R. Hermann, Mon. Chem. 26, 1021.

²⁾ A. Kämpf, Ber. 37, 1681.

oder, wenn die Flüssigkeit noch warm ist, als ölig, aber sofort erstarrender Körper ausgefällt. Ausbeute quantitativ. Die Reinigung hat anfangs nicht unerhebliche Schwierigkeiten gemacht. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol oder Aceton-Benzol in klaren bernsteingelben, zu Gruppen vereinigten Prismen von meßbarer Größe, aus verdünntem Alkohol in trüben rhombisch begrenzten Blättern. Aus kochendem Wasser, in dem sie nur wenig löslich ist, kommt sie als flimmerndes Krystallpulver heraus. In Aceton und warmem Methylalkohol ist sie leicht löslich, in siedendem Benzol spurenweise. Der Geschmack ist bitter. Wenngleich die Substanz einen völlig einheitlichen Eindruck machte, so war doch der Smp. selbst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf, 108° – 118° . Es gelang die Ursache dieser Erscheinung aufzuklären. Als die alkoholische Lösung der Base einmal zur Beschleunigung der Krystallisation energisch mit dem Glasstabe gerührt wurde, schied sich neben den Krystallen ein orangefarbenes Pulver ab, das an der Luft sofort zu einem hellgelben Pulver witterte, sich aber in geschlossenem Gefäß unverändert hielt. Es ist ein Krystallalkoholat des Nitrophenylbiguanids, welches aus Alkohol in langen klaren Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats erhalten werden kann. Erst wenn man durch längeres Trocknen bei ca. 80° das Lösungsmittel völlig verjagt hat, wird der Smp. der Verbindung konstant. Er liegt nunmehr bei 147° – 149° . Infiziert man die warme konzentrierte Lösung der Base mit den orangefarbenen Krystallen, so erhält man beim Erkalten nur die letztere Form.

0,1884 g Substanz verbrauchten 37,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-H₂SO₄.
Ber. für C₈H₁₀ON₆: N 37,84 Gef. 37,63.

Das Pikrat, in üblicher Weise gewonnen, ist ein rein gelber Niederschlag, der mit Alkohol ausgekocht bei 210° – 211° schmilzt. Die geringe Menge, welche aus der Lösung auskrystallisierte, zeigte den gleichen Smp.

p-Oxyphenylbiguanid¹⁾, OH.C₆H₄—C₂H₆N₅.

Von der Substanz ist nur der Smp. des Chlorhydrates bekannt, der zu 203° – 204° angegeben wird. — Man kocht

¹⁾ A. u. L. Lumière und F. Perrin, Bull. soc. chim. [3], 83, 205.

25 g p-Aminophenolchlorhydrat und 15 g Dicyandiamid mit 50 g Wasser $1\frac{3}{4}$ Stunden lang und dampft die Lösung etwas ab. Sie erstarrt zu einem Krystallbrei, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit wenig Wasser weißgewaschen wird.

Die Mutterlauge war tief braun gefärbt. Die Ausbeute betrug 29 g getrocknetes Chlorhydrat. Große klare Krystalle oder weißes krystallinisches Pulver aus Alkohol. Smp. 203° . Geschmack schwach bitter. Das Salz löst sich langsam in Wasser. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette, schnell nach Braun umschlagende Färbung. Beim Erhitzen hellt sich die Flüssigkeit auf und riecht nach Chinon. In viel Wasser gelöst, gibt das Salz mit wenig Kupfersulfat und Natronlauge einen schmutzig braungrünen Niederschlag, der mit überschüssiger Lauge blaugrün wird, während sich das Filtrat violett färbt. Führt man die Reaktion analog mit Nickelsulfat aus, so entsteht ein hell fleischfarbener, fast weißer Niederschlag, der mit mehr Alkali grünlich und viel voluminöser wird (Filtrat gelb). Mit Kobaltsulfat erhält man schließlich eine rosafarbene bis violette Fällung und rosafarbige Lösung. Besonders charakteristisch ist die Nickelreaktion. Die Erscheinungen sind je nach der Konzentration und der Alkalimenge sehr variabel.

Fügt man der sehr verdünnten Lösung des p-Oxyphenylguanidchlorhydrats Soda oder Alkali hinzu, so erhält man Flüssigkeiten, welche durchaus luftbeständig sind, während sich bekanntlich p-Aminophenol in Sodalösung violett, in Alkalilauge braun färbt. Natriumnitrit bewirkt in der wässerigen oder konzentrierten schwefelsauren Lösung des Biguanids keine äußerlich sichtbare Veränderung. p-Aminophenolhydrochlorat verhält sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenso. In Wasser gibt es mit Nitrit erst eine violette, dann braune Färbung und schließlich einen dicken, violett bis braun gefärbten Niederschlag. Mit Fehlingscher Lösung scheidet das Biguanid kein Kupferoxydul ab (weiterer Unterschied von p-Aminophenol).

Zur Herstellung der freien Base versetzt man eine lauwarme Lösung von 9,5 g des Salzes in 30 g Wasser mit 5 g 33 prozent. Natronlauge. Das p-Oxyphenylbiguanid fällt sofort in kugelig gruppierten Krystallaggregaten aus, die schnell die ganze Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Die Base krystalli-

siert aus Wasser in langen weißen Nadeln. Sie ist in der Hitze reichlich, in der Kälte wenig löslich. Die Krystalle verwittern bei ca. 100°, bräunen sich über 200° und zersetzen sich bei 211°.

0,1872 g Substanz verbrauchten 40,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure.

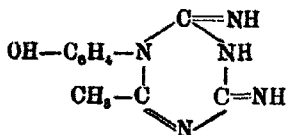
0,1481 g Substanz verbrauchten 81,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure.

Ber. für $C_8H_{11}N_5O + 2H_2O$: N 80,5 Gef. 80,06 80,05.

Das Pikrat ist ein gelber pulvriger Niederschlag, der vor und nach dem Anskochen mit Alkohol, welcher nur wenig Substanz aufnimmt, bei 205°—206° (Sintern bei 203°) schmilzt.

Eine 1 prozent. Lösung des Chlorhydrats gibt mit den gleichen Volumen einer 0,05 prozent. Lösung von Benzopurpurin 10B erst nach einiger Zeit eine Fällung, die aber dann vollständig ist.

p-Oxyphenylbiguanid wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenen Natriumacetat in einen neuen Körper verwandelt, der bei 236°—237° schmilzt, in heißem Eisessig, Nitrobenzol und 25 prozent. Salzsäure leicht löslich ist, von verdünnter Natronlauge aber nicht sofort, sondern erst nach längerer Einwirkung aufgenommen wird. Wahrscheinlich liegt ein Acetylderivat der ringförmig geschlossenen Verbindung



vor. Es wurde nicht weiter untersucht.

p-Phenetylbiguanid¹⁾, $C_8H_6O.C_6H_4-C_2H_6N_5$.

Von dieser Verbindung wird in der Literatur nur der Smp. des Chlorhydrates angegeben. — 42 g Dicyandiamid, 87 g p-Phenetidinhydrochlorat und 200 g Wasser wurden 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten krystallisierten 100 g des neuen Chlorhydrates aus. Dieses war nur schwach rosa gefärbt, während das als Ausgangsmaterial dienende Salz sehr dunkel gewesen war. Die Reaktion ist durchaus quantitativ verlaufen. Denn das Filtrat gab bei Zusatz von Lauge kein Phenetidin mehr, sondern Krystalle,

¹⁾ A. u. L. Lumière und F. Perrin, a. a. O.

die sich nach oberflächlicher Reinigung als Phenethylbiguanid herausstellten (5 g). — 60 g Chlorhydrat lieferten in üblicher Weise ca. 50 g rohe, mit wenig Wasser gewaschene und dann getrocknete Base in glänzenden, noch schwach rosa gefärbten Blättchen.

Die Base ist in heißem Wasser reichlich mit stark alkalische Reaktion löslich. Ammoniak macht sie nicht aus den Salzen frei. Sie krystallisiert in farblosen Blättchen vom Smp. 170° — 172° (Zers.), aus verdünnter Lösung in langen zu Platten vereinigten Nadeln. Kalilauge fällt sie aus der lauwarmen Lösung in Blättchen aus. Aus Alkohol wird sie leicht in großen meßbaren Rhomben gewonnen. Auch Methyl- und Amylalkohol eigneten sich zum Umkrystallisieren. Man beobachtet dann je nach dem Lösungsmittel die verschiedensten Krystallformen. Auch der Glanz der Krystalle ist variabel. Die mit Methylalkohol gereinigte Base löst sich viel langsamer in kochendem Wasser als die ursprüngliche Substanz, aber schließlich ebenso reichlich. Der Smp. bleibt stets gleich. Die Identität wurde ferner durch die Herstellung des Pikrates bewiesen, das in jedem Falle denselben Smp. aufwies. Es soll dahin gestellt bleiben, ob die Verbindung unter Umständen Krystallalkohole aufzunehmen vermag. Einige Beobachtungen sprechen dafür.

Base und Salz schmecken bitter. Das Salz löst sich bei 20° in ca. 36 Teilen Wasser. Phenethylbiguanid löst sich spielend in Aceton, leicht in Essigäther, in heißem Glycerin, Alkohol, Methyl- und Amylalkohol und warmem Anilin, schwer in Chloroform, sehr schwer in kochendem Toluol, kaum in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, nicht in Benzin und Petroläther.

0,2048 g Substanz verbrauchten 47 cem $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure.

Ber. für $C_{10}H_{15}ON_5$: N 81,68 Gef. 32,2.

Phenethylbiguanidlösung gibt mit Kobaltsulfatlösung einen schmutzig rötlich-gelben Niederschlag. Ungelöste Krystalle der Base überziehen sich mit einer erst gelben, dann grünen Schicht. Nickelsulfat gibt gelbe, Kupfersulfat penseefarbene Fällung. In starker Verdünnung bleibt die Kobaltreaktion aus, nicht aber die mit Nickelsulfat. Eine 0,005 prozent. Lösung

von Benzopurpurin 10 B wird durch die Lösung des Biguanid-salzes (1 : 100) glatt ausgefällt.

Die Base schmilzt beim Kochen mit 20 Prozent. Kalilauge zusammen, ohne eine chemische Veränderung zu erleiden. Sie spaltet hierbei kein Ammoniak oder Phenetidin ab. Wohl aber wird sie durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure in ihre Grundbestandteile gespalten, die leicht in üblicher Weise nachweisbar sind.

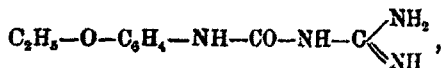
Phenetylbiguanid hat kein therapeutisches Interesse.¹⁾ Das Pikrat ist ein gelber Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen bei 186°—189° schmilzt. Die Base ist ihrer Konstitution entsprechend außerordentlich reaktionsfähig und gibt die verschiedensten Verbindungen, die aber nur zum Teil genauer untersucht wurden.

Löst man das Chlorhydrat in konzentrierter Schwefelsäure und gießt die Flüssigkeit nach einiger Zeit in Wasser, so ist eine neue Substanz von basischem Charakter entstanden, die mit Natronlauge freigemacht und aus Wasser umkrystallisiert kugelige Aggregate von bitterem Geschmack bildet. Smp. 225°—226° (Zers.).

0,1646 g Substanz verbrauchten 30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure.

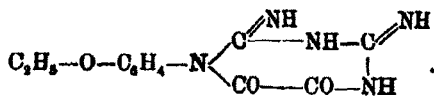
Ber. für $C_{10}H_{14}N_4O_2$: N 25,22 Gef. 25,52.

Vermutlich kommt der Verbindung die Konstitutionsformel



durch die sie in nahe Beziehung zum Dulcin gebracht wird, zu.

Kocht man Phenetylbiguanid in alkoholischer Lösung mit Oxaläther, so erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem gelben Krystallbrei. Die neue Substanz schmilzt bei 195°—196° (Zers.) Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln (Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton) nur spurenweise oder gar nicht löslich. Nach analogen Beobachtungen²⁾ hat das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung:



¹⁾ Privatmitteilung der Firma A. Lumière et ses fils, Montpellier.

²⁾ Carol Rackmann, Ann. Chem. 376, 163.

Phenetylbiguanid kondensiert sich leicht in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd. Man erhält fast weiße Kristalle, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen, oder ein weißes Krystallpulver von bitterem Geschmack, das von kalter, sehr verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen wird. Die Verbindung unterscheidet sich in ihren Eigenschaften wesentlich von der Substanz, die Rackmann¹⁾ aus Biguanid und Salicylaldehyd erhalten hat. Die für letztere charakteristischen Farbreaktionen kommen dem höheren Analogon nicht zu. Es wurde nicht näher untersucht.

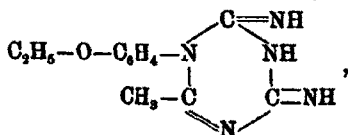
Mit überschüssigem Formaldehyd bildet Phenetylbiguanid einen amorphen Körper; mit Phenolen, z. B. Resorcin, scheint es Additionsprodukte zu geben. — Kocht man 5 g Phenylbiguanid mit 3 g geschmolzenem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang und gießt die Flüssigkeit dann in Wasser, so erhält man 6,5 g eines Umwandlungsproduktes als schwach gelben pulverigen Niederschlag. Er ist geschmacklos, sehr elektrisch, in heißem Alkohol und Aceton sehr wenig, in kochendem Eisessig und Nitrobenzol leicht löslich. Smp. 176° — 178° . Die Verbindung gibt, mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure gekocht, den Geruch des Essigäthers.

0,1242 g Substanz verbrauchten 18,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure.

0,1786 g " " 27,4 " " "

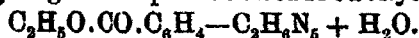
Ber. für $C_{16}H_{19}N_5O_3$: N 21,28 " " " 21,47.

Die Verbindung ist also ein Diacetylderivat der Triazinbase,



deren Bildung vorauszusehen war.

Phenylbiguanid-p-carbonsäureäthylester,



Der Körper wurde hergestellt, um seine anästhesierende Kraft kennen zu lernen. Die Kondensation wurde in üblicher Weise vorgenommen. Die Ausbeute an rohem Salz ist gut,

¹⁾ A. a. O.

die Reinigung aber verlustreich. Das Chlorhydrat krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in Blättchen oder farblosen Prismen. Es ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem mäßig löslich, schmeckt bitter, bewirkt aber keine ausgesprochene Gefühlosigkeit (Unterschied vom p-Aminobenzoesäureäther) und gibt mit konzentrierter Salzsäure auf Holzstoff keine Färbung. p-Aminobenzoesäureäther färbt ihn tief orange.

Die Base krystallisiert wasserfrei in klaren Blöcken vom Smp. 177° — 178° (Zersetzung) oder mit 1 Mol. H_2O in gefiederten breitspitzigen Blättern vom Smp. 173° , die bei gelinder Temperatur verwittern, aus verdünntem Alkohol. Von letzterem wird sie leichter, als von starkem Alkohol gelöst. Beim Schmelzen entwickelt sie Ströme von Ammoniak. Sie schmeckt äußerst bitter, ist in kochendem Benzol kaum löslich und gibt, mit Essigsäure und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, den Geruch des Essigäthers.

0,1614 g Substanz verbrauchten 80,4 cem $\frac{1}{10}$ n- H_2SO_4 .

0,1648 g " " " 34 " " "

Ber. für $C_{11}H_{16}N_6O_2 + H_2O$: N 26,22 Gef. 26,37 25,75.

Das Pikrat ist ein gelber Niederschlag (Smp. 196° — 197°).

Wie p-Aminobenzoesäureäther, so kondensiert sich auch Orthoform neu mit Dicyandiamid. Die neue Substanz ist weniger basisch, als ihr Analogon. Sie ist geschmacklos. Auf eingehende Untersuchung wurde verzichtet.

α -Naphthylbiguanid, $C_{10}H_7-C_2H_6N_6$.

20 g käufliches α -Naphthylamin, 14 g konzentrierte Salzsäure (1,19), 100 g Wasser und 13 g Dicyandiamid wurden $1\frac{1}{2}$ Stunden lang gekocht. Die klare Lösung krystallisiert beim Erkalten und liefert 33 g auf dem Wasserbade getrocknetes Salz als schwach violett gefärbtes Pulver. Dieses wird durch Waschen mit warmem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, weiß, kann aber auch durch Behandlung mit Knochenkohle entfärbt werden. Aus Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, krystallisiert es in krümeligen Massen aus. Mit Eisenchlorid gibt es in der Kälte keine Farbreaktion. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit braun. Ferro- und Ferricyanalkali geben keine Niederschläge, molybdänsaures Ammon eine weiße, dem Chlorsilber ähnliche Fällung. Mit Kupfer-, Nickel-

und Kobaltsulfat entstehen bei Zusatz von etwas Natronlauge blaugrüne bzw. hellrosa bzw. intensiv rosa gefärbte voluminöse Niederschläge.

Die in üblicher Weise gewonnene Base wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schließlich mit Benzol, in dem sie sehr schwer löslich ist, ausgekocht. Große farblose Blätter oder in allen Regenbogenfarben flimmernde Blättchen aus Benzol. Smp. 154°—155°. Geschmack sehr bitter.

0,1566 g Substanz verbrauchten 34,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure.

Ber. für $C_{11}H_{10}N_6$: N 30,84 Gef. 31,11.

Das Pikrat ist ein gelber Niederschlag, der nach dem Auskochen mit Alkohol bei 200°—203° schmilzt.

m-Phenylendibiguanid, $C_6H_4(C_2H_5N_5)_2$.

Wenn man m-Phenylendiaminhydrochlorat mit überschüssigem Dicyandiamid gekocht hat, so krystallisiert aus der erkalteten Flüssigkeit nichts aus. Viel überschüssiges Alkali fällt die neue Base als gelbe schmierige Masse aus. Diese erstarrt bei der Behandlung mit Aceton, in dem sie wie in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther kaum löslich ist, sofort zu einem weißen Krystallpulver, das luftbeständig ist und bei 165°—167° unter stürmischer Zersetzung schmilzt. Die Base ist in Wasser und Salzsäure leicht löslich. Sie gibt in sehr verdünnter Säure mit Natriumnitrit keine Farbreaktion. Aus Wasser-Aceton umkrystallisiert, schmilzt sie bei 168°—169°. Ihr Geschmack ist bitter. Sie liefert mit Diazobenzolsulfonsäure keinen Azofarbstoff. Das Pikrat schmilzt bei 208°—210°. Es ist in kochendem Alkohol leicht löslich.

Die Substanz hat weniger Interesse, als das Monobiguanid des Phenylendiamins, $NH_2-C_6H_4-C_2H_5N_5$, dessen Untersuchung aber nicht abgeschlossen werden konnte.

Diphenyldibiguanid, $C_6H_5N_5-C_6H_4-C_6H_4-C_2H_5N_5$.

Die Kondensation des Benzidins mit Dicyandiamid mußte verschiedene Verbindungen liefern, je nachdem der Biguanidrest ein- oder zweimal dem Molekül einverleibt wurde. Die Reindarstellung beider Produkte war nicht ganz leicht.

Kocht man 15 g technisches Benzidin mit 22 g 25 procent. Salzsäure, 25 g Wasser und 13 g Dicyandiamid $\frac{1}{2}$ Stunde lang, so scheidet sich ein Krystallbrei ab, der sich nach Zusatz von wenig Wasser gut absaugen läßt. Das hellgrau gefärbte Salz hat eine sehr auffallende Eigenschaft. Es löst sich in viel heißem Wasser klar auf. Beim Erkalten gelatinirt die Flüssigkeit völlig zu einer kleisterähnlichen Masse. In gelinder Wärme verwandelt sich letztere ganz plötzlich in einen silberglänzenden Krystallbrei. Durch Erhitzen mit der Lauge kann man letzteren in Lösung bringen und dann die Erscheinung des Gelatinierens usw. wieder hervorrufen. Bei späteren Darstellungen wurde von reinem Benzidinhydrochlorat ausgegangen. 5 g wurden mit der gleichen Menge Dicyandiamid und dem doppelten Quantum Wasser 10 Minuten lang gekocht. Dann versetzte man noch mit 3 g Dicyandiamid, erhitze wieder und fügte schließlich noch 1 ccm 25 procent. Salzsäure hinzu. Nach einiger Zeit verdünnte man mit 25 g Wasser. Aus dem isolierten Diphenyldibiguanidchlorhydrat gewinnt man 5 g Base, die nach dem Auskochen mit Alkohol bei 237° schmilzt. Sehr zur völligen Reinigung geeignet ist ihr Sulfat. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, krystallisiert in warzenförmigen Gebilden aus. Die aus ihm erhaltene Base schmolz bei 241° . Den Schmelzpunkt höher zu treiben, gelang nicht. Die Substanz liefert keine Spur einer Diazoverbindung. Dennoch gab die Analyse keine genau stimmenden Zahlen, so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet wird.

Diphenyldibiguanid wird von den üblichen Lösungsmitteln nicht, selbst von kochendem Anilin und Dimethylanilin nur spurenweise aufgenommen. Nur in siedendem Phenol löst es sich leicht, Alkohol scheidet es aus der Lösung langsam als krystallinisches Pulver ab. — Eine 1 procent. Lösung der Base gibt mit einer 0,005 procent. Lösung von Benzopurpurin 10 B glatte Fällung. — Die Base kondensiert sich mit Salicylaldehyd zu einem gelben, bei 185° – 187° schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen Körper.

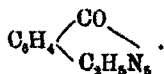
Aminodiphenylbiguanid, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}_2\text{H}_6\text{N}_6$.

18,4 g technisches Benzidin, 14,4 g 25 procent. Salzsäure, 60 g Wasser und 8,4 g Dicyandiamid werden 2 Stunden lang

gekocht und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird zur Entfernung von färbenden Beimengungen mit Alkohol gewaschen. Er gibt selbst mit viel Wasser eine gelatinierende Lösung. Man fällt deshalb die Base mit Natronlauge aus. Sie wird mit viel Alkohol oder Aceton ausgekocht und schmilzt dann bei 203° — 204° . Diesen Schmelzpunkt behält die Substanz, nachdem man sie aus Anilin umkrystallisiert hat. Auch durch fraktionierte Fällung der schwefelsauren Lösung kann man eine schnelle Reinigung erzielen, weil die Verunreinigungen zuerst durch das Alkali niedergeschlagen werden.

Die Base ist in Alkohol, Amylalkohol und Aceton kaum löslich, wenig in kochendem Pyridin und Anilin, sehr leicht in heißem Phenol. Sie schmeckt bitter. Ihr Sulfat ist leicht löslich. — In verdünnt schwefelsaurer Lösung reagiert Amino-diphenylbiguanid mit salpetriger Säure. Man gewinnt leicht Azofarbstoffe: mit α -Naphthol einen purpurroten Farbstoff, blau in konzentrierter Schwefelsäure löslich, mit β -Naphthol einen rotbraunen Farbstoff, fuchsinrot in Schwefelsäure löslich, mit Resorcin einen braunen, mit Phenol oder Salicylsäure einen gelbbraunlichen, mit Phenylmethylpyrazolon einen rein gelben Farbstoff. Diese Körper sind im allgemeinen weniger schön, als die entsprechenden Benzidinfarbstoffe.

Phenylbiguanid-o-carbonsäureanhydrid,



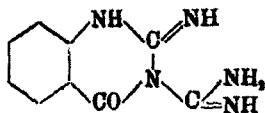
Man kocht molekulare Mengen von Anthranilsäure (6 g) und Dicyandiamid (3,7 g) mit Wasser (30 g). Es scheidet sich bald ein krystallinisches Pulver ab, das in kochendem Wasser und Alkohol nur wenig löslich, bei 280° noch ungeschmolzen ist und keinen Geschmack hat.

0,1510 g Substanz verbrauchten 86,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure.

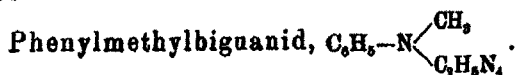
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$: N 34,5 Gef. 33,65.

Die Verbindung ist eine Base. Sie bildet ein in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat, liefert mit Kobalt-, Kupfer- und Nickelsulfat unter üblichen Bedingungen gefärbte Niederschläge, reagiert nicht mit Diazobenzolsulfonsäure, gibt aber mit salpetriger Säure einen krystallisierbaren Körper, der sich bei 245° — 246° zersetzt.

Der Base dürfte die Konstitutionsformel



zukommen.



Um zu sehen, ob auch die Salze sekundärer aromatischer Basen in wäßriger Lösung mit Dicyandiamid reagieren, wurden 10 g Methylanilin, 13 g 25 prozent. Salzsäure, 10 g Wasser und 8 g Dicyandiamid 2 Stunden lang gekocht. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch schied 33 prozent. Natronlauge ein dickes Öl ab, das bei der Behandlung mit Äther zu weißen Nadeln erstarrte, während nur wenig in Lösung ging. Die Base läßt sich aus Aceton oder Benzol umkrystallisieren, ist aber sehr hygroskopisch. Sie zersetzt sich beim Erhitzen unter stürmischer Ammoniakentwicklung und gibt mit Diazobenzolsulfonsäure keinen Farbstoff.

Es wurde noch versucht, einige basische Farbstoffe mit Dicyandiamid zu kondensieren. Weder mit Chrysoidin, noch mit Phosphin, noch mit Neutralrot wurden Erfolge erzielt. Die Körper blieben unverändert. Auch Fuchsin reagierte augenseheinlich nicht.

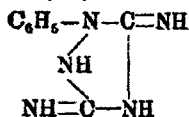
Schließlich wurde noch durch einige quantitative Versuche die Fähigkeit der untersuchten Basen, Farbstoffe auszufällen, geprüft, da dem Biguanid diese Eigenschaft in hohem Grade zukommt.¹⁾ Phenylbiguanidhydrochlorat wurde 1:115, die Biguanidsalze, die sich vom p-Aminophenol, Phenetidin und Benzidin ableiten, in einer Verdünnung von 1:100 angewandt. — Congo rot, 1:2000, liefert mit den obigen Salzlösungen Niederschläge, am schnellsten mit Benzidin. — Brillantcongo G, 1:2000, liefert mit Benzidindibiguanidlösung sofort grobe, mit Anilin und Phenetidinsalz feine Flocken, mit p-Aminophenolsalz eine Trübung. — Ponceau 4 B (Neucoccin) 1:200, gibt mit Anilin- und p-Aminophenolsalz keine Niederschläge, mit Phenetidinsalz schwache Trübung (Grenzfall), mit der Benzidinsalzlösung aber noch in zehnfacher Verdünnung sofort eine

¹⁾ L. Radlberger, Z. physiol. Chem. 68, 391; Mon. Chem. 29, 937.

Fällung. — Orange IV, 1:2000, gibt mit Anilin- und p-Aminophenolsalz krystallinische Niederschläge, mit Phenetidinsalzlösung eine starke Opaleszenz, die sich bei energischem Schütteln zu einem Niederschlag verdichtet, mit Benzidindibiguanidlösung sofortige Ausflockung. — Säurefuchsin S, 1:200, gibt nur mit der Benzidinsalzlösung einen Niederschlag, in 10facher Verdünnung noch eine starke Trübung. — Eosin, 1:2000, gibt mit Benzidin- und Phenetidinsalzlösung sofort, mit p-Aminophenol- und Anilinsalzlösung langsame rote Fällungen. — Tartrazin, 1:200, gibt nur mit der Benzidinlösung einen Niederschlag, in 10facher Verdünnung noch eine Trübung.

Es wurden stets gleiche Volumen der Flüssigkeiten gemischt. Im allgemeinen sind die Farbstofffällungen mit Benzidindibiguanidsalz am schwersten löslich. Vielfach darf man wohl der Chlorhydratlösung der genannten Basen eine ausfällende Kraft zuschreiben.

Wie mit Anilinen, so reagiert Dicyandiamid auch mit Hydrazinsalzen. Hierbei entstehen bekanntlich Guanazolverbindungen, z. B. mit Phenylhydrazin das Phenylguanazol¹⁾,



Auch hier kann man das Darstellungsverfahren wesentlich vereinfachen. Man kocht z. B. 14,4 g Phenylhydrazinhydrochlorat, 8,4 g Dicyandiamid und 30 g Wasser 2 Stunden lang, um in guter Ausbeute Phenylguanazolhydrochlorat zu gewinnen. Das Salz läßt sich aus Wasser oder Alkohol umkrystallisieren. Es gibt mit Nickelsulfat und Natronlauge einen violetten, mit Kobaltsulfat einen schwarzbraunen Niederschlag. Das gelbe Pikrat schmilzt bei 225°. — Die Base krystallisiert in glitzernden Krystallen aus Wasser oder Aceton. Sie reagiert neutral, reduziert weder Fehlingsche, noch Silbernitratlösung und ist in Alkohol und Methylalkohol leicht löslich, in Benzol und absol. Äther sehr wenig. Der Schmelzpunkt ist der von Pellizari angegebene (174°—175°).

¹⁾ Pellizari, Acc. linc. (Rend.) 1891, I, S. 351 u. 418.

Über einige Doppelsalze von Antimonpentachlorid mit den Chlorhydraten einiger Alkaloide;

von

Th. Sv. Thomsen.

Sowohl unter den Halogenverbindungen des trivalenten, als unter denen des pentavalenten Antimons kennt man zahlreiche Doppelsalze mit Halogensalzen von Metallen, welche Doppelverbindungen als Salze von

ortho- pyro- meta- }	antimoniger Säure oder	Ortho- Pyro- Meta- }	antimonsäure
-------------------------------	------------------------	-------------------------------	--------------

zu betrachten sind, in denen der Sauerstoff durch Halogen ersetzt ist.

Eine Zusammenstellung der hierzu gehörenden, bisher bekannten Doppelsalze findet sich in Gmelin-Kraut-Friedheims Handb. d. anorgan. Chem., Bd. III, 2, weshalb es für unnötig gehalten wird, eine solche hier zu geben.

Doppelsalze von Antimonhalogenverbindungen mit den Halogenverbindungen organischer Basen kennt man dagegen nur in geringer Anzahl, und von Antimonpentachlorid kennt man nur Doppelsalze mit den Chlorhydraten von Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin.

Aus diesen Doppelsalzen haben Rosenheim und Stellmann¹⁾ die der Formel $3\text{RHCl} \cdot 2\text{SbCl}_5$ entsprechenden Verbindungen von allen drei genannten Basen hergestellt, während Weinland und Schmid²⁾ die der Formel $\text{R}_2\text{HCl} \cdot \text{SbCl}_5$ und $\text{RHCl} \cdot \text{SbCl}_5$ entsprechenden Pyridin- und Chinolinverbindungen, sowie das Chinolinsalz nach der Formel $2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HO})\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ herstellten.

Rosenheim und Stellmann geben an, daß es nur möglich ist, Doppelsalze von tertiären Basen herzustellen, wogegen

¹⁾ Ber. 34, 3877 (1901).

²⁾ Z. anorg. Chem. 44, 87 (1905).

primäre und sekundäre Basen sogleich durch das Antimonpentachlorid oxydiert werden, ohne zugleich näher mitzuteilen, welche primären und sekundären Basen sie zu verwenden versucht haben, oder in welcher Weise die Oxydation der Base erfolgte.

Die Alkaloide verhalten sich, wie bekannt, mit einzelnen Ausnahmen als tertiäre Basen, indem sie mit Alkyljodiden Additionsprodukte liefern, die durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Ammoniumbasen geben, und da die Alkaloide sonach die obigen, von Rosenheim und Stellmann aufgestellten Bedingungen, um Doppelsalze mit Antimonpentachlorid bilden zu können, erfüllen, wäre es natürlich zu erwarten — insofern diese Bedingung gemeingültig ist — daß Doppelsalze von Antimonpentachlorid unter gewissen Bedingungen sich herstellen ließen.

Andererseits muß daran erinnert werden, daß die meisten Alkaloide leicht mit Chlor reagieren, in der Regel unter Bildung von Additions- oder Substitutionsprodukten, und da Antimonpentachlorid, wie bekannt, mit Leichtigkeit 2 Atome Chlor abgibt, läßt die Möglichkeit sich nicht im voraus ausschließen, daß in einer Lösung, die sowohl Alkaloid, als Antimonpentachlorid enthält, sich ein auf irgend welche Weise chloriertes Alkaloid würde bilden können, und daß etwa ausgeschiedene Krystalle Verbindungen von Antimontrichlorid und dem Chlorhydrat des chlorierten Alkaloides sein könnten. — Es wird deshalb nicht ohne Interesse sein, zu untersuchen, ob Antimonpentachlorid mit den Chlorhydraten der Alkaloide Doppelsalze bildet, oder ob es in sonstiger Weise mit denselben reagiert.

Die in dieser Beziehung ausgeführte Untersuchung, bei welcher die Alkaloide Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Morphin, Codein, Strychnin, Cocain, Coffein und Nicotin verwendet wurden, ergab, daß die Chlorhydrate dieser Alkaloide mit Antimonpentachlorid krystallinische Doppelsalze bildeten und nicht durch das Antimonpentachlorid chloriert wurden. Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß, da die Untersuchung nur die Aufklärung bezweckte, ob die Alkaloide imstande waren, Doppelsalze zu bilden, oder nicht, keine Versuche angestellt wurden, bei welchen eine verhältnismäßig große Menge

Antimonpentachlorid auf eine verhältnismäßig geringe Menge Alkaloid einwirkte.

In dem aus den Doppelsalzen isolierten, freien Alkaloid ließ sich in keinem Falle Chlor nachweisen (durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat); ferner betrug die Ausbeute durch das im folgenden beschriebene Herstellungsverfahren ca. 80 bis 90 % der Menge von Doppelsalzen, die sich theoretisch bilden ließ. Diese Umstände nebst den durch die Analysen gefundenen Zahlen zeigen mit möglichster Deutlichkeit, daß das Antimonpentachlorid unter den unten angegebenen Verhältnissen auf die Alkaloide nicht chlorierend wirkt. Eine Ausnahme hiervon bildet bis zu einem gewissen Grade das Verhalten gegenüber Morphin. Es wurde freilich recht bald ein krystallinisches Doppelsalz ausgeschieden, aber nur in einer Menge von ca. 50 % der berechneten, und nach Stehen der Mutterlauge während längerer Zeit bildeten sich nicht mehr Krystalle, sondern nur eine amorphe Masse, die vielleicht ein Umbildungsprodukt des Morphins sein könnte. Der Umstand, daß das Morphinsalz in den Auswaschungsmitteln ziemlich leicht löslich ist, bewirkt selbstverständlich auch, daß die Ausbeute kleiner wird.

Wenn man eine salzsaure, wäßrige Lösung eines Alkaloid mit einer Lösung von Antimonsäure in Salzsäure versetzt, so erscheint, was die meisten Alkaloide betrifft, und wenn die Lösung auch nur eine ziemlich geringe Menge von Alkaloid enthält, in der Regel sogleich ein amorpher (seltener mikrokrySTALLINISCHER) Niederschlag. Diese Niederschläge zeigen aber eine variierende Zusammensetzung und sind gewiß als Doppelsalze von Antimonpentachlorid mit dem Chlorhydrat des betreffenden Alkaloides aufzufassen, in denen eine größere oder kleinere Menge des Chlors durch Hydroxyl (oder Sauerstoff) substituiert ist, und wenn man die Flüssigkeit sehr stark salzsauer macht, so daß die Bildung von hydroxyl-substituierten Verbindungen für ausgeschlossen gehalten werden darf, werden die Niederschläge fast immer amorph.

Anders stellt sich die Sache, wenn man als Lösungsmittel des Alkaloides Alkohol verwendet; in diesem Falle erscheint nicht sogleich ein Niederschlag durch Versetzung mit der Antimon-

säurelösung — insofern die Alkaloidlösung nicht zu konzentriert oder zu salzsäurehaltig ist — sondern die Doppelsalze krystallisieren erst nach Stehen während einiger Zeit und in der Regel als hübsche, obwohl kleine Krystalle aus, deren Farbe bei den verschiedenen Alkaloiden verschieden ist.

Das zur Herstellung der Doppelsalze benutzte Verfahren ist das folgende. 10 g Alkaloid werden in 200—300 ccm Weingeist (90°), wenn erforderlich unter Erwärmen, gelöst. Zu dieser Lösung werden gefügt 30—40 ccm 40 procent. Salzsäure und dann die berechnete Menge Antimonpentachlorid, die im voraus in 40 procent. Salzsäure gelöst war (1 g SbCl_5 in so viel Salzsäure, daß das Volumen 4 ccm betrug). Die nach beendigtem Auskrystallisieren abgeschiedenen Krystalle werden in einem Trichter mit durchlöcherter Glasplatte gesammelt, der durch eine kleine Filterscheibe gedeckt ist, wonach sie, nachdem die Mutterlauge abgesogen ist, zuerst mit salzsäurehaltigem Weingeist und dann mit Weingeist unter Saugen ausgewaschen und schließlich luftgetrocknet werden.

Alle Doppelsalze werden durch Stehen oder Erwärmen mit Wasser oder Weingeist unter Ausscheidung von Antimonsäure zersetzt; in salzsäurehaltigem Weingeist sind sie mehr oder weniger löslich; z. B. sind Morphin-, Coffein- und Nicotinverbindungen ziemlich leicht löslich, während die übrigen schwer löslich sind. In ammoniakhaltigem Weingeist lösen sie sich alle ziemlich leicht, und diese Lösung scheidet erst nach einiger Zeit beim Stehenlassen oder durch Erwärmung Antimonsäure aus; in wäßriger Weinsäurelösung sind sie alle, jedenfalls durch Erwärmung, löslich.

Bei der Analyse der Salze wurde folgendes Verfahren benutzt.

1. Antimon. Die abgewogene Stoffmenge wurde in ammoniakhaltigem Weingeist gelöst. Diese Lösung wurde mit 4—5 mal so viel Wasser, als das angewandte Quantum Weingeist betrug, und danach mit frisch bereiteter Ammoniumsulfidlösung in angemessener Menge versetzt. Nach Stehen während kurzer Zeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wonach der Kolben beiseite gestellt wurde, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff roch; der danach gesammelte Niederschlag wurde ausgewaschen und dann unter vorsichtiger Er-

wärmung in 25 Prozent. Salzsäure gelöst, welche Lösung nach Versetzen mit doppelt so viel Wasser, als das Volumen der Flüssigkeit betrug, gekocht wurde, bis der Schwefelwasserstoff ausgetrieben war. Es ist notwendig, bei diesem Prozeß einen zu großen Überschuß an Ammoniumsulfid zu vermeiden, um einen Niederschlag zu erhalten, der so wenig freien Schwefel wie möglich enthält, weil die Gegenwart größerer Mengen des fein verteilten Schwefels die Lösung des Antimonsulfids in der Salzsäure in hohem Grade erschwert, wie auch diese Lösung selbst unter sehr vorsichtiger Erwärmung erfolgen muß, weil eine zu starke Erwärmung bewirkt, daß etwas Antimonsulfid von Schwefel eingehüllt wird und sich dadurch der Einwirkung der Salzsäure entzieht.

Nach Austreiben des Schwefelwasserstoffs und Abkühlen der Flüssigkeit wird der Schwefel abfiltriert, wonach das Filtrat nach Versetzen mit etwas Weinsäurelösung zuerst durch Natronlösung alkalisiert und dann durch Salzsäure schwach angesäuert wird. Nach Zufügen eines Überschusses von saurem Natriumcarbonat wird nun die Menge von Antimontrioxyd jodometrisch nach Rohmers Methode¹⁾, und zwar so, daß man zu der Titration etwas mehr als die erforderliche Menge Jodlösung verwendet und den Überschuß an dieser mittels Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert, bestimmt.

2. Chlor. Die abgewogene Salzmenge wurde, eventuell unter Erwärmen, in Weinsäurelösung gelöst, und nach Versetzen mit wenig Salpetersäure wird das Chlor als Chlorsilber ausgefällt. Nach Stehen bis zum nächsten Tage wurde unter Saugen durch einen tarierten Vollertschen Tiegel filtriert, in welchem das ausgewaschene Chlorsilber nach Trocknen bei 120°—125° gewogen wurde.

3. Stickstoff. Eine direkte Bestimmung der Alkaloidmenge in diesen Doppelsalzen läßt sich nicht ausführen, weil eine geringe Menge des Alkaloides während der Behandlung zersetzt wird, der das Doppelsalz unterworfen werden muß, damit das Alkaloid isoliert werden kann. Bei den in verschiedener Weise ausgeführten Alkaloidbestimmungen wurden stets 2—3% weniger als die berechnete Menge gefunden, und

¹⁾ Ber. 34, 1566 (1901).

das gewonnene Alkaloid hatte stets einen schwachen Geruch, der an Chinolin, Pyridin u. dgl. erinnerte. Ich begnügte mich deshalb mit der Feststellung der Stickstoffmenge. Das hierzu benutzte Verfahren war die Gunning-Atterbergsehe Modifikation der Kjeldahlschen Methode, jedoch mit der Änderung, daß außer Quecksilber zugleich Kupferoxyd verwendet wurde, sowie daß das Kochen mit Schwefelsäure nicht 15 Minuten lang nach dem Zeitpunkte, wo der Inhalt des Kolbens grün geworden war, unterbrochen, sondern $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang nach diesem Zeitpunkte fortgesetzt wurde. Zu jeder Bestimmung wurden 20 ccm Schwefelsäure, 18 g Kaliumsulfat, ca. 0,6 g Quecksilber nebst wenig Kupferoxyd benutzt; die Flüssigkeit wurde in der Regel nach weniger als einer Stunde entfärbt (grün).

Nach diesem Verfahren läßt sich der Stickstoff in den hier besprochenen Doppelsalzen bestimmen; hiervon habe ich mich durch Versuche mit reinen Alkaloiden und Alkaloidsalzen überzeugt.

Zur Identifizierung der vorhandenen Alkaloide wurden 2—3 g Salz in Weinsäurelösung gelöst, wonach das Alkaloid durch Zufügen eines Überschusses an Natriumcarbonatlösung freigemacht und entweder abfiltriert oder mit einem dazu geeigneten Lösungsmittel ausgeschüttelt wurde. Nach Auswaschen oder Eintrocknen wurde das Alkaloid in wenig Salzsäure gelöst und aufs neue mittels Natriumcarbonat gefällt, welches Verfahren wiederholt wurde, bis das freie Alkaloid nicht länger Geruch hatte.

Das so freigemachte und gereinigte Alkaloid zeigte stets das charakteristische Verhalten des betreffenden Alkaloides, was in Verbindung mit dem Umstand, daß der gefundene Gehalt an Stickstoff in den Doppelsalzen — wie aus dem folgenden zu ersehen ist — dem berechneten stets genau entsprach, für genügenden Beweis davon gehalten werden darf, daß das Alkaloid unverändert in den Doppelsalzen gegenwärtig ist.

Eine Ausnahme von dem obigen Verfahren bildet das bei der Isolierung des Nicotins benutzte. Das Nicotindoppelsalz wurde in verdünnter Natriumhydroxydlösung ausgerührt und danach der Destillation mit Wasserdampf in einer Wasser-

stoffatmosphäre unterworfen. Aus dem Destillat wurde das Nicotin im Scheidetrichter mittels Äther ausgeschüttelt, wonach etwas von der abgeschiedenen Ätherschicht mit so viel Äther gemischt wurde, daß 100 Teile Äther voraussichtlich etwa 1 Teil Nicotin enthalten mußten. Diese ätherische Lösung gab in reichlicher Menge die für Nicotin charakteristischen Roussinischen Krystalle.

Auf einen etwaigen Gehalt an trivalentem Antimon wurden die Doppelsalze in folgender Weise geprüft. Ein angemessenes Quantum Salz wurde in einem Reagensglas in ammoniakhaltigem Weingeist gelöst und erwärmt oder hingestellt, bis die Antimonsäure ausgeschieden war, wonach die Flüssigkeit von dem Niederschlag abgegossen und dieser mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat gekocht wurde. Es erfolgte hierdurch in keinem Falle Reduktion.

Chininchlorhydratantimonpentachlorid,
 $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5$.

Die Verbindung bildet ein recht schweres, schwefelgelbes, krystallinisches Pulver. Unter dem Mikroskop waren keine charakteristischen Formen zu beobachten.

Zur Bestimmung des Antimons wurden 0,7455 g in Arbeit genommen; beim Titrieren wurden 22,34 cem 0,1 n-Jodlösung¹⁾ und 0,91 cem 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung verwendet = 17,32 % Sb. Zu 0,7170 g eines zweiten Präparates wurden 21,47 cem 0,1 n-Jodlösung und 1,00 cem $Na_2S_2O_3$ -Lösung verwendet = 17,13 % Sb.

0,8331 g des ersten und 0,8121 g des zweiten Präparates ergaben bzw. 1,1963 g $AgCl$ = 35,52% Cl und 1,1653 g $AgCl$ = 35,50% Cl.

Die Neutralisation der von 0,6713 g gebildeten Ammoniakmenge erforderte 19,30 cem 0,1 n-Schwefelsäure = 4,03% Stickstoff, und die von 0,7282 g des zweiten Präparates 20,80 cem 0,1 n-Schwefelsäure = 4,02% Stickstoff.

Das Salz erlitt durch Stehen bei 100° keinen nennenswerten Verlust.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5$:	L	II.
Antimon	17,28	17,32	17,13 %
Chlor	35,78	35,52	35,50 "
Stickstoff	4,03	4,03	4,02 "

¹⁾ Bruchteile von Zehnteln Kubikzentimetern sind hier und im folgenden durch Umrechnung von nicht vollständig normalen Lösungen verursacht.

Chinidinchlorhydratantimonpentachlorid,
 $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5$.

Ein krystallinisches Pulver, dessen Farbe etwas stärker gelb ist, als die der Chininverbindung. Unter dem Mikroskop erscheinen dreiseitige Prismen; doch sind die meisten Krystalle nur wenig entwickelt.

Zu 0,7307 g wurden beim Titrieren für Antimon 22,13 cem 0,1 n-Jodlösung und 1,18 cem 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung verwendet = 17,25% Sb.

0,8057 g ergaben 1,1589 g AgCl = 35,58% Cl, und die von 0,5736 g entwickelte Ammoniakmenge erforderte zur Neutralisation 16,50 cem 0,1 n-Schwefelsäure = 4,03% Stickstoff. Das Salz war wasserfrei.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5$:		Gef.:
Antimon	17,28	17,25%
Chlor	35,78	35,58 „
Stickstoff	4,03	4,03 „

Cinchoninchlorhydratantimonpentachlorid,
 $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot SbCl_5 \cdot 2H_2O$.

Blaßgelbes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als prismatische Säulen erscheint.

Zur Bestimmung des Antimons wurden zu 0,5110 g 15,58 cem 0,1 n-Jodlösung und 1,04 cem 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung verwendet = 17,08% Sb.

0,7749 g gaben 1,1145 g AgCl = 35,58% Cl, und die von 0,5477 g entwickelte Ammoniakmenge erforderte zur Neutralisation 15,60 cem 0,1 n-Schwefelsäure = 3,99% Stickstoff.

2,7126 g verloren durch Trocknen bei 100° 0,1287 g = 4,75% Wasser.

Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot SbCl_5 \cdot 2H_2O$:		Gef.:
Antimon	17,13	17,08%
Chlor	35,47	35,58 „
Stickstoff	4,00	3,99 „
Wasser	5,14	4,75 „

Cinchonidinchlorhydratantimonpentachlorid,
 $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot SbCl_5 \cdot H_2O$.

Das Salz bildet kleine, hellgelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop wie rektanguläre Tafeln aussehen. Die Farbe ist etwas gelber, als die der Cinchoninverbindung.

Zu 0,5361 g wurden bei der Antimonbestimmung 16,67 cem 0,1 n-Jodlösung und 1,09 cem 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung verwendet = 17,44% Sb. 0,9473 g gaben 1,3880 g AgCl = 36,20% Cl.

0,5230 g gaben eine 15,30 ccm 0,1 n-Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak = 4,09 % Stickstoff.

1,2651 g verloren durch Trocknen bei 100° 0,0813 g = 2,48 % Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{22}N_2O_3 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5 \cdot H_2O$:	Gef.:
Antimon	17,58	17,44 %
Chlor	36,41	36,20 „
Stickstoff	4,10	4,09 „
Wasser	2,63	2,48 „

Morphinchlorhydratantimonpentachlorid,
 $2C_{17}H_{19}NO_3 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5 \cdot 4H_2O$.

Hellbraune Kristalle, die sich in fast erbsengroßen, sphäroiden Aggregaten ausscheiden. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in dünnen, unregelmäßigen Tafeln, deren Ränder in der Regel ausgezackt sind. — Das Salz ist, wie oben erwähnt, ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Weingeist, und die Ausbeute ist deshalb gering, nämlich etwa 50 % der berechneten Menge, und die Mutterlauge setzt beim Stehen nicht mehr Krystalle ab; es erschien aber, nachdem der größte Teil des Weingeistes freiwillig verdampft war, ein etwas amorpher, schwach bräunlicher Niederschlag, der nicht genauer untersucht wurde.

Zu 0,5284 g wurden bei der Antimonbestimmung 11,50 ccm 0,1 n-Jodlösung und 1,06 ccm 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung verwendet = 11,85 % Sb, zu 0,5163 g eines zweiten Präparates 11,32 ccm 0,1 n-Jodlösung und 1,08 ccm 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung = 11,90 % Sb.

0,5595 g des ersten Präparates ergaben 0,5520 g $AgCl$ = 24,41 % Cl, 0,5425 g des zweiten 0,5355 g $AgCl$ = 24,42 % Cl.

Die von 0,6377 g entwickelte Ammoniakmenge erforderte zur Neutralisation 12,55 ccm 0,1 n-Schwefelsäure = 2,76 % Stickstoff, 0,7240 g des zweiten Präparates in derselben Weise 14,20 ccm 0,1 n-Schwefelsäure = 2,75 % Stickstoff, und die von 0,5263 g eines dritten Präparates entwickelte Ammoniakmenge verbrauchte zur Neutralisation 10,30 ccm 0,1 n-Schwefelsäure = 2,74 % Stickstoff.

Nach den so gefundenen Zahlen, die unter sich übereinstimmend sind, muß das Salz Wasser enthalten, nach Berechnung 4 Mol. Es ist jedoch nicht möglich gewesen, den Wassergehalt direkt festzustellen. Bei 100° verlor das Salz sogar während mehrerer Tage nur ca. 2 % an Gewicht, während ein Gehalt an 4 Mol. einen Gewichtsverlust von 7,11 % erfordert; durch Trocknen bei 110° wurde das Salz bald zersetzt, indem es dunkler wurde und eine grünliche Farbe annahm und fortwährend an Gewicht verlor, so daß der Verlust nach dem Trocknen während vierzehn Stunden ca. 10 % betrug, ohne daß das Gewicht der in Arbeit genommenen Mengen von Salz noch konstant geworden war.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$2 C_{11}H_{19}NO_3 \cdot 2 HCl.SbCl_5 \cdot 4 H_2O$:	I.	II.	III.
Antimon	11,86	11,85	11,90	— %
Chlor	24,54	24,41	24,42	— „
Stickstoff	2,77	2,76	2,75	2,74 „
Wasser	7,11	—	—	— „

Aus einer salzsäurehaltigen, weingeistigen Lösung, die auf jedes Gramm-Mol. Morphin 1 Gramm-Mol. Antimonpentachlorid enthielt, schied sich bald ein brauner, amorpher Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop in lichtbrechenden, kugelförmigen Aggregaten erschien. Durch geringes Erwärmen der Flüssigkeit löste sich der Niederschlag wieder mit Leichtigkeit und schied sich nach Abkühlung in derselben Form aus; auch nicht bei weiterem Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu der erwärmten Flüssigkeit wurde der nach Abkühlung ausgeschiedene Niederschlag krystallinisch, sondern bestand fortwährend aus mikroskopischen, lichtbrechenden, kugelförmigen Teilen, wie er auch nicht bei ca. einmonatigem Stehen in der Flüssigkeit, in welcher er gebildet war, sein Aussehen veränderte. Nachdem er von der Mutterlauge geschieden worden war, löste er sich so leicht in dem zum Auswaschen verwendeten, schwach salzsäurehaltigen Weingeist, daß alle Versuche, den Niederschlag auszuwaschen — und somit zugleich die Versuche, denselben genauer zu untersuchen — aufgegeben werden mußten.

Codeinchlorhydratantimonpentachlorid,
 $2 C_{18}H_{21}NO_3 \cdot 2 HCl.SbCl_5$.

Hübsche, rotbraune Krystalle, die unter dem Mikroskop in unregelmäßigen Tafeln erscheinen.

Das Salz ist schwerer löslich in salzsäurehaltigem Weingeist, als die Morphinverbindung, mit welcher es analog zusammengesetzt ist.

0,5275 g verbrauchten bei der Antimonbestimmung 12,00 ccm 0,1 n-Jodlösung und 1,09 ccm 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung = 12,41 % Sb.

0,7063 g gaben 0,7282 g AgCl = 25,51 % Cl, und 0,5102 g gaben bei Wiederholung der Bestimmung 0,5268 g AgCl = 25,54 % Cl.

0,5790 g gaben eine 11,90 ccm 0,1 n-Lösung entsprechende Menge Ammoniak = 2,88 % Stickstoff.

	Ber. für $2 C_{18}H_{21}NO_3 \cdot 2 HCl.SbCl_5$:	Gef.:
Antimon	12,39	12,41 %
Chlor	25,66	1. 25,51 2. 25,54 %
Stickstoff	2,89	2,88 %

Aus einer salzsäurehaltigen weingeistigen Lösung, die auf jedes Gramm-Mol. Codein ein Gramm-Mol. Antimonpentachlorid enthielt, schieden sich Krystalle aus, die mit Rücksicht sowohl auf Farbe, als Aussehen dem oben erwähnten Codeinsalz durchaus ähnlich waren.

Strychninchlorhydratantimonpentachlorid,
 $C_{31}H_{43}N_2O_2 \cdot HCl \cdot SbCl_5$.

Die Verbindung bildet rote, schwere Krystalle. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als rhombische Tafeln und kurze rhombische Prismen, häufig mit abgestumpften Rändern.

Bei der Antimonbestimmung wurden zu 0,6897 g 21,35 ccm 0,1 n-Jodlösung und 0,89 ccm 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung verbraucht = 17,80 % Sb; zu 0,5146 g eines zweiten Präparates 16,27 ccm 0,1 n-Jodlösung und 1,04 ccm 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung = 17,76 % Sb.

0,5684 g gaben 0,7236 g AgCl = 31,71 % Cl, und 0,5625 g eines zweiten Präparates gaben 0,7182 g AgCl = 31,59 % Cl.

Für die Neutralisation der von 0,5787 g! entwickelten Menge Ammoniak waren 17,30 ccm 0,1 n-Schwefelsäure erforderlich = 4,18 % Stickstoff.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{31}H_{43}N_2O_2 \cdot HCl \cdot SbCl_5$:		I.	II.
Antimon	17,97		17,80	17,76 %
Chlor	31,89		31,71	31,59 "
Stickstoff	4,19		4,18	— ,,

Cocainchlorhydratantimonpentachlorid,
 $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot SbCl_5$.

Bei Versetzung der salzsauren Alkaloidlösung mit der Antimonpentachloridlösung erschien sofort ein weißer, amorpher Niederschlag, der sich aber leicht wieder durch Erwärmen der Flüssigkeit lösen ließ. Nach Abkühlung der Flüssigkeit schied sich das Salz in farblosen, atlasglänzenden Krystallschuppen aus, die unter dem Mikroskop als dünne, unregelmäßige Tafeln erschienen.

Für die Antimonbestimmung wurden zu 0,4816 g 15,87 ccm 0,1 n-Jodlösung und 0,73 ccm 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung verbraucht = 18,86 % Sb.

0,4987 g gaben 0,6741 g AgCl = 33,44 % Cl.

0,5558 g gaben eine 8,70 ccm 0,1 n-Lösung entsprechende Menge Ammoniak = 2,19 % Stickstoff.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot SbCl_5$:		Gef.:	
	Antimon	18,84		18,86 %
Chlor	33,44		33,44 "	
Stickstoff	2,19		2,19 ,,	

Coffeinchlorhydratantimonpentachlorid,
 $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl \cdot SbCl_5 \cdot H_2O$.

Gelbe Krystalle, die, weil sie recht leicht löslich in salzsäurehaltigem Weingeist sind, erst zum Vorschein kamen, nachdem die Flüssigkeit nach einigen Tagen durch freiwillige Verdunstung konzentriert worden war. Das Salz war, ehe es von der Mutterlauge abgeschieden wurde, stark gelb; es nahm aber während des Trocknens eine blaßgelbe Farbe an. Unter dem Mikroskop erschienen keine charakteristischen Formen.

Die Bestimmung der in 0,5201 g enthaltenen Antimonmenge erforderte 19,87 ccm 0,1 n-Jodlösung und 0,77 ccm 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung = 22,08 % Sb.

0,6861 g gaben 1,0790 g $AgCl$ = 38,91 % Cl .

0,5515 g gaben eine Ammoniakmenge, die 40,30 ccm 0,1 n-Schwefelsäure entsprach = 10,23 % Stickstoff.

1,8359 g verloren durch Trocknen bei 100° 0,0656 g = 3,57 % Wasser.

	Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl \cdot SbCl_5 \cdot H_2O$:	Gef.:
Antimon	21,98	22,08 %
Chlor	39,01	38,91 „
Stickstoff	10,26	10,23 „
Wasser	3,29	3,57 „

Nicotinchlorhydratantimonpentachlorid,
 $2(C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 HCl)3SbCl_5 \cdot 3H_2O$.

Schwach rosige Nadeln, die unter dem Mikroskop als zylindrische Säulen erscheinen. Die Verbindung ist in salzsäurehaltigem Weingeist leicht löslich und krystallisierte erst aus, nachdem der größte Teil des Weingeistes durch Stehen der Flüssigkeit freiwillig verdunstet war.

0,6806 g verbrauchten für die Antimonbestimmung 29,96 ccm 0,1 n-Jodlösung und 1,08 ccm 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung = 25,46 % Sb. 0,7089 g eines zweiten Präparates verbrauchten 30,89 ccm 0,1 n-Jodlösung und 0,77 ccm 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung = 25,32 % Sb.

1,0816 g gaben 1,9729 g $AgCl$ = 47,86 % Cl .

Die von 0,6710 g entwickelte Ammoniakmenge erforderte zur Neutralisation 18,85 ccm 0,1 n-Schwefelsäure = 3,94 % Stickstoff, die von 0,6990 g eines zweiten Präparates entwickelte Menge erforderte 19,75 ccm 0,1 n-Schwefelsäure = 3,96 % Stickstoff.

Durch Trocknen bei 100° verloren 1,4778 g des ersten Präparates 0,0440 g = 2,98 % Wasser, 1,2492 g des zweiten Präparates 0,0355 g = 2,84 % Wasser.

	Berechnet für $2 C_{10}H_{14}N_2 \cdot 4 HCl \cdot 8 SbCl_3 \cdot 3 H_2O$:	Gefunden:	
		I.	II.
Antimon	25,41	25,46	25,82 %
Chlor	47,02	47,86	— „
Stickstoff	8,95	8,94	8,96 „
Wasser	3,81	2,98	2,84 „

Wie sich ergibt, sind die für den Wassergehalt gefundenen Werte zu niedrig, was vielleicht dadurch verursacht wird, daß das Nicotin während des Trocknens oxydiert wird. Bei dem Trocknen bei höherer Temperatur ($110^\circ - 115^\circ$) backt das Salz zusammen und wird zuerst stark rot und dann schwarz. — Die beiden untersuchten Salze sind aus Lösungen auskristallisiert, die auf jedes Gramm-Mol. Nicotin bzw. ein Gramm-Mol. (Präparat I) und ein halbes Gramm-Mol. (Präparat II) Antimonpentachlorid enthielten.

Kopenhagen, Steins Laboratorium.

Zur Methodik der Hydrierung von hydroaromatischen Verbindungen;

von

Victor Skworzow.

Neuerdings beschäftigten sich die Forscher auf dem Gebiete der Terpene lebhaft mit der Hydrierung der hydroaromatischen Verbindungen. Wie bekannt, ist eine ganze Reihe von Arbeiten erschienen, welche die Hydrierung mit Hilfe von Wasserstoff bei Gegenwart verschiedener Kontaktmittel (Sabatier, Senderens, Haller u. a.), auch unter hohem Druck (Ipatiew u. a.) behandeln. Bei meiner Untersuchung des Buccols im allgemeinen und speziell über das primäre r-Menthol war ich bemüht, ein lohnenderes Verfahren zur Gewinnung dieses Menthols aus dem Links-Menthon zu finden, das im obigen Öl enthalten ist. Das gewöhnliche Verfahren bei der Hydrierung des Menthons in Alkohollösung, unter Anwendung eines Rückflußkühlers, ergibt nur 40—50 % des Rohprodukts; der bei weitem größte Teil besteht aber aus einer harzartigen Masse. Dieselbe Erscheinung tritt ein bei der Hydrierung vieler anderen Ketone der hydroaromatischen Reihe, z. B. Pulegon, Thujon u. a. Um nun dieses zu vermeiden, habe ich

eine ganze Reihe von Versuchen zur Hydrierung des Menthons nach Sabatier und Senderens ausgeführt, mittels Pt, Ni, bei verschiedenen Temperaturen und Stromgeschwindigkeiten.

Trotzdem ich diese Versuche unter den verschiedensten Bedingungen ausführte, kam ich zu keinem Resultat; das Menthon ließ sich auf diesem Weg nicht hydrieren. Überdies konnte man auch schwerlich in Anbetracht dessen, daß das Menthon gesättigt ist, irgend einen Effekt erhoffen. Daher wurde ein anderer Weg zur besseren Hydrierung eingeschlagen. Bei meinen Versuchen leiteten mich folgende Gesichtspunkte: 1. die größere Aktivität der Elemente „in statu nascendi“, 2. die Isolierung der Stoffe, welche die Reaktion bei der Hydrierung hindern (Gifte), zu denen auch der Sauerstoff der Luft gehören kann, 3. die Hydrierung bei hohem Druck und hoher Temperatur, 4. das Vorhandensein eines Katalysators.

Zur Gewinnung des Wasserstoffs habe ich zunächst Aluminium-Amalgam und Kalilauge gebraucht. Der zu reduzierende Stoff wurde in eine Glasröhre gebracht, dazu kam noch eine bestimmte Menge KOH und Aluminium-Amalgam, und das Ganze wurde nicht ohne Schwierigkeit zugeschmolzen. Die Glasröhren hielten nicht immer den Druck aus und platzten. Dann führte ich meine Versuche in einem messingenen Autoklav (Pfungst) aus. Das Keton ließ sich jedoch nicht reduzieren, weder beim Schütteln, noch beim Erhitzen bis zu verschiedener Temperatur (100°, 120°, 150°, 175°), desgleichen auch nicht bei Anwendung von Kontaktsubstanzen (Ni, Pt). Nun wurde der Reduktionsversuch in demselben Autoklaven, aber mit metallischem Natrium ausgeführt. Das Menthon wurde in der zehnfachen Menge Methyl- oder Äthylalkohol aufgelöst, dazu ein Stück Natrium gegeben, das mehr als zweimal das in der Theorie berechnete Quantum übertraf. Der Apparat wurde fest verschlossen; immerhin vergeht dabei so viel Zeit, daß der größte Teil der Luft zugleich mit dem Strom des Wasserstoffs entweicht. Der Inhalt der Röhre erhitzt sich ziemlich stark (bis 70–80°). Die Erfahrung hat gelehrt, daß beim Schütteln die Reaktion noch vollkommener vor sich geht. Das Schütteln wird bis zur völligen Abkühlung des Apparats fortgesetzt. Beim Öffnen des Ventils entströmt der Wasserstoff mit großer Kraft. Der Maximaldruck beim erwähnten Versuche beträgt 30–40 Atmosphären. Das Reaktionsprodukt ist gewöhnlich dickflüssig, halb durchsichtig und schwach dunkel gefärbt; letzteres ist fast für alle Reduktionsprodukte der hydroaromatischen Reihe charakteristisch. Die dunkle Farbe rührt von einer minimalen Menge Kupfer her, das sich vom Apparat ablöst. Das Kupfer dient meiner Meinung nach als Katalysator, da beispielsweise ein in einer

Glasröhre ausgeführter Versuch keine so günstigen Resultate gab.

Hierauf wird das Reaktionsprodukt mit Dampf abdestilliert, wobei die dunkle Färbung verschwindet. Nach dem Destillieren wird das Menthol mit Äther extrahiert, dieser verdunstet, das Produkt wird mit Pottasche getrocknet und destilliert. Als Resultat erhält man das theoretische Quantum des Reduktionsproduktes. Das Links-Menthon ($\alpha_D = -14^\circ$) geht gänzlich in ein Gemenge festen und flüssigen Menthols über. Das Drehungsvermögen des festen = $[\alpha]_D = +37,87^\circ$; des flüssigen = $\alpha_D = +16^\circ$. Außerdem habe ich meine Methode auch noch zur Reduktion einiger anderen Verbindungen der hydroaromatischen Reihe angewandt. So z. B. wird das Pulegon, das nach Beckmann¹⁾ 60% harz- und pinakonartige Produkte gibt, nach meiner Methode fast gänzlich in ein Gemenge festen und flüssigen Links-Menthols vom Siedepunkt $200^\circ - 218^\circ$, $\alpha_D = -12^\circ$ reduziert, wobei der größte Teil des Produkts bei 212° siedet. Es ergeben sich hierbei fast keine Kondensationsprodukte, und überhaupt keine anderen, falls das ursprüngliche Pulegon ganz rein war und die Reaktion regelrecht geleitet wird. Das Pulegon hatte folgende Eigenschaften: Siedep. $222^\circ - 223^\circ$; $d_{4/18}^{20} = 0,938$; $\alpha_D = +24^\circ$.

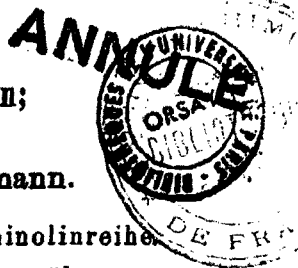
Die Anwendung dieses Verfahrens zur Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen hat mir bis jetzt keine positiven Resultate ergeben. Unter den angeführten Bedingungen habe ich versucht, Dipenten, Pinen, Kamphen zu reduzieren, allein diese Stoffe blieben unverändert. Desgleichen kam ich zu keinem bestimmten Resultate bei der Hydrierung von Terpeneol zu Menthol, und Thymol zu Thymomenthol; es ist zu hoffen, daß es uns gelingen wird, die Bedingungen zur Reduktion auch dieser Verbindungen zu finden. Am Schluß dieser Mitteilung kann ausgesprochen werden, daß obige Methode zur Reduktion von Ketonen — besonders wenn die Reaktion von Kondensationsprodukten begleitet wird — als die zweckmäßigste anzusehen ist.

¹⁾ Beckmann u. Pleissner, Ann. Chem. 262, 81.

Über cyclische Ammoniumbasen;

von

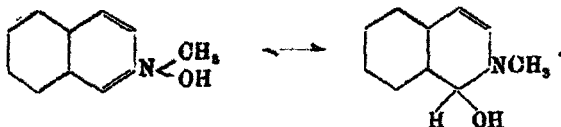
Herman Decker und Adolf Kaufmann.



Zweites Kapitel¹⁾: Versuche in der Isochinolinreihe

Gleich im ersten Stadium der Untersuchungen über cyclische Ammoniumbasen machte der eine²⁾ von uns im Falle des Nitroisochinolinjodmethylats eine Beobachtung, die darauf schließen läßt, daß die Vorgänge bei der Einwirkung von Natronlauge sich keineswegs als ein einfach nach einer Richtung verlaufender Isomerisationsprozeß des Ammoniumhydroxyds zur Carbinolbase deuten lassen. Schüttelt man nämlich, wie damals genau beschrieben, die benzolische Lösung der obigem Jodid entsprechenden Carbinolbase (Isochinolanols) mit Wasser aus, so läßt sich in letzterem das stark alkalische Ammoniumhydroxyd nachweisen. Daraus konnte schon damals gefolgert werden, daß der Carbinolbase die Fähigkeit zukommt, sich in Gegenwart von Wasser in die Ammoniumbase umzulagern.

Es schien sich danach in jenem Falle um eine umkehrbare Reaktion zu handeln, und es war anzunehmen, daß sich in einer mit Alkali versetzten Lösung des Nitroisochinolinjodmethylats zwischen den isomeren Ammonium- und Carbinolformen ein Gleichgewicht einstellt, das von der Konzentration des Alkalis abhängig ist, im Sinne folgender schematischen Gleichung:



Wird jedoch die Carbinolbase, sei es durch Oxydation, sei es durch weitere Zersetzung, sei es durch Ausschütteln mit Benzol, der wäßrigen Lösung entzogen, so wird das Gleich-

¹⁾ Fortsetzung der Abhandlung im gleichen Band Seite 219.

²⁾ Diea. Journ. [2] 47, 41 (1898).

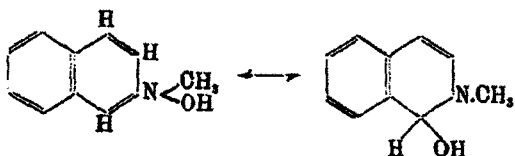
gewicht gestört und die Umlagerung der Ammoniumbase in die Carbinolbase nimmt ihren Fortgang, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Es sinkt dann der Gehalt an Ammoniumbase in der Lösung mit einer Geschwindigkeit, die von derjenigen abhängig ist, mit welcher die Carbinolform aus der Lösung verschwindet.

In dem Isochinolinmethylat haben wir nun eine Substanz gefunden, bei der wir die Bildung der Ammoniumbase aus dem Carbinol mit Sicherheit feststellen konnten und die auch eine quantitative Prüfung dieser Verhältnisse und die Feststellung der Richtigkeit obiger Annahme erlaubt.

Einer wäßrigen Lösung des Isochinolinjodmethylats kann nach Zusatz von Alkali die Carbinolbase durch Ausschütteln mit Benzol entzogen werden. Der Gehalt dieser benzolischen Lösung an Carbinolbase, deren Vorhandensein durch Darstellung des N-Methylisochinoliniumpikrats nachgewiesen wurde, läßt sich durch Verwandlung in das Chlormethylat vermittels überschüssiger Salzsäure und Zurücktitrieren der Säure bestimmen.

Schüttelt man aber die benzolische Lösung mit Wasser aus, so geht ein großer Teil der Base als Ammoniumhydroxyd in die wäßrige Lösung über und läßt sich in derselben durch Darstellung des Pikrates und direktes Titrieren nachweisen und alkalimetrisch bestimmen. Diese so erhaltenen verdünnten Lösungen des quartären Ammoniumhydroxyds in Wasser, in denen keine anorganische Substanz mehr vorhanden ist, weisen alle charakteristischen Eigenschaften der aliphatischen Ammoniumbasen auf. Sie zeigen starke Alkalität, fällen Metallhydroxyde aus ihren Lösungen, erzeugen zwischen den Fingern ein Gefühl wie Natronlauge und treiben Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die verdünnten wäßrigen Lösungen erwiesen sich auch als äußerst haltbar, Wirkungen der Luftoxydation waren bei denselben nicht zu bemerken, denn nach 72 Stunden hatten sie nichts von ihrem Titer eingebüßt. Im Gegensatz dazu erwies sich die reine benzolische Carbinollösung als äußerst veränderlich: nach 72 Stunden waren nur noch Bruchteile ihres ursprünglichen Gehalts nachzuweisen. Die Beständigkeit der wäßrigen verdünnten Lösung weist daher darauf hin, daß sie nur Spuren der Carbinolform enthalten kann.

Praktisch gestaltet sich also die Einwirkung der Alkalien auf das Jodmethylat des Isochinolins so, daß bei fortschreitender Konzentration des Natriumhydroxyds und des Jodnatriums ein Punkt eintritt, bei dem ein Teil der Carbinolbase auszufallen beginnt, während ein anderer Teil unter der weitergehenden Einwirkung des Alkalis oder des Sauerstoffs der Luft eine tiefer greifende Veränderung erfährt, infolge deren das Carbinol dem im Gleichgewicht befindlichen System allmählich entzogen wird. Es wird natürlich durch die Isomerisation der entsprechenden Menge Ammoniumhydroxyds wieder ersetzt, um von neuem der Lösung entzogen zu werden, und schließlich verschwinden auf diesem Wege nach einer bestimmten Zeit sowohl die Carbinol-, als die Ammoniumform vollständig aus der Lösung. Der ganze Vorgang, der durch die Abnahme des Titors und der Leitfähigkeit¹⁾ verfolgt werden kann, hat nun den Anschein eines in einer Richtung langsam verlaufenden Prozesses, während nur in Wirklichkeit ein Gleichgewicht im Sinne folgender Formel stattfindet:



Versuche zur quantitativen Bestimmung der durch Alkalilösung von verschiedener Konzentration aus einer Isochinolinmethylatlösung sich abscheidenden Carbinolbase.

200 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung des Isochinolinmethylats (2,7 g Jodmethylat, entsprechend 1,6 g Carbinolbase enthaltend) werden mit 200 ccm 80 prozent. Kalilauge versetzt und mit 100 ccm Benzol 10 Minuten lang durchgeschüttelt. Nach etwa viertelstündigem Stehen wird das Benzol im Scheidetrichter abgehoben und dann zweimal durch doppelte, mit Benzol benetzte

¹⁾ Die von Hantzsch und Kalb ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen können also nicht im Sinne der von diesen Autoren gezogenen Schlüsse verwandt werden, da letztere sich auf die irrtümliche Annahme stützen, es handele sich hier um einen, in einer Richtung verlaufenden Prozeß.

Filter gelassen, mit Methylorange versetzt und unter tüchtigem Schütteln mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure titriert. Das Ausschütteln und Titrieren mit je 100 ccm Benzol wird in dieser Weise mit dem Rest noch zweimal wiederholt und auch hier die Menge der in das Benzol gegangenen Carbinolbase mittels Titration bestimmt. Vorher hatten wir 4 blinde Kontrollversuche gemacht und festgestellt, daß der Verlust an Benzol bei dieser Manipulation zwischen 4 und 8% schwankt, daß man aber niemals auf Phenolphthalein alkalisch reagierendes Benzol erhält; eine Fehlerquelle, durch im Benzol suspendierte durchs Filter gegangene Kalilauge hervorgerufen, war also ausgeschlossen. Gewöhnlich färbt sich die wäßrige Flüssigkeit nach einiger Zeit rot, und diese Farbe geht dann als gelblich-grün in den Benzolauszug über. Der zweite und dritte Auszug sind beinahe farblos. In folgender Tabelle ist nun der Gehalt der Benzollösung an Carbinolbase in Prozenten der dem angewandten Jodmethylat entsprechenden Menge angegeben.

Die Versuche II, III und IV sind mit neuen Portionen der $\frac{n}{20}$ -Jodmethylatlösung in der gleichen Weise ausgeführt mit dem Unterschiede, daß Kalilauge von geringerer, in der Tabelle angegebenen Konzentration benutzt wurde.

Tabelle I.

Nr. der Versuche	I	II	III	IV
Konzentration der Kalilauge	30 %	20 %	10 %	2 %
Sichtbare Reaktion	Sofort starke milchige Trübung	milchige Trübung	Trübung nach $\frac{1}{2}$ Stunde	Trübung nach 1 Stunde
Ausschüttelung I	38 %	36,4 %	17,1 %	3,7 %
„ II	0,8 „	2,2 „	10 „	2,4 „
„ III	0,2 „	0,4 „	4,3 „	3,6 „
Summa	39 %	39 %	31,4 %	9,7 %

Die Versuche geben ein deutliches Bild der Verhältnisse; obgleich immer ein großer Teil der Base unter dem Einfluß der starken Kalilauge und durch die Luftoxydation weiter verändert wird, läßt sich im günstigsten Falle doch noch über ein Drittel in der benzolischen Lösung als Carbinolbase nachweisen, und die Abhängigkeit der Menge Carbinolbase, die in

Benzol übergeht, von der Konzentration des Alkalis ist in den steigenden Prozentzahlen der Tabelle mit Bestimmtheit zu ersehen.

Versuche zur Bestimmung der Veränderlichkeit der benzolischen Carbinollösung an der Luft.

Wie schnell die benzolische Lösung auch ohne Alkali in einem mit Korkstopfen lose verschlossenen Gefäß sich verändert, zeigt folgende Tabelle, bei der eine etwa 0,6% Carbinol enthaltende Lösung benutzt wurde. Gleiche Volumina dieser Lösung wurden nach Verlauf der in der Tabelle angeführten Zeiten unter Schütteln mit Salzsäure titriert. Die Zahlen der Versuche zeigen den noch vorhandenen Gehalt an Base, in Prozenten des ursprünglichen Gehaltes berechnet.

Tabelle II.

	nach 1 Stunde	nach 2 Stunden	nach 4½ Stdn.	nach 8 Stunden	nach 24 Stdn.	nach 48 Stdn.
Versuch I	84,4 %	77,1 %	73,4 %	57,8 %	24,5 %	6,6 %
„ II	—	79,1 „	70,8 „	62,5 „	33,8 „	20,8 „

Die großen Schwankungen zwischen I und II liegen in der Natur der Versuche, da die Luftzuführung nicht reguliert war, vielleicht, daß auch die Temperatur, die beim ersten Versuch im Durchschnitt 22°, im zweiten 15,5° betrug, von Einfluß gewesen. Sie zeigen aber beide deutlich eine schnelle Abnahme des Titors, durch weitere Veränderungen der Carbinolbase bedingt.

Verwandlung des Methyl-Isochinolanols in das Ammoniumhydroxyd.

Zum Ausschütteln mit Wasser wurden stets 50 ccm verschiedener etwa 0,6—0,05% Carbinolbase enthaltender benzolischer Lösungen benutzt, die zweimal hintereinander etwa 10 Minuten lang mit je 100 ccm Wasser durchgeschüttelt wurden. Die wäßrigen Lösungen wurden jedesmal gut vom Benzol getrennt, durch nasse Filter durchgelassen und mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure titriert. Die Reste der in dieser Weise zweimal ausgezogenen benzolischen Lösungen enthalten immer noch

einen titrimetrisch bestimmbaren Teil der Carbinolbasen, etwa 15%. Um bei der Berechnung der Resultate die während der Manipulation stattgefundene Oxydation und Zersetzung der Carbinolbasen möglichst zu eliminieren, wurde dieser Rest titriert und zusammen mit dem Gehalt der beiden wäßrigen Auszüge = 100 gesetzt. Auf diese Zahl ist nun der Prozentgehalt der beiden wäßrigen Auszüge in beistehender Tabelle bezogen.

Tabelle III.

Prozentgehalt der benzolischen Lösung vor dem Ausschütteln	0,68	0,48	0,21	0,12	0,05
I. Der in die ersten 100 ccm H ₂ O übergegangene Teil der Base	77 %	75 %	72 %	72 %	57 %
II. Dasselbe in weiteren 100 ccm der zweiten Ausschüttelung	8 „	9 „	14 „	16 „	29 „
Summa der als Ammoniumhydroxyd ausgeschüttelten Menge	85 %	84 %	86 %	88 %	86 %

Wie aus der Tabelle zu ersehen, gehen etwa 86% der Base als Ammoniumhydroxyd ins Wasser über, bei schwächeren Konzentrationen geringere Mengen. Die Versuche können natürlich, da sie ohne Rücksicht auf Temperatur, Veränderung der benzolischen Lösung an der Luft und ohne ganz genaue Einhaltung der Zeitintervalle ausgeführt wurden, keineswegs zu quantitativen Geschwindigkeitsbestimmung der Isomerisationsvorgänge dienen, erfüllen aber vollkommen ihren Zweck, den Nachweis der Umlagerung der Carbinolbase in Ammoniumhydroxyd zu liefern.

Ogleich wir annehmen müssen, daß die wäßrige Lösung auch einen Teil der Carbinolbase enthält, denn mit Ferricyanalkalium und Natronlauge kann sie quantitativ in Methylisochinolon verwandelt werden, wie Decker¹⁾ an einer n/20-Isochinolinjodmethylatlösung bei Zimmertemperatur nachgewiesen hat, so ist die Menge des in der verdünnten, von fixen Alkalien freien wäßrigen Lösung enthaltenen Carbinols jedenfalls eine äußerst geringe. Dieses geht daraus hervor, daß die Lösung durchaus beständig und haltbar ist, während die Carbinolösung (s. Tabelle II) ihren Titer bald einbüßt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 89.

Mehrere zu diesem Zwecke angestellte Versuche zeigten, daß eine derartige wäßrige Lösung des Methylisocholiniumhydroxyds (von 0,15% Gehalt) ohne besondere Vorsichtsmaßregeln sich bei Zimmertemperatur aufbewahren läßt und selbst nach 72 Stunden irgend eine merkbare Veränderung ihres Titers und ihrer Eigenschaften nicht aufweist.

Mittels Benzol lassen sich aus einer derartigen Lösung keine nennenswerten Mengen Carbinolbase ausschütteln; sobald aber Natronlauge in genügender Menge zugesetzt wird, so nimmt das Benzol wiederum erhebliche Mengen der Carbinolbase auf.

Beim Eindampfen der Hydroxydlösung finden, sobald eine gewisse Konzentration erreicht ist, Ausscheidungen und Zersetzungen statt, und der Titer nimmt schnell ab. In den konzentrierten Lösungen spielt also ein Teil des Ammoniumhydroxyds die Rolle eines Alkali und bewirkt die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Carbinolbase, deren Vorhandensein nun auch die Ursache weiterer Zersetzung ist.

Das ganze Verhalten einer mit Alkali versetzten Isochinolinjodmethylatlösung gegenüber Benzol und das Verhalten der benzolischen Lösungen zu Wasser berechtigt zu der Annahme, daß die beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reaktion nicht langsam vor sich gehen, sondern ziemlich rasch und, daß infolgedessen ein leichtbewegliches Gleichgewicht vorliegt, das allerdings in den verdünnten wässerigen Lösungen, vielleicht infolge der Ionisation des Ammoniumhydroxyds sehr zugunsten des letzteren verschoben ist. Wie früher schon angedeutet worden ist, ist es denkbar, daß der ionisierte Teil des Ammoniumhydroxyds auf das Gleichgewicht zwischen Ammonium- und Carbinolformel ohne Einfluß bleibt, daß also nur zwischen dem nicht ionisierten Teil und der Carbinolbase das Gleichgewicht sich einstellt. Ist nun die Verdünnung so groß, daß praktisch vollkommene Ionisation auftritt, so wird auch praktisch keine nachweisbare Menge Carbinolbase vorhanden sein. Dieselbe wird nur zugleich mit dem Auftreten meßbarer Mengen nicht ionisierter Base erscheinen, was sowohl durch die steigende Konzentration, als auch durch Zurückdrängung der Ionisation mittels Alkalihydroxyd erreicht werden

kann, in Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Verhalten der Lösungen.

Schließlich wurde sowohl aus der benzolischen Carbinol-lösung, wie aus der wässrigen Lösung das Pikrat des N-Methylisochinoliniums bereitet. Es krystallisiert aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in langen, feinen, gelben Nadelchen, die bei ca. 183° zu sintern beginnen; bei 187° sind sie geschmolzen.¹⁾

0,2254 g Substanz gaben 0,4280 g CO₂ und 0,0652 H₂O.

0,2515 g Substanz gaben 80 ccm N bei 18° und 780 mm.

C₁₆H₁₂N₄O₇. Ber. C 51,61 H 3,2 N 15,05 %.

Gef. C 51,8 H 3,2 N 15,18 %.

Durch die Mischprobe sind die beiden Präparate mit einem dritten direkt aus dem Isochinolinjodmethyl bereiteten identifiziert worden.

Zur Kontrolle wurden die gleichen Versuche mit Chinolinjodmethylat ausgeführt, aber mit vollkommen negativen Resultat. Die genau in derselben Weise mit $\frac{1}{10}$ -Normallösung Chinolinjodmethylat ausgeführten Versuche zeigten, daß man bei Anwendung von 30 Prozent Kalilauge etwa 80% der in Chinolinchloromethylat zurückzuverwandelnder Carbinolbase vermittelt Benzol ausschütteln kann. Aus der benzolischen Lösung läßt sich durch Wasser keine meßbare Menge einer alkalisch reagierenden Base entziehen. Außerdem wurden noch in einem zweiten Versuch 0,3 g Chinolinjodmethylat, in 100 ccm Wasser gelöst, mit der gleichen Menge 30 Prozent Kalilauge versetzt und mit 100 ccm Benzol ausgeschüttelt. Das Benzol gab dann an das gleiche Volumen Wasser nichts ab, und der erste Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäurelösung erzeugte saure Reaktion.

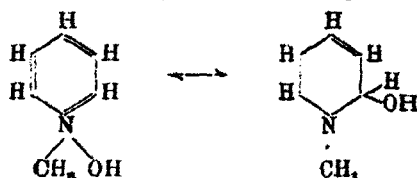
Drittes Kapitel: Versuche in der Pyridinreihe;

ausgeführt von Matei Sassu und Waslaw Wisloki.

Eine Pyridinjodmethylatlösung mit Natronlauge versetzt, zeigt keine äußere Veränderung und verhält sich im wesent-

¹⁾ Im Falle des Phenylacridanols, eines typischen Carbinols, haben Bunzly und einer von uns nachgewiesen, daß die Carbinole kein um ein Molekül H₂O reicheres Pikrat bilden, sondern stets das Pikrat der Ammoniumform geben. Decker.

lichen gleich der eines aliphatischen quaternären Ammoniumsalzes, auch was Leitfähigkeit anbetrifft.¹⁾ Es wurde daher angenommen, daß hier tatsächlich die Ammoniumform unverändert in der Lösung vorhanden ist. Durch Ferricyankalium wird aber eine derartige Lösung rasch zu N-Methylpyridon oxydiert, wie der eine²⁾ von uns bereits früher gezeigt hatte, und wie weiter unten noch an einigen neuen Beispielen zu erkennen ist. Diese Tatsache steht mit obiger Annahme im Widerspruch, findet aber ihre einfache Erklärung, sobald man annimmt, daß in den System Pyridinjodmethylat + KOH ein Gleichgewicht zwischen der Carbinolform und der Ammoniumform vorliegt im Sinne folgender Gleichung:



Eine Ausscheidung des Carbinols und eine dadurch erfolgende Störung des Gleichgewichts tritt nicht ein, weil das Methylpyridanol³⁾ offenbar leicht löslich ist, und zweitens, weil das Gleichgewicht im Verhältnis zur Ammoniumform außerordentlich wenig Carbinol enthält. Bei der Oxydation wird letzteres nun stets fortgenommen, neues aus der Ammoniumform nachgebildet, bis schließlich alles in kurzer Zeit in Methylpyridon verwandelt ist.

Schon das negativ substituierte und durch die Substituenten weniger löslich gemachte Dibrommethylpyridanol kann beim Versetzen des entsprechenden Dibrompyridonjodmethylats mit Natronlauge als Fällung direkt beobachtet werden. Hier erscheint also auch der äußere Verlauf der Reaktion nicht anders, als wie es in der Isochinolinreihe geschildert worden ist. Nimmt man sehr starke Kalilauge und höhere Temperatur, so zersetzt sich Pyridinhalogenalkylat im Sinne einer früher von

¹⁾ Hantzsch u. Kalb, Ber. 32, 3117 (1899).

²⁾ Decker, Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen, dies. Journ. [2] 47, 48 (1898).

³⁾ Pyridin und Methylpyridon sind mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten.

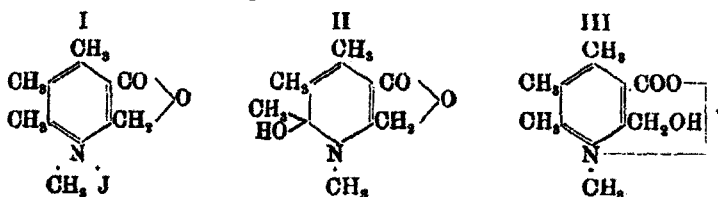
A. W. Hofmann¹⁾ untersuchten Reaktion, als deren Zwischenprodukt ebenfalls Pyridanol angenommen werden muß, und es läßt sich ein in seiner Zusammensetzung auf Dihydroalkylpyridin stimmender Körper in geringer Ausbeute nachweisen; aber selbst bei Benutzung von 10 Prozent. Natronlauge und längerem Kochen lassen sich in den Distillaten, wie wir konstatiert haben, noch erhebliche Mengen von Methylamin nachweisen, was auf die Öffnung des Pyridinringes hindeutet.

Der hier entwickelten Anschauung, daß die Pyridanole in wässriger Lösung sich zum Teil in die Ammoniumhydroxyde zurückisomerisieren, also stark basisch reagieren, widerspricht eine Literaturangabe über ein in wässriger Lösung neutral reagierendes Pyridanol, die in der schönen Arbeit von Ludwig Wolf über die Kondensationsprodukte der Tetrone²⁾ enthalten ist. Der dort beschriebenen, aus dem Jodmethylat von der Formel I entstehenden Base, welcher gemäß der damals noch ungeklärten Anschauung über das Verhalten der Pyridanole die Formel II beigelegt wurde, wird man heute mit größerer Wahrscheinlichkeit die isomere Formel eines Abkömmlings des bekannten Nikotinsäurebetains zuerteilen. Es ist nämlich anzunehmen, daß die stark alkalische Ammoniumhydroxydgruppe, die durch Alkali oder Silberoxyd aus dem Jodid frei gemacht wird, den Lactonring mit Leichtigkeit sprengen wird. Ähnliche Wirkungen sind mehrfach bekannt ja, es ist in allen Fällen allgemein beobachtet worden, daß eine freiwerdende Ammoniumhydroxydgruppe eine im selben Moleküle befindliche veresterte Carboxylgruppe unter Bildung eines Betains (Formel III) verseift. Diese Betainformel erklärt alle Eigenschaften und Umsetzungen der Verbindung vollkommen, wie z. B. die neutrale Reaktion, die Löslichkeit in Wasser, die Schwerlöslichkeit in Benzol und Äther und den Krystallwassergehalt; solche Eigenschaften sind die eines Betains, d. h. eines inneren Salzes. Ein Pyridanol von der Formel II sollte in Benzol leicht löslich sein und, da die Oxygruppe neben einer Methylgruppe steht, sich also die Bedingungen zur Entstehung eines Cyclaminens vorfinden, äußerst unbeständig, oxydabel und farbstoffbildend sein. Den hier von

¹⁾ Ber. 14, 1497.

²⁾ Ann. Chem. 322, 368.

uns vertretenen Anschauungen nach müßte also auch ein Pyridanol von dieser Formel beim Lösen im Wasser das Betain der Formel III geben.



Darstellung von Alkylpyridonen. Die Ausbeuten an Alkylpyridonen sind früher¹⁾ als unbefriedigend bezeichnet worden, was gegen den glatten Verlauf des Prozesses sprechen könnte, doch haben wir jetzt in folgender Vorschrift ein Verfahren ausgearbeitet, das sich für die Gewinnung größerer Mengen eignet und z. B. im Fall des Methylpyridons 75 % der theoretischen Ausbeute an destillierter Verbindung gibt.

Die quaternären Pyridinsalze kann man am Rückflußkühler im offenen Gefäß bereiten, da sich die Alkyljodide energisch mit Pyridin vereinigen. Sogar Bromäthyl haben wir am gut wirkenden Rückflußkühler, der oben mit einem bis auf den Boden eines mit Quecksilber gefüllten Probiergläschens eintauchenden umgebogenen Rohr abgeschlossen war, in dieser Weise mit Vorteil verwenden können. Das Pyridin muß in allen Fällen vorher gut getrocknet werden, und Feuchtigkeit ist sorgfältig auszuschließen. Von der entstandenen Salzmasse werden dann die nicht in Reaktion getretenen Anteile des Pyridins oder Halogenalkyls im Ölbade abgetrieben, und der Rückstand ohne weiteres in Wasser gelöst und zu Pyridonen oxydiert.

Die berechnete Menge Ferricyankali wird in Wasser gelöst und am besten direkt im Scheidetrichter mit einer Lösung des quartären Salzes versetzt. Man überschichtet mit Benzol und läßt nun unter guter Kühlung und Schütteln 3—4 Moleküle konzentriertes Natriumhydroxyd zufließen. Nach einer Viertelstunde sättigt man mit festem Kaliumcarbonat und schüttelt wiederholt mit Benzol aus. Das Benzol wird mit Kaliumcarbonat und schließlich schnell mit gepulvertem Kaliumhydroxyd getrocknet und unter Anwendung eines 15 cm langen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 30 (1898).

Kugeldephlegmators fraktioniert. Die Pyridone gehen über 250° über und lassen sich auf diese Weise leicht rein darstellen.

Man lasse nicht außer acht, daß das „Pyridin. pur.“ des Handels kein sehr reines Präparat ist. Sein Siedepunkt lag zwischen 112° und 126°. Bei wiederholtem Fraktionieren mit einem Kugelkühler gewannen wir daraus nur 40% eines reineren Produktes, das zwischen 116° und 118° (710 mm) überging.

Quartäre Methylpyridiniumsalze erhält man am einfachsten durch vorsichtiges Hinzutropfen von 1 Mol. Dimethylsulfat zu 1 Mol. Pyridin am Rückfluskühler; zum Schlusse erwärmt man etwas auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende äußerst hygroskopische Salzmasse kann direkt zur Bereitung der anderen quartären Salze und des Methylpyridons verwendet werden. So erhält man daraus das Pikrat des N-Methylpyridiniums beim Versetzen der alkoholischen Lösung des quartären Sulfates des Methylpyridiniums mit alkoholischer Pikrinsäure in Form von Nadeln vom Smp. 113°—114° und Rhomboedern vom Smp. 109°—110°; letztere wurden analysiert.

0,1115 g Substanz gaben 17,9 ccm feuchten N, bei 22° und 726 mm.
Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_7$: N 17,4 Gefunden 17,8%.

In der Literatur war bis jetzt nur ein krystallwasserhaltiges Pikrat vom Smp. 34° beschrieben.

N-Propylpyridiniumsalze.

Propylbromid und Pyridin vereinigen sich nach einigen Stunden Erwärmen auf dem Wasserbade. Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Cadmiumbromid ein Doppelsalz, das aus Wasser in großen, gut ausgebildeten weißen Nadeln ohne Krystallwasser vom Smp. 117°—118° krystallisiert.

0,1662 g Subst. gaben bei 110° keinen Wasserverlust, 0,1846 g AgBr.
Für $C_{11}H_{14}N_2Br_2Cd$ berechnet 47,85% Br, gefunden 47,24%.

Das Bromid wird einige Male mit Salzsäure zur Trockne eingedampft, um es in Chlorid zu verwandeln und aus dieser Lösung das Quecksilberdoppelsalz vom Smp. 82° dargestellt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in warmem.

0,1960 g Substanz gaben 0,1940 g AgCl.

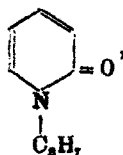
0,2186 g Substanz gaben 0,0841 g HgS.

Berechnet für $C_{10}H_{11}Cl_2N_2Hg$: Cl 24,20 Hg 84,12 %.

Gefunden: Cl 24,47 Hg 83,93 %.

Das Chloroplatinat bildet orangefarbene Krystalle, die bei 196° schmelzen, nachdem sie vorher sich dunkler gefärbt hatten.

N-Propyl- α -pyridon,



wurde nach der oben erwähnten Methode in 80% Ausbeute gewonnen. Es stellt ein hellgelbes Öl von eigentümlichem, widrigem, pilzartigem Geruche dar, das mit allen Lösungsmitteln mischbar ist, und bei 263° — 264° siedet ($b = 730$ mm corr.).

0,1715 g Substanz gaben 0,4400 g CO_2 und 0,1261 g H_2O .

0,1902 g Substanz gaben 13,1 ccm N bei 20° und 732,7 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}NO$: C 70,01 H 8,10 N 10,22 %.

Gefunden: C 69,97 H 8,23 N 10,63 %.

N-Isobutylpyridiniumsalze.

Das Jodid erhält man quantitativ, wenn man äquimolekulare Mengen von Pyridin und Isobutyljodid 3 Stunden lang auf 100° im offenen Gefäß unter Ausschluß von Feuchtigkeit oder im Rohr erwärmt. Das Salz bildet hellgelbe, sehr hygroskopische Krystalle. Das Pikrat erscheint aus Alkohol in Form kleiner Krystallblättchen vom Smp. 114° .

0,2010 g Substanz gaben 27,9 ccm N bei 15° und 723,6 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}N_2O$: N 15,42; gefunden: 15,66 %.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Smp. 220° (unter Schwärzung und Zersetzung).

0,1925 g Substanz gaben 0,2256 g CO_2 und 0,0702 g H_2O .

Berechnet für $C_{12}H_{20}N_2Cl_2Pt$: C 31,68 H 4,44 %.

Gefunden: C 31,96 H 4,08 %.

N-Isobutylpyridon.

Zur Darstellung des Pyridons nach der Reaktion von Decker wurde das Pyridinjodisobutylat mit der berechneten Menge Ferricyankalium in möglichst wenig Wasser gelöst, mit

Benzol überschichtet und allmählich festes Natronhydrat zugesetzt. Die warme Lösung wird dreimal mit Benzol ausgezogen und fraktioniert. Das Isobutylpyridon siedet bei 725 mm bei einer Temperatur von 264°—265°. Die Ausbeute an destilliertem Produkt war 80% der theoretischen. Es stellt ein hellgelbes Öl von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch dar, das in Wasser und den anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

0,1360 g Substanz gaben 0,3560 g CO₂ und 0,1053 g H₂O.

Berechnet für C₈H₁₁NO: C 71,46 H 8,66%.

Gefunden: C 71,39 H 8,67%.

N-Isomylpyridiniumsalze.

Das Jodamylat bildet sich leicht im offenen Kolben auf dem Wasserbade und stellt äußerst hygroskopische Krystalle dar. Es wurde in alkoholischer Lösung in das Pikrat verwandelt, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Smp. 145° krystallisiert.

0,1258 g Substanz gaben 17,4 ccm N bei 25° und 786 mm.

Berechnet für C₁₀H₁₃N₂O₇ (378,3): N 14,8; gefunden: 14,9%.

Das Chloroplatinat bildet gelbe Blättchen, die sich bei etwa 200° unter Zersetzung schwärzen.

0,1528 g Substanz gaben 0,1898 g CO₂ und 0,0683 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₃N₂Cl₂Pt (709,3): C 33,31 H 4,84%.

Gefunden: C 33,79 H 5,00%.

N-Isoamyl- α -Pyridon.

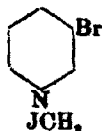
In der gleichen Weise wie ihr oben beschriebenes Homologes gewonnen, siedet diese Verbindung bei 283°—284° [$b = 730$ mm]. Sie löst sich leicht in Wasser und allen übrigen Solventien und besitzt einen lebhaft an Petersilie erinnernden, nicht unangenehmen Geruch. Ausbeute gut.

0,3208 g Substanz gaben 0,8522 g CO₂ und 0,2623 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₃NO (165,1): C 72,7 H 9,15%.

Gefunden: C 72,5 H 9,17%.

Jodmethylat des 3-Brompyridins,



Das 3-Brompyridin wurde nach den verschiedenen für die Bromierung des Pyridins in der Literatur angegebenen Methoden dargestellt. Wir können keine derselben als gute Ausbeuten liefernd empfehlen. Stets blieb unverändertes Pyridin zurück, und immer hatte sich ein kleiner Teil in Dibrompyridin verwandelt. Diese drei Körper wurden durch fraktionierte Destillation und durch Übertreiben mit Wasserdämpfen getrennt.

Das Mono-Brompyridin vereinigt sich mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl, wenn man es 3 Stunden lang im Rohr auf 100° erwärmt. Das Jodmethylat bildet gelbe hygroskopische, in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln, die um 146° schmelzen.

0,2512 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 17° und 722 mm.

Berechnet für C_5H_5NBrJ : N 4,68; gefunden: 4,9 %.

Die Einwirkung von Alkalilauge auf das Jodmethylat bringt bei einer gewissen Konzentration eine milchige Trübung hervor, die durch Zusatz von Wasser verschwindet. Oxydiert man mit der berechneten Menge Ferricyankalium unter Kühlung, so lassen sich in der Reaktionsmasse keine Krystalle beobachten. Es war daher anzunehmen, daß das 3-Brommethylpyridon flüchtig ist. Wir schüttelten deshalb das auf Zusatz von festem Alkali reichlich ausfallende braune Öl mit Benzol aus, entfernten das Lösungsmittel und unterwarfen das hinterbleibende Öl, der Bromierung in essigsaurer Lösung. Auf diesem Wege erhält man leicht das 3,5-Dibrommethylpyridon vom Smp. 176°, welches, auch auf anderem Wege gewonnen, seiner Konstitution nach feststeht. Seine Entstehung dient als Beweis für die Bildung des 3-Brommethylpyridons aus dem Brompyridinjodmethylat.

3,5-Dibrommethylpyridon,



Das bekannte 3,5-Dibrompyridin vom Smp. 105°—106° geht leicht mit Dimethylsulfat in das quartäre, leicht lösliche

Salz über. Aus der Lösung desselben fällt Jodkalium ein krystallinisches gelbes Jodmethylat aus. Die wäßrigen Lösungen dieser Salze verhalten sich Alkalien gegenüber durchaus wie die quartären Salze der Isochinolinreihe. Wäre das Dimethyldibrompyridin zugänglicher, so könnte man hier in derselben Weise, wie das oben beim Jodmethylat des Isochinolins geschehen ist, die beiden sich im Gleichgewicht haltenden isomeren Formen durch Ausschütteln mit Benzol und Wasser gewinnen.

Wir haben das Dimethylsulfatadditionsprodukt nach der öfters gebrauchten Methode zum Dibrommethylpyridon vom Smp. 176° oxydiert.

Diese Verbindung stellt glänzende, schöne weiße Nadeln vor und ist in Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich, gut löslich in Benzol und Äther. Das bequemste Krystallisationsmittel ist 50 prozent. Alkohol. Der Körper ist recht flüchtig und riecht entfernt nach Methylpyridon.

Viel einfacher und in beliebiger Menge läßt sich das Dibrommethylpyridon durch Bromierung des Methylpyridons erhalten.

1 Teil Methylpyridon in 4 Teilen Eisessig gelöst, wird unter Kühlung mit einer Lösung eines Überschusses von Brom in Eisessig versetzt. Das Brom entfärbt sich sofort und es treten intensive blaue Färbungen auf. Nach einer halben Stunde wird mit Wasser, in dem Natriumbisulfat gelöst ist, versetzt, um sowohl das Brom als auch die Bromwasserstoffsäure zu binden. Unter Entfärbung der Lösung fallen reichlich weiße Krystalle des Dibromprodukts aus.

0,1746 g gaben 0,1788 g CO_2 und 0,0820 g H_2O .

0,1510 g gaben 0,2116 g AgBr.

0,2354 g gaben 11 ccm N bei 18° und 716,7 mm.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{ON}$:	Gefunden:
C	26,96	26,86 %
H	1,89	2,0 „
N	5,26	5,1 „
Br	59,9	59,3 „

Die drei nach verschiedenen Methoden gewonnenen Produkte sind unter Anwendung der Mischprobe auf ihren Schmelzpunkt geprüft und für identisch befunden worden.

Viertes Kapitel. Versuche mit Amino- und Nitroderivaten des Chinolins;

mitbearbeitet von S. Pfeifer, N. Prohatska, A. Albertini.

Der Eintritt positiver und negativer Substituenten in ein quartäres Chinolinsalz verändert den Verlauf der Einwirkung von Alkalien wesentlich. Im ersten Falle scheint die Carbinolumlagerung überhaupt nicht stattzufinden, im zweiten tritt sie außerordentlich leicht ein, das entstandene Carbinol setzt aber der Oxydation zu Chinolon Widerstand entgegen.

6-Aminochinolinderivate.

Die Methode, die Claus und Schnell¹⁾ für die Darstellung des 6-Aminochinolins angeben, gibt eine Ausbeute von 92% der theoretischen nach folgender Vorschrift:

90 g Eisenfeile werden in einer Porzellanschale mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt, auf dem Wasserbade angewärmt, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und im Laufe von einer halben Stunde allmählich 30 g 6-Nitrochinolin unter stetem Umrühren eingetragen. Die Reaktion ist sehr heftig, und die Masse schäumt leicht über. Man erwärmt, nachdem alles eingetragen, unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Umrühren, neutralisiert nach einer Stunde mit festem Natriumcarbonat und trocknet möglichst vollständig bei 120°. Die braune harte Masse wird nun fein gepulvert und 4—5 Stunden im Soxhlet extrahiert. Aus dem Äther scheiden sich prachtvolle Prismen desamins vom Smp. 114° ab.

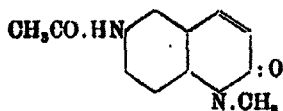
Die Acetylverbindung ist seinerzeit von Knüppel²⁾ dargestellt worden, der für sie den Smp. 135° angab. Wir haben das Amin in kochender, benzolischer Lösung 2 Stunden mit Acetanhydrid behandelt und sind so zu einer Verbindung gelangt, die in langen, feinen, weißen Nadeln vom Smp. 75° krystallisiert. Ausbeute 95%. Es wird dies die Diacetverbindung gewesen sein, da das aus derselben durch Erwärmen der Komponenten auf 100° gewonnene Jodmethylat und das aus diesem mit Chlorsilber erhaltene Chlormethylat bei verschiedenen Darstellungen bald die Analysenzahlen der Monoacet-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 109.

²⁾ Ann. Chem. 310, 79.

verbindung, bald diejenigen der Diacetverbindung lieferten, was in der Verseifung der einen Acetgruppe beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol seine Erklärung findet.

6-Acetamino-1-methylchinolon,



Das Jodmethylat des Acetylaminochinolins gibt nach der Methode von Decker oxydiert ein Chinolon. Aus Alkohol krystallisiert, bildet es kleine Nadeln, Smp. 278°.

0,1678 g Substanz gaben 0,4094 g CO₂ und 0,0865 g H₂O.

Berechnet für C₁₂H₁₂N₂O₂: C 66,66 H 5,55 %.

Gefunden: C 66,54 H 5,74 %.

Die Substanz ist identisch mit dem aus dem 6-Amino-methylchinolon von Decker und Engler¹⁾ gewonnenen Acetyl-derivat (Mischprobe).

Chlormethylat des 6-Aminochinolins.

Zur Darstellung dieses Salzes wird das Chlormethylat des Acetylaminochinolins (oder des Diacetylderivates) 2 Stunden am Rückflußkühler mit reiner Salzsäure gekocht, zur Trockne abgedampft, und der Rückstand aus absolutem heißem Alkohol krystallisiert. Beim Abkühlen erhält man prächtige Nadeln von zitrongelber Farbe. Schmelzen bei 242°—243° (unkorr.) zu einer roten Flüssigkeit.

0,2154 g Substanz gaben 0,4873 g CO₂ und 0,1106 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₂N₂Cl: C 61,86 H 5,67 %.

Gefunden: C 61,70 H 5,70 %.

Diese Substanz ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol und wenig löslich im kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Aus dem Wasser erhält man sie mit einem Mol. Krystallwasser, das an der Luft allmählich verwittert.

0,1882 g verlieren im Vakuum 0,0110 g H₂O.

0,1740 g Substanz gaben 0,3620 g CO₂ und 0,0920 g H₂O.

¹⁾ Ber. 36, 1174 (1903).

Ber. für $C_{10}H_{11}N_2Cl + H_2O$:	H_2O 8,5	C 56,5	H 6,2 %.
Gef.	H_2O 8,6	C 56,7	H 5,9 %.

Jodmethylat des 6-Aminochinolins.

Dieses Salz wird aus dem Chlormethylat mittels Jodkalium gewonnen; man erhält es nach dem Krystallisieren aus Alkohol in Form rotbrauner glänzender Nadeln. Zweckmäßig ist es, die alkoholischen Mutterlauge mit Äther zu fällen. Die Analyse I bezieht sich auf ein derartiges Präparat vom Smp. 199°.

Claus und Schnell haben durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aminochinolin ein Jodmethylat erhalten, es blieb aber dahingestellt, ob die Anlagerung nicht an die Aminogruppe stattgefunden hat.

Wir haben den Versuch wiederholt und dabei ein Produkt erhalten, das allerdings erst nach mehrfachem Krystallisieren bei 199° schmolz und mit obigem Präparat identisch war (Analyse II).

I.	0,2132 g Substanz gaben	0,3276 g CO_2	und	0,0800 g H_2O .
II.	0,2534 g Substanz gaben	0,3960 g CO_2	und	0,0984 g H_2O .
	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2J$:	C 41,97	H 3,85 %	
	Gefunden:	I. C 41,96	H 4,20 "	
		II. C 41,80	H 4,27 "	

Einwirkung von Alkali auf die quartären Salze des 6-Aminomethylchinolins.

Die mäßig konzentrierten Lösungen des Jodmethylats und Chlormethylats zeigen beim Versetzen mit Alkali keine Veränderung. Mit Äther läßt sich nichts ausschütteln. Die Versuche, ein Chinolon nach der Deckerschen Reaktion zu erhalten, schlugen fehl. — 5 g Amidochinolinchloracetylrat werden in einer geringen Menge Wasser gelöst und stark gekühlt, so daß die Temperatur etwa -5° beträgt. Man bringt nun unter Rühren 1 Mol. Natriumhydroxyd in fester Form hinein, das sich alsbald löst. Nach einer halben Stunde hatten sich hübsche gelbe Nadeln ausgeschieden, die nach Abpressen und Trocknen bei $242^\circ - 243^\circ$ schmolzen. Sie erwiesen sich als das Aminochinolinchlormethylat.

0,2016 g Substanz gaben	0,4583 g CO_2	und	0,1051 g H_2O .
Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2Cl$:	C 61,86	H 5,67 %.	
Gefunden:	C 62,00	H 5,92 %.	

Das Verhalten dieses Salzes entspricht also vollkommen dem der aliphatischen quartären Salze und zeigt, daß die Natronlauge in dieser Konzentration nicht im Stande ist, es zu zerlegen, was für die große Basicität des Hydroxyls spricht.

Versetzt man konzentrierte Lösungen des Chlormethylats unter guter Kühlung mit 35 Prozent. Natronlauge und läßt über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so fällt ein teilweise krystallinisches Harz aus, aus dem durch Auflösen in absolutem Alkohol nach einigen Tagen in geringer Menge ein rot-orangefarbiger krystallinischer Körper vom Smp. 230° sich ausscheidet, der infolge der geringen Menge nicht analysiert wurde. Die Hauptmenge bleibt in der dunkelroten alkoholischen Lösung und wird daraus durch das zwanzigfache Volumen Äther vollkommen ausgefällt, und zwar in Form von roten mikroskopischen Nadelchen, die einen lebhaften grünen metallischen Oberflächenglanz besitzen. Die Verbindung schmilzt bei 166°. In Benzol, Äther, Ligroin und Xylol ist sie unlöslich, leicht löslich dagegen in Wasser und Alkohol. Letzteren Lösungen verleiht sie eine lebhaft und schöne gelbe Fluoreszenz und eine rote Farbe.

Am besten scheint die Substanz sich zu bilden, wenn man keinen sehr großen Überschuß von Alkali nimmt, sonst geht die Reaktion weiter, der teilweise krystallinische Niederschlag verharzt.

Die Verbindung enthält Jod und gibt Zahlen, die auf untenstehende Formel stimmen.

0,0880 g gaben 0,1497 g CO₂ und 0,0490 g H₂O.

0,1370 g gaben 0,2460 g CO₂ und 0,0809 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₁N₂O₄J: C 49,17 H 5,99 %

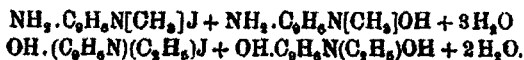
Gefunden: I. C 48,98 H 6,56 „

„ II. C 49,18 H 5,76 „

Das ganze Verhalten und die Farbe charakterisieren die Verbindung als Salz. In der Tat handelt es sich hier wahrscheinlich um ein sogenanntes abnormes Jodmethylat, das dem von Claus und Mohl¹⁾ entdeckten, aus einem Mol. p-Oxychinolin-

¹⁾ Decker und Engler haben a. a. O. sich über die Konstitution dieser Verbindungen ausgesprochen, indem sie eine Anhydridbildung zwischen der Ammoniumhydroxydgruppe und Phenolgruppe annehmen. Auffallend ist in diesen abnormen Salzen und besonders in den Phenol-

jodäthylat und aus einem Mol. des entsprechenden Ammoniumhydroxyds + $2\text{H}_2\text{O}$ bestehenden analog ist und aus 1 Mol. Aminocholinjodmethylat + 1 Mol. Aminocholinmethylhydroxyd + $3\text{H}_2\text{O}$ besteht:

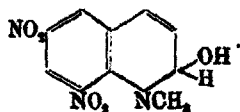


Denn auf letztere Formel stimmen die Analysen. Wir sind verhältnismäßig spät zu der Vermutung gekommen, daß hier ein Analogon des Phenolbetaïns vorliegt und haben noch nicht Gelegenheit gehabt, den Körper in verschiedener Richtung gemäß dieser Auffassung zu untersuchen.

So viel steht aber fest, daß die quartären Salze des Aminochinolins wie diejenigen der Oxychinolinderivate keine Tendenz zeigen, sich in die Carbinolform umzulagern.

Im folgenden Abschnitt sind nun einige Jodmethylate beschrieben, die einen vollkommenen Gegensatz zum Aminoderivat darstellen. Durch starke saure Substituenten ist ihre Basizität derartig herabgesetzt, daß schon der erste Tropfen einer verdünnten Natriumbicarbonatlösung die Carbinolbase ausfallen läßt. Vermutlich wird man durch weitere Einführung von negativen Substituenten quartäre Ammoniumsalze darstellen können, die bereits mit Wasser die Carbinolbase ausfallen lassen, ähnlich wie bei den Oxoniumsalzen allgemein beobachtet wird.

6,8-Dinitro-1-methylchinolanol.



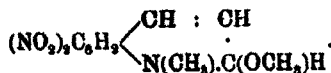
Das Dinitrochinolinjodmethylat gibt schon bei längerem Stehen in der Kälte mit Bicarbonatlösung eine gelbe Fällung des Chinolanols. Dieses ist viel beständiger, besonders gegen

betainen der hohe Hydratwassergehalt und die Beständigkeit, mit welcher die letzten Moleküle desselben festgehalten werden. Das Hydratwasser der inneren Salze wird gewiß noch eine Rolle in der Frage nach der Konstitution der Hydrate der anorganischen Salze und der damit zusammenhängenden Theorie der wäßrigen Lösungen spielen. Die Bestandteile des Wassers bilden in den Hydraten der inneren Salze mit diesen einen *beständigeren Ring*, als die durch An- oder Zwischenlagerung von Wasser entstandenen Hydrate der normalen Salze. D.

446 Decker u. Kaufmann: Über cycl. Ammoniumbasen.

Oxydationsmittel, als die bisher beschriebenen Chinolanole, daher ist es mit keinerlei Schwierigkeiten verbunden, es zu isolieren und zu krystallisieren. Es wurde aus Chloroform in kleinen braunen Nadeln unter Zersetzung erhalten.¹⁾

6,8- Dinitro-1-methyl-chinolanol-methyläther.



Durch Kochen mit Methylalkohol geht das Chinolanol in den Methyläther über, der in hellbraunen schönen Nadeln krystallisiert.

0,2155 g gaben 0,8954 g CO₂ und 0,0800 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₁₁N₃O₅: C 49,77 H 4,15 %.

Gefunden: C 50,04 H 4,16 %.

6,8-Dinitro-1-methyl-chinolanol-äthyläther.

In gleicher Weise entsteht mit Äthylalkohol der entsprechende Äther, der in langen braunen Nadeln krystallisiert.

0,1686 g gaben 0,8162 g CO₂ und 0,0758 g H₂O.

Berechnet für C₁₃H₁₃N₃O₅: C 51,61 H 4,65 %.

Gefunden: C 51,14 H 4,98 %.

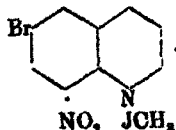
Der entsprechende Isobutyläther bildet hellbraune Krystalle vom Smp. 87°.

0,1740 g gaben 0,3532 g CO₂ und 0,0858 g H₂O.

Ber. für C₁₄H₁₇O₅N₃ (307,2): C 54,7 H 5,5 %.

Gefunden: C 55,2 H 5,4 %.

8-Nitro-6-brom-chinolin-jodmethylat,



Das 4-Brom-2-nitro-acetanilid geht durch Behandlung mit Glycerin, Arsensäure und Schwefelsäure (6 Stunden schwaches Sieden) in das entsprechende Chinolin über, das bereits von

¹⁾ Kaufmann hat unterdessen die Schmelzpunkte des Carbinols, Methyläthers und Äthyläthers kontrolliert, ich verweise deswegen auf seine Abhandlung Ber. 44, 686 (1911). D.

Claus und Hartmann¹⁾ und Röthele²⁾ dargestellt wurde. Wir fanden aber den Smp. 5° höher, bei 170°—177°.

Man erwärmt 2 St. auf 160° mit Dimethylsulfat, löst in Wasser, filtriert von unveränderter Base und fällt mit einem Überschuß von Jodkalium das Jodmethylat in Form eines rotbraunen krystallischen Niederschlags aus, der aus Alkohol in schönen dunkelrotbraunen Nadeln (Zersetzungspunkt von ca. 185°—186°) herauskommt.

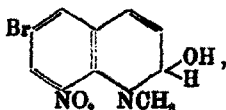
Das Jodmethylat wird in einem U-Rohr auf 170°—190° im Kohlensäurestrom erwärmt und daß Jodmethyl in eine alkoholische Silbernitratlösung geleitet.

0,2826 g gaben 0,1450 g AgJ und 0,1794 g Base.

Ber. für C₁₀H₈N₂O₂BrJ: CH₂ 4,7 C₆H₆N₂O₂Br: 64,1 %.

Gefunden: CH₂ 3,8 „ 63,4 %.

Das 8-Nitro-6-brom-methyl-chinolanol,



wird aus der verdünnten Lösung des Jodmethylates mit schwachem Amoniak als gelbes krystallisches Pulver ausgefällt; es ist recht beständig und zeigt, aus Benzol krystallisiert, den Smp. 173° bis 175°.³⁾ — Der Methyläther: hübsche braungelbe Krystalle vom Smp. 121°—122°. — Der Äthyläther: Prismen vom Smp. 111°.

Das Chinolanol geht nicht auf dem gewöhnlichen Wege in das Chinolon über, man erhält nur eine sehr geringe Ausbeute an in verdünnter Salzsäure unlöslichem Niederschlag, der sich aus Alkohol krystallisieren läßt und dann bei 170°—171° schmilzt und eventuell Chinolon sein könnte.

8-Nitro-3-brom-1-methyl-chinolanol,



¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 207.

²⁾ Dasselbst [2] 53, 87.

³⁾ Möglicherweise liegt hier auch das Anhydrid vor.

448 Decker u. Kaufmann: Über cycl. Ammoniumbasen.

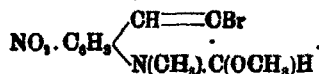
Diese Verbindung ist schon früher kurz erwähnt worden. Sie entsteht quantitativ, wenn man 5 g 8-Nitro-3-bromchinolinjodmethylat in 3 Liter Wasser löst und mit schwachem Amoniak versetzt. Es fallen schöne gelbe Nadelchen im Laufe von 24 Stunden aus. Die Löslichkeit der Verbindung in Benzol und Äther ist sehr gering. Wir krystallisierten sie aus Chloroform.

0,1374 g gaben 0,2103 g CO₂ und 0,0418 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₆N₂O₂Br: C 42,10 H 3,25 %.

Gefunden: C 41,74 H 3,38 %.

8-Nitro-3-brom-1-methyl-chinolanol-methyläther,¹⁾



Wird das Chinolanol mit Methylalkohol gekocht, so geht es anfangs nicht in Lösung. In dem Maße aber, als es in den Äther verwandelt wird, löst es sich und nach dem Erkalten scheidet sich dieser in prachtvollen hellbraunen, bei 101°—103° schmelzenden Nadeln aus.

0,1632 g gaben 0,2637 g CO₂ und 0,0563 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₁₁N₂O₂Br: C 43,92 H 3,7 %.

Gefunden: C 43,50 H 3,7 %.

8-Nitro-3-brom-1-methyl-chinolanol-äthyläther.

In der gleichen Weise geben Chinolanol und Äthylalkohol große hellbraune prismatische Krystalle des Äthers, die bei 90°—91° schmelzen.

¹⁾ Ber. 38, 1153 (1905).

**Die Reaktionsfähigkeit
der Benzolsubstituenten, sowie die Acidität
aromatischer Säuren, in ihrer Abhängigkeit von
herrschenden, orientierenden Einflüssen:
Ein Beitrag zur Struktur des Benzols;**

von

Jul. Obermiller.

[Mitteilung aus dem Institut für Elektrochemie und technische Chemie
an der K. Technischen Hochschule zu Stuttgart.]

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich auf Grund zahlreicher Beispiele zu begründen versucht, daß die beim Benzolkern auftretenden sog. orientierenden Einflüsse auf die Eigenschaft der Substituenten zurückzuführen sind, sowohl reaktionsbegünstigend, wie auch reaktionshemmend zu wirken. Beide Arten von Einflüssen gelangen stets am stärksten in den ortho-Stellungen und am schwächsten in den meta-Stellungen zum Ausdruck²⁾ — ganz gleichgültig, welche Atome oder Atomgruppen sich dort befinden (S. 33). Die ortho- und para-Orientierung würde so

¹⁾ Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth. Hierauf beziehen sich die in der vorliegenden Abhandlung angeführten Seitenzahlen. — Die so geäußerten Anschauungen sind kürzlich von Herrn Holleman sehr summarisch als mißglückt bezeichnet worden. Diese Kritik habe ich als oberflächlich und in jeder Hinsicht unberechtigt zurückgewiesen (Dies. Journ. [2] 82, 482 [1910]) und dabei sogar zu zeigen vermocht, daß die nun von Hrn. Holleman zum Ausdruck gebrachten Anschauungen hierüber eine großenteils sehr überraschende Ähnlichkeit mit meinen von ihm so scharf verurteilten Darlegungen haben. Da Herr Holleman nach privater Mitteilung darauf verzichtet hat, öffentlich hierzu Stellung zu nehmen, so war es für mich sehr unerwartet, als er bald nachher (Ber. 44, 725 [1911]) einige seiner von mir als unrichtig bezeichneten Auffassungen nun ganz von sich aus, aber mit ähnlicher Begründung, wieder verworfen hat, ohne meine ihm wohlbekannte Kritik zu erwähnen.

²⁾ Zu denselben Anschauungen war aus ganz ähnlichen Erwägungen heraus schon Lellmann (Ber. 17, 2719 [1884]) gelangt, was mir leider erst später bekannt geworden war.

beispielsweise das Resultat eines in erster Linie den ortho- und para-ständigen Wasserstoffen gegenüber dominierenden, begünstigenden Einflusses, die meta-Orientierung dagegen das Resultat eines in derselben Weise dort dominierenden, hemmenden Einflusses sein (S. 9).

Diese Art des Auftretens der beiden Einflüsse in den einzelnen Stellungen schien mir am besten in einer Diagonalformel des Rings, im Sinne von Claus, eine Erklärung zu finden, wie sie, speziell aus Gründen der Orientierungserscheinungen, bereits auch von W. Körner¹⁾ und dann vor allem von Lellmann (a. a. O.) verteidigt worden war. Um die der Clausschen Formulierung anhaftenden Schwächen zu beseitigen, habe ich angenommen, daß durch das ringförmige Gefüge eine etwas größere Entfernung²⁾ zwischen den para-Stellungen als zwischen den ortho-Stellungen bedingt ist, wodurch bei den Chlornitrobenzolen z. B. die geringere Reaktionsfähigkeit des para-ständigen Chlors gegenüber dem ortho-ständigen (S. 32) ohne weiteres verständlich würde.³⁾ Mit der größeren Entfernung der para-Stellungen würde übrigens auch der in meiner Formel⁴⁾ durch Wellenlinien dargestellte, labilere Charakter der Diagonalbindungen im engsten Zusammenhange stehen (S. 42).

Ich glaubte nun zu der Vermutung berechtigt zu sein, daß in ähnlicher Weise wie bei den Chlornitrobenzolen, bei denen der reaktionsbegünstigende Einfluß der Nitrogruppe absolut zu dominieren scheint (S. 92), die Reaktionsfähigkeit des Chlors mit seinem Näherrücken von meta über para nach ortho wächst, auch die Haftfestigkeit eines aromatisch gebundenen Sulfoxyls von seiner Stellung abhängig sein werde. Leider sind die entsprechenden Sulfonsäuren aber vielfach nicht ohne weiteres zugänglich, so daß ich mir zuerst die Aufgabe zu stellen hatte, geeignete Darstellungsmethoden für dieselben ausfindig zu machen. Nachdem mir dies bei den drei Phenolsulfonsäuren

¹⁾ Über die Bestimmung des chemischen Orts bei den aromatischen Substanzen (1874, deutsche Übersetzung) S. 126, Leipzig 1910, Engelmann.

²⁾ Die gegenseitige Entfernung der einzelnen Stellungen im Ringe beziehe ich nur auf den über vorhandene Bindungen führenden Weg.

³⁾ Vgl. auch Ostwald, Z. phys. Chem. 3, 415 (1889).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 82, 466 (1910).

gelungen war, habe ich durch Erhitzen derselben mit Salzsäure im Rohr und Bestimmung der durch Abspaltung der Sulfoxyle entstandenen Schwefelsäure festgestellt, daß der labile Charakter der Sulfoxyle dieser Phenolsulfonsäuren in der Tat mit ihrer im Sinne einer Diagonalformel erfolgenden Annäherung an das reaktionsbegünstigende Hydroxyl wächst, d. h. im Sinne eines Schreitens von meta über para nach ortho. Hiermit decken sich auch meine früher bei diesen Säuren gemachten Beobachtungen, wonach

1. bei der Einwirkung von Brom die ortho-Säure ihr Sulfoxyl leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur abspalten ließ, schwerer die para-Säure und gar nicht die meta-Säure;¹⁾

2. beim trockenen Erhitzen die Salze der ortho-Säure am leichtesten, und diejenigen der meta-Säure anscheinend überhaupt nicht in disulfonsaure Salze unter Freiwerden von Phenol sich umwandeln.²⁾

Bei der Gelegenheit möchte ich darauf verweisen, daß ich, von ganz ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, auch schon bei einer größeren Anzahl von Polysulfonsäuren des Naphthalins im voraus zu sagen vermocht habe, welches der Sulfoxyle mit verdünnten Säuren am leichtesten sich abspalten läßt (S. 137). Hierzu ist aber zu bemerken, daß bei der Ätzalkalischmelze dann sehr häufig die hemmenden Einflüsse zu dominieren scheinen, so daß dann hier diejenigen Sulfoxyle, die mit verdünnten Säuren am leichtesten sich abspalten lassen, am allerschwersten in Reaktion treten (S. 143). Ein analoger Fall dieser Art ist übrigens auch bei den Oxybenzoesäuren bekannt geworden, wo nur das ortho- und das para-Derivat sein Carboxyl mit Salzsäure abspalten ließ, nicht aber das meta-Derivat oder die unbesetzte Benzoesäure, während bei einer Reduktion dieser Säuren mit Natriumamalgam jetzt umgekehrt nur die Benzoesäure und die m-Oxybenzoesäure, nicht aber die beiden anderen Isomeren in die entsprechenden Alkohole sich überführen ließen.³⁾

Aus der zuletzt erwähnten Beobachtung geht hervor, daß

¹⁾ Ber. 42, 4367 (1909); Ann. Chem. 381, 117 (1911).

²⁾ Ber. 43, 1415 (1910). ³⁾ Lellmann a. a. O.

der hemmende Einfluß eines Substituenten sich sogar noch über das Haftatom eines anderen Substituenten hinaus erstrecken kann, und dasselbe gilt auch für die reaktionsbegünstigenden Einflüsse, wie u. a. aus der gesteigerten Reaktionsfähigkeit der Methylwasserstoffe der o- und p-Nitrotoluole abgeleitet werden darf (S. 72). Wenn man zu der Annahme nun berechtigt sein sollte, daß eine derartige, als „sekundäre Orientierungserscheinung“ von mir bezeichnete Steigerung der Reaktionsfähigkeit von Wasserstoffen einer Seitenkette identisch ist mit einer Steigerung ihres sauren Charakters, dann müßte, soweit wenigstens keine Komplikationen hinzutreten (s. u.), auch der saure Charakter einer entsprechenden Seitenkette mit ihrem Näherrücken von meta über para nach ortho wachsen, bzw. es müßte die Seitenkette ganz allgemein stets um so saurer sein, je weniger fest sie sitzt.

Das Verhalten der Sulfanilsäuren scheint diese Schlußfolgerung zu rechtfertigen, denn einerseits läßt sich nach allerdings nur vorläufigen Beobachtungen das Sulfoxyl des ortho-Derivates hierbei am leichtesten und dasjenige des meta-Derivates am schwersten durch Erhitzen mit Säuren abspalten, und andererseits hat Ostwald¹⁾ nachgewiesen, daß die o-Sulfanilsäure die stärkste, und die m-Sulfanilsäure die schwächste der drei Säuren ist, was ich selbst, ohne Kenntnis dieses Befundes, vor längerer Zeit auf andere Weise²⁾ bestätigt gefunden hatte.

Da die Tendenz einer Verbindung, als Säure aufzutreten, entgegengesetzt ist derjenigen, als Base zu fungieren, so entspricht auch das Verhalten der Nitraniline diesen Vermutungen, denn hier wächst die Austauschfähigkeit³⁾ der Aminogruppe (S. 31) gleichzeitig mit der Abnahme ihres basischen Charakters (S. 84), und zwar wieder mit dem im obigen Sinne erfolgenden Zusammenrücken der Gruppen.

Weiter steht auch das Verhalten der Phenolsulfonsäuren,

¹⁾ Z. phys. Chem. 3, 406 (1889).

²⁾ Dies. Journ. [2] 75, 53 (1907).

³⁾ Der speziellere Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der ortho- und der para-ständigen Aminogruppe ist hier allerdings noch nicht festgelegt.

bei denen die Haftfestigkeit des Sulfoxyls in dem erwarteten Sinne von der Stellung abhängig ist, hiermit im Einklang, soweit wenigstens die relative Beständigkeit der di-Magnesiumsalze in Betracht gezogen wird. Einerseits nahm nämlich eine $\frac{1}{6}$ n-Lösung der drei mono-Magnesiumsalze nur im Falle des ortho-Salzes die berechnete Menge Magnesia auf, was durch Zurücktitrieren mit Salzsäure festgestellt wurde. Unter den gleichen Bedingungen hatte das para-Salz schon etwas weniger Magnesia aufgenommen und am wenigsten das Salz der demnach am schwächsten sauren meta-Säure. Andererseits erfolgte dann die beim Erhitzen dieser Lösungen unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd sich bemerkbar machende Hydrolyse am leichtesten beim meta-Salze, trotzdem es am wenigsten Magnesia aufgenommen hatte, und weitaus am schwersten beim ortho-Salze. Seiner relativen Beständigkeit halber ließ sich übrigens allein das ortho-Salz auch in kristallinischem Zustande gewinnen, so daß ich mit seiner Hilfe sogar eine Trennung der Phenolsulfonsäuren durchzuführen vermochte.¹⁾

Diese Versuche wurden alle mit sehr reinen Substanzen ausgeführt, und da bei verschiedenen Wiederholungen stets genau dasselbe Resultat erhalten wurde, so erscheint ein Irrtum hier ausgeschlossen. Trotzdem hielt ich es bei der Wichtigkeit der Frage für wünschenswert, daß die aus der Hydrolyse sich ergebenden Folgerungen auf andere Weise nachgeprüft werden. Dies geschah durch eine in ebenfalls $\frac{1}{6}$ n-Lösung ausgeführte Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei den hierfür am ehesten sich eignenden mono-Natriumsalzen,²⁾ die das freie Hydroxyl noch besitzen. Das in hohem Grade überraschende Resultat war aber, daß der saure Charakter des Hydroxyls hiernach beim Rücken von ortho über meta nach para zunimmt, d. h. umgekehrt jetzt mit dem Auseinanderrücken der Gruppen, jedoch im Sinne der Kekuléformel. Der beim para- und beim meta-Derivate beobachtete Unterschied in der Stärke der Wasserstoffionenkonzentration war hierbei aller-

¹⁾ D. R. P. 202168; C.-Bl. 1908, II, S. 1220.

²⁾ Die freien Säuren sind leider zu schwer zu fassen.

dings so gering, daß er noch innerhalb der Versuchsfehler lag, aber jedenfalls war die Acidität beim ortho-Salze mit seinem kaum mehr sauer zu nennenden Hydroxyle weitaus am schwächsten ausgeprägt.

Die so erhaltenen Resultate stehen in einem schroffen Widerspruch zu den aus der Hydrolyse der Magnesiumsalze gewonnenen Ergebnissen¹⁾, was darauf hindeutet, daß die Verhältnisse der Acidität nicht so einfach liegen. Es mag daran erinnert sein, daß bei den Oxybenzoesäuren der saure Charakter des Carboxyls nach den klassischen Untersuchungen von Ostwald²⁾ zwar mit einer im Sinne der Kekuléformel erfolgenden Annäherung an das Hydroxyl wächst, d. h. mit der Reihenfolge para \rightarrow meta \rightarrow ortho, daß dann aber für die Acidität des Hydroxyls genau das Gegenteil gilt, was u. a. auch von Ley und Erlers³⁾ bestätigt worden ist. Ein derartig entgegengesetztes Verhalten der zwei sauren Gruppen war meines Erachtens nicht zu erwarten, da man doch eher hätte glauben sollen, daß der gegenseitige Einfluß von zwei Substituenten ein gleichartiger⁴⁾ ist (S. 121). Daß besondere Komplikationen hier vorliegen müssen, darf man einerseits aber daraus entnehmen, daß nach Ley und Erlers (a. a. O.) die isomeren Anionen der drei Oxybenzoesäuren eine verschieden große Wanderungsgeschwindigkeit besitzen. Andererseits ist es auch sehr merkwürdig, daß die p-Oxybenzoesäure, im Gegensatz zu den beiden anderen Isomeren, nach Ostwald schwächer sauer sogar ist, als selbst die Benzoesäure. Es ist nicht recht verständlich, daß gerade ein paraständiges, aromatisches Hydroxyl, das doch an sich schon sauer ist, den sauren Charakter eines Carboxyls herabdrücken kann, während Ostwald nachgewiesen hatte, daß schon das an sich ziemlich neutrale, aliphatische Hydroxyl den sauren Charakter von Fettsäuren, selbst in β -Stellung, durchweg zu steigern vermag.

¹⁾ Der Grund könnte darin vielleicht liegen, daß die Magnesiumsalze bei der Zweiwertigkeit des Magnesiums größere Molekülkomplexe darstellen, als die Natriumsalze.

²⁾ Dies. Journ. [2] 32, 843 (1885); Z. phys. Chem. 3, 247 (1889).

³⁾ Z. Elektrochem. 13, 797 (1907).

⁴⁾ Aus diesem Grunde hatte ich S. 81 meines Buches die beiderseitig entgegengesetzt vorhandene Acidität versehentlich gar nicht beachtet.

Zur Erklärung der bei den Oxybenzoesäuren verschiedenartig ausgeprägten Acidität der beiden sauren Gruppen verweist Ostwald¹⁾ übrigens darauf, daß auch bei der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, schwefligen Säuren usw. die Dissoziation des zweiten und dritten Wasserstoffs nur äußerst unvollkommen und schwierig erfolgt, leicht dagegen bei der weniger sauren Bernsteinsäure z. B. Er führt dies darauf zurück, daß die bei einer zweiten Dissoziation erfolgende weitere Aufnahme von negativer Ladung um so mehr erschwert sei, je näher der Ort dieser zweiten Dissoziation demjenigen der ersten ist, und zwar wegen der abstoßenden Wirkung der dort schon sitzenden Ladung. So einleuchtend diese Erklärung ist, so scheint sie aber doch nicht ganz ausreichend zu sein, wie schon Thiel und Römer²⁾ hervorgehoben haben, die in Bestätigung meiner Vermutung festgestellt hatten, daß die Acidität eines aromatischen Hydroxyls auch durch ein ortho-ständiges Sulfoxyl bedeutend verstärkt werde.

Für erste Dissoziationsstufen nun hatte Ostwald gefunden, daß die Acidität der Sulfanilsäuren, Nitrobenzoesäuren und Nitrophenole in dem nach oben zu vermutenden Sinne mit dem Zusammenrücken der Gruppen nach der Diagonalformel (meta \rightarrow para \rightarrow ortho) zunimmt, und daß die umgekehrte Reihenfolge für die Amidobenzenoesäuren gilt. Da er aber bei den Chlor-, Oxy-, Acetoxy- und Acetamidobenzenoesäuren ein solches Aufsteigen der Acidität mit dem Zusammenrücken der Gruppen nach der Kekuléformel (para \rightarrow meta \rightarrow ortho) konstatiert hatte, so scheint mir dies ein neuer Hinweis dafür zu sein, daß der Benzolring in verschiedenen, wohl tautomeren Zuständen existenzfähig ist, wie es zuerst von A. v. Baeyer³⁾ ausgesprochen worden war, der in sehr überzeugender Weise dargetan hatte, daß die Phthalsäure als Abkömmling des Diagonalrings, das Phloroglucin aber als Abkömmling des Kekuléringes zu betrachten sei. Nach dem von mir beigebrachten Tatsachenmaterial scheint aber jedenfalls die Diagonalformel den bevorzugten Zustand des Rings darzustellen.

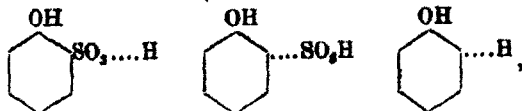
¹⁾ Lehrbuch der allgem. Chem. II, 1, S. 801, Leipzig 1903.

²⁾ Z. phys. Chem. 63, 757 (1908).

³⁾ Ann. Chem. 269, 186, 188 (1892).

Wenn tautomere Zustände hier anzunehmen sind, dann ist natürlich keine große Aussicht vorhanden, daß die von mir vermuteten Beziehungen zwischen der Haftfestigkeit einer sauren Gruppe und ihrer Acidität stets glatt sich nachweisen lassen, besonders da auch chinoide Zustände (p-Nitrosophenol) in Betracht zu ziehen sind. Unter den verschiedenen Bedingungen, unter denen die Experimente ausgeführt werden, könnten recht wohl verschiedene Zustände des Rings in Reaktion treten, und noch größere Komplikationen würden sich dann dadurch ergeben, daß unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bald die begünstigenden, bald die hemmenden Einflüsse sich die höhere Geltung zu verschaffen vermögen (S. 86), wofür ich auch oben einige Beispiele gebracht habe. Man muß sich deshalb vorläufig damit begnügen, gewisse Gesetzmäßigkeiten wenigstens hier feststellen zu können, und die Beispiele der Sulfanilsäuren, Nitraniline und Phenolsulfonsäuren scheinen mir jedenfalls, trotz des einen widersprechenden Versuchsergebnisses in letzterem Falle, darauf hinzuweisen, daß die vermuteten Beziehungen in der Tat existieren. Gestützt wird die etwas allgemeinere Annahme sodann des Vorhandenseins normaler Beziehungen zwischen den orientierenden Einflüssen und der Acidität durch die weitere Tatsache, daß bei den obigen 8, von Ostwald gemessenen Säuren, wozu hier noch die Toluylsäuren und anscheinend auch die Phthalsäuren zu rechnen sind, das ortho-Derivat, dessen Gruppen nach allen Zustandsformeln am engsten beisammen sitzen, in seinem sauren Charakter niemals zwischen dem meta- und dem para-Derivate stand, sondern daß dieser Charakter ein einziges Mal bei ihm am schwächsten (Amidobenzoesäure) und im übrigen durchweg am stärksten ausgeprägt war, ebenso wie auch die α -Oxyfettsäuren stets weit saurer waren, als die β -Derivate.

Wenn die relative Acidität der sauren Gruppen nun also wirklich in demselben Sinne von reaktionsbegünstigenden, — unter eventuellem, gleichzeitigem Mitsprechen von hemmenden — Einflüssen abhängig sein würde, wie auch die Austauschfähigkeit ganzer Substituenten,



dann würde damit der prinzipielle Unterschied zwischen der Absättigung von Säurewasserstoffen und den eigentlichen Substitutionen fallen, so daß auch die Substitutionen, in letzter Phase wenigstens, als reine Austauschreaktionen zu betrachten sein würden, wie es eine Voraussetzung zu meinen Spekulationen gewesen ist. Bei der Behandlung der Frage nach dem Wesen der orientierenden Einflüsse könnten so die nach herrschender Anschauung¹⁾ eine Substitution einleitenden Additionsverbindungen, die nach dem Gesetz der Reaktionsstufen übrigens lediglich als Zwischenstadium zur endgültigen Substitution aufzufassen sein würden, zunächst ohne Berücksichtigung bleiben, was die Frage nur vereinfachen würde.

Experimentelles.

Von den von mir untersuchten Salzen der Phenolsulfonsäuren²⁾ waren nur die mono-Natriumsalze in allen drei Fällen in krystallinischem Zustande zu erhalten. Sie eignen sich deshalb besonders gut zum Vergleich. Zur Reinigung³⁾ wurden sie mehrmals zuerst aus 85 prozent. Alkohol umkrystallisiert und schließlich aus Wasser, in dem sie alle ziemlich leicht löslich sind.

ortho-Salz: I. 0,4817 g gaben 0,1560 g Na_2SO_4 .

II. 0,4700 g gaben 0,1699 g Na_2SO_4 .

Gewichtskonstanz war noch bei 180° vorhanden.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$:

Gef.

wasserfrei (196,11)

I. II.

Na 11,78

11,70 11,70%

para-Salz: I. 0,4082 g gaben 0,1248 g Na_2SO_4 .

II. 0,4596 g gaben 0,1404 g Na_2SO_4 .

III. 1,2037 g verloren bei 150°—160° in 7 Std. 0,1911 g.

IV. 1,1368 g verloren bei 140°—150° in 9 Std. 0,1770 g.

(Bei 110°—120° bleibt noch $\frac{1}{4}$ Mol. H_2O zurück; über 140° beginnt ganz langsam schon die Zersetzung.)

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$:

Gef.

(232,14)

I. II. III. IV.

Na 9,91

9,90 9,89 — — %

H_2O 15,52

— — 15,88 15,54 „

¹⁾ E. Fischer, Ber. 40, 495 (1907); A. Werner, Ber. 44, 880 (1911).

²⁾ Ber. 40, 3642 (1907); Ann. Chem. 381, 117 (1911).

³⁾ Das ortho- und das para-Salz wurde in schneeweiß, das meta-Salz in noch schwach strohgelber Farbe erhalten.

458 Obermiller: Reaktionsfähigk. d. Benzolsubstituenten.

meta-Salz: I. 0,4526 g gaben 0,1498 g Na_2SO_4 .
 II. 0,4427 g gaben 0,1470 g Na_2SO_4 .
 III. 1,1058 g verloren bei 110° – 120° 0,0940 g.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{Na} + 1\text{H}_2\text{O}$: Gef.
 (214,18) I. II. III.
 Na. 10,74 10,72 10,75 — %
 H_2O 8,41 — — 8,50 „.

Haftfestigkeitsbestimmung der Sulfoxyle der Phenolsulfonsäuren.

Die drei Natriumsalze wurden in einer ziemlich genau 0,2 g Phenol entsprechenden Menge gleichzeitig mit 20 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 im siedenden Wasserbade im Rohre erhitzt. Die dadurch abgespaltene Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat zur Wägung gebracht.

Versuch I wurde 9 Stunden, Versuch II 7 Stunden erhitzt.

Versuchs- zahl	Isomeren- art	Angewandte Menge des phenolsulfon- sauren Salzes	BaSO_4		Abgespal- tene Sulf- oxyle in %
			Äquival. Menge	Gefunden	
I.	ortho	0,4211	0,5012	0,4959	98,9
	para	0,4951	0,4979	0,1887	37,9
	meta	0,4598	0,5013	0	0
II.	ortho	0,4214	0,5016	0,4984	97,4
	para	0,4957	0,4985	0,1554	31,2
	meta	0,4564	0,4976	0	0

Die Abspaltbarkeit der Sulfoxyle nimmt somit in der Stellungsfolge ortho \rightarrow para \rightarrow meta ab.

Hydrolyse der phenolsulfonsauren di-Magnesiumsalze.

Herstellung von $\frac{1}{5}$ n-Lösungen der mono-Magnesiumsalze¹⁾ durch Lösen von

5,016 g ortho-Bariumsalz²⁾ (+ 1 H_2O = 501,6) + 2,470 g Magnesiumsulfat (248,5).

5,1487 g para-Magnesiumsalz (+ 8 H_2O = 514,87).

4,7864 g meta-Magnesiumsalz (+ 6 H_2O = 478,64)

auf 100 ccm. Jetzt Zusatz von je 1 g reiner Magnesia (ber. 0,4032 g) und mehrtägiges, gleichzeitiges Stehenlassen unter häufigem Umschütteln. Sodann wird filtriert.

¹⁾ Das ortho- und para-Salz war wieder schneeweiß, das meta-Salz bräunlich gelb.

²⁾ Das ortho-mono-Magnesiumsalz ist seiner Leichtlöslichkeit halber direkt kaum zugänglich.

Je 10 cem dieser Lösungen brauchten zum Zurücktitrieren mit Hilfe von Methylorange¹⁾ an $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure beim

ortho-Salze 19,9 cem = 99,5 %, para-Salze 19,4 cem = 97 %,
meta-Salze 18,2 cem = 91 %.

Beim vorsichtigen Erhitzen der Lösungen im Wasserbade zeigte sich eine eben beginnende Trübung

beim ortho-Salze bei 55°–60°, beim para-Salze bei 35°.

Beim meta-Salze war bei 35° eine schon sehr viel deutlichere Flockenbildung zu bemerken.

Nach beiden Ergebnissen würde die Acidität der Säuren demnach mit der Reihenfolge ortho → para → meta abnehmen.

Messung der Wasserstoffionenkonzentration bei den phenolsulfonsauren mono-Natriumsalzen.²⁾

Herstellung von $\frac{1}{6}$ n-Lösungen aus 0,7844 g des ortho-Salzes, 0,9286 g des para-Salzes, 0,3565 g des meta-Salzes mit 20 cem Wasser, das 2 mal aus einer Glasrette nach Zusatz von Baryumhydroxyd abdestilliert worden war.

Es wurden Ketten folgender Art gemessen:

platinirtes Platin, mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gesättigt	$\frac{1}{6}$ n-Lösung des phenolsulfonsauren Salzes	n-Kaliumchloridlösung Calomel	Quecksilber
--	--	----------------------------------	-------------

Das phenolsulfonsaure Salz befand sich jeweils in einem Glasgefäß, durch welches in langsamem Strom mit Permanganatlösung gereinigter Wasserstoff geleitet wurde. In die Lösung tauchten zur Hälfte 2 platinirte Platinelektroden. Der Verbindungsheber zur Normalcalomelektrode war mit gesättigter Kaliumnitratlösung gefüllt, der eine Diffusion ausschloß. Die Potentialdifferenzen zwischen der Wasserstoffelektrode und der Normalelektrode wurden nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit dem Capillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Eine endgültige Ablesung wurde erst gemacht, nachdem die Potentiale der beiden Elektroden gleich und wenigstens 3 Stunden lang konstant waren. — Folgende Werte ergaben sich:

	$\frac{1}{10}$ n-HCl	$\frac{1}{6}$ n-ortho-Salz	$\frac{1}{6}$ n-para-Salz	$\frac{1}{6}$ n-meta-Salz
Volt	0,310	0,573	0,443	0,447
daraus berechnete Wasserstoffionenkonzentration	0,1	$2,8 \times 10^{-6}$	$5,06 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$

Die Wasserstoffionenkonzentration ist unter der Annahme berechnet, daß sie bei der $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure 0,1 ist, und daß die Flüssigkeitskontaktpotentiale zu vernachlässigen sind.

Hiernach verhalten sich die Wasserstoffkonzentrationen der drei Salzlösungen wie folgt:

$$\text{ortho:meta (l):para} = 1:153,6:180,7.$$

¹⁾ Die Lösungen der mono-Salze reagierten gegen Methylorange scharf neutral. Phenolphthalein gab nur einen allmählich erfolgenden Umschlag.

²⁾ Diese Bestimmungen wurden in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. Erich Müller ausgeführt.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über einige Äther des Cholesterins;

von

Wilhelm Steinkopf und Erwin Blümner.

Eine der wichtigsten Stützen der Engler-Höferschen organischen Hypothese der Erdölbildung ist die allen bisher untersuchten Erdölen gemeinsame Eigenschaft der optischen Aktivität. Nach der Ansicht Waldens¹⁾ sind es in erster Linie die in den Pflanzen in großer Menge vorkommenden optisch aktiven Stoffe, die das Urmaterial für die optisch aktiven Substanzen des Erdöls abgegeben haben, während nach Marcusson sowie Engler insbesondere auch die Cholesterine der Tierfettreste als Substrat in Betracht kommen; Neuberg²⁾ endlich glaubt in der Hauptsache in den Spaltstücken der stark aktiven Eiweißstoffe tierischer und pflanzlicher Reste die Ausgangsmaterialien der optisch aktiven Substanzen des Erdöls erblicken zu müssen. Nach Engler³⁾ stehen dieser letzteren Annahme die Bedenken entgegen, daß sich dann öfter, als es der Fall ist, auch linksdrehende Erdöle finden müßten, abgesehen davon, daß die Zersetzungsprodukte des Eiweißes viel zu niedermolekular sind, um die am stärksten optisch aktiven Fraktionen des Erdöls, die zugleich hochmolekular sind, genügend erklären zu können. Nach dem derzeitigen Stande der Erdölforschung, insbesondere begründet durch die Arbeiten von Engler und seinen Schülern, scheinen es im wesentlichen Zersetzungsprodukte der tierischen und pflanzlichen Cholesterinkörper zu sein, die die optische Aktivität des Erdöls bedingen.

Schon 1904 erhielt Windaus⁴⁾ durch Destillation von Cholesterin ein petroleumähnliches Gemisch von Kohlenwasser-

¹⁾ Walden, Chem. Zeitg. 30, 391, 1155, 1167 (1906).

²⁾ Neuberg, Biochem. Ztschr. 1, 368 (1907); Sitz. Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 24, 451 (1907).

³⁾ Engler, Chem. Ztg. 30, 711 (1906); Petroleum 2, Nr. 20 u. 23 (1907).

⁴⁾ Windaus, Ber. 37, 2027 (1904).

stoffen, und Marcusson¹⁾ zeigte, daß dabei rechtsdrehende Öle entstehen. Durch die Untersuchungen von Engler²⁾ und seinen Schülern wurde dann in der Hauptsache folgendes festgestellt:

Alle Erdöle zeigen ein in annähernd gleichen Siedegrenzen liegendes Maximum der optischen Aktivität; bei weiterem Destillieren nimmt die optische Aktivität wieder ab. Genau so verhalten sich die unter Atmosphärendruck dargestellten Cholesterindestillate, und zwar liegt das Maximum ihrer Aktivität in fast den gleichen Siedegrenzen, wie das der Erdöle.

Aus inaktivem Kaiseröl unter Zusatz von rechtsdrehendem Cholesterindestillat, inaktivem amerikanischem Schmieröl und Ozokerit gelang es, ein künstliches Erdöl darzustellen, dessen Fraktionen gleiches optisches Verhalten wie dasjenige natürlicher Produkte zeigte.

Cholesterin liefert bei der Destillation unter Atmosphärendruck zuerst linksdrehende, dann inaktive und zum Schluß rechtsdrehende Destillate. Durch wiederholte Destillation gehen die linksdrehenden und die inaktiven Produkte in rechtsdrehende über.³⁾ Dieses Verhalten des Cholesterins erinnert zunächst lebhaft an das Verhalten einiger Javaöle⁴⁾, die ebenfalls in den unteren Fraktionen Linksdrehung, dann Inaktivität und in den höheren Fraktionen Rechtsdrehung zeigen; auch bei ihnen lassen sich die linksdrehenden und inaktiven Anteile durch Erhitzen in rechtsdrehende überführen. Indessen besteht hier doch ein Unterschied. Denn nach noch unveröffentlichten Versuchen von Steinkopf und Koss enthalten die linksdrehenden Teile des Cholesterindestillats große Mengen unveränderten Cholesterins, während in den linksdrehenden Teilen verschiedener Javaöle die Anwesenheit unveränderten Cholesterins noch nicht nachgewiesen werden konnte.

Nach den Untersuchungen von Molinari und Fenaroli⁵⁾

¹⁾ Marcusson, Chem. Rev. der Fett- und Harz-Industrie 12, 1; Chem. Zeitg. 30, 788 (1906).

²⁾ Engler, „Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls“, Karlsruhe 1907, S. 61; Z. f. angew. Chem. 20, 1585 (1908).

³⁾ Albrecht, Dissertation, Karlsruhe 1907.

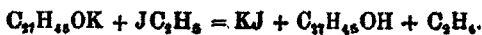
⁴⁾ Lederer, ungedruckte Dissertation, Karlsruhe 1909; Bartnitsky, Diplom-Arbeit, Karlsruhe 1907.

⁵⁾ Molinari und Fenaroli, Ber. 41, 3704 (1908).

kommt unverändertes Cholesterin als Substrat der optischen Aktivität des Erdöls nicht in Betracht, da die optisch aktive Erdöls substanz im Gegensatz zum Cholesterin der Ozonidbildung nicht fähig ist. In Übereinstimmung hiermit fand Bobrzynski¹⁾ im hiesigen Institute, daß die durch Druck und Wärme entstehenden, rechtsdrehenden Cholesterinzersetzungsprodukte mit Ozon nicht reagieren.

Darf man so mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß aus dem Cholesterin entstandene, rechtsdrehende Produkte die optische Aktivität des Erdöls bedingen, so weiß man über die chemische Natur derselben doch noch so gut wie nichts. Im Hinblick darauf dürfte aber die genauere, insbesondere optische Kenntnis der näheren Derivate des Cholesterins erforderlich sein, vor allem solcher, deren Bildungsmöglichkeit in der Natur gegeben ist. Dazu gehören auch die Äther des Cholesterins, und da im allgemeinen über dieselben nur wenig bekannt ist haben wir die Eigenschaften verschiedener, in der Literatur angegebener nachgeprüft und einige neue hergestellt.

Der erste, der die Darstellung von Cholesterinäthern versuchte, war Lindenmeyer.²⁾ Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Cholesterinnatrium erhielt er nicht den gewünschten Äthylcholesteryläther, sondern ein bei 141° schmelzendes Produkt, dessen Analyse auf die Formel eines Cholesteryläthers (C₂₇H₄₅·O·C₂₇H₄₅) stimmte. Schon Analogiegründe machen es unwahrscheinlich, daß ein Cholesteryläther den angegebenen Schmelzpunkt besitzt; und da außerdem von Mauthner und Suida³⁾ ein Cholesteryläther vom Smp. 185°—195° dargestellt ist, wiederholten wir den Lindenmeyerschen Versuch mit der Abänderung, daß wir statt Cholesterinnatrium die entsprechende Kaliumverbindung anwandten. Wir erhielten Cholesterin, Kaliumjodid und ein mit rußender Flamme brennbares Gas, so daß die Reaktion wohl nach der Gleichung verlaufen ist:



Das Cholesterinkalium hat also auf das Jodäthyl lediglich eine Jodwasserstoff absplattende Wirkung ausgeübt und das

¹⁾ Bobrzynski, Dissertation, Graz 1910.

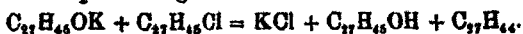
²⁾ Lindenmeyer, dies. Journ. [1] 90, 321 (1863).

³⁾ Mauthner und Suida, Mon. Chem. 17, 38 (1896).

Lindenmeyersche Produkt vom Smp. 141° war höchst wahrscheinlich verunreinigtes Cholesterin.

Beim Erhitzen von Cholesterinnatrium und Cholesterylchlorid erhielt Lindenmeyer¹⁾ einen bei 71° schmelzenden Körper, den er als einen seinem ersten isomeren Äther ansprach, ohne ihn indessen zu analysieren. Bei Wiederholung dieses Versuches ebenfalls mit Cholesterinkalium erhielten wir Cholesterin, Chlorkalium und Cholesterylen, dessen Schmelzpunkt erst nach 6—8fachem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol konstant zu 79° — 80° gefunden wurde.

Also auch hier hat das Cholesterinkalium lediglich Chlorwasserstoff abspaltend gewirkt im Sinne der Gleichung:



Des weiteren wurde von Obermüller²⁾ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Cholesterinnatrium ein bei 78° schmelzender Körper gewonnen, den er als Benzylcholesteryläther ansprach. Da die optische Aktivität dieses Äthers noch nicht bestimmt war, und da auch hier der tiefe Schmelzpunkt für einen Benzylcholesteryläther uns unwahrscheinlich war, wiederholten wir seine Darstellung, und erhielten beim Erhitzen von Benzylchlorid und Cholesterinkalium außer Chlorkalium und Cholesterin einen bei $118,5^{\circ}$ schmelzenden, in feinen Nadeln krystallisierenden Körper, der nach Analyse und Molekulargewicht der eigentliche Benzylcholesteryläther war. Arbeitet man in sehr konzentrierter Lösung, dann erhält man leicht ein durch mitausfallendes Cholesterin verunreinigtes Produkt vom Smp. 80 — 84° ; ein solches Gemisch dürfte der Obermüllersche Benzyläther gewesen sein.

Cholesteryläther wurde zuerst von Mauthner und Suida³⁾ als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cholesterylen aus Cholesterin und wasserfreiem Kupfersulfat gewonnen. Als eigentliche Darstellungsweise empfehlen Mauthner und Suida⁴⁾, Cholesterylchlorid mit Zinkstaub oder besser mit Zinkoxyd auf 200° zu erhitzen. Wir haben diese Versuche wiederholt und haben Cholesterylchlorid mit Zinkstaub oder

¹⁾ Lindenmeyer, a. a. O.

²⁾ Obermüller, Z. f. physiol. Chem. 15, 44 (1891).

³⁾ Mauthner u. Suida, Mon. Chem. 17, 34 (1896).

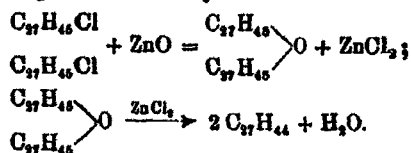
⁴⁾ Dieselben, Mon. Chem. 17, 40 (1896).

464 Steinkopf u. Blümner: Einige Äther d. Cholesterins.

Zinkoxyd in den verschiedensten Mengenverhältnissen auf Temperaturen von 135°—200° erhitzt, ohne den Cholesteryläther dabei erhalten zu können; stets trat zwischen 130° und 140° eine ziemlich plötzliche Reaktion ein; das Endprodukt bestand aus Cholesterylen und geringen Spuren eines in Alkohol etwas schwerer löslichen, bei 210°—225° schmelzenden Körpers.

Daß bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Cholesterylchlorid Cholesteryläther entsteht, ist ja von vornherein wenig wahrscheinlich, da nur das im Zinkstaub als Verunreinigung stets vorhandene Zinkoxyd seine Bildung hervorrufen könnte.

Bei der Bildung von Cholesterylen aus Cholesterylchlorid und Zinkoxyd kann primär der Äther entstehen, der dann durch das bei der Reaktion entstandene Chlorzink unter Wasserabspaltung in Cholesterylen verwandelt wird:



Um diese Wasserabspaltung zu vermeiden und die Reaktion bei der ersten Phase, dem Cholesteryläther, festzuhalten, verwandten wir statt des Zinkoxyds Calcium- oder Silberoxyd; aber auch hiermit erhielten wir beim Erhitzen bis auf 145° stets Cholesterylen vom Smp. 79°—80°.

Nach der ersten von Mauthner und Suida angegebenen Methode, aus Cholesterin und entwässertem Kupfersulfat, konnten wir dagegen den Cholesteryläther neben Cholesterylen in guter Ausbeute gewinnen.

Außer diesen Nachprüfungen älterer Angaben haben wir einige neue Cholesteryläther dargestellt und zwar den Phenylcholesteryläther aus Phenolnatrium und Cholesterylchlorid, den p-Kresylcholesteryläther aus p-Kresolnatrium und Cholesterylchlorid, sodann den m- und p-Methylbenzylcholesteryläther aus den entsprechenden Methylbenzylbromiden und Cholesterinkalium. Die beiden letzteren haben besonderes Interesse durch die Bildung mehrerer fester und flüssig-krySTALLINISCHER Modifikationen.

Wie aus der folgenden Übersicht der spezifischen Drehungs-

werte hervorgeht, sind alle untersuchten Äther linksdrehend, und zwar entsteht bei zunehmendem Molekulargewicht bei gleichbleibendem Vorzeichen im allgemeinen eine Abnahme der Drehung. Bei Isomeren wird die Aktivität durch die Stellung der Substituenten stark beeinflusst, wie es das Beispiel des Benzyl- und p-Kresylcholesteryläthers und das des m- und p-Methylbenzylcholesteryläthers zeigt.

Phenylcholesteryläther, $C_6H_5.O.C_{27}H_{55}$ $[\alpha]_D = -34,8^\circ$
Mol.-Gew. = 462.

p-Kresylcholesteryläther, $CH_3.C_6H_4.O.C_{27}H_{55}$ $[\alpha]_D = -32,95^\circ$
Mol.-Gew. = 476.

Benzylcholesteryläther, $C_6H_5.CH_2.O.C_{27}H_{55}$ $[\alpha]_D = -26,02^\circ$
Mol.-Gew. = 476.

m-Methylbenzylcholesteryläther, $CH_3.C_6H_4.CH_2.O.C_{27}H_{55}$ $[\alpha]_D = -31,76^\circ$
Mol.-Gew. = 490.

p-Methylbenzylcholesteryläther, $CH_3.C_6H_4.CH_2.O.C_{27}H_{55}$ $[\alpha]_D = -26,3^\circ$
Mol.-Gew. = 490.

Während die Cholesteryläther, deren Äthersauerstoffatom direkt mit einem Benzolkern verbunden ist, also Phenyl- und p-Kresylcholesteryläther, von kalter, konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen werden, werden die mit aliphatisch gebundenem Äthersauerstoff schon durch kalte Schwefelsäure unter Braunfärbung zersetzt.

Bei vierstündigem Erhitzen auf 330° — 350° im geschlossenen Rohre entstanden bei allen Äthern zunächst inaktive, dann rechtsdrehende Produkte.

Einige Darstellungsversuche anderer Äther scheiterten daran, daß entweder lediglich Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Cholesterylchlorid und Bildung von Cholesterylen eintrat, oder daß harzähnliche, nicht krystallisierende Produkte entstanden. Insbesondere mißlang auf diese Weise die Gewinnung des Amylcholesteryläthers, dessen optische Eigenschaften interessant gewesen wären, weil er aus zwei optisch aktiven Substanzen, Cholesterylchlorid und aktivem Amylalkohol bzw. Cholesterinkalium und aktivem Amyljodid, entstanden wäre. Bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf Cholesterinkalium wurde statt des erwarteten Pikryläthers merkwürdiger Weise neben einer grün gefärbten, leicht zersetzlichen Substanz in ziemlich guter Ausbeute Cholesteryläther gewonnen, der mit

dem von Mauthner und Suida dargestellten völlig identisch war.¹⁾

Wir erlauben uns, Herrn Geheimrat Prof. Dr. C. Engler, auf dessen Veranlassung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, für das rege Interesse, mit dem er die Arbeit förderte, verbindlichsten Dank auszusprechen.

Experimentelles.

Cholesterinkalium und Cholesterylchlorid oder Jodäthyl.

Gleiche Mengen je 10 g aus Chloroform krystallisiertes Cholesterinkalium und Cholesterylchlorid wurden 24 Stunden lang in der Bombe auf 120°—140° erhitzt. Die erstarrte Schmelze löste sich in Äther leicht zu einer trüben Flüssigkeit, die mit Wasser durchgeschüttelt, mit Tierkohle entfärbt, etwas eingedampft und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt wurde. Nach mehreren Stunden krystallisierte Cholesterylen aus, dessen Schmelzpunkt nach 8—10fachen Umkrystallisieren konstant zu 79°—80° erhalten wurde. Beim Eindampfen der Mutterlange resultierte Cholesterin, das nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmelzpunkte 147° zeigte.

Mit Jodäthyl war die Umsetzung bei 100° schon nach wenigen Stunden beendet. Der Bombe entströmte beim Öffnen ein mit rußender Flamme brennendes Gas. Der Inhalt ergab, nachdem er wie oben behandelt worden war, Jodkalium und Cholesterin.

¹⁾ Die Arbeit des Hrn. Stefan Minovici (Ber. 41, 1561 [1908]) nachzuprüfen, sahen wir uns nicht veranlaßt, da sie, wie der Verfasser selbst hervorhebt, noch nicht abgeschlossen ist. Danach sollen bei der Einwirkung von Salz- bzw. Schwefelsäure auf Cholesterin verschiedene isomere Körper entstehen, die der Analyse nach Cholesterinäther wären. Da aber Analysendaten bei so hochmolekularen, ähnlich zusammengesetzten Körpern nur sehr wenig beweisen, und da Molekulargewichtbestimmungen nicht gemacht wurden, so sind die Resultate der Arbeit zum mindesten sehr zweifelhaft. Jedenfalls erscheint ein Cholesteryläther von Smp. = 74,5° aus Analogiegründen recht unwahrscheinlich. Weshalb der mit Schwefelsäure erhaltene, bei 195°—201° schmelzende Cholesteryläther mit dem von Mauthner und Suida erhaltenen, ebenso hoch schmelzenden nicht identisch sein soll, ist nicht recht einzusehen.

Cholesterylchlorid und Zinkoxyd.

Ein Gemisch von 10 g Cholesterylchlorid und 4 g Zinkoxyd wurde im Kölbchen im Ölbad erhitzt. Bei 110° wurde die Masse breiig, bei 125° dünnflüssig; bei 130° — 140° erstarrte sie plötzlich, um bei weiterem Erhitzen wieder zu schmelzen. Nach dem Erkalten wurde die feste Masse mit Äther extrahiert und die filtrierte Lösung mit Alkohol versetzt. Dabei schieden sich geringe Mengen eines über 200° schmelzenden Körpers ab. Von diesem wurde filtriert, das Filtrat auf etwa die Hälfte eingengt und langsam erkalten gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich die für Cholesterylen charakteristischen Nadelbüschel ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol und aus Alkohol bei 79° — 80° schmolzen.

0,1795 g gaben 0,5774 g CO_2 und 0,1908 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}$. Ber. C 88,04 H 11,96 %.

Gef. C 87,78 H 11,81 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode. $k = 49$.

0,2756 g Substanz erniedrigten den Schmelzpunkt von 19,4 g Benzol um $0,18^{\circ}$.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin nach der Gefrierpunktsmethode. $k = 70$.

0,2387 g Substanz erniedrigten den Schmelzpunkt von 15 g Naphthalin um $0,30^{\circ}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}$. Ber. M 368 Gef. M 386 371.

Das optische Drehungsvermögen wurde bei allen Bestimmungen in Chloroformlösung im Saccharimeter festgestellt und auf Polarimetergrade umgerechnet. Einige vergleichende Untersuchungen im Lippichschen Kreispolarmeter zeigten, daß meßbare Differenzen dabei nicht zu beobachten waren. Alle Messungen wurden im gleichen Kellerraum ausgeführt.

0,5242 g Substanz in Chloroform zu 19,85 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -17,7^{\circ}$. Also

$$[\alpha]_D = -116,20^{\circ}$$

Beim Erhitzen von Cholesterylchlorid mit Zinkstaub in gleicher Weise wurde ebenfalls Cholesterylen erhalten.

Phenylcholesteryläther, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OC}_6\text{H}_5$.

5 g in wasserfreiem Äther gelöstes Phenol werden mit der berechneten Menge Natrium zur Reaktion gebracht; darauf werden 10 g Cholesterylchlorid hinzugegeben, der Äther abdestilliert und das Reaktionsgemisch im Ölbad 2—3 Stunden lang

468 Steinkopf u. Blümner: Einige Äther d. Cholesterins.

auf genau 155° — 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Produkt in Äther gelöst, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Alkohol versetzt. Der Phenyläther scheidet sich sofort in schönen, silberglänzenden Blättchen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol ist der Smp. konstant = $157,5^{\circ}$. Der Körper ist löslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform und heißem Acetessigester; selbst in siedendem Alkohol ist er fast unlöslich.

0,1360 g gaben 0,4278 g CO_2 und 0,1310 g H_2O .

$\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}$. Ber. C 85,72 H 10,77 %.

Gef. C 85,69 H 10,70 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktmethode: $k = 49$.

0,1984 g erniedrigten den Smp. von 15 g Benzol um $0,135^{\circ}$.

0,0814 g erniedrigten den Smp. von 15,2 g Benzol um $0,055^{\circ}$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}$. Ber. M 462 Gef. 480 476.

0,5010 g Substanz, in Chloroform zu 16,80 ccm gelöst, drehten im 1-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -3,00^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -34,89^{\circ}$.

Unter denselben Verhältnissen drehten 0,4657 g Subst., in Chloroform zu 16,04 ccm gelöst, um $\alpha = -2,90^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -34,64^{\circ}$.

0,7830 g Substanz, in Chloroform zu 21,15 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr um $\alpha = -7,50^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -35,13^{\circ}$.

p-Kresylcholesteryläther, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$.

10 g p-Kresolnatrium und 20 g Cholesterychlorid werden 24—30 Stunden lang im Ölbade auf 160° — 165° erhitzt. Die Schmelze wird in Äther gelöst, die Lösung mit Wasser durchgeschüttelt, mit Tierkohle entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Alkohol versetzt. Dabei entsteht ein Öl, dessen Abscheidung durch kräftiges Schütteln unterstützt wird. Von dem dickflüssigen Öle wird die darüber stehende Flüssigkeit abgossen; durch wiederholtes Lösen des Öls in Äther und Zugabe von wenig Alkohol erhält man den in Blättchen krystallisierenden Kresyläther. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ist der Smp. = $154,5^{\circ}$. Der Körper ist in siedendem Alkohol, wenn auch schwer, löslich; sonstige Löslichkeit wie beim Phenyläther.

0,1112 g gaben 0,3487 g CO_2 und 0,1076 g H_2O .

0,1247 g gaben 0,3915 g CO_2 und 0,1222 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}$. Ber. C 85,71 H 10,92 %.

Gef. C 85,52 85,62 H 10,75; 10,89 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktmethode. $k = 49$.

0,1412 g Subst. erniedrigten den Smp. von 15 g Benzol um 0,102°.
 $C_{24}H_{42}O$. Ber. M 476 Gef. 452.

1,1843 g Subst., in Chloroform zu 20,58 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -10,5^\circ$. Also $[\alpha]_D = -32,95^\circ$.

Benzylcholesteryläther, $C_{27}H_{46} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

10 g aus Chloroform krystallisiertes Cholesterinkalium werden mit 5 g Benzylchlorid in der Bombe 12 Stunden lang auf 100° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in Äther gelöst, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Alkohol versetzt. Über die Lösung wird vorsichtig Luft geblasen, so daß ein Teil des Äthers verdampft. Dabei scheiden sich kleine weiße Nadeln ab, die sich am Boden der Flüssigkeit festsetzen. Ist keine Krystallisation mehr zu beobachten, so wird das Produkt abgesaugt und zweimal aus Alkohol krystallisiert. Smp. = 118,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem, sowie in Äther, Benzol, Benzin und Chloroform.

0,1214 g gaben 0,8806 g CO_2 und 0,1221 g H_2O .

0,1222 g gaben 0,8844 g CO_2 und 0,1225 g H_2O .

$C_{28}H_{42}O$. Ber. C 85,71 H 10,92 %.

Gef. C 85,50; 85,79 H 11,18; 11,14 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktmethode. $k = 49$.

0,1124 g Subst. erniedrigten den Smp. von 15 g Benzol um 0,079°.

$C_{24}H_{42}O$: Ber. M 476 Gef. 464.

0,8260 g Subst., in Chloroform zu 19,07 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -6,5^\circ$. Also $[\alpha]_D = -26,02^\circ$.

p-Methylbenzylcholesteryläther,

$C_{27}H_{46} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

5 g p-Methylbenzylbromid und 10 g Cholesterinkalium werden 4 Stunden lang auf 125° erwärmt. Die Masse wird dünnflüssig; ausgeschiedenes Bromkalium setzt sich zu Boden. Die Weiterbehandlung ist genau die gleiche wie beim Benzylcholesteryläther. Erst nach 8–10 maligem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Äther-Alkohol zeigt der Äther folgendes eigentümliche, aber konstante Verhalten: Bei 129°–130° fließen die Krystalle zu einer trüben, opaleszierenden Flüssigkeit zusammen, die bei 141,5° klar wird. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder trüb, zugleich nimmt sie im auffallenden

470 Steinkopf u. Blümner: Einige Äther d. Cholesterins.

Lichte prächtige Farben an, zuerst tief violett, dann blau, grün, rot und rosa, bis sie bei 130° wieder erstarrt.

Der Körper ist in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und Benzin.

0,1202 g gaben 0,8768 g CO₂ und 0,1180 g H₂O.

C ₃₈ H ₅₄ O.	Ber.	C 85,71	H 11,02 %.
	Gef.	C 85,49	H 10,91 %.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode. $k = 49$.

0,1129 g Subst. erniedrigten den Smp. von 15 g Benzol um 0,075°.

C ₃₈ H ₅₄ O.	Ber.	M 490	Gef. 491.
------------------------------------	------	-------	-----------

1,0625 g Subst., in Chloroform zu 19,15 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -8,4^\circ$. Also $[\alpha]_D = -26,35^\circ$.

1,0376 g Subst., in Chloroform zu 19,69 ccm gelöst, drehten unter den gleichen Verhältnissen um $\alpha = -8,0^\circ$. Also $[\alpha]_D = -26,82^\circ$.

Die von Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. O. Lehmann¹⁾ dem wir verbindlichsten Dank für seine Bemühungen auszusprechen uns erlauben, mit dem Krystallisationsmikroskop vorgenommene krystalloptische Untersuchung ergab folgendes:

Aus der isotropen Schmelze oberhalb 141,5° bildet sich beim Abkühlen zunächst die flüssigkrystallinische Modifikation, welche ganz der flüssigkrystallinischen Modifikation I der übrigen Cholesterinverbindungen²⁾ in ihrem Aussehen und Verhalten entspricht. Das Auftreten eines blauen Farhenschimmers vor dem Erstarren deutet die Existenz einer zweiten flüssigkrystallinischen Modifikation an, welche indes nicht zur Ausscheidung kommt, sondern in der ersten gelöst bleibt, da, ehe sie sich in erheblicher Menge gebildet hat, Erstarrung erfolgt. Die festen Krystalle, rechteckige Tafeln, gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. Bei schwacher Überkühlung der flüssigkrystallinischen Masse entstehen dann zwischen gekreuzten Nicols schwarz aussehende, quadratische Tafeln einer labilen, tetragonalen Modifikation. Beim Fortwachsen erfolgt Umbildung derselben zu Sphärokrystallen, indem die neu hinzukommenden Moleküle sich nicht mehr vollkommen regelmäßig anlagern. Sie erscheinen dann als helle (meist graue), runde Scheiben mit schwarzem Kreuz, dessen Mitte die ursprüngliche, quadratische Tafel ist. Bei stärkerer Überkühlung entsteht plötzlich überall neben dieser tetragonalen eine zweite (vermutlich rhombische), labile Modifikation in kleinen, auch gleich großen Quadraten, welche das ganze Gesichtsfeld erfüllen. Beide labilen Modifikationen sind monotrop in bezug auf die gewöhnlichen, stabilen Krystalle. Kommen letztere mit denselben in Berührung, so wachsen sie hinein und zehren sie bald vollkommen auf. Erwärmt man rasch, so zeigt sich, wie zu

¹⁾ Siehe auch O. Lehmann, Physik. Ztschr. 1910, S. 9.

²⁾ O. Lehmann, Z. f. phys. Chem. 4, 462 (1889); 56, 750 (1906).

erwarten,¹⁾ daß die labilen Modifikationen leichter, d. h. bei niedrigerer Temperatur schmelzen, als die stabile, und zwar die tetragonale noch leichter als die andere. Unter „schmelzen“ ist hier nicht der Übergang in die isotrope Flüssigkeit, sondern die Umwandlung in die flüssigkrystallinische Modifikation zu verstehen. Der Fall zeigt also, daß die bezüglich des niedrigeren Schmelzpunktes labiler, monotroper Modifikationen bestehende Regel auch für die Umwandlung in eine bei höherer Temperatur stabile, enantiotrope, polymorphe Modifikation gilt.

Setzt man etwas Cholesterylcaprinat als Lösungsmittel zu, so lassen sich die Individuen der schwerer schmelzenden, labilen Modifikation, welche sonst immer dicht zusammenwachsen, isolieren, so daß ihre Form näher bestimmt werden kann.

Bei reichlichem Zusatz von p-Azoxyphenetol erhält man Mischkrystalltropfen, welche Übergänge von stäbchenförmigen, flüssigen Krystallen bis zu kugelförmigen Tropfen bilden, je nach dem Mischungsverhältnis. Das Zusammenfließen der stäbchenförmigen Tropfen läßt sich zwischen gekreuzten Nicols sehr schön beobachten.

Bei Mischung mit Cholesterychlorid kann man die Farbenseheining bei letzterem an der Grenze beider Stoffe, d. h. das der Umwandlung der flüssigkrystallinischen Modifikation von I und II ohne Ausscheidung der letzteren entsprechende Spektrum,²⁾ in der durch Drücken auf das Deckglas pseudoisotrop gemachten Masse stundenlang dauernd erhalten. Da, wo die Mischung etwa zu $\frac{2}{3}$ aus Cholesterychlorid besteht, wird sie sehr leicht spontan pseudoisotrop. In der Nähe dieser pseudoisotropen Zone zeigen sich da, wo der Gehalt an Cholesterychlorid geringer ist, eigenartige, helle Flecken, welche darauf schließen lassen, daß die flüssigkrystallinischen Modifikationen beider Substanzen nur in beschränktem Maße mischbar sind. Auf gleiche Ursache ist wohl das Auftreten hellgrauer Zonen mit dunklen Streifen, die sich beim Erwärmen oder Kühlen in der einen bzw. anderen Richtung verschieben, zurückzuführen, sowie das Auftreten eigentümlicher Figuren, welche an diejenigen erinnern, welche eine zähe, zwischen zwei Platten gepreßte Flüssigkeit beim Trennen der letzteren bildet.

m-Methylbenzylcholesteryläther,



Der Äther wird in genau gleicher Weise wie die Paraverbindung aus m-Methylbenzylbromid und Cholesterinkalium dargestellt; die Reaktionstemperatur braucht nicht über 115°

¹⁾ O. Lehmann, Molekularphysik, I, S. 194 (1888).

²⁾ O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Krystalle, 1907, S. 51, Fig. 88.

472 Steinkopf u. Blümner: Einige Äther d. Cholesterins.

zu steigen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol schmilzt der Körper bei 98° — 94° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 125° in die isotrope Schmelze übergeht. Beim Erstarren zeigt er im auffallenden Lichte dieselben Farbenercheinungen wie sein Isomeres, doch etwas weniger ausgeprägt.

0,1251 g gaben 0,3920 g CO_2 und 0,1208 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$. Ber. C 85,71 H 11,02 Gef. C 85,46 H 10,73 %.

1,1802 g Subst., in Chloroform zu 19,30 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $\alpha = -11,2^{\circ}$. Also $[\alpha]_D = -31,76^{\circ}$.

Die mikrokrytallographische Untersuchung wurde ebenfalls in liebenswürdiger Weise von Herrn Geh. Hofrat Lehmann ausgeführt.

Aus der isotropen Schmelze (125°) wandelt sich der Äther beim Abkühlen zuerst in die flüssigkrystallinische Modifikation I um, welche nur ganz allmählich in kleinen, festen Krystallen erstarrt. Zuvor zeigen sich die Farbenercheinungen, welche auf die Existenz einer zweiten, flüssigkrystallinischen Modifikation in Lösung schließen lassen, die aber ebensowenig wie beim p-Äther zur Ausscheidung kommt. Bei dickeren Präparaten beobachtet man an der Grenze von Luftblasen ein schwarzes Kreuz, d. h. die Molekülachsen sind dort, wie in der Regel, senkrecht gegen die Oberfläche gerichtet. Labile, feste Modifikationen werden nicht beobachtet.

Bei Mischung mit Cholesterylchlorid zeigen sich dieselben auffälligen Erscheinungen an der Grenze beider Substanzen, wie im vorigen Fall. Insbesondere zeigen die grauen Zonen, welche die zwischen gekreuzten Nicols schwarz erscheinende, isotrope Zone begrenzen, in der Regel mehrere schwarze Längsstreifen, die bei Temperaturänderung wandern und verschwinden oder an Zahl zunehmen. Zuerst erscheint beim Abkühlen eine solche graue Zone auf der dem m-Methylbenzylcholesteryläther zugewandten Seite der pseudoisotropen Zone. Beim Erwärmen wandern die schwarzen Längsstreifen von letzteren fort, werden aber zugleich intensiver und verschwinden schließlich. Gleichzeitig zeigt sich nun eine solche graue Zone auf der Seite des Cholesterylchlorids. Beim Abkühlen verschwindet dieselbe wieder, dagegen stellen sich die schwarzen Streifen der anderen wieder her. Beim Drehen des Präparats löschen die grauen Zonen aus, beruhen also auf Schrägstellung der Molekülachsen, die schwarzen Streifen bleiben dunkel, sind also pseudoisotrope Stellen. Der Grund, weshalb solche pseudoisotrope und unisotrope Stellen abwechseln, konnte noch nicht aufgefunden werden. Vermutlich sind die Molekülachsen zwischen den schwarzen Streifen abwechselnd entgegen gerichtet, je nach der Dicke der keilförmigen Schicht.

An unsere Leser.

Durch das Anwachsen der chemischen Literatur in den letzten Jahren ist eine Ansammlung wertvoller Beiträge eingetreten, und es erscheint uns nicht ratsam, deren Veröffentlichung bis zum kommenden Jahre zu verschieben. Wir sehen uns daher genötigt, in diesem Jahre ein Ergänzungsheft zu veröffentlichen und hoffen, im nächsten Jahre wieder mit dem gewöhnlichen Umfang des Journals auszukommen.

Das Ergänzungsheft, das in einem Umfang von etwa 18 Bogen gegen Mitte Dezember erscheinen soll, wird sich mit der Seitenzahl an Heft 24 anschließen und die Bezeichnung Heft 25 erhalten. Es wird das Register für den ganzen Jahrgang 1911, sowie Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 84 bringen.

Das Ergänzungsheft wird allen Abonnenten, die das Journal für praktische Chemie durch den Buchhandel oder direkt vom Verleger erhalten, ohne besondere Bestellung unter Berechnung von M. 6.— zugesandt werden; nur für die durch die Postzeitungsstelle besorgten Abonnements ist eine Bestellung des Heftes bei einer Buchhandlung oder dem Verlage erforderlich.

Diejenigen Abonnenten, die das Ergänzungsheft nicht beziehen wollen, erhalten Register, Titel und Inhaltsverzeichnis bei direkter Bestellung von der Verlagsbuchhandlung kostenlos zugesandt.

Mit der Bitte, dem Journal für praktische Chemie das bisher bewiesene Vertrauen auch in Zukunft erhalten zu wollen

hochachtungsvoll

Im November 1911.

Redaktion und Verlag
des Journals für praktische Chemie.



Mitteilung aus der technologischen Abteilung des
Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig

von

B. Rassow.

VIII. Über β -Phenyl- α -chlormilchsäure und Phenylacetaldehyd;¹⁾

von

Berthold Rassow und Fritz Burmeister.

Für unsere Versuche über die Kondensation von Hydrazobenzol mit Phenylacetaldehyd²⁾ bedurften wir größerer Mengen dieses, wenigstens in chemisch reinem Zustande nicht ganz leicht zugänglichen Aldehyds. Über die Erfahrungen, die wir bei seiner Bereitung sowie bei der als Zwischenprodukt gewöhnlich dienenden β -Phenyl- α -chlormilchsäure machten, wollen wir im folgenden berichten.

Die Phenylchlormilchsäure, die als weiße krystallinische Verbindung vom Smp. 56° — 57° beschrieben wird, stellten wir zuerst nach Erlenmeyer und Lipp³⁾ dar. Nach diesem Verfahren lagert man unterchlorige Säure an zimtsaures Natrium in wässriger Lösung an und gewinnt die durch Ansäuern freigemachte Phenylchlormilchsäure durch teilweises Eindampfen und darauffolgendes Ausäthern der Lösung. Man soll so die Säure entweder in schönen Blättchen oder in Form eines schnell krystallinisch erstarrenden Öles erhalten. Wir bereiteten oftmals nach dieser Vorschrift Phenylchlormilchsäure, bekamen aber stets neben krystallinischer Säure mehr oder weniger große Quantitäten einer öligen Säure, die nur zum Teil krystallinisch wurde. Die ölige Säure zeigte fast dieselben Eigen-

¹⁾ Vgl. die Dissertation von Fritz Burmeister, Leipzig 1904.

²⁾ Dies. Journ. [2] 84, 249.

³⁾ Ann. Chem. 219, 185.

schaften wie die krystallinische, enthielt aber mehrere Prozent zu viel Chlor. Wir können die von Murray¹⁾ gemachten Angaben bestätigen, nach denen es bei diesem Verfahren nicht möglich ist, die Bildung der öligen Säure zu verhindern. Der aus der öligen Säure hergestellte Aldehyd ist stets stark chlorhaltig und kann von diesem accessorischen Chlorgehalt nicht befreit werden. Aber auch die nach den Angaben von Erlenmeyer und Lipp gewonnene krystallinische Säure lieferte meistens einen halogenhaltigen Aldehyd, so daß die Ausbeute an reinem Phenylacetaldehyd minimal war.

Da wir aber ziemlich viel Aldehyd brauchten, so mußten wir uns nach einer rationellen Darstellungsweise umsehen. Wenn der Aldehyd halogenhaltig war, so mußte die benutzte Phenylchlormilchsäure im Kern oder an dem zum Kern benachbarten Kohlenstoffatom chlosubstituiert sein. Eine solche Substitution ist auch sehr gut möglich, da Erlenmeyer und Lipp die Lösung der unterchlorigen Säure durch Einleiten von Chlor in eine abgekühlte wäßrige Sodalösung herstellen, wobei natürlich viel freies Chlor in Lösung geht. Daher waren wir auf Darstellung einer Unterchlorigsäurelösung bedacht, die möglichst wenig unverbundenes Chlor enthielt. Durch Einblasen eines kräftigen Luftstromes kann man die nach Erlenmeyer und Lipp hergestellte Lösung zwar einigermaßen vom Chlor befreien, jedoch bekommt man die bei der Anlagerung resultierende Phenylchlormilchsäure nicht wesentlich reiner.

Wir bedienten uns daher eines von Bamberger und Lodter²⁾ angegebenen Verfahrens, nach dem die unterchlorige Säure ohne Anwendung von freiem Chlor so gewonnen wird, daß man frischen Chlorkalk mit Wasser schüttelt, Kaliumkarbonat hinzufügt und in die vom kohlsauren Kalk abfiltrirte Lösung des unterchlorigsauren Kaliums Borsäure einträgt. Die entstandene Unterchlorigsäurelösung war fast geruchlos und bildete mit Zimtsäure nur wenig ölige Säure. Die Hauptmenge des Produktes war krystallinische Säure, die aber immer noch einen etwas chlorhaltigen Aldehyd lieferte.

¹⁾ Inaug.-Dissert., Leipzig 1908.

²⁾ Ann. Chem. 288, 81.

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an zimtsaures Alkali in wäßriger Lösung erfolgt momentan. Wir versuchten daher, durch Einwirkung von unterchloriger Säure in statu nascendi auf zimtsaures Kalium reine Phenylchlormilchsäure herzustellen. In der Tat erhielten wir, als wir Kohlensäure in eine Lösung von unterchlorigsaurem und zimtsaurem Kalium einleiteten, durch Ausäthern eine zuerst ölige Säure, die aber in kürzerer oder längerer Zeit vollständig krystallin wurde. Nie blieb auch nur ein Tropfen ölige Säure als solche zurück. Die krystallisierte Säure lieferte einen absolut chlorfreien und neutralen Aldehyd.

Die Vermutung Murrays, daß die ölige, nicht krystallisierende Säure ein Isomeres oder ein Gemisch von Isomeren der gewöhnlichen krystallinischen Phenylchlormilchsäure sei, wird hiermit hinfällig. Denn aus den geschilderten Versuchen resultiert, daß die ölige Säure weiter nichts ist als eine durch chlorreichere Substanzen, etwa Monochlorphenylchlormilchsäure, verunreinigte Phenylchlormilchsäure. Daß Phenylchlormilchsäure in der Tat leicht Chlor aufnimmt, konnten wir sehr einfach nachweisen, indem wir in eine kalt gesättigte wäßrige Lösung von reiner krystallinischer Säure Chlor einleiteten. Das durch Ausäthern zurückgewonnene Produkt war der nach dem Verfahren von Erlenmeyer und Lipp erhaltenen öligen Säure ungemein ähnlich, enthielt etwa 5% mehr Chlor als der Formel $C_6H_5ClO_2$ entspricht und schied erst nach mehreren Monaten wenig krystallinische Phenylchlormilchsäure vom Schmelzpunkt 57° aus.

Die durch Anlagern von unterchloriger Säure an Zimtsäure hergestellte Phenylchlormilchsäure krystallisiert mit einem Molekül Wasser. Durch Umkrystallisieren aus käuflichem Chloroform erhielten wir die frisch bereitete Säure vom konstanten Schmelzpunkt 56° — 57° . Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Zimmer¹⁾ und später von Murray angegebenen überein. Glaser²⁾, der diese Säure zuerst darstellte, nennt die Schmelztemperatur 70° — 80° . Die Glasersche Säure hatte wahrscheinlich das Krystallwasser zum Teil schon

¹⁾ Ber. 22, 3140.

²⁾ Ann. Chem. 147, 78.

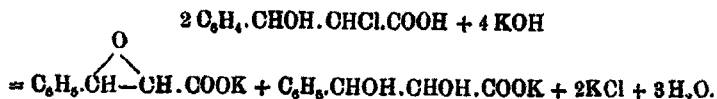
verloren, denn der unscharfe Schmelzpunkt deutet auf ein Gemisch von wasserhaltiger Säure vom Schmelzpunkt 57° und wasserfreier, bei 86° , resp. bei 102° — 103° schmelzender Säure hin.

Über konzentrierter Schwefelsäure verliert die hydratische Phenylchlormilchsäure leicht ihr Krystallwasser und geht in die anhydrische Säure vom Schmelzpunkt 86° über. Letztere ist identisch mit der von Murray durch Umkrystallisieren aus Chloroform gewonnenen, bei 88° schmelzenden Säure, für die Zimmer denselben Schmelzpunkt findet wie wir. Murray ist es nur einmal gelungen, diese Säure herzustellen. Bei späteren Versuchen gelangte er stets zu einer bei 102° — 103° schmelzenden anhydrischen Säure. Wir krystallisierten die wasserhaltige, bei 57° schmelzende Phenylchlormilchsäure entweder aus gewöhnlichem käuflichen oder aus getrocknetem Chloroform um. Im ersteren Falle erhielten wir die Säure vom Schmelzpunkt 57° unverändert zurück; im anderen Falle ging der Schmelzpunkt allmählich in die Höhe, und wir bekamen nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren die bei 102° — 103° schmelzende wasserfreie Säure. Andererseits konnten wir die niedrig schmelzende wasserfreie Säure aus der hydratischen, außer durch Aufbewahren über Schwefelsäure, auch durch Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade gewinnen, indem wir die nach dem Abkühlen glasig erstarrte Masse aus käuflichem Chloroform unkrystallisierten. Auch bei längerem Stehen im Thermostaten ging die wasserhaltige Säure bei etwa 50° nach und nach in die niedrig schmelzende anhydrische Säure über.

Diese ist sehr labil. An trockener Luft verwandelt sie sich bald in die hochschmelzende Säure. Deshalb war es auch reiner Zufall, daß Murray durch mehrmaliges Umkrystallisieren der wasserhaltigen Säure aus Chloroform einmal die labile wasserfreie Säure erhielt. Bei allen anderen Versuchen bekam er die stabile höher schmelzende Säure. Beide wasserfreien Säuren geben beim Umkrystallisieren aus Wasser die mit einem Molekül Wasser krystallisierende Säure zurück.

Von Salzen der Phenylchlormilchsäure kannte man nur das Silbersalz. Beim Vermischen der wäßrigen Lösungen

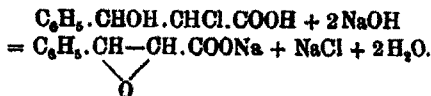
von Silbernitrat und Säure erhielt Glaser¹⁾ einen krystallinischen Niederschlag von $C_6H_5.CHOH.CHCl.COOAg$, also eine wasserfreie Verbindung. Glasers Bemühungen, auf ähnlichem Wege Alkalisalze herzustellen, schlugen fehl. Denn bei der Einwirkung von Alkalien auf Phenylchlormilchsäure in wäßriger Lösung spaltet Alkali aus der Säure das Chlor ab, und es entstehen β -Phenylloxacryl- und β -Phenylglycerinsäure resp. deren Salze:



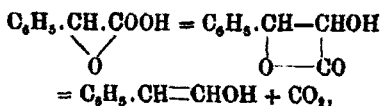
Mit Benutzung ganz trockener Materialien konnte Murray das Natriumsalz²⁾ herstellen. In eine Lösung von wasserfreier Phenylchlormilchsäure in Methylalkohol trug er eine ebenfalls methylalkoholische Natriumhydratlösung ein. Das ausfallende Natriumsalz war eine weiße amorphe Substanz, die beim Erhitzen verkohlte, ohne vorher zu schmelzen.

Nun beobachteten wir, daß Phenylchlormilchsäure in wäßriger Lösung durch schwache Basen nicht angegriffen wird. Infolgedessen gelang es, durch Verwendung solcher Basen auch in Gegenwart von Wasser zwei neue Salze der β -Phenyl- α -chlormilchsäure zu gewinnen: das Ammoniumsalz und das Anilinsalz. —

Zur Darstellung des Phenylacetaldehydes aus Phenylchlormilchsäure verfährt man nach Erlenmeyer und Lipp³⁾ so, daß man die Säure durch Einwirkung von Natronlauge in phenylloxacrylsaures Natrium überführt:



Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure findet unter Kohlensäureentwicklung intermediär die Bildung von Phenylvinylalkohol statt:



¹⁾ Ann. Chem. 147, 78.

²⁾ A. a. O. S. 20.

³⁾ Ann. Chem. 219, 182.

der sich sofort in Phenylacetaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$, umlagert.

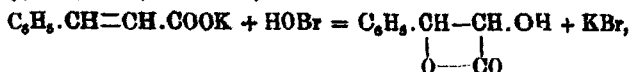
Es sind auch Versuche gemacht worden, den Aldehyd auf anderem Wege als über die Phenylchlormilchsäure herzustellen. So erhält man ihn durch trockene Destillation von phenylessigsäurem und Ameisensäurem Calcium.¹⁾ Aber die Ausbeuten sind so gering, daß zur Darstellung größerer Mengen von Aldehyd diese Methode nicht in Betracht kommen kann. Übrigens ist der so gewonnene Aldehyd identisch mit dem aus Phenylchlormilchsäure dargestellten, abgesehen davon, daß er eine größere Neigung zur Polymerisation haben soll als jener.

Zincke²⁾ bereitet durch Abspaltung von Wasser aus dem Styrolenalkohol, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, das β -Pinakolin, also den Phenylacetaldehyd. Doch es entsteht zugleich ein α -Pinakolin, von dem der Phenylacetaldehyd schwer zu trennen ist.

Erst nachdem es gelungen war, reine Phenylchlormilchsäure und somit auch reinen Phenylacetaldehyd herzustellen, fanden wir das von Hugo Erdmann³⁾ ausgearbeitete Patent zur Darstellung dieses Aldehydes auf.

Es war uns aber nicht möglich, nach dem Erdmannschen Verfahren einen reinen Aldehyd zu isolieren, vielmehr erhielten wir stets ein halogenhaltiges Produkt. Es ist aber auch für die Technik, in der Phenylacetaldehyd als Riechstoff Verwendung findet, von Wichtigkeit, daß dieser Körper vor allem halogenfrei ist, da schon Spuren von Halogenen dem Aldehyd einen stechenden, selbst bei großer Verdünnung noch unangenehm bemerkbaren Geruch verleihen.

Erdmann läßt unterbromige Säure auf zimtsaures Alkali einwirken. Dabei entsteht neben Bromkalium das α -Oxyphenylpropionsäure- β -laktone:



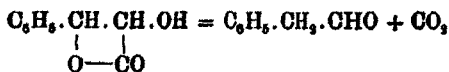
welches beim Erhitzen für sich oder mit Wasser unter Ab-

¹⁾ Ber. 9, 372.

²⁾ Ann. Chem. 216, 301.

³⁾ D.R.P. 107 227 und 107 228.

spaltung von Kohlensäure und Umlagerung glatt im Sinne der Gleichung



zerfällt.

Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift gelang uns die Herstellung der Lösung des unterbromigsäuren Kaliums, aus der durch Eintragen von Borsäure freie unterbromige Säure entsteht, nicht in der von Erdmann geschilderten Weise. Die nach ihm bereitete Bromlauge soll farblos und fast geruchlos sein. Die von uns bereitete Lösung enthielt aber auch bei Abänderung der Mengenverhältnisse von Ätzkali und Brom stets freies Brom, welches substituierend in das Laktoneintritt und den daraus bereiteten Aldehyd verunreinigt. Wir sahen davon ab, die Versuchsbedingungen näher zu untersuchen, da wir aus reiner Phenylchlormilchsäure reinen Aldehyd gewannen.

Zu diesem Zweck neutralisiert man die Säure mit Natronlauge und erhitzt die Lösung, die sich unter Abscheidung des Aldehyds trübt. Man destilliert im Dampfstrom, nimmt das Öl in Äther auf und destilliert es im luftverdünnten Raume. Unter 16 mm Druck ging es bei genau 86° über. Etwa ein Drittel der ganzen Menge blieb als zähes, gelbes Öl zurück. Der so gewonnene Aldehyd ist ein farbloses, etwas schwerer wie Wasser bewegliches, stark lichtbrechendes Öl. Er besitzt einen betäubenden, aber in gewisser Verdünnung sehr angenehmen, an Narzissen erinnernden Geruch, um dessen willen er ja auch zu Parfümeriezwecken Verwendung findet. Übrigens verharzt der reine Aldehyd durchaus nicht so schnell, wie allgemein in der Literatur angegeben wird. Für die weiter unten beschriebenen Versuche ließen wir Proben von Aldehyd in etwa 1 mm dicker Schicht an der Luft stehen. Es dauerte aber mehrere Tage, ehe das Öl etwas dickflüssiger wurde, und mehrere Wochen, ehe vollständige Verharzung eingetreten war.

Es ist verschiedentlich über Phenylacetaldehyd gearbeitet, aber noch nie eine richtige Analyse dieses Körpers veröffentlicht worden. Die von Étard¹⁾ gefundenen Werte stimmen,

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 22, 248.

wie Rassow fand, mit einer fehlerhaft berechneten Theorie überein. In Wahrheit weichen seine Zahlen beim Kohlenstoff um 1,3%, beim Wasserstoff um 1,5% von den richtigen Prozentzahlen ab. Diese große Wasserstoffdifferenz ist um so merkwürdiger, da alle von Murray aufgeführten, wie auch die von mir gemachten Analysen ziemlich gute Wasserstoffwerte zeigen. Dagegen mühte sich Murray vergebens, eine richtige Kohlenstoffbestimmung zustande zu bringen. Seine Verbrennungen, bei denen er aus verschiedenen Präparaten verschiedene Resultate bekommt, ergeben im Durchschnitt 3,5% zu wenig Kohlenstoff.

Wir machten ebenfalls viele und verschiedenartige Elementaranalysen des Aldehydes. Es gelang uns endlich bessere, wenn auch nicht ganz zufriedenstellende Resultate zu erzielen. Von der Voraussetzung ausgehend, daß die Flüchtigkeit des Aldehydes oder eines seiner Oxydationsprodukte die Ursache der schlechten und variierenden Resultate sei, verbrannten wir unter Verwendung einer 1,5 m langen Kupferoxydschicht. Wir bekamen gleichmäßige Resultate mit richtigen Wasserstoffwerten, fanden aber immer noch 1,1% bis 1,2% Kohlenstoff zu wenig.

Übrigens gelingt die Elementaranalyse des Diphenylacetaldehydes ebenfalls nicht. Breuer und Zincke¹⁾ finden bei der Verbrennung von frisch aus Hydrobenzoin bereitetem, mit Wasserdämpfen destilliertem und getrocknetem Diphenylacetaldehyd, einem farblosen, dünnflüssigen Öl, 1,3% zu wenig Kohlenstoff, während auch hier für Wasserstoff richtige Werte erhalten wurden.

Bei längerem Stehen an der Luft entwickelt der Monophenylacetaldehyd saure Dämpfe und verharzt allmählich. Aus dem Verharzungsprodukt konnten wir weiße würfelähnliche Krystalle isolieren, die nach dem Waschen mit etwas Äther bei 148° schmolzen. Die Analyse gab Resultate, die auf die empirische Formel C_7H_6O hinwiesen. Leider konnten wir wegen Mangels an Substanz keine weiteren Untersuchungen über die Konstitution dieses Körpers, der keine sauren Eigenschaften besitzt, machen.

¹⁾ Ann. Chem. 198, 182.

Der Diphenylacetaldehyd verhält sich ganz ähnlich. Breuer und Zincke beobachteten, daß dieser nach mehrwöchigem Stehen kleine nadelförmige Krystalle ausscheidet. Das Öl verwandelt sich allmählich in einen dicken Krystallbrei, während gleichzeitig ein stechender Geruch auftritt. Über die Natur und die Zusammensetzung dieser Krystalle hat nichts festgestellt werden können.

Experimentelles.

Darstellung und Eigenschaften der β -Phenyl- α -Chlormilchsäure.

1. Verfahren von Erlenmeyer und Lipp.

In eine auf 4° abgekühlte Lösung von 143 g krystallinischer Soda in 1 Liter Wasser wurde bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Diese Flüssigkeit wurde in eine ebenfalls auf 4° abgekühlte und auf 1 Liter verdünnte Lösung von zimtsaurem Kalium, hergestellt aus 75 g Zimtsäure und der erforderlichen Menge Pottasche in wäßriger Lösung, allmählich unter Umrühren eingetragen. Die nach halbstündigem Stehen noch unverbundene unterchlorige Säure wurde mit Schwefligsäure zerstört und dann 125 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 hinzugefügt. Nach 24 Stunden filtrierte man vom ausgeschiedenen Chlorstyrol und von eventuell ausgefallener Zimtsäure ab und dampfte das Filtrat ein, bis es sich zu trüben begann. Beim Erkalten der Lösung soll sich nun die Phenylchlormilchsäure entweder in schönen Blättchen oder in Form eines Öles ausscheiden, das beim Umrühren mit dem Glasstab fest wird. Bei unsern Versuchen schied sich neben krystalliner Säure immer ein gelbbraunes Öl aus, welches nur teilweise zur Krystallisation zu bringen war.

Das nicht krystallisierende Öl hat fast dieselben Eigenschaften wie die krystallinische Phenylchlormilchsäure, liefert aber einen stark chlorhaltigen Phenylacetaldehyd. Die Analyse zweier aus verschiedenen Operationen stammender Proben ergab, daß die ölige Säure über 6% mehr Chlor enthält, als sich aus der Formel $C_9H_9ClO_3$ berechnet.

- I. 0,1728 g Öl, in ätherischer Lösung über Glaubersalz getrocknet dann der Äther im trockenen Luftstrom abgedunstet, lieferten 0,1669 g AgCl.
- II. Ebenso behandelt gaben 0,1942 g Öl 0,1888 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_5ClO_2$:	I.	II.
Cl = 17,71	28,97	24,04 %.

Fast dieselben Zahlen fand Murray bei der Chlorbestimmung bei dem von ihm erhaltenen Öles.

Die krystallisierte Phenylchlormilchsäure wurde aus Wasser oder Chloroform umkrystallisiert und schmolz dann bei 56° bis 57°. Zimmer¹⁾ und Murray geben denselben Schmelzpunkt an. Aus 75 g Zimtsäure bekamen wir durchschnittlich 25 g krystallinische und 40 g ölige Säure. Letztere lieferte einen stark chlorhaltigen, sauer reagierenden Aldehyd. Versuche ihn vom Chlorgehalt zu befreien, verliefen resultatlos. Die krystallinische Säure lieferte einen ebenfalls etwas halogenhaltigen Aldehyd, der durch eine zweite Destillation mit Wasserdampf in einen chlorfreien und einen chlorhaltigen Teil getrennt werden kann. Doch bildet der chlorhaltige Aldehyd die Hauptmenge des Destillates.

Aus 75 g Zimtsäure erhielten wir also 25 g krystallinische Phenylchlormilchsäure; diese 25 g lieferten 7 g chlorhaltigen Aldehyd, die nach einer zweiten Destillation 1 g reinen Phenylacetaldehyd übrig ließen.

2. Neues Verfahren zur Darstellung von Phenylchlormilchsäure.

Da offenbar die mit freiem Chlor gesättigte Unterchlorigsäurelösung bei der Einwirkung auf Zimtsäure die Bildung einer gechlorten Phenylchlormilchsäure begünstigt, so suchten wir eine reinere Lösung der unterchlorigen Säure herzustellen.

Bamberger und Lodter²⁾ haben ein Verfahren angegeben, welches wir zunächst für unsere Zwecke benutzten. 400 g Chlorkalk wurden mit 2 Liter warmen Wassers wiederholt durchgeschüttelt und nach eintägigem Stehen im Dunkeln mit 300 g Kaliumcarbonat versetzt. Der vom kohlen-sauren Kalk abfiltrierten Lösung wurden 300 g Borsäure hinzugefügt,

¹⁾ Ber. 22, 3140.

²⁾ Ann. Chem. 288, 81.

die sich beim Durchschütteln zum größten Teil lösten. Nach einiger Zeit wurde von den ausgeschiedenen Boraten abfiltriert und die Unterchlorigsäurelösung wie früher mit zimtsaurem Alkali zusammengebracht. Bei der Anlagerung entstanden nur Spuren öligler Säure. Die gewonnene Phenylchlormilchsäure lieferte aber einen immer noch schwach chlorhaltigen Aldehyd.

Wir ließen nun Unterchlorigsäure in statu nascendi auf zimtsaures Alkali einwirken. Bei geeigneter Kombination der Verfahren von Bamberger und Lodter einerseits und von Erlenmeyer und Lipp andererseits bekamen wir so günstige Resultate, daß wir diese Methode genau ausarbeiteten und zur Darstellung größerer Mengen von Phenylchlormilchsäure benutzten. 200 g frischen, etwa 25 procent. Chlorkalkes werden mit 1 Liter warmen Wassers in einem großen durch ein Natronkalkröhrchen mit der äußeren Atmosphäre kommunizierenden Rundkolben wiederholt durchgeschüttelt und 24 Stunden lang im Dunkeln stehen gelassen. Dann setzt man 150 g Kaliumcarbonat hinzu, schüttelt wiederholt durch, kühlt auf 0° ab und saugt nach mehreren Stunden rasch durch eine große Porzellannutsche ab. Inzwischen hat man 65 g Zimtsäure in 200 ccm einer 15 procent., ebenfalls auf 0° abgekühlten wäßrigen Lösung von Kaliumcarbonat eingetragen. Diese Flüssigkeit, welche noch nicht alle Zimtsäure gelöst enthält, wird nun mit der schwach grünlichen, klaren Lösung von unterchlorigsaurem Kalium unverzüglich gemischt, wobei die milchige Trübung und der sehr charakteristische Chlorstyrolgeruch sofort zu bemerken sind. Man leitet nun einen langsamen Strom sorgfältig von Säure befreiter Kohlensäure $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang ein. Zur Befreiung der aus Marmor und Salzsäure entwickelten Kohlensäure von mitgerissener Salzsäure bedient man sich mit Vorteil der trocknen Reinigungsmethode, die L. E. O. de Visser¹⁾ angegeben hat. Man leitet das Gas durch eine 15 cm lange Glasröhre von etwa 3 cm Durchmesser, die auf der einen Seite in das engere Zuleitungsrohr übergeht. Auf der Eintrittsseite der Kohlensäure befindet sich eine 10 cm lange Schicht Watte, die mit kalt gesättigter Sodalösung getränkt, zwischen Papier gepreßt, an der Luft getrocknet und dann wieder gut auf-

¹⁾ Rec. trav. chim. 20, 388—393.

geloockert worden ist. Den übrigen Teil der Röhre füllt man mit reiner Watte. Die im Kippschen Apparat entwickelte Kohlensäure wird zuerst durch eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche, hauptsächlich um die Geschwindigkeit des Stromes kontrollieren zu können, und dann mit geringem Druck durch den beschriebenen Apparat geleitet. Die gereinigte Kohlensäure wird der Flüssigkeit am besten durch ein spiralig gebogenes mit einer Reihe von nach unten zu größer werdenden Löchern versehenes Glasrohr zugeführt.

Nach dem Einleiten der Kohlensäure läßt man die Lösung des entstandenen phenylchlormilchsauren Kaliums $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen, rührt dann noch einmal gut um und versetzt eine herausgenommene Probe mit konzentrierter Salzsäure. Es findet heftige Kohlensäureentwicklung statt, und gewöhnlich fällt etwas Zimtsäure aus. In diesem Falle versetzt man die ganze Menge allmählich unter Umrühren mit Salzsäure (spez. Gew. 1,19), bis die Flüssigkeit schwach sauer reagiert. Bisweilen aber entwickelt die Probe bei Zusatz von Salzsäure neben Kohlensäure auch Chlor; dann zerstört man die noch unverbundene Unterchlorigsäure mit Schwefligsäurelösung. Nach 24 Stunden wird von ausgeschiedener Zimtsäure und etwa abgesetztem Chlorstyrol¹⁾ abfiltriert und das wasserklare Filtrat ausgeäthert.

Nach dem Abdestillieren des Äthers bildet die gewonnene Phenylchlormilchsäure ein schwach gelbliches Öl, welches vollständig krystallinisch wird. Bei all unsern Versuchen blieb nie auch nur ein Tropfen Öl zurück. Bisweilen dauerte es allerdings mehrere Tage, ehe die ölige Säure völlig krystallin wurde. Die Krystallisation des Öles geht bedeutend schneller vor sich, wenn das Öl in dünner Schicht aufbewahrt wird. Dabei reguliert sich offenbar der Wassergehalt des Öles am schnellsten, indem überschüssiges, die Krystallisation erschwerendes Wasser verdunstet.

Durch Umkrystallisieren des erstarrten Öles aus Wasser oder käuflichem Chloroform erhält man die wasserhaltige Phenylchlormilchsäure vom Smp. 56° — 57° in weißen Blättchen. Aus 65 g Zimtsäure bekommt man 30 g reine Phenylchlor-

¹⁾ Wie bei dem Verfahren von Erlenmeyer und Lipp entsteht ω -Chlorstyrol, aber nur in Spuren.

milchsäure, die 9–10 g halogenfreien neutralen Phenylacetaldehyd liefern. Die frisch bereitete reine Säure ist geruchlos, nimmt jedoch bei längerem Stehen an der Luft einen äpfelartig säuerlichen Geruch an, während der Schmelzpunkt unscharf wird.

0,1479 g frisch bereitete Säure lieferten 0,0980 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{11}ClO_4$:
Cl = 16,25

Gefunden:
16,86 %.

Darstellung wasserfreier Phenylchlormilchsäuren.

Zimmer¹⁾ gibt als Schmelzpunkt der wasserfreien Phenylchlormilchsäure 86°, Glaser²⁾ 104° an. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren von wasserhaltiger Säure aus Chloroform bekam Murray³⁾ die hochschmelzende Säure vom Smp. 102° bis 103°; einmal erhielt er aber eine bei 88° schmelzende Säure, die er später nie wieder isolieren konnte.

Wir stellten aus hydratischer Phenylchlormilchsäure die wasserfreie bei 86° schmelzende Säure auf dreierlei Weise her.

1. 1,0691 g wasserhaltige Säure wurden 14 Tage lang bei 50° im Thermostaten bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Die Gewichtsabnahme betrug 0,0986 g, d. i. 8,29%. Wasserhaltige Phenylchlormilchsäure enthält 8,24% Krystallwasser. Die zusammengebackene Masse zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus getrocknetem Chloroform den Smp. 86°.

2. Etwa 1 g hydratische Säure wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und die nach dem Abkühlen glasig erstarrte Masse aus trockenem Chloroform umkrystallisiert; Smp. 86°.

3. Über konzentrierter Schwefelsäure verliert die wasserhaltige Säure ihr Krystallwasser schnell und geht in die wasserfreie, niedrig schmelzende Säure über. Umkrystallisieren ist unnötig.

0,1901 g der bei 86° schmelzenden wasserfreien Säure lieferten 0,1860 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_9ClO_4$:
Cl = 17,71

Gefunden:
17,67 %.

Die bei 102° bis 103° schmelzende anhydrische Säure erhielten wir durch mehrmaliges Umkrystallisieren wasserhaltiger Säure aus trockenem Chloroform.

¹⁾ Ber. 22, 3140.

²⁾ Ann. Chem. 147, 81.

³⁾ A. a. O. S. 20.

Ammoniumsalz der Phenylchlormilchsäure.

10 g wasserhaltige Phenylchlormilchsäure wurden mit 7 g Ammoniaklösung (D. = 0,897) übergossen und gut gemischt. Das sich stark erwärmende Gemisch wurde dann auf der Nutsche scharf abgesaugt und das Salz auf dem Tonteller getrocknet. Die Ausbeute betrug 9 g. Das Salz krystallisiert in dünnen weißen Blättchen und schmilzt bei 185° unter Zersetzung. Es ist sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Chloroform löslich.

- I. 0,1313 g Substanz lieferten, mit vorgelegter reduzierter Kupferspirals und im Wasserstoffstrom ausgeglühter Silberspirale verbrannt, 0,2400 g CO₂ und 0,0641 g H₂O.
- II. 0,1621 g: 0,1058 g AgCl.
- III. 0,1673 g: 9,5 cem N bei 13° und 758 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
C ₉ H ₇ ClNO ₂ :	I.	II.	III.
C = 49,66	49,89	—	— %
H = 5,52	5,41	—	— „
Cl = 16,82	—	16,16	— „
N = 6,44	—	—	6,69 „

Es ist also wasserfreies phenylchlormilchsaures Ammonium, C₉H₇·CHOH·CHCl·COONH₄, entstanden.

Anilinsalz der Phenylchlormilchsäure.

Eine Lösung von 10 g wasserhaltiger Phenylchlormilchsäure in 20 g Wasser wurde mit 4,5 g frisch destilliertem Anilin versetzt und gut durchgeschüttelt, wobei das Anilin sich auflöste. Über Nacht schieden sich glänzende rhombische Blättchen aus, die sich vorteilhaft aus Äther umkrystallisieren ließen und den Smp. 82° hatten. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Analyse:

- I. 0,1368 g Substanz, bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale verbrannt, gaben 0,2885 g CO₂ und 0,0748 g H₂O.
- II. 0,1285 g: 0,0590 g AgCl.
- III. 0,1635 g: 6,8 cem N, abgelesen bei 13° und 758 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
C ₁₀ H ₉ ClNO ₂ :	I.	II.	III.
C = 57,78	57,53	—	— %
H = 5,78	6,07	—	— „
Cl = 11,40	—	11,36	— „
N = 4,49	—	—	4,55 „

Das phenylchlormilchsäure Anilin, $C_6H_5.CHOH.CHOI.CO_2H$, $C_6H_5.NH_2$, H_2O , krystallisiert also zum Unterschied von den anderen bekannten Salzen der Phenylchlormilchsäure mit Wasser, und zwar mit einem Molekül.

Versuche mit Monophenylacetaldehyd.

Darstellung und Elementaranalyse des Phenylacetaldehydes.

In einem Kolben wurden 43 g wasserhaltige Phenylchlormilchsäure mit 200 g Wasser und 16 g in 50 g Wasser gelöstem Ätznatron zusammengebracht. Aus der Flüssigkeit schied sich ein dicker Krystallbrei von phenyloxacrylsäurem Natrium aus, der beim Erhitzen wieder in Lösung ging. Aus einem Tropftrichter ließ man in die heiße Lösung 17 g Schwefelsäure, mit 50 g Wasser verdünnt, einlaufen und destillierte sofort mit Wasserdampf so lange, als noch deutlich sichtbare Öltröpfchen übergingen.

Sobald das übergehende wäßrige Destillat anfängt milchig trübe zu werden, bricht man die Destillation ab. Das Destillat wird ausgeäthert und die ätherische Lösung des Aldehydes mit Glaubersalz getrocknet. Dann wird der Äther abgedunstet und das schwach gelbliche Öl im luftverdünnten Raum destilliert. Bei 16 mm Druck und 86° ging es über.

Der so hergestellte Aldehyd ist ein farbloses, das Licht stark brechendes, halogenfreies und neutral reagierendes Öl von intensivem Geruch, welches wenig schwerer als Wasser ist. Trotz häufiger Abänderung der Methode der Elementaranalysen gelang es nicht, völlig befriedigende Resultate zu erzielen. Aus dem progressiven Besserwerden der Resultate kann man wohl schließen, daß die Natur und nicht die Unreinheit des Aldehydes die Ursache der Differenzen ist. Die hier angegebenen Verbrennungen sind alle mit frisch destilliertem Aldehyd gemacht worden.

- I. Im offenen Rohr unter Benutzung einer 60 cm langen Kupferoxydschicht verbrannt, gaben 0,2068 g Aldehyd, im Kapillarröhrchen gewogen und verbrannt, 0,5768 g CO_2 und 0,1309 g H_2O .
- II. Ebenso behandelt, verbrannten 0,1871 g Substanz zu 0,5225 g CO_2 und 0,1112 g H_2O .
- III. Bei der Verbrennung mit Verwendung einer 1,5 m langen Kupferoxydschicht gaben 0 2070 g Aldehyd 0,5816 g CO_2 und 0,1308 g H_2O .

- IV. Um jede Möglichkeit einer teilweisen Verdunstung des abgewogenen Aldehydes beim Beschießen des Brennrohres auszuschließen, wurde die Substanz in einem durch eingeschlifenen Stopfen verschlossenen Röhren gewogen und in diesem verschlossen auf einem oxydierten Kupferschiffchen in das 2 m lange Brennrohr eingeführt. 0,1898 g Aldehyd lieferten 0,5472 g CO_2 und 0,1164 g H_2O .
- V. Auf dieselbe Weise behandelt, lieferten 0,1849 g Substanz 0,4808 g CO_2 und 0,0986 g H_2O .

Berechnet für	Gefunden:				
$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$:	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 80,00	76,06	76,16	76,62	78,82	78,85 %
H = 6,67	7,01	6,57	7,00	6,81	6,58 „

Das in der Kugel des zur Wasserabsorption benutzten Schwefelsäurerohres angesammelte Wasser reagierte stets sauer, und zwar war es um so saurer, je niedriger die Kohlenstoffzahlen gefunden wurden. Es oxydiert sich also ein Bruchteil des Phenylacetaldehydes zu einer sehr flüchtigen und deshalb der weiteren Oxydation sich entziehenden Säure. Es ist nicht anzunehmen, daß dieses Oxydationsprodukt Phenylessigsäure ist, denn diese Säure würde sich schon in Spuren durch ihren penetranten Geruch bemerkbar machen.

Isolierung eines krystallinischen Körpers aus dem Verharzungsprodukt des Phenylacetaldehydes.

Beim Stehen an der Luft färbt sich der Phenylacetaldehyd allmählich gelblich und verharzt nach mehreren Wochen zu einem durchscheinenden wachsähnlichen Produkt, welches beim Verrühren mit Äther sich zum größten Teil auflöst. Es bleiben kleine, wohlausgebildete, farblose Kryställchen zurück, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Äther ziemlich scharf bei 148° schmelzen. In heißem Äther sind die würfelähnlichen Krystalle löslich und lassen sich infolgedessen daraus umkrystallisieren. Wir ließen 10 g Phenylacetaldehyd verharzen und bekamen aus dem Verharzungsprodukt 0,5 g dieser Krystalle. Der Körper, der keine sauren Eigenschaften hatte, wurde analysiert.

- I. 0,1192 g Substanz lieferten 0,3420 g CO_2 und 0,0714 g H_2O .
 II. 0,1154 g Substanz lieferten 0,3319 g CO_2 und 0,0670 g H_2O .

Berechnet für	Gefunden:	
C_7H_7O :	I.	II.
C = 78,50	78,27	78,42 %
H = 6,54	6,63	6,41 „

Über die Bildungsweise und die Natur dieses Körpers von der empirischen Formel C_7H_7O konnten wir mangels genügender Mengen Substanz nichts Näheres ermitteln.

Über eine neue sehr empfindliche Farbenreaktion auf Äthylenbindungen, bzw. auf tautomere Formen;¹⁾

von

Iwan Ostromisslensky.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

Das Tetranitromethan²⁾ ist eins der empfindlichsten Reagenzien auf Äthylenbindungen. Fügt man zu einer Lösung irgend einer Substanz ein paar Tropfen von diesem Reagens, so gibt die sofort eintretende meistens gelbe, orange, oder bräunliche Färbung den Beweis der Anwesenheit von Äthylenbindungen. Dieselbe Reaktion geht beim direkten Zusammenbringen der Komponente auch in festem Zustande vor sich. Die zu prüfende Lösung muß entweder neutral, oder sauer reagieren; schwach alkalische Lösungen (wie auch einige Amine) zersetzen das Tetranitromethan unter Bildung der entsprechenden intensiv gelb gefärbten Nitroformsalze.

Das Dibromdinitromethan reagiert meistens mit ver-

¹⁾ Vergl. Ostromisslensky: Journ. russ. phys. chem. Ges. 12, Nr. 5; S. 781—787; Werner, Ber. 42, 4824 (1909); Ostromisslensky, Ber. 48, 198 (1910); Arbeiten im Labor. für organ. Chem. der Moskauer Kaiserl. Techn. Hochschule, 6, S. 27—82 (1910); „Über die Natur der Äthylenbindungen“, Moskau 1910, S. 30—74.

²⁾ Über die Darstellung dieser jetzt leicht zugänglichen Substanz aus Essigsäureanhydrid vergleiche: E. Berger, Compt. rend. 151, 813 (1910); F. D. Chattaway: Journ. Chem. Soc. 97, 2099 (1910) u. Chem. News 102, 307 (1910).

schiedenen Äthylenen ähnlich wie $C(NO_2)_4$, die entsprechenden Färbungen sind aber nicht so intensiv wie bei letzterem; noch weniger deutlich tritt die Reaktion mit Nitroform ein; beim Zusammenbringen der Äthylenen mit aliphatischen Mononitroverbindungen (CH_3NO_2 ; $C_2H_5NO_2$ usw.) entsteht — auch beim Erwärmen — keine Färbung.

I. Kohlenwasserstoffe.

(Das Zeichen — bedeutet, daß mit $C(NO_2)_4$ keine Färbung auftritt).

- | | | |
|-------------|------------------|--------------------------|
| 1. Methan — | 4. Hexan —; | 7. Methylhexamethylen —; |
| 2. Äthan — | 5. Heptan —; | 8. Pentamethylen —; |
| 3. Butan — | 6. Cyclohexan —; | 9. Gasolin —; |
| | 10. Ligroin —; | 11. Petroläther —; |
| | | 12. Paraffin —; |
| | 13. Vaseline —; | 14. Petroleum —. |

Alle diese Stoffe wurden zuvor von Äthylenderivaten auf üblichem Wege befreit. (Behandeln mit Brom oder H_2SO_4 usw.).

- | | |
|--------------------------------------|--|
| 15. Äthylen: hellgelb. | 21. Terpentinsöl: rötlichgelb. |
| 16. Δ 1,3-Butadien: hellgelb. | 22. Pinen: rötlichgelb. |
| 17. Hexylen: gelb. | 23. Camphen: bräunlichrot. ¹⁾ |
| 18. Amylen: rötlichgelb. | 24. Menthen: „ |
| 19. Dihydrobenzol: rötlichbraun. | 25. Guajen: dunkelrot. ²⁾ |
| 20. Tetrahydrobenzol: rotbraun. | 26. Dihydroguajen: rötlichbraun. ³⁾ |

Fügt man zu etwa 10 ccm des Petroläthers (oder eines anderen Lösungsmittels der Grenzreihe) 2—5 Tropfen des Hexylens, Dihydrobenzols usw., so wird durch Zusatz des $C(NO_2)_4$ eine deutlich wahrnehmbare gelbe Färbung sofort hervorgerufen. Das Reagens stellt also eine der empfindlichsten Reaktionen auf Äthylenbindungen dar.

II. Alkohole.

- | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 27. Methylalkohol. — | 29. Isobutylalkohol. — | 31. Caprylalkohol. — |
| 28. Äthylalkohol. — | 30. Propylalkohol. — | 32. Amylalkohol. — |
| 33. Menthol. — | 34. Cetylalkohol. — | 35. Mannit. — |
| 36. Glycerin. — | 37. Glykol. — | |
| 38. Allylalkohol: orangegelb. | 41. Isoeugenol: bräunlichrot. | |
| 39. Guajol: bräunlichrot. | 42. Eugenol: „ | |
| 40. Oleinalkohol: gelblichrot. | 43. Cholesterin: hellgelb. | |

¹⁾ In festen Aggregatzustande wird das Camphen durch $C(NO_2)_4$ intensiv goldgelb gefärbt.

²⁾ Diese wertvollen Präparate wurden mir seitens A. Gandurin zur Verfügung gestellt. (Vergl. A. Gandurin: Ber. 42, 1909).

III. Ketone.

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 44. Aceton — | 48. Ionon: bräunlich. |
| 45. Methyläthylketon — | 49. Citral: orange. |
| 46. Diäthylketon — | 50. Eucarvon: blutrot. |
| 47. Campher — | |

IV. Äther und Ester.

- | | |
|-------------------|---|
| 51. Äthyläther —; | } 53. Acetessigester: hellgelb. ¹⁾ |
| 52. Essigester —; | |

V. Aromatische Verbindungen.

- | | |
|---|--|
| 54. Benzol: hellgelb. | 69. Pyragallol: braunrot. |
| 55. Toluol: " | 70. Anisol: intensiv rot. |
| 56. Xylole: " | 71. Phenetol: " |
| 57. Cumol: " | 72. Cumarin: kanariengelb. |
| 58. Diphenyl: " | 73. Vanillin: orangegelb. |
| 59. Chrysen: bräunlichrot. | 74. α -Naphthol: braunrot. |
| 60. Naphthalin: orangerot. | 75. β - " " |
| 61. Anthracen: rosarot. | 76. Anilin: braunrot. |
| 62. Eten: orange. | 77. Toluidin: schwarz. |
| 63. Acenaphthen: blutrot. | 78. Monomethylanilin: dunkelbraun. |
| 64. Pyren: dunkelrot. | 79. Dimethylanilin: " |
| 65. Phenol: orangerot. | 80. Diphenylcarbamid: hellgelb. |
| 66. Brenzcatechin: orangerot. ²⁾ | 81. Naphthylamine (α u. β): braunrot. |
| 67. Resorcin: rot. ³⁾ | 82. Pyridin: hellgelb. |
| 68. Hydrochinon: rötlichbraun. ⁴⁾ | 83. Chinolin: bräunlichrot. |
| 84. Tannin: anfangs gelb, dann braun und schließlich blutrot. ⁵⁾ | |

VI. Nitroverbindungen

geben mit $C(NO_2)_4$ gar keine Färbung. Untersucht wurden:

- | | |
|--------------------------------|------------------------------|
| 84. Mononitrobenzol —; | 87. 1,3,5-Trinitrobenzol —; |
| 85. o-, m-, p-Dinitrobenzol —; | 88. o-, m-, p-Nitrophenol —; |
| 86. Trinitroanilin —; | 89. m-Nitroanilin —; |
| | 90. Pikrylchlorid —. |

VII. Carbonsäuren

geben nicht alle Färbungen mit $C(NO_2)_4$:

- | | |
|--------------------|---|
| 91. Fumarsäure —; | 94. Δ -3,5-Dihydrophthalsäure: gelb. |
| 92. Maleinsäure —; | 95. Δ -2,4- " " |
| 93. Benzoesäure —; | 96. Δ -4-Tetrahydrophthalsäure: " |

¹⁾ Vergl. S. 493 dieser Abhandlung.

²⁾ ³⁾ ⁴⁾ Vergl. S. 493, Fußnote ¹⁾.

⁵⁾ Beim Stehen der zuerst erwärmten alkoholischen Tanninlösungen mit $C(NO_2)_4$ fällt allmählich ein gelatinöser, schön rot gefärbter Niederschlag aus.

492 Ostromisslensky: Neue empfindl. Farbenreaktion.

97. Anthranilsäure: orangerot.

99. Sylvinsäure: bräunlichrot.

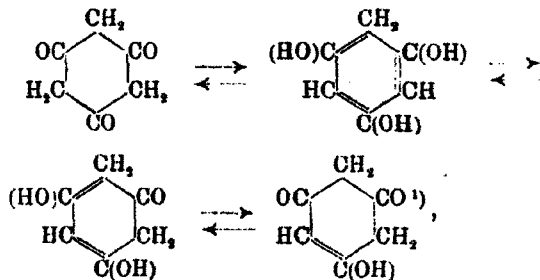
98. o-Methylamidophenylorthotoluidoesigsäure: rosarot.

100. Kolophonium: „

Die Nitroverbindungen, oft auch die Carbonsäuren, kommen hier also nicht in Betracht. Die Äthylenebindungen aller übrigen Klassen der organischen Verbindungen sind durch $C(NO_2)_4$ sehr scharf nachzuweisen. Die hohe Empfindlichkeit der Reaktion erlaubt, die Gegenwart der Äthylene auch in verschiedensten Gemischen, Naturverbindungen, oder in rohen technischen Produkten scharf festzustellen. So gelingt es z. B. die Gegenwart der Äthylene in allen Naphthadestillaten, im Urin des gesunden Menschen (es ist von vornherein ein wenig zu konzentrieren), oder im rohen 90prozent. käuflichen Holzgeiste mit $C(NO_2)_4$ nachzuweisen. Im letzteren Falle ist das Zusammenstehen der Komponente bei normaler Temperatur innerhalb ca. 6 Stunden notwendig.

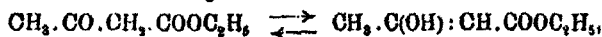
Das Tetranitromethan als ein Kriterium für tautomere Formen.

Nach allgemein angenommener Ansicht repräsentieren die tautomeren Verbindungen nur im festen Aggregatzustande eine bestimmte Form; im geschmolzenen, bzw. gelösten, oder gasförmigen dagegen stellen sie bekanntlich eine gewisse den äußeren Bedingungen entsprechende Gleichgewichtslage zwischen den beiden, bzw. mehreren tautomeren Formen dar. Dementsprechend müßte das Phloroglucin:



¹⁾ Diese Strukturformel (des Hydroxydiketotetrahydrobenzols) schreiben Michael und Smith dem Phloroglucin im festen Aggregatzustande zu.

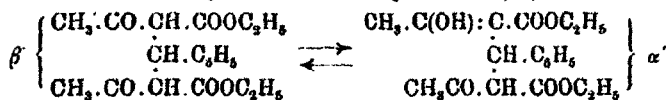
wie auch der Acetessigester:



sich durch $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, als Derivate des Äthylens färben.

Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. Phloroglucin gibt mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ in alkoholischen, bzw. wäßrigen oder ätherischen Lösungen eine intensive bräunlichrote Färbung;¹⁾ Acetessigester färbt sich mit demselben Reagens hell goldgelb.²⁾

Die Zulässigkeit des $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ als Reagens auf tautomere Formen habe ich durch Untersuchung eben derjenigen verhältnismäßig seltenen Verbindungen gezeigt, deren tautomere Formen vereinzelt isolierbar sind. Es ergab sich, daß nur die Enolform des Benzylidenbisacetessigesters (α'):³⁾



sich durch $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, sowohl im festen Zustande, als auch in verschiedenen Lösungen (alkoholischen, ätherischen usw.) momentan zitronengelb färbt. Der β_1 -Ester (also die Keto-Form) bleibt unter denselben Bedingungen vollständig farblos. Nur beim längeren Stehen der letzteren Lösung (ca. 2—5 Tage) wird allmählich die gelbe Färbung hervorgerufen, die mit derjenigen des α_1 -Esters identisch ist. Bei großem Überschuß an $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ wird der β_1 -Ester relativ schnell enolisiert (innerhalb 6 Stunden). Das Natriumsalz des Esters gibt mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ behandelt eine intensive goldgelbe Färbung.

¹⁾ Es ergab sich zugleich, daß Phloroglucin und Dioxybenzole — im Gegensatz zu den übrigen Äthylenderivaten — mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ im festen Zustande auch beim Erwärmen nicht reagieren. Spuren von Wasser, bzw. Alkohol usw., rufen aber sofort eine intensive Färbung hervor. Diese Eigentümlichkeit der erwähnten aromatischen Phenole ist offenbar durch ihre Unlöslichkeit in $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ bedingt.

²⁾ Es wäre von Interesse, das Verhalten der beiden, gegenwärtig von Knorr isolierten tautomeren Formen des Acetessigesters zu $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ zu erforschen. (Vergl. L. Knorr, Ber. 44, 1138 [1911]).

³⁾ Der Ketoester (β_1) wurde nach Knövenagel durch Zusammenbringen des Benzaldehyds mit Acetessigester in Gegenwart des Piperidins hergestellt. (Ann. Chem. 281, 29 [1894]). Den α_1 -Ester habe ich aus seinem Natriumsalz nach Rabe isoliert (Ann. Chem. 315, 176 [1900]). Die Reinheit der beiden Verbindungen wurde durch mehrmalige Analyse (C und H) geprüft.

Auch habe ich die tautomeren Formen des nach L. Knorr hergestellten Diacetbernsteinsäureesters:



in derselben Richtung untersucht.

Es ergab sich, daß hier die Enolisation der Ketoform bei Gegenwart von $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ relativ schneller vor sich geht (innerhalb ca. 10—20 Minuten). Das Tetranitromethan stellt somit neben Eisenchlorid ein Reagens auf tautomere Formen dar.

Das Tetranitromethan als Oxydationsmittel.

Das Tetranitromethan ist — ähnlich dem Kupferchlorid, Chloranil usw. — ein schwaches Oxydationsmittel. Es oxydiert z. B. Hydrochinon zu Chinon und Dimethylanilin zu Krystallviolett.

Oxydation des Hydrochinons: Fügt man zu einer absolut alkoholischen Lösung des Hydrochinons einige Tropfen des Tetranitromethans, so entsteht nur eine bräunliche Färbung, die offenbar dem Additionsprodukte angehört; sind aber in Lösung Spuren von Wasser anwesend, so tritt nach und nach die Temperaturerhöhung ein; es entwickelt sich ein anfangs farbloses Gas und aus der Lösung scheidet sich in dunkelgrün schimmernden Nadelchen ein krystallinischer Niederschlag aus. Der letztere wurde unter Druck abfiltriert und mit kaltem Alkohol rasch gewaschen. Die Analyse ergab:

0,1790 g gaben 0,432 g CO_2 und 0,0734 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	Ber. C 66,05	H 4,59 %
	Gef. C 65,82	H 4,56 „

Die Substanz schmilzt bei 170° und ist offenbar mit dem Chinhydron identisch. Das schon oben erwähnte, nicht brennbare, anfangs farblose Gas, das sich an der Luft rasch bräunt, erwies sich bei näherer Prüfung als NO (Reaktion mit Eisenvitriol); in der alkoholischen Mutterlauge konnte ich das Vorhandensein der salpetrigen Säure (Diazoreaktion), sowie der Salpetersäure (durch Nitron) feststellen. Während der Reaktion bildet sich kein Nitroform; es wurde versucht, dasselbe in Form seines schwerlöslichen sehr charakteristischen Kaliumsalzes zu isolieren, aber ohne Erfolg.

Wegen der oxydierenden Wirkung der Nebenprodukte (Salpetersäure) ist der ganze Vorgang äußerst kompliziert.

Oxydation des Dimethylanilins: Zu einer Lösung des Dimethylanilins in Schwefelkohlenstoff fügt man etwas $C(NO_2)_4$; es entsteht sofort eine dunkle fast schwarze Färbung. Man entfernt das Lösungsmittel durch langsames Verdunsten bei normaler Temperatur und läßt das Gefäß mit übrigbleibender Masse längere Zeit (ca. 2—3 Tage) im Vakuum über H_2SO_4 stehen. Auf diese Weise erhält man bronzeglänzende, dunkelviolett schimmernde, harte Kryställchen, die sich in konzentrierter HCl mit bräunlicher Färbung auflösen; beim allmählichen Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird sie anfangs grün und schließlich blau gefärbt. Die Substanz zeigt alle für Krystallviolett charakteristische Reaktionen.

Über die Nitroalkylate;

von

Iwan Ostromisslensky.

Die Färbungen, die beim Zusammenbringen der aliphatischen Nitroverbindungen mit verschiedenen Äthylenderivaten entstehen, gehören offenbar den entsprechenden Additionsprodukten an, — also „einer neuen Klasse“ organischer Verbindungen, die den sogen. „Pikraten“ u. dgl. vollkommen analog sind; diese Additionsprodukte sind als Zwischenstufe eines Oxydationsvorganges aufzufassen (vgl. oben).

Ich schlage vor, diese Verbindungen als „Nitroalkylate“ zu bezeichnen; dann ist z. B. die Verbindung des $C(NO_2)_4$ mit Acenaphthen als „Tetranitromethanat des Acenaphthens“, diejenige des Bromdinitrobutans als „Bromdinitrobutanat“ usw. zu bezeichnen.

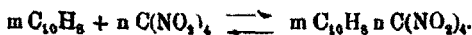
Die Tetranitromethanate der aromatischen polycyclischen Kohlenwasserstoffe sind relativ die beständigsten. Sie können

zum Teil aus den verdünnten alkoholischen Lösungen mit Wasser ausgefällt werden. Sie scheiden sich neben den beiden Reaktionskomponenten immer aus. So gibt z. B. das Tetranitromethan 1. mit Pyren dunkelviolettrote Blättchen; 2. mit Acenaphthen intensiv blutrote Nadelchen; 3. mit Naphthalin gelblichrote Flocken usw. Die Analyse des Tetranitromethanates vom Acenaphthen ergab die folgenden unbestimmten Resultate:

1. 0,1565 g gaben 27,03 cem N bei 17° und 760 mm.
2. 0,1332 g gaben 15,08 cem N bei 16° und 752 mm.



Wird ein auf beschriebene Weise vorbereitetes Nitromethanat aus Alkohol umkrystallisiert, so scheidet sich der entsprechende farblose Kohlenwasserstoff direkt in reinem Zustande aus. Behandelt man es mit alkoholischem Kali, so wird nach und nach ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag ausgeschieden, der sich bei näherer Prüfung mit dem Kaliumsalz des Nitroforms $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{K}$ identisch erwies. Die Bildung und Zersetzung der Nitroalkylate verläuft somit nach folgendem Schema:



Die kryoskopischen Versuche zeigten weiter, daß die Tetranitromethanate in verdünnten Lösungen fast vollständig in die Komponenten gespalten sind.

Kahlbaumsches Tetranitromethan reinigt man durch mehrmalige Destillation; es entstehen dabei oft in beträchtlicher Menge Stickoxyde: das Präparat nimmt eine bräunlichrote Färbung an. Man leitet durch dasselbe einen gut gereinigten und getrockneten Luftstrom ca. 10 Stunden lang; die weitere Reinigung vollzieht man wie gewöhnlich durch Ausfrierenlassen der Substanz.

Als ein Lösungsmittel wurde von mir Nitrobenzol gewählt, da Tetranitromethan, — wie oben schon erwähnt ist (vgl. S. 491) mit Nitroverbindungen in keine Reaktion eintritt.

$\frac{g}{C_6H_5(NO_2)}$ (Lösungsmittel) Gefrierkonstante = 70,7	$\frac{g}{C(NO_2)_4}$	$\frac{g}{\text{des Naphthalins: } C_{10}H_8}$	Erniedrigung d. Erstarrungstemp. der gemeinsamen Lös.	Das berechnete mittl. Mol.-Gew. der gelösten Verbindungen bei d. völligen Dissociation der Nitroalkylate in die Komponenten	Das berechnete Mol.-Gew. des Nitroalkylates folgender Zusammensetzung: $C(NO_2)_4 \cdot C_{10}H_8$	Das gefundene mittlere Mol.-Gew. der gelösten Verbindungen
17,231	0,098	0,090	0,483	163	296,9	158 ¹⁾

$\frac{g}{C_6H_5(NO_2)}$	$\frac{g}{C(NO_2)_4}$	$\frac{g}{\text{des Acenaphthens: } C_{13}H_{10}}$	Erstarrungstemp. der $C(NO_2)_4$ -Lösung in Nitrobenzol	Erstarrungstemp. der gemeinsamen Lösung von $C(NO_2)_4$ und $C_{13}H_{10}$ in $C_6H_5NO_2$	Erniedrigung	Tatsächliches Mol.-Gew. des Acenaphthens	Gefundenes ²⁾ Mol.-Gew. des Acenaphthens in $C_6H_5NO_2$ bei Gegenwart von $C(NO_2)_4$
16,409	0,043	0,070	4,099	3,907	0,192	157	154

$\frac{g}{C_6H_5(NO_2)}$	$\frac{g}{C(NO_2)_4}$	$\frac{g}{\text{des Anthracens: } C_{14}H_{10}}$	Erstarrungstemp. der $C(NO_2)_4$ -Lösung in Nitrobenzol	Erstarrungstemp. der gemeinsamen Lösung von $C(NO_2)_4$ und $C_{14}H_{10}$ in $C_6H_5NO_2$	Erniedrigung	Tatsächliches Mol.-Gew. des Anthracens	Gefundenes ²⁾ Mol.-Gew. des Anthracens in $C_6H_5NO_2$ bei Gegenwart von $C(NO_2)_4$
21,862	0,053	0,065	4,099	3,975	0,124	178	170

Somit sind die aliphatischen Nitroalkylate auf üblichem Wege nicht zu analysieren. Es gelang mir jedoch, eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode auszuarbeiten, mit Hilfe welcher auch die Zusammensetzung der Nitroalkylate leicht zu bestimmen ist (vgl. Ber. 44, 268 (1911))

Über die Struktur der Nitroalkylate. Die Additionsprodukte der aliphatischen Polynitroverbindungen, wie die des

¹⁾ Diese Lösung des $C(NO_2)_4$ und $C_{10}H_8$ in Nitrobenzol habe ich in einem mit gut eingeschlifftem Pfropfen versehenen Kolben auf dem Wasserbade 8 bis 10 Minuten lang erwärmt; es wurde aber die Dissociation des Nitroalkylates auf diesem Wege nicht zurückgedrängt. Erniedrigung: 0,522. Hieraus berechnet sich das mittlere Mol.-Gew. der gelösten Verbindungen zu 150.

²⁾ ²⁾ vorausgesetzt, daß die Gefrierkonstante des 0,2—0,3% $C(NO_2)_4$ enthaltenden Nitrobenzols derjenigen des reinen Nitrobenzols gleich ist.

Tetranitromethans, sind denen der aromatischen Reihe, also den „Pikraten“ und ähnlichen, vollkommen analog. Für diese beiden Verbindungsreihen ist charakteristisch:

1. Die Bildungsweise und die Bildungsgeschwindigkeit.
2. Die praktische Umkehrbarkeit dieser Bildung.
3. Die Intensität der Färbung und die Farbnuance in der typischen Reihe.¹⁾
4. Die Nitroverbindungen der aromatischen und der Fettreihe geben mit Nitroverbindungen keine Additionsprodukte.
5. In beiden Reihen sind die Derivate der polycyclischen Kohlenwasserstoffe die beständigsten; diejenige des Äthylens die labilsten.
6. Die Nitroalkylate sind in beiden Reihen als Zwischenstufen eines Oxydationsvorganges aufzufassen.²⁾

Berücksichtigt man, daß im $C(NO_2)_4$ ein Kohlenstoffatom, aber kein Wasserstoffatom zugegen ist, so folgt daraus: Die Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome der Nitroverbindungen (z. B. in Pikrinsäure) bleiben während der Bildung der Nitroalkylate unbetätigt.

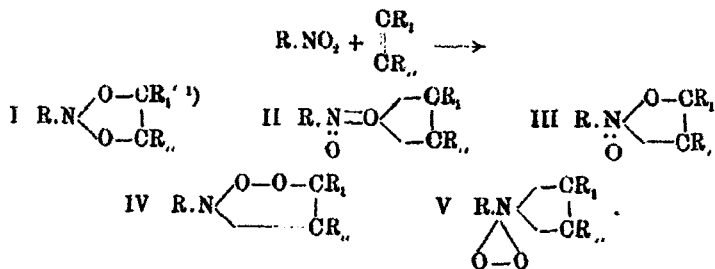
Nun ist oben (s. I. Abhandlung) nachgewiesen worden, daß die Äthylenbindungen des zweiten Komponenten der Nitroalkylate für die Reaktion allein maßgebend sind; da aber bei der Sprengung jeder Äthylenbindung am Kohlenstoffatome zwei Valenzeinheiten frei werden, so werden hier seitens der zweiten Komponente des Nitroalkylates, also seitens der Nitroverbindungen auch zwei Valenzeinheiten betätigt; d. h.: Die Nitroverbindungen lagern sich an Äthylene entweder mit den Sauerstoffatomen ihrer Nitrogruppe, oder aber an ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom dieser Gruppe an.

Hieraus ergibt sich, daß für die Nitroalkylate nur die

¹⁾ So sind z. B. sowohl die aromatischen, als auch die aliphatischen Nitroalkylate der Kohlenwasserstoffe immer gelb-, orange- oder rot gefärbt, die der Amine violett, braun oder schwarz. Der Parallelismus tritt hier in allen Klassen der organischen Verbindungen deutlich zu Tage.

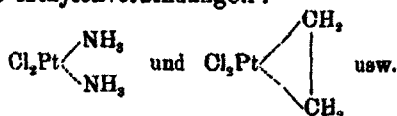
²⁾ So zeigte z. B. Lextreit, daß das „Pinenpikrat“ eine primäre Oxydationsstufe des Pinens darstellt, die unter der Wirkung von Laugen in Borneol und Kampfer sehr leicht übergeführt werden kann. (Vergl. Compt. rend. 102, 555 (1886)).

folgende „ozonid“- bzw. „thiozonid“-artige Struktur als theoretisch mögliche zu betrachten sind:



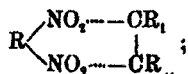
Alle anderen Strukturformeln sind ausgeschlossen. (Siehe weiter unten).

Ob hier die Haupt- oder Nebenvalezen der Nitroverbindungen betätigt sind, scheint mir für die Aufschließung der Konstitution nicht wichtig zu sein; es sind ja die Verbindungen bekannt, in welchen die „Nebenvalezen“ des einen Komponenten sich durch Hauptvalezen des zweiten absättigen. So existieren z. B. parallel mit den Platopyridinaminchloriden auch die entsprechenden Äthylenverbindungen:

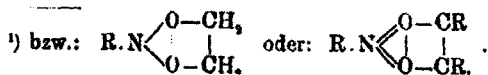


Nimmt man an, daß die Polynitroverbindungen bei gegebener Reaktion zuerst in zwei Addenden zerfallen, die damit vereinzelt an benachbarte, miteinander doppelt gebundene Kohlenstoffatome des zweiten Komponenten angelagert werden, so ist die leichte Spaltbarkeit der Nitroalkylate in ihre Komponenten nicht zu deuten.

Von vornherein scheint es wohl möglich, den Nitroalkylaten die folgende ringförmige Konstitution zu erteilen:



aber es ist mir gelungen zu zeigen, daß auch Mononitroverbindungen befähigt sind, Nitroalkylate zu bilden. (Siehe weiter unten).



Über einige Vertreter der Nitroalkylate; die
Nitroalkylate der Mononitroverbindungen.

1,3,5-Trinitrobenzenat der Anthranilsäure wurde durch Zusammenbringen alkoholischer Lösungen der einzelnen Komponenten in molekularem Verhältnisse dargestellt. Lange, goldglänzende, orangegelb gefärbte Nadelchen vom Smp. 186°—187°.

0,1521 g gaben 22 ccm N bei 25,5° und 747 mm.

0,1184 g gaben 15,6 ccm N bei 17° und 785 mm.

$C_6H_4(NH_2)(COOH).C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 16,0 %.

Gef. N 16,15 16,0 %.

Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanz in Alkohol ist seine Bildung eine der empfindlichsten Reaktion auf Anthranilsäure.

1,3,5-Trinitrobenzenat des Amidoazobenzols erhält man in derselben Weise. Orange, stark glänzende Blättchen mit bräunlichem Stiche. Schmilzt bei 156°—157°.

0,1001 g gaben 18,02 ccm N bei 16° und 754 mm.

$NH_2.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 20,5 %.

Gef. N 20,7 „.

1,3,5-Trinitrobenzenat des Phenylhydrazins wird aus alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten dargestellt. Über 25° tritt in dieser Lösung leicht Verharzung ein. Große, flache, schwach glänzende, orange gefärbte Nadelchen, mit einem rötlichen Stiche.

0,0951 g gaben 17,93 ccm N bei 15° und 754 mm.

$C_6H_5NH.NH_2.C_6H_3(NO_2)_3$. Ber. N 21,87 %.

Gef. N 21,78 „.

1.3-Dinitrobenzenat des Anilins m. $C_6H_4(NO_2)_2$ $C_6H_5NH_2$. Noeltling und Sommerhofer¹⁾ haben vergebens versucht, diese Verbindung zu erhalten. Ca. 15—20 g des meta-Dinitrobenzols löst man in 100 g Anilin und erwärmt die intensiv rot gefärbte Lösung auf freier Flamme bis auf 150° bis 180° innerhalb ca. 15—20 Minuten. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert das Dinitrobenzenat in ca. 12 Stunden in großen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Prismen, die prachtvoll rubinrot gefärbt sind. Die Seitenkante einiger Kristall-

¹⁾ Ber. 39, 79 (1906).

individuen erreichen oft 2 cm Länge. An der Luft oder im Vakuum über H_2SO_4 verliert die Substanz das ganze Anilin sehr rasch; auf den Exsiccatorwandungen, die man von vornherein mit conc. H_2SO_4 bespritzt, wird das schwefelsaure Anilin niedergeschlagen; der farblose Rückstand stellt das reine m-Dinitrobenzol dar. Äther, Alkohol, Essigester, Aceton u. dgl. bewirken momentan die Spaltung der Substanz in ihre Komponenten schon bei gewöhnlicher Temperatur. Im geschlossenen Gefäße, oder am besten unter Anilin, bleibt die Substanz lange Zeit ohne Veränderung.

Es wurde eine rasch abgewogene Menge der vorher pulverisierten und mit Filtrierpapier sorgfältig abgewaschen Substanz auf einem Porzellanschiffchen mit Kupferoxyd bedeckt und in das Verbrennungsrohr direkt eingeworfen.

0,1239 g gaben 18,05 ccm N bei $21,5^\circ$ und 754 mm.

$C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_6H_5NH_2$. Ber. N 16,13 %

Gef. N 16,40 „

1,3,6,8-(β)-Tetranitronaphtalinat des Fluorens. Das Schuchardtsche, durch Behandeln mit siedendem Alkohol und Umkrystallisation aus Alkohol gereinigte, bei 204° schmelzende Tetranitronaphthalin wurde im großen Überschuß mit der alkoholischen, bei $+5^\circ$ gesättigten Lösung des Fluorens zusammengebracht. Man kocht diese Mischung ca. 15—20 Minuten lang und filtriert das Ungelöste heiß ab. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich kleine, fast matte, bräunlichgelbe Nadelchen vom Smp. 154° — 155° aus.

0,1026 g gaben 12,65 ccm N bei 19° und 762 mm.¹⁾

$C_{10}H_6(NO_2)_4 \cdot C_{12}H_{10}$. Ber. N 11,81 %

$C_{12}H_{10} \cdot 2C_{10}H_6(NO_2)_4$. Ber. N 14,32 „

Gef. N 14,11 „

Para-Oxynitrobenzenat des Anilins, p- $C_6H_4(OH)NO_2 \cdot C_6H_5NH_2$. Dieses Mononitroalkylat wird durch Erwärmen des Paranitrophenols mit Anilin (im Überschusse) auf dem Wasserbade hergestellt. Beim raschen Abkühlen der Lösung bis auf 0° tritt Krystallisation des Nitroalkylates ein. Man filtriert es am besten durch sämisches Leder unter Druck

¹⁾ Die in den „Arbeiten des Lab. für org. Ch. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau“ (Nr. 6, S. 66 [1910]) angeführten Analysendaten sind irrtümlich.

502 Ostromisslensky: Über die Nitroalkylate.

und preßt es mit Filtrierpapier gut ab. Durchsichtige, hellgelbe Prismen vom Smp. 41°—42°. Die Substanz spaltet sich leicht in ihre Komponenten, sie ist jedoch bedeutend beständiger als die Verbindung des Meta-Dinitrobenzols mit Anilin.

0,1171 g gaben 12,89 ccm N bei 18° und 750 mm.

0,1288 g gaben 12,94 ccm N bei 16° und 744 mm.

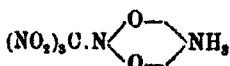
$C_6H_4(OH)(NO_2).C_6H_5NH_2$. Ber. N 12,07 %.

Gef. N 12,00 11,88 %.

Nitrobenzenat des Anilins, $C_6H_5NO_2.C_6H_5NH_2$. Dieses rot gefärbte Mononitroalkylat ist in freiem Zustande nicht zu isolieren; auch in den Lösungen ist es in die Komponenten stark dissoziiert. Die Zusammensetzung dieser Verbindung habe ich nach einer von mir ausgearbeiteten und an anderem Orte schon beschriebenen Methode¹⁾ auf spektrometrischem Wege bestimmt.²⁾

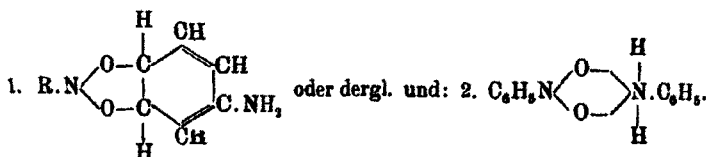
Die Nitroalkylate der Amine. Brechungsexponenten. Anzahl der aktiven Wasserstoffatome. Konstitution.

Bekanntlich gibt das Tetranitromethan bei niederer Temperatur auch mit Ammoniak eine Verbindung und zwar $C(NO_2)_4.NH_3$.³⁾ Hier sind wahrscheinlich an Stelle der Äthylenbindungen die sogenannten „Nebenvalenzen“ des Stickstoffes betätigt:



oder dergl. (Vergl. oben S. 499 die Amin- und Äthylenkomplexe des Platins).

Somit sind für die Nitroalkylate auch der aromatischen Amine zwei Strukturformeln als möglich zu betrachten, wie z. B.:



¹⁾ ²⁾ Vgl. Ostromisslensky, Ber. 44, 268—273; 44, 1189 (1911).

³⁾ Siehe: Edward C. Franklin und Charles A. Kraus, Journ. Americ. Chem. Soc. 27, 191—222.

Das Refraktionsäquivalent der Verbindung I muß gegenüber derjenigen der II. Verbindung um ca. zwei Einheiten höher sein, vorausgesetzt, daß kein optisches Inkrement zur Geltung kommt.

Ich habe die Verhältnisse beim Nitrobenzenat des Anilins für das gelbe Natriumlicht studiert; leider geht die Dissoziation dieser Verbindung in ihre Komponenten — sowohl in Anilin, als auch in Nitrobenzollösungen — sehr weit. (Tab. I s. S. 505).

Es wurde angenommen: Anilin $n_{20} = 1,58628$; $d_4^{20} = 1,0216$. Das Refraktionsäquivalent des Anilins in Nitrobenzollösung wurde nach der Mischungsformel:

$$R = R_1 \frac{p}{100} + R_2 \frac{100 - p}{100}$$

berechnet; R , R_1 und R_2 entsprechen in der Rechnung der Gladstoneschen Formel:

$$\frac{n - 1}{d}$$

Weiter unten sind diejenigen Verbindungen in eine gemeinsame Tabelle zusammengestellt, die sich mit zwei Molekülen der Pikrinsäure, bzw. anderen Nitroverbindungen vereinigen:

1. α -Naphthyläther, $2C_8H_7(NO_2)_2OH$.¹⁾
2. α - oder β -Dinaphthylenoxyd, $2C_8H_7(NO_2)_2OH$.²⁾
3. β -Dinaphthol, $2C_8H_7(NO_2)_2OH$.³⁾
4. 2,2-Dinaphtho-1,1-Imin (Dinaphthocarbazol), $2C_8H_7(NO_2)_2$.⁴⁾
5. Diphenylamin, $2C_6H_5(NO_2)_2Cl$.⁵⁾
6. Cinamylidenfluoren, $C_{12}H_8C:CH:CH:CH.C_6H_5 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_2OH$.⁶⁾
7. Diphenyl-(1,4)-Butadien, $2C_6H_7(NO_2)_2OH$.⁷⁾
8. Dianisolaceton, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4 \cdot OCH_3$, $2C_6H_7(NO_2)_2OH$.⁸⁾
9. Piperonalacetophenon, $2C_6H_7(NO_2)_2OH$.⁹⁾
10. Cinnamylidenacetophenon, $2C_6H_7(NO_2)_2OH$.¹⁰⁾
11. Benzalacetophenon, $2C_6H_7(NO_2)_2OH$.¹¹⁾
12. Anisalpinakolin, $2C_6H_7(NO_2)_2OH$.¹²⁾

^{1) 2)} V. Merz u. W. Weith, Ber. 1881, S. 497. Vgl. Dianin, Ber. 1882, S. 1194. Bull. Soc. chim. [2] 38, 265 (1882).

³⁾ Walden, Ber. 1882, S. 2166.

⁴⁾ V. Vesely, Ber. 38, 138 (1905).

⁵⁾ Herz, Ber. 23, 2540 (1890).

^{6) 7)} Thiele, Ann. Chem. 347, 295 (1906).

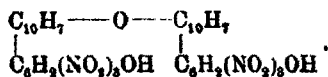
⁸⁾ Baeyer u. Villiger, Ber. 35, 1193.

^{9) 10) 11) 12)} Vorländer u. Siebert, Ann. Chem. 341, 1-80 (1905).

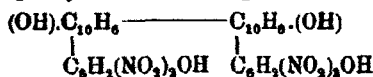
13. Naphthantracen, $2C_6H_2(NO_2)_2OH$.¹⁾
14. β -Dinaphthyl oxyd, $2C_6H_3(NO_2)_2OH$.²⁾
15. α -Dinaphthyl, $2C_6H_4(NO_2)_2OH$.³⁾
16. Tetramethyldiamidobenzophenon, $2C_6H_3(NO_2)_3$.⁴⁾
17. Fluoren, $2C_{10}H_4(NO_2)_4$ (Tetranitronaphthalin).⁵⁾
18. β -Naphthylphenyläther, $2C_6H_3(NO_2)_2$.⁶⁾
19. β -Naphthyläther, $2C_6H_3(NO_2)_2$.⁷⁾

Alle hier angeführte Verbindungen sind symmetrisch konstituiert. Die Zusammensetzung derselben läßt scharf erkennen, daß die Pikrinsäure, Pikrylchlorid, Trinitrobenzol, Tetranitronaphthalin und andere Nitroverbindungen der Nitroalkylate nicht mit dem ganzen Komplexe der entsprechenden Äthylenmoleküle verknüpft sind, sondern mit einem bestimmten Teile dieser letzteren (Mittels Äthylenbindung).

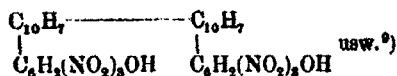
So lagern sich z. B. die Nitroverbindungen bei Umsetzung mit α -Naphthyläther ausschließlich an die Gruppe $C_{10}H_7$ dieses letzteren an; es gibt aber im Molekül der betreffenden Verbindung zwei solche Gruppen: hieraus ergibt sich die Zusammensetzung des Nitroalkylates:



Für β -Dinaphthyl oder α -Dinaphthol erhalten wir:



bzw.



^{1) 2)} Elbs, dies. Journ. [2] 33 318 (1886).

^{3) 4)} Walden, Ber. 1882, S. 2166.

⁵⁾ Ostromisslensky, vergl. S. 501.

^{6) 7)} J. J. Sudborough und S. H. Beard, Journ. Chem. Soc., London, 99, 209—217 (1911).

⁸⁾ Hieraus folgt, daß das Dibiphenyl: $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_4.C_6H_5$ bzw. Dinaphthyl u. dergl. befähigt sind, sich mit 4 Mol. der Nitroverbindungen, wie z. B. mit 1,3,5-Trinitrobenzol zu verknüpfen; Phenylbiphenyl, bzw. Phenylbinaphthyl u. dgl. mit 3 Mol. des Trinitrobenzols usw. Ich beabsichtige, diese Schlußfolgerung experimentell zu prüfen. Es kann aber natürlicherweise das Dipikrat, oder allgemeiner das Polynitroalkylat in einzelnen Fällen wegen seiner Unbeständigkeit nicht isolierbar sein.

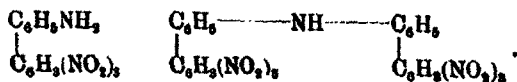
Tabelle I.

g C ₆ H ₅ NH ₂	g C ₆ H ₅ NO ₂	C ₆ H ₅ NH ₂ in Pro- zenten	C ₆ H ₅ NO ₂ in Pro- zenten	Spezifisches Gewicht der Mischung C ₆ H ₅ NO ₂ + C ₆ H ₅ NH ₂ ; d ₄ ²⁰	Brechungs exponent der Mischung bei 20° = n	Molekulares Re- fraktionsäquivalent des Anilins in Nitrobenzollösung	Molekulares Refraktionsäqui- valent des Anilins im freien Zustande
56,5580	5,6518	90,91	9,08	1,0844	1,58317	58,45	58,42
26,7441	35,8580	48,06	56,93	1,1144	1,56762	58,58	58,42
2,8583	28,5966	9,09	90,91	1,17645	1,557085	57,44	58,42

Tabelle II.

	Lösungsmittel	Gewicht der Substanz	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm		Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff		Die Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül der Substanz			
			Bei ge- wöhnl. Temp.	Beim Erwär- men	Bei ge- wöhnl. Temp.	Gefunden	Bei ge- wöhnl. Temp.	Gefunden	Berechnet	
										Bei ge- wöhnl. Temp.
32	C ₆ H ₅ N : N.C ₆ H ₄ NH ₂ . C ₆ H ₅ (NO ₂) ₂	0,0177	0,99	1,94	0,261	0,492	0,488	1,03	2,02	2
	o-C ₆ H ₄ (NH ₂)(COOH) . C ₆ H ₅ (NO ₂) ₂	0,0116	1,5	2,3	0,580	0,890	0,857	2,08	3,11	3
	o-C ₆ H ₄ (NH ₂)(COOH) . C ₆ H ₅ NO ₂) ₂	0,0224	3,07	4,01	0,615	0,809	0,857	2,15	2,91	3

Nun reagieren Anilin¹⁾, Toluidin²⁾, Xylidine³⁾, Butylxylidine⁴⁾, Phenylendiamine⁵⁾, Tolulylen-⁶⁾ und Xylylendiamine⁷⁾ mit Pikrinsäure, sowie mit 1,3,5-Trinitrobenzol im molekularen Verhältnisse 1:1, während Diphenylamin⁸⁾, para-Ditolyllamin⁹⁾, 2,2-Dinaphtho-1,1-imin¹⁰⁾, Ohinolin¹¹⁾, Xylochinolin¹²⁾ und viele andere ähnliche Verbindungen befähigt sind, sich mit zwei Molekülen der Nitroverbindungen zu verknüpfen, wie z. B.:



Das heißt: Die Nitroverbindungen lagern sich bei Umsetzung mit aromatischen Aminen meist an die Phenylreste C_6H_5 , also an die Äthylenbindungen des Benzolkernes, nicht aber an das Stickstoffatom der basischen Gruppe an. (Vgl. oben S. 502 und S. 505 Tab. I).

Die NH_2 , NH -Gruppen und dergl. bleiben im Molekül der Nitroalkylate ohne tiefgehende Veränderung. Auf meine Bitte hat Herr F. W. Zerewitinoff die Bestimmung der Anzahl der aktiven Wasserstoffatome (mittels CH_3MgJ) in einigen oben beschriebenen Nitroalkylaten bestimmt und normal gefunden.¹³⁾ (Tab. II s. S. 505).

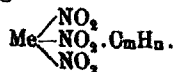
Die eigentümliche Färbung dieser Nitroalkylate in Xylol-, bzw. Pyridinlösungen schließen die Annahme der völligen Dissoziation derselben in einzelne Komponenten unzweideutig aus.¹⁴⁾

¹⁾ Vgl. S. 502 dieser Abb. ²⁾ Hepp, Ann. Chem. 215, 367.

³⁻¹²⁾ Noeltig u. Sommerhoff, Ber. 39, 77 (1906).

¹³⁾ Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn F. W. Zerewitinoff meinen besten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

¹⁴⁾ Bei weiterer Untersuchung auf diesem Gebiet beabsichtige ich, zu allererst die Zusammensetzung einiger aliphatischer Nitroalkylate, und zwar der Verbindungen des Tetranitromethans nach einer von mir neuerdings vorgeschlagenen physikalisch-chemischen Methode (vergl. darüber Ber. 44, S. 268, sowie S. 1189—1190 [1911]) zu bestimmen. — Ferner hoffe ich die entsprechenden Doppelverbindungen einiger Metallkomplexe, wie z. B. der mehrwertigen Nitratoabkömmlinge, bzw. der Nitrite mit Kohlenwasserstoffen u. dergl. zu isolieren:



(Vergl. auch S. 504 dieser Abhandlung, Fußnote 8.)

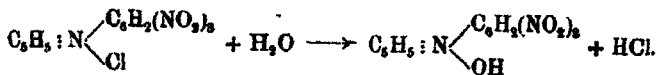
Zur Kenntniss des Pikrylpyridiniumchlorids;

von

M. Busch und Walter Kögel.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

Gelegentlich unserer Untersuchung über die Salze der Polynitroverbindungen¹⁾ beobachteten wir, daß alkoholische Lösungen von Pikrylchlorid auf Zusatz von Pyridin eine tief dunkelrote Färbung annehmen und bei entsprechender Konzentration große, dunkelrote Krystalle zur Abscheidung kommen. Die Einwirkung von Pikrylchlorid auf Pyridin hat E. Wedekind²⁾ bereits vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit J. Häussermann³⁾ studiert; das erhaltene Pyridinpicrylchlorid wird als gelbliches, amorphes Pulver beschrieben, so unbeständig, daß es schon durch die Feuchtigkeit der Luft, ja selbst beim Umkrystallisieren aus hydroxylhaltigen Lösungsmitteln in ein stabiles Salz, Pyridinpicrat, umgewandelt werde:



Abgesehen von dieser unrichtigen Formulierung des Pyridinpicrats als Pikrylpyridiniumhydroxyd⁴⁾ bedürfen auch die übrigen Angaben der Wedekindschen Mitteilung der Richtigstellung.

Wedekind führt die bei der Analyse seines Salzes gefundenen Abweichungen von den berechneten Werten auf die große Zersetzlichkeit des Chlorids zurück; es ist ihm aber bei der Berechnung der Summenformel ein Irrtum unterlaufen, die Formel ist nicht $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$ sondern $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$. Der

¹⁾ Ber. 43, 1549.

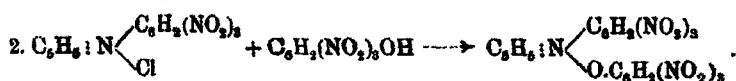
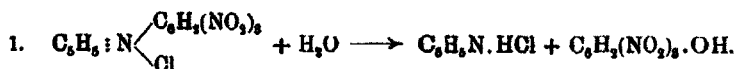
²⁾ Ann. Chem. 323, 263.

³⁾ Dissertation, Tübingen 1902.

⁴⁾ In der Dissertation von J. Häussermann (S. 23) findet sich der gleiche Irrtum, indem Pyridinpicrylchlorid als das „Chlorid des Pyridinpicrats“ ausgesprochen wird.

gefundenen Stickstoffgehalt entspricht zwar annähernd der irrtümlichen Formel, ist aber in Wirklichkeit um 4% zu niedrig, während die übrigen Analysendaten bessere Übereinstimmung mit der richtigen Formel zeigen, woraus zu schließen ist, daß das analysierte amorphe Produkt wohl im wesentlichen aus Pikrylpyridiniumchlorid bestand.

In Wirklichkeit ist das Pikrylpyridiniumchlorid ein prächtig krystallisierendes, relativ beständiges Salz, das sich anstandslos aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Es wird erhalten, wenn man Pikrylchlorid mit Pyridin in Alkohol zusammenbringt. Ist hierbei Pyridin im Überschuß vorhanden, so erhält man die eingangs erwähnte dunkelrote Flüssigkeit, indem die Base mit dem entstandenen Pikrylpyridiniumchlorid unter Bildung eines roten Farbstoffs (siehe unten) weiter reagiert, der dann auch das auskrystallisierende Chlorid stark gefärbt erscheinen läßt. Wendet man dagegen äquimolekulare Mengen Pikrylchlorid und Pyridin an, so schießen zunächst in Alkohol sehr schwer lösliche, gelbe Nadeln an, die wir als Pikrylpyridiniumpikrat erkannten. Dieses Pikrat verdankt seine Entstehung einem partiellen Zerfall des Pyridiniumchlorids in Salzsäure, Pyridin und Pikrinsäure, welche letztere sich nun mit weiterem Chlorid zu dem schwer löslichen Pikrat umsetzt:

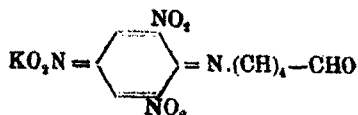


Nachdem das Pikrat abfiltriert, findet man in der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit Pikrylpyridiniumchlorid als Hauptprodukt vor.

Arbeitet man schließlich bei einem Überschuß von Pikrylchlorid, so resultiert ein drittes Reaktionsprodukt, das sich als eine Anlagerungsverbindung aus gleichen Molekülen Pikrylpyridiniumchlorid und Pikrylchlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$, erwiesen.

Alkoholische oder wäßrige Lösungen von Pikrylpyridiniumchlorid färben sich mit Alkali momentan schön dunkelrot. Diese Färbung wird jedoch nicht durch Pyridinpikrat hervorgerufen, wie Wedekind merkwürdigerweise annimmt, —

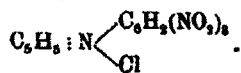
Lösungen von Pyridinpikrat bleiben auf Zusatz von Alkali natürlich gelb — sondern sie ist durch die Bildung eines der von Zincke und seinen Schülern eingehend studierten Pyridin-farbstoffe bedingt. Es ist uns auch gelungen, ein schön kry-stallisierendes Kaliumsalz dieses Farbstoffs zu isolieren, das sich nach den Untersuchungen von Zincke¹⁾ sowie W. König²⁾ von der Pseudobase $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{NH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ ableiten, bzw. das Salz der chinoiden Form



sein dürfte. Auf das weitere Studium haben wir verzichtet, um nicht in das Arbeitsgebiet der oben genannten Forscher hin-überzugreifen.

Experimentelles.

Pikrylpyridiniumchlorid,



Äquimolekulare Mengen Pyridin und Pikrylchlorid — zweckmäßig mit einem ganz geringen Überschuß des ersteren — werden in alkoholischer Lösung ca. 20 Minuten lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung, welche jedenfalls zunächst das Anlagerungsprodukt von Pikrylchlorid an Pikrylpyridiniumchlorid (siehe unten) enthält, färbt sich vorübergehend dunkelrot, wird jedoch bald wieder heller bis bräunlich gelb und läßt nun bereits in der Wärme eine relativ geringe Menge Pikrylpyridiniumpikrat in gelben Nadeln fallen. Man kühlt die Flüssigkeit bis auf etwa 25° und saugt das Pikrat ab; aus dem Filtrat setzt sich nun das Pikrylpyridiniumchlorid langsam in fast farblosen oder schwach gelblich grauen, derben Krystallen neben geringen Mengen des Pikrats ab; durch Zusatz von Äther wird die Abscheidung beschleunigt. Die gelben Nadeln des Pikrats können zum größten Teil leicht

¹⁾ Ann. Chem. 333, 302; 342, 365.

²⁾ Dies. Journ. [2] 83, 406.

510 Busch u. Kögel: Kenntn. d. Pikrylpyridiniumchlorids.

mechanisch entfernt worden, außerdem krystallisiert man das Chlorid zur völligen Reinigung aus warmem Alkohol um, wobei die Nadeln zurückbleiben; je nach der Konzentration erhält man ein glänzendes Krystallpulver oder schön ausgebildete Krystalle. Smp. 128°.

Herr Prof. Lenk, dahier, hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystallform zu bestimmen; er teilt uns darüber mit:

Die Krystalle sind monoklin von wolframsäureähnlicher Struktur:

$\infty P. \infty P. \infty P o P + P + P$, $\alpha \beta = 109^\circ 57' 35''$; $a : b = 0,4018 : 1 : c$.

Das Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser, namentlich bei Gegenwart von etwas Salzsäure, weniger leicht in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer in Äther und Benzol; es hält sich auch an der Luft tagelang unverändert, bei sehr langem Lagern färbt es sich intensiv gelb unter Umwandlung in Pikrylpyridiniumpikrat, wie an einer ca. 2 Jahre alten Probe konstatiert wurde.

0,1568 g gaben 0,2319 g CO₂ und 0,0391 g H₂O.

0,1585 g gaben 23,8 cem N bei 23° und 735 mm.

0,1872 g gaben 0,0845 g AgCl.

C ₁₁ H ₇ O ₆ N ₄ Cl.	Ber. C 40,48	H 2,15	N 17,15	Cl 10,87%
	Gef. C 40,33	H 2,72	N 16,75	Cl 11,16 „.

Übrigens bekommt man das Pikrylpyridiniumchlorid auch ohne Mühe krystallisiert, wenn man nach Wedekind und Häussermann (a. a. O.) Pyridin und Pikrylchlorid in Benzol zusammenbringt; dabei wird allerdings zunächst eine flockig schleimige, gelbe Masse abgeschieden, die, mit wenig Alkohol angeschüttelt, die glänzenden gelben Kryställchen von Pikrylpyridiniumpikrat liefert. Gießt man gleich von diesem Niederschlag ab und überläßt nunmehr die Benzollösung sich selbst, so beginnt nach kurzer Zeit das Pikrylpyridiniumchlorid in derben Kryställchen sich auszuscheiden, die durch Digerieren mit wenig kaltem absolutem Alkohol vollkommen rein mit dem Smp. 128°—129° erhalten werden.

Pikrylpyridiniumchlorid, längere Zeit in Alkohol gekocht, wird nach dem eingangs erörterten Vorgang langsam in Pikrylpyridiniumpikrat umgewandelt, das schon aus der siedenden Lösung ausfällt, daneben läßt sich aus der Mutterlauge Pyridinpikrat isolieren; in siedendem Eisessig entsteht im wesentlichen letztgenanntes Pikrat, obwohl auch selbst nach längerem

Kochen noch Pyridiniumsalz durch die Rotfärbung mit Alkali nachzuweisen ist. Der gleiche Vorgang vollzieht sich natürlich auch in Wasser.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorids mit Ätzlauge, so entsteht eine dunkel violett- bis braunrote Lösung, die bald einen dunklen Niederschlag absondert; mit Alkali-carbonat färbt sich die Lösung schön rot, beim Überschuß des Alkalis scheidet sich ein — bei guter Kühlung — anfangs gelber, bald rot, braunrot und schließlich fast schwarz werdender Niederschlag aus, auf dessen weitere Untersuchung wir aus dem eingangs erwähnten Grunde verzichtet haben.

Wird die absolut alkoholische Lösung des Pikrylpyridiniumchlorids mit alkoholischem Kali (2 Mol.) in geringem Überschuß versetzt, so fällt aus der dunkelroten Lösung das Kaliumsalz des Farbstoffs als braunschwarze, metallisch grün glänzende Krystallmasse aus; aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wird es in hübsch ausgebildeten, kleinen Prismen gewonnen, die im auffallenden Licht dunkel kantharidenglänzend, im durchfallenden rotbraun erscheinen. Im Schwefelsäurebad blieb das Salz bis 260° unverändert; im Schmelzröhrchen direkt erhitzt, verpufft es unter Detonation. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, wird es von Wasser schon in der Kälte langsam gelöst, jedoch unter partiellem Zerfall.

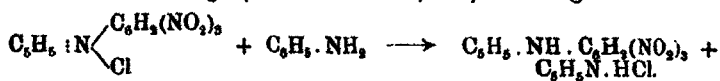
Der Kaliumbestimmung zufolge dürfte das Kaliumsalz sich von der chinoiden Form der Pseudobase des Pikrylpyridiniumchlorids (s. oben) ableiten, worauf auch die dunkle Farbe hindeutet.¹⁾

I. 0,2252 g gaben 0,055 g K_2SO_4 .

II. 0,1188 g gaben 0,0296 g K_2SO_4 .

$C_{11}H_7O_7N_4K$. Ber. 11,27 Gef. I. 10,95 II. 11,17 % K.

Mit Anilin setzt sich Pikrylpyridiniumchlorid glatt zu Pikrylanilin und Pyridinchlorhydrat um, wie Zincke einer kurzen Notiz zufolge (Ann. Chem. 330, 374) bereits gefunden hat:

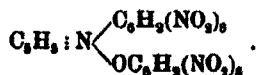


Die Reaktion geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wenn man das Chlorid mit Anilin in Alkohol zu-

¹⁾ Vergl. Ber. 43, 1549.

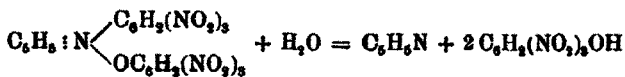
sammenbringt. Es macht sich also hier ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Zinckeschen Dinitrophenylpyridiniumchlorid insofern bemerkbar, als der Pyridinring bei dem Prozeß intakt bleibt und Pikrylchlorid viel lockerer an Pyridin gebunden erscheint als Chlordinitrobenzol.

Pikrylpyridiniumpikrat,



Wie oben erwähnt, entsteht dies Pikrat als Nebenprodukt bei der Darstellung des Pikrylpyridiniumchlorids sowie bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung des letzteren. Das Salz ist sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser, so gut wie unlöslich in Äther und Benzol, von Aceton wird es relativ leicht aufgenommen. Es läßt sich aus verdünntem Alkohol, dem man einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt hat, umkrystallisieren und schießt daraus in gelben Nadeln oder bei langsamem Auskrystallisieren in diamant-glänzenden, braungelben, schön ausgebildeten Prismen an, während man aus Aceton blättrige Krystalle erhält. Smp. 223°.

Über die Natur des Salzes klärte uns sein Verhalten gegen Nitron auf, mit dem wir auch in der kalt bereiteten Lösung sofort Pikratjon nachweisen konnten. In siedendem Wasser erfolgt nahezu vollkommener Zerfall in Pyridin und Pikrinsäure, wie eine Bestimmung der Pikrinsäure als Nitronpikrat¹⁾ zeigte; anstatt der nach der Gleichung



sich berechnenden 88% Pikrinsäure wurden 85% gefunden.

Endlich wird das Salz in fast quantitativer Ausbeute gewonnen, wenn man zur alkoholischen Lösung des Pikrylpyridiniumchlorids Natriumpikrat fügt, zugleich der beste Beweis für die angegebene Konstitution.

0,2254 g gaben 0,3292 g CO₂ und 0,0888 g H₂O.

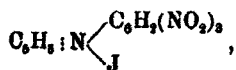
0,1687 g gaben 29,1 ccm N bei 25° und 740 mm.

C ₁₇ H ₉ O ₁₃ N ₇ .	Ber. C 89,81	H 1,74	N 18,88 %
	Gef. C 89,83	H 1,98	N 18,72 „

¹⁾ Z. f. angew. Ch. 1908, S. 354.

Mit Jodkalium setzt sich Pikrylpyridiniumchlorid glatt zum

Pikrylpyridiniumjodid,



um, das in glänzenden, orangefarbigen Blättchen vom Smp. 155° anfällt, wenn man Jodkalium zur alkoholischen Lösung des Chlorids gibt. Das Jodid verhält sich natürlich ähnlich dem Ausgangsmaterial, ist aber erheblich schwerer löslich wie dieses; aus alkoholischen wie wäßrigen Lösungen fällt beim Erwärmen Pikrylpyridiniumpikrat aus.

Im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure wird das Salz allmählich rot und zwar unter einem Gewichtsverlust, der dem von 1 Mol. H₂O entspricht.

0,2264 g verloren 0,0084 g.

C₁₁H₇O₆N₄J + H₂O. Ber. H₂O 4,12 Gef. 3,71 %.

0,1747 g gaben 0,0998 g AgJ.

C₁₁H₇O₆N₄J. Ber. J 30,38 Gef. 30,51 %.

Pikrylpyridiniumchlorid + Pikrylchlorid,



Die Anlagerungsverbindung wird erhalten, wenn man Pyridin mit der doppelten molekularen Menge Pikrylchlorid in Alkohol zusammenbringt, jedoch entsteht sie auch bei Anwendung molekularer Mengen. Arbeitet man in Äther, so besteht das alsbald ausfallende Reaktionsprodukt vorwiegend aus der vorstehenden Verbindung.

Die Substanz ist in absolutem Alkohol relativ beständig und kristallisiert daraus in schwach gelbgrünen Nadeln, die bei 151° zu einem braunen Öl zusammenschmelzen. In siedendem Alkohol wird die Verbindung zerlegt, in Wasser zerfällt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in Pikrylchlorid und Pikrylpyridiniumchlorid, wobei ersteres, als in Wasser unlöslich, fast quantitativ zur Abscheidung kommt.

0,1682 g gaben 24,2 ccm bei 18° und 743 mm.

0,1279 g gaben 0,0644 g AgCl.

C₁₇H₃O₁₂N₇Cl₅. Ber. N 17,07 Cl 12,39 %

Gef. N 17,01 Cl 12,45 „.

Bezüglich des Pikrylpyridiniumchlorids sei schließlich noch erwähnt, daß es eine unangenehme Wirkung auf die Haut ausüben kann. Herr Dr. Kögel bekam nach kurzer Zeit ein sich schnell ausbreitendes Ekzem, so daß er die Untersuchung abbrechen mußte. Bei einigen Versuchen haben wir uns dann der Unterstützung durch Herrn Dr. O. Limpach zu erfreuen gehabt, dem auch an dieser Stelle für seine wertvolle Hilfe bestens gedankt sei.

**Ans dem Laboratorium für Farbenchemie und
Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu
Dresden.**

Über Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen;

von

N. N. Woroshtzow.

Die Reaktionsfähigkeit der Azofarbstoffe gegenüber einem sauren schwefligsauren Salz und die dabei erfolgende Bildung von Additionsprodukten wurden i. J. 1879 von Prudhomme¹⁾ beobachtet und, von ihm unabhängig, von Spiegel²⁾, ausführlicher beschrieben; letzterer hat auch festgestellt, daß die Reaktionsprodukte sich unter dem Einflusse verschiedener Agentien zerlegen, wobei sich der ursprüngliche Farbstoff ausscheidet. In den bald nach dem Erscheinen der Spiegelschen Abhandlung angemeldeten deutschen Patenten³⁾ wurde diese leichte Zersetzbarkeit der Bisulfitverbindungen praktisch ausgenützt. Man hat nämlich vorgeschlagen, mit wasserlöslichen Bisulfitverbindungen einiger einfacherer Azofarbstoffe die Gespinnstfasern anzufärben und durch Behandeln der so gefärbten Ware mit Alkalien, Dampf oder Nitriten⁴⁾ die ursprünglichen

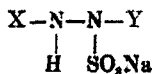
¹⁾ Mon. Scient. 1886, S. 319. ²⁾ Ber. 18, 1479.

³⁾ Friedländer, I, S. 549—554.

⁴⁾ Vergl. Fremy, Ann. chim. [3] 15, 411, 487.

schwer oder gar nicht löslichen Farbstoffe auf der Faser zu befestigen. Diese Färbemethode hat für die meisten β -Naphthol-Azofarbstoffe durch die Fortschritte in der Anwendung der Eisfarben¹⁾ an Bedeutung verloren, doch hat sie auch jetzt noch einen gewissen Wert für manche schwerlösliche Azofarbstoffe behalten. So wurden neue Patente unlängst angemeldet, welche die Herstellung der Bisulfitverbindungen von Farbstoffen aus β -Naphthol und 2-Diazo-4-chlor-6-phenolsulfonsäure²⁾ einerseits und aus 2,6-Tetrazo-4-phenolsulfonsäure³⁾ andererseits zum Gegenstand hatten. Da Spiegel in seiner Arbeit die Struktur dieser Produkte nicht aufgeklärt hat, so besitzt ihre nähere Untersuchung ebensowohl theoretisches wie praktisches Interesse.

Indem Spiegel bei seiner Annahme die Fähigkeit der Azofarbstoffe, mit Mineralsäuren Additionsprodukte zu bilden, zugrunde legt, in welchen er in Übereinstimmung mit Zincke⁴⁾ voraussetzt, daß die Bindung der Säurebestandteile durch die zwei dreiwertigen Stickstoffatome der Azogruppe erfolgt sei, hält dieser Forscher, ohne weitere Beweise zu erbringen, es für wahrscheinlich, daß die in Rede stehenden Verbindungen nach dem Hydrazo-N-sulfonsäure-Typus



aufgebaut seien.

Für eine solche Formulierung scheinen eine Anzahl von analogen Fällen, nämlich die Bisulfitanlagerungen an Kohlenstoffdoppelbindungen, zu sprechen. So hat Müller⁵⁾ eine Additionsverbindung aus Kaliumbisulfit und Allylkohol dargestellt, die als eine Sulfonsäure zu formulieren ist:



Aus 1 Mol. Acrolein und 2 Mol. Kaliumbisulfit wurde von demselben Forscher eine Verbindung nach dem Schema:

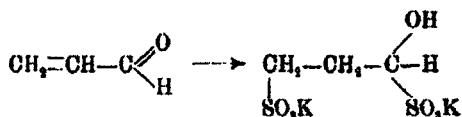
¹⁾ Direkte Azofarbstoffentwicklung auf der Faser.

²⁾ Friedländer, VI, S. 1321.

³⁾ Dasselbst VIII, S. 635.

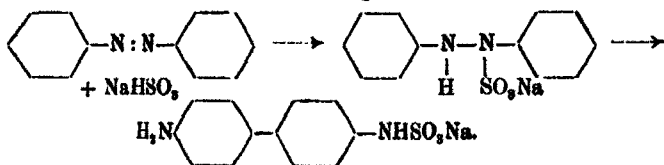
⁴⁾ Ber. 18, 3140, vgl. auch Hantzsch u. Farmer, Ber. 32, 3091 und Auwers, Ber. 33, 1312 ff.

⁵⁾ Ber. 6, 1442.



gewonnen.

Nach Messel¹⁾ bildet die Maleinsäure mit schwefligsaurem Kalium eine Sulfomaleinsäure. Überhaupt geben eine Reihe von Verbindungen, die Äthylenbindung enthalten, mit Bisulfiten Anlagerungsprodukte. Diese scheinen sich indessen gegenüber den von Azofarbstoffen sich ableitenden durch größere Stabilität auszuzeichnen. Als ein indirekter Beweis für die Richtigkeit der Formulierung von Spiegel galt auch die von ihm beobachtete Umwandlung des Azobenzols unter der Einwirkung von Bisulfit in Aminodiphenylsulfaminsäure, wobei der Reaktionsverlauf durch das Schema wiederzugeben ist:



Dieser Auffassung stimmte Bucherer²⁾ zu, nachdem er ein Zwischenprodukt der Reaktion, die N-Sulfonsäure, isoliert hatte. Diese Umwandlung hat Bucherer³⁾ auch veranlaßt, die Spiegelsche Formulierung für Bisulfitverbindungen der Azofarbstoffe anzunehmen. Wir werden später sehen, daß auf Grund der von mir beobachteten Tatsachen auch eine andere Formulierung in Betracht kommt.

Ich beabsichtigte, den Reaktionsverlauf zwischen Bisulfit einerseits und einigen einfachsten der Ortho- und Para-Reihe angehörigen Oxyazofarbstoffen, deren Acetylderivaten und O-Äthern andererseits zu verfolgen. Als Versuchsmaterialien wurden:

- p- und o-Oxyazobenzol (s. nächste Abhandlung),
- Benzol-azo-p-kresol,
- Benzol-azo-o-kresol,
- Benzol-azo- α -naphthol,
- Benzol-azo- β -naphthol

gewählt.

¹⁾ Ann. Chem. 157, 15 fig. (1871).

²⁾ Dies. Journ. [2] 81, 32.

³⁾ Das. 79, 385.

Nach Klarlegung des Reaktionsverlaufs und der dabei entstehenden Produkte ließ sich eine Entscheidung darüber treffen, ob bei dem Vorgang die freie Hydroxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen worden sei.

Es hat sich bei der experimentellen Bearbeitung gezeigt, daß nicht alle Oxyazoverbindungen in üblicher Weise mit Bisulfit zu reagieren vermögen. So bleiben p- und o-Oxy-azobenzol, Benzol-azo-p-kresol und Benzol-azo-o-kresol bei stundenlangem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natriumbisulfitlösung unverändert. Dahingegen reagieren die oben erwähnten Azoderivate von α - und β -Naphthol unter diesen Bedingungen mit derselben Leichtigkeit, indem sie schön krystallisierende, leicht wasserlösliche Verbindungen liefern. Die Acetylivate dieser Azofarbstoffe reagieren mit Bisulfit ebenso. Die Reaktionsprodukte unterscheiden sich weder nach ihrer Zusammensetzung noch nach ihren Eigenschaften von den aus den nicht acetylierten Azofarbstoffen dargestellten. Bei der Untersuchung der Produkte wurde festgestellt, daß sie gegenüber Alkalien so unbeständig sind, daß sie sich selbst in der Kälte unter der Einwirkung verdünnter Ammoniak- bzw. Sodalösung in ihre Komponenten zerlegen, wobei die aus Acetoxy-azo- und aus Oxy-azo-Verbindungen ausgeschiedenen Körper identisch sind. Die acetylierten Azofarbstoffe reagieren daher mit Bisulfit in der Weise, daß sie gleichzeitig verseift werden.

Die leichte Zersetzbarkeit der Bisulfitverbindungen unter der Einwirkung der schwächsten Alkalien stimmt wenig mit der Spiegelschen Auffassung überein, nach welcher sie Alkalisalze von Hydrazo-N-sulfonsäuren sein sollen, da die analog gebaute Hydrazobenzol-N-sulfonsäure von Bucherer nur beim Erhitzen mit Natronlauge Azobenzol abscheidet. In Rücksicht aber auf die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Azoderivate von Monophenolen der Benzol- und Naphthalinreihe und auf die mißlungenen Versuche zur Gewinnung der Bisulfitverbindung eines in der Hydroxylgruppe acetylierten Farbstoffes der Naphthalinreihe erschien es möglich, daß die Hydroxylgruppe in dem Farbstoffmolekül bei der Reaktion beteiligt sei.

Nach den Buchererschen¹⁾ Arbeiten reagieren die Oxy-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 69, 49 fig.

und Aminoverbindungen der Naphthalinreihe mit Bisulfit in der Weise, daß sich die Salze von sauren Schwefligsäureestern bilden. Unter den Analogen der Benzolreihe sind nur meta-Dioxy- bzw. meta-Diaminoverbindungen reaktionsfähig, obschon im letzteren Falle auch eine nicht unerhebliche Menge von Nebenprodukten entsteht.

Die in der betreffenden Patentliteratur¹⁾ erwähnten, Bisulfit addierenden Oxyazofarbstoffe sind ausschließlich Azoderivate des β -Naphthols, des Methyl- und Äthyl- β -naphthols und des Resorcins. Hiernach war die Auffassung der in Rede stehenden Verbindungen als Schwefligsäureester von Oxyazokörpern nahe liegend. Die Richtigkeit derselben schien eine Bestätigung zu erfahren durch das Verhalten der zwei den reaktionsfähigsten Oxyazoverbindungen entsprechenden Aminoazoderivate, nämlich des Benzol-azo- α -Naphthylamins und des Benzol-azo- β -Naphthylamins gegenüber Bisulfit. Es wurde nämlich konstatiert, daß diese Aminoazoverbindungen unter denselben Bedingungen wie die entsprechenden Oxyazokörper mit Bisulfit reagieren, und daß sich dabei Produkte ergeben, welche nach ihrem Aussehen und nach ihrer Zusammensetzung mit den aus Oxyazokörpern erzeugten identisch sind. Die Alkalien, einschließlich Soda und Ammoniak, wirken auf diese Produkte in der Weise, daß sie sich in Oxyazoverbindungen verwandeln. Mit der Spiegelschen Formulierung läßt sich diese Tatsache nicht ohne weiteres erklären, nach ihr sollte der ursprüngliche Aminoazokörper regeneriert werden. Daher besteht die Wirkung des Bisulfits anscheinend darin, daß es die Abspaltung der Aminogruppe und deren Ersatz durch die Hydroxylgruppe bewirkt, vielleicht unter gleichzeitiger Veresterung:

$$R-N:N-R'-NH_2 + NaHSO_3 \longrightarrow R-N:N-R'-OSO_3Na + NH_3.$$

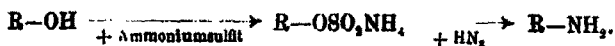
Es fänden somit Umwandlungen statt, welche nach demselben Schema verlaufen würden, das Bucherer²⁾ für die Überführung von Aminen in Phenole der Naphthalinreihe aufgestellt hat.

In der Bisulfitreaktion hätten wir dann eine einfache Methode zur quantitativen Umsetzung von Amino-azo- in Oxy-azoverbindungen der Naphthalinreihe.

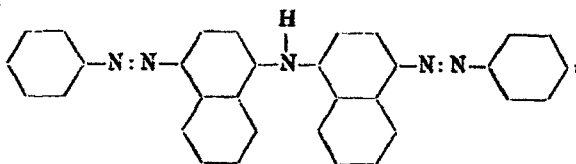
¹⁾ Friedländer, I, S. 549 ff.

²⁾ Dies. Journ. [2] 69, 69.

Nachdem so eine Analogie im Verhalten der Naphthole und der Naphtholazoverbindungen gegenüber schwefligsauren Salzen vorhanden zu sein schien, handelte es sich nun darum festzustellen, ob sich diese Analogie auch auf die Überführbarkeit der bei dieser Reaktion anscheinend entstehenden Schwefligsäureester in Aminoverbindungen erstrecken werde, wie sie das Schema ausdrückt:



Die mit dem leicht und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit Ammoniak und Ammonsulfit reagierenden Benzol-azo- α -Naphthol durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß die entsprechende Aminoazoverbindung zwar intermediär entsteht, daß aber als Hauptprodukt der Reaktion eine Verbindung auftritt, welche vielleicht durch Abspaltung eines Moleküls Ammoniak aus zwei Molekülen des primären Produktes zustande kommt und als ein α, α' -Dinaphthylamin-disazobenzol,



zu formulieren ist.

Bei der Umwandlung von β -Naphthol in β -Naphthylamin hat Bucherer die Bildung von β -Dinaphthylamin, aber nur als Nebenprodukt, beobachtet. Weitere Untersuchungen werden zu entscheiden haben, ob man die Ausbeuten an Aminoazoverbindung bei veränderten Reaktionsbedingungen erhöhen kann.

Mit dem Benzol-azo- β -Naphthol, bzw. seinem Schwefligsäureester scheint die entsprechende Reaktion selbst bei höherer Temperatur nicht durchführbar zu sein; es ist dies offenbar auf eine sterische Hinderung seitens der zum Hydroxyl benachbarten Azophenylgruppe zurückzuführen. Erhitzt man über 200° , so zeigt sich die Reaktionsmasse merklich verändert, es haben sich basische Stoffe gebildet, die vorläufig nicht näher untersucht worden sind.

Die nach dem Schema



verlaufende Umwandlung von hydroxylhaltigen Körpern in arylierte Amine, die für β -Naphtholderivate¹⁾ besonders charakteristisch ist, geht beim Kochen der mit Bisulfit entstehenden Naphtholazoverbindungen mit Anilin in offenen Gefäßen nicht von statten. Im Druckrohr findet eine teilweise Umsetzung statt; es ist aber der Charakter der dabei entstehenden Produkte noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden.

Da ich später das vorstehend skizzierte Verhalten von Oxyazoverbindungen der Naphthalinreste (bzw. ihrer Schwefligsäureester) bei einer Reihe von Analogon eingehender zu studieren gedenke, sei an dieser Stelle erwähnt, daß ich in den Kreis meiner Untersuchungen auch Methoxy- und Acetoxyderivate von Azoverbindungen der Benzolreihe einzubeziehen beabsichtige. Nach einigen Vorversuchen erweisen sich dieselben gegenüber Bisulfit reaktionsfähig. Vorläufig läßt sich nur vermuten, daß die dabei entstehenden Verbindungen den im D. R. P. 29067 erwähnten aus in der Aminogruppe substituierten Aminoazofarbstoffen der Benzolreihe²⁾ und Bisulfit resultierenden analog zusammengesetzt sind.

Nachschrift.

Die vom Verfasser geäußerte Vermutung über die Entstehung von Schwefligsäureestern aus Naphtholazoverbindungen erscheint mir noch nicht ausreichend experimentell begründet. Erst die vom Verfasser in Aussicht genommenen weiteren Untersuchungen werden die Entscheidung zwischen „Schwefligsäureester“ und „N-Sulfonsäure“ bringen können.

R. Möhlau.

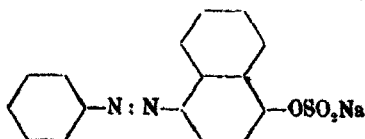
¹⁾ Bucherer, dies. Journ. [2] 71, 433; Friedländer VI, S. 192.

²⁾ Farbstoffe aus Diazobenzol und Dimethyl- (bzw. Diäthyl-)anilin und aus p-Nitrodiazobenzol und Diphenylamin.

Experimenteller Teil.

A. Veresterung von Oxyazo-, Aminoazo- und Acetoxyazoverbindungen unter der Einwirkung des Bisulfits.

1. Natriumsalz des Schwefligsäureesters des Benzol-azo- α -Naphthols,



10 g Benzol-azo- α -naphthol (Smp. 205°—206°, nach Witt¹⁾ dargestellt) wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen in 50 ccm Alkohol kochend auf dem Wasserbade gelöst; zu der heißen Lösung fügte man aus einem Tropftrichter während 1½ bis 2 Stunden 40 ccm Natriumbisulfitlösung von 36° Bé hinzu. Zu der gelb gewordenen Flüssigkeit, in der eine Krystallausscheidung schon merklich wurde, fügte man allmählich 200 ccm Wasser hinzu, worauf das Kochen noch einige Zeit lang fortgesetzt und die heiße Flüssigkeit filtriert wurde. Beim allmählichen Zusatz der Bisulfitlösung bleibt keine Spur von nicht umgesetzter Oxyazoverbindung auf dem Filter zurück. Beim Erkalten erstarrte das Filtrat zu dunkelgelben Nadeln. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Auswaschen mit möglichst wenig Wasser bildet das Produkt eine voluminöse Krystallmasse.

¶ In Rücksicht auf die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung (und ebenso ihres β -Analogen) unter dem Einfluß von Alkalien, wobei sich Alkalisulfit abspaltet, wurden die Analysen folgendermaßen ausgeführt. Eine abgewogene Menge der Substanz wurde auf dem Wasserbade mit wäßrigem Ammoniak behandelt und die Lösung von der ausgeschiedenen Oxyazoverbindung durch Filtration in einen Meßkolben gefüllt, in den auch das Waschwasser gespült wurde. Es wurde dann zu einer abgemessenen, dem Kolben entnommenen Flüssigkeitsmenge mit Brom gesättigte Salzsäure zugesetzt, wobei die Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäure erfolgt. Die letztere wird in üblicher Weise als Bariumsulfat ermittelt. Das Natrium wurde in der Weise bestimmt, daß man ein gewisses Volumen des Filtrats mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure

¹⁾ Ber. 30, 2655.

522 Woroshtzow: Über Bisulfitverb. von Azofarbstoffen.

versetzte und in einem Platintiegel bis zur Trockne erhitzte und wog. In einigen Fällen wurden die Ergebnisse durch eine in gewöhnlicher Weise gemachte Natriumbestimmung kontrolliert.

0,2065 g lieferten 0,405 g Na_2SO_4 .

0,2150 g lieferten 0,1898 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$:		Gefunden:
Na	6,89	6,86 %
S	9,59	8,93 „

Diese der Theorie gegenüber zu niedrigen Werte sind in diesem und in den folgenden Fällen wahrscheinlich auf eine Dissoziation der Schwefligsäureester bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Beim Auflösen der Verbindungen in lauwarmem Wasser bleibt fast stets etwas ungelöst.

Wie sich die Verbindung gegenüber Alkalien verhält, ist schon oben gesagt. Sie scheint von Säuren in der Kälte nicht verändert zu werden. Bei doppelter Umsetzung mit Bariumchlorid gibt das Natriumsalz einen gelben Niederschlag des Bariumsalzes, der aus gut gebildeten mikroskopischen Prismen besteht.

0,1548 g lieferten beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 0,0465 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{Ba}$:		Gefunden:
Ba	18,08	17,74 %

Mit Kupfervitriollösung bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag, der, im Exsiccator getrocknet, allmählich unter Ausscheidung von Benzol-azo- α -Naphthol sich zu bräunen beginnt. Im Anfang bildet sich anscheinend ein normales Salz, in dem sich aber der durch Kupfer gebundene Schwefligsäurerest oxydiert, während seine Bindung mit dem Hydroxylsauerstoff gelockert wird. Die Unbeständigkeit des Salzes ist um so auffälliger, als das unten beschriebene Kupfersalz des β -Farbstoffesters besonders charakteristisch ist.

Mit Eisenchlorid entsteht ein voluminöser schmutzgrüner Niederschlag, der schnell braun wird, mit Zinnchlorür ein gelbbrauner amorpher Niederschlag. Quecksilberchlorid bildet ein gelbes kristallinisches Quecksilbersalz.

Dasselbe Natriumsalz des Benzol-azo- α -Naphtholschwefligsäureesters läßt sich erhalten, wenn man in obigem Ansatz anstelle von Benzol-azo- α -Naphthol das entsprechende Quantum

von Benzol-azo- α -Naphthylamin anwendet, dessen Chlorhydrat nach Bamberger und Schifflin¹⁾ leicht darstellbar ist. In unserem Falle wurde das Chlorhydrat selbst (Smp. 204°), nicht die freie Base (Smp. 123°—124°) mit Bisulfit behandelt.

Die Analyse des Produktes gab folgende Resultate.

0,2195 g lieferten 0,0435 g Na₂SO₄.

0,2195 g lieferten 0,1420 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ SO ₃ Na:		Gefunden:
Na	6,89	6,43 %
S	9,59	8,89 „

Das Produkt ist dem aus Benzol-azo- α -Naphthol erzeugten ganz ähnlich. Nach Verseifen mit Soda oder Ammoniak scheidet seine Lösung einen braunroten, leicht in Alkalien mit roter Farbe löslichen Niederschlag aus, welcher aus Eisessig in den Nadeln des Benzol-azo- α -Naphthols krystallisiert, die dessen Smp. 205°—206° besitzen.

Dasselbe Natriumsalz des Benzol-azo- α -Naphtholschwefligsäureesters wurde aus α -Acetoxynaphthalin-azo-benzol (Smp. 127° bis 128°) und Bisulfit gewonnen.

Die Analyse dieses Salzes lieferte folgendes Ergebnis.

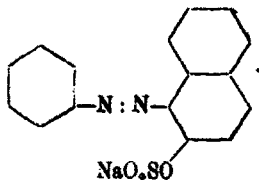
0,2165 g lieferten 0,0435 g Na₂SO₄.

0,2165 g lieferten 0,1419 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ SO ₃ Na:		Gefunden:
Na	6,89	6,50 %
S	9,59	9,01 „

Beim Behandeln mit Sodalösung entstand ein brauner Niederschlag, der im Sodaüberschuß löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte er den Smp. 205°—206° des Benzol-azo- α -Naphthols.

2. Natriumsalz des Schwefligsäureesters des Benzol-azo- β -Naphthols,



¹⁾ Vgl. Michaelis u. Erdmann, Ber. 28, 2196.

524 Woroshtzow: Über Bisulfitverb. von Azofarbstoffen.

10 g Benzol-azo- β -naphthol (Smp. 132,5°), 50 ccm Alkohol, 40 ccm Natriumbisulfit von 36° B \acute{e} , 100 ccm Wasser wurden wie unter 1. auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach zweistündigem Kochen ging alles in Lösung.

Das resultierende Salz bildet kleine goldgelbe Nadeln. Analysenergebnisse:

0,4255 g lieferten 0,0837 g Na₂SO₄.

0,5186 g lieferten 0,3355 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ SO ₃ Na:		Gefunden:
Na	6,89	6,98 %
S	9,59	9,01 „

Gegen Alkalien ist das Salz ebenso unbeständig wie das α -Salz. Bei der Umsetzung mit Bariumchlorid fällt ein gelber undeutlich krystallinischer Niederschlag des Bariumsalzes aus.

0,2537 g Salz lieferten 0,0762 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ S ₂ O ₆ Ba:		Gefunden:
Ba	18,08	17,68 %

Mit Kupfervitriol gibt das Natriumsalz einen gelben, aus dünnen verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag, die sich auf Zusatz eines Überschusses des ersteren in prächtig-glänzende dunkelgelbe hexagonale Täfelchen verwandelten. Diese wurden analysiert.

0,2028 g lieferten 0,230 g CuO.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ N ₂ S ₂ O ₆ Cu:		Gefunden:
Cu	9,27	9,06 %

Mit Eisenchlorid entsteht ein rötlichgelber Niederschlag, mit Zinnchlorür ein gelb-oranger. Das mit Quecksilberchlorid entstehende Quecksilbersalz ist orange und krystallinisch.

Erhitzt man Benzol-azo- β -Naphthylamin¹⁾ (Smp. 102° bis 104°) mit Bisulfitlösung, so erhält man ganz dasselbe Produkt. Die Reaktion verläuft nur etwas langsamer als beim Benzol-azo- β -Naphthol, so daß ein gewisser Teil der Aminoazoverbindung unumgesetzt bleibt, der bei erneutem Erhitzen mit Bisulfit in Lösung geht. Die Verlangsamung der Reaktion hängt wahrscheinlich mit sterischer Hinderung (s. oben) zusammen. Das gelbe krystallinische Produkt reagiert mit Soda unter Bildung eines orangen Niederschlages, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol die Form und Farbe des Benzol-azo- β -Naphthols und auch dessen Smp. 132,5° besitzt.

¹⁾ Nach Lawson dargestellt. Ber. 28, 798.

0,2397 g Salz lieferten 0,0462 g Na_2SO_4 .

0,2397 g Salz lieferten 0,1565 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_2\text{Na}$:		Gefunden:
Na	0,89	6,24 %
S	9,59	8,97 "

In der vom Ester abfiltrierten Mutterlauge ist (wie auch bei der Darstellung des α -Salzes) das aus der Aminoazoverbindung abgespaltene Ammoniak leicht nachzuweisen.

Das β -Acetoxynaphthalin-azo-benzol (Smp. 116° — 117°) liefert bei der Behandlung mit Bisulfit ein ganz identisches Produkt, dessen Analyse folgende Zahlen ergab.

0,2187 g lieferten 0,0496 g Na_2SO_4 .

0,2187 g lieferten 0,1410 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_2\text{Na}$:		Gefunden:
N	6,89	6,42 %
S	9,59	8,85 "

Auch aus diesem Salz scheiden Alkalien Benzol-azo- β -Naphthol (Smp. $192,5^\circ$) aus.

3. Umsetzung des Benzol-azo-Resorcins mit Bisulfit.

3 g Benzol-azo-Resorcin (nach Kostanecki¹⁾ dargestellt), 25 ccm Alkohol, 25 ccm Bisulfitlösung von 36° Bé, 30 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Auflösen erhitzt.

Nachdem die Flüssigkeit heiß filtriert worden war, fiel eine geringe Menge (ca. 0,5 g) eines dunkelgelben krystallinischen Niederschlags aus. Die Krystalle lösten sich beim Erhitzen mit Soda unter Bildung einer orangefarbigten Lösung, woraus Salzsäure orangerotes Benzol-azo-Resorcin ausfällte. Da die Mutterlauge von der Bisulfitverbindung weder durch Alkalien, noch durch Säuren merkliche Niederschläge ausschied, konnte sie ein äußerst wasserlösliches Sulfonsäurederivat des Farbstoffes. bzw. dessen Schwefligsäureester enthalten: eine weitere Analogie mit den entsprechenden Phenolreaktionen, weil die Bildung von leicht löslichen Sulfonprodukten bei Anwendung der Bisulfitreaktion auf Resorcin und m-Phenylendiamin von Bucherer beobachtet wurde. Eine Analyse der Bisulfitverbindung wurde nicht ausgeführt, da vorläufig noch keine genügende Menge ganz einheitlichen Produktes zur Verfügung stand. Was das Aminanalogue des Oxyazofarbstoffes, nämlich das Chrysoidin anbelangt, so zeigten schon die ersten Versuche, daß der Farbstoff mit Bisulfit unter Abspaltung von Ammoniak reagiert (das letztere wurde in der Bisulfitlösung nachgewiesen). Es gelang aber noch nicht, eine einheitliche Verbindung zu isolieren.

¹⁾ Ber. 21, 3119.

B. Versuche, welche die Überführung von Oxyazo- in Aminoazoverbindungen über den Schwefligsäureester bezwecken.

Wie schon hervorgehoben, zerlegt Ammoniak schon in der Kälte die Schwefligsäureester, worauf freie Oxyazofarbstoffe ausfallen. Ganz ebenso wirkt die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Ammonsulfitlösung, wenn man kalt oder besser bei Wasserbadtemperatur in offenen Gefäßen arbeitet. Erhitzt man aber das Gemisch im Einschlußrohre oder im Autoklav, so sieht man andere Umwandlungen sich vollziehen, wobei das oben erwähnte unterschiedliche Verhalten des Benzol-azo- α -Naphthols bzw. dessen Schwefligsäureesters gegenüber dem β -Analogen in die Erscheinung tritt. Während 7stündiges Erhitzen des Schwefligsäureesters des Benzol-azo- β -Naphthols mit Ammonsulfit und Ammoniak auf 150°—160° eine vollständige Zerstörung des Esters mit quantitativer Ausfällung der freien Oxyazoverbindung bewirkt und erst bei einer 200° überschreitenden Temperatur neue Produkte entstehen, findet eine merkliche Umsetzung des α -Naphtholazokörpers schon bei genügend langem Erhitzen auf 125° statt. Bei höheren Temperaturen tritt die Reaktion noch schneller ein.

I. Die Reaktion zwischen dem Schwefligsäureester des Benzol-azo- α -Naphthols und Ammoniak.

a) 9 g Natriumsalz des Schwefligsäureesters (S. 521) wurden mit 5 ccm Alkohol befeuchtet und in ein Einschlußrohr gebracht, in dem sich ein etwas engeres, einseitig offenes, mit 15 ccm konz. Ammoniak gefülltes Rohr befand; hierauf wurde das äußere Rohr zugeschmolzen und so in den geneigten Schiefbofen gelegt, daß der untere Teil etwas tiefer lag und der Zweck des inneren Rohres erfüllt wurde, — die Einwirkung der wäßrigen ammoniakalischen Lösung auf den Schwefligsäureester, d. h. das Entziehen des Schwefligsäureesters bei niedrigeren Temperaturen zu vermeiden. Man erhitzte nun das Rohr 12 Stunden lang auf 180°—200°. Nach Beendigung des Erhitzens befand sich im Rohr ein dunkler harziger Niederschlag, der sich in Natronlauge nicht auflöste. Das mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschene Produkt bildet ein dunkelviolettes, schwach metallisch glänzendes Pulver, welches unter keinen Umständen kristallinisch zu erhalten war.

Die Substanz löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser nahm

die Lösung eine gelbbraune Färbung an, um schließlich in eine violettrote überzugehen. In Alkohol, Benzol, Eisessig ist die Substanz löslich; ihre alkoholische und die benzolische Lösung besitzt eine schöne grüne Fluorescenz. In Äther ist sie schwer löslich, in Ligroin unlöslich. In mit Salzsäure angesäuertem Wasser löst sich der Körper auf; Ammoniak scheidet aus der Lösung wieder einen metallischglänzenden violetten Niederschlag (Smp. 280°) aus. Letzterer wurde nach dem Waschen und Trocknen bei 100° ohne weitere Reinigung analysiert.

0,1818 g lieferten 22,4 ccm Stickstoff bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2$:		Gefunden:
N	14,68	14,18 %.

Dem Stickstoffgehalt nach liegt ein Dinaphthylamindisazobenzol vor.

b) 5 g Benzol-azo- α -Naphthol, 15 ccm 40 prozent. Ammonsulfitlösung, 12 ccm konz. Ammoniak wurden in einem Einschlußrohre vier Stunden lang auf 130°—140° erhitzt. Der Rohrinhalt schien aus zwei verschiedenen Produkten zu bestehen: einer roten wäßrigen Flüssigkeit (Lösung von unumgesetzter Oxyazoverbindung in ammoniakalischer Lauge) und einer harzigen dunklen, in verdünnten Alkalien unlöslichen Masse. Das dunkle, von der Mutterlauge abgetrennte Produkt löste sich leicht in verdünnter heißer Salzsäure; nach dem Erkalten setzte sich ein violetter Niederschlag ab, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol eine undeutlich krystallinische Masse von violetter, metallisch glänzender Farbe mit dem Smp. 200° (unscharf) lieferte, während das reine Benzol-azo- α -naphthylaminchlorhydrat bei 204° schmilzt. Die Versuche, daraus die freie Aminoazoverbindung zu gewinnen, indem man das Produkt mit Alkalien behandelte und sukzessive mit Benzol, Äther und Ligroin ausschüttelte, waren nicht ganz befriedigend. Obschon man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels an den Gefäßwänden charakteristische verzweigte Krystallgruppierungen von Benzol-azo- α -naphthylamin wahrnehmen konnte, waren diese doch stets von einer anderen amorphen dunkleren Substanz (anscheinend dem unter a) beschriebenen Produkt) begleitet. Wegen der Unmöglichkeit, die krystallinische Verbindung in einer zur Analyse geeigneten Menge und Reinheit zu gewinnen, wurde der nach dem Verdampfen einer möglichst krystallreichen ätherischen Lösung bleibende Rückstand parallel mit reiner Aminoazoverbindung (Smp. 123°—124°) einer mikrochemischen Untersuchung unterworfen. Farbe und Krystallgruppierung waren ganz ähnlich. Bei Annäherung eines Tropfens konz. Salzsäure trat die gleiche violette Färbung ein (Bildung von Chlorhydrat). Ammoniakdämpfe stellten die ursprüngliche gelborange Farbe der Krystalle wieder her. Was das in größeren Mengen gebildete dunkle Nebenprodukt anbelangt, so schien es nach seiner Farbe, seinen Löslichkeitsverhältnissen dem unter a) geschilderten ganz ähnlich

zu sein, zeigte aber einen geringen Unterschied im Verhalten gegen konz. Schwefelsäure. Es löste sich nämlich darin mit dunkelblauvioletter Farbe auf, die beim Verdünnen dieselbe violettrote Lösungsfarbe wie das Dinaphthylaminindisazobenzol gab.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß sich dieses Nebenprodukt bei der Reaktion stets bildet. Das bei niedrigeren Temperaturen entstehende Produkt färbt konz. Schwefelsäure blauviolett, während das bei Anwendung höherer Temperaturen gebildete konz. Schwefelsäure grün färbt. Weiteren Untersuchungen muß es überlassen bleiben, die Zusammensetzung dieser Produkte aufzuklären.

c) 5 g Benzol-azo- α -naphthol, 15 ccm 40 prozent. Ammoniaklösung, 15 ccm konz. Ammoniak wurden 48 Stunden lang auf 120° bis 130° erhitzt.

Als Hauptprodukt der Reaktion erhielt man eine in Alkalien unlösliche Substanz, die sich ähnlich der unter a) beschriebenen verhielt.

II. Die Reaktion zwischen dem Schwefligsäureester des Benzol-azo- β -Naphthols und Ammoniak.

Wie oben erwähnt, gelingt die Amidierung des Benzol-azo- β -Naphthols bei längerem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 160° nicht. Im Rohre finden sich die gut gebildeten Krystalle von Benzol-azo- β -Naphthol unverändert vor. Beim Abgießen von der wäßrigammoniakalischen Lösung und beim Auswaschen des Farbstoffes bemerkt man in der alkalischen Flüssigkeit eine für β -Naphthol charakteristische violette Fluorescenz, die auf die Zerstörung eines Teils der Oxy-azo-Verbindung hindeutet.

6 g Natriumsalz des Schwefligsäureesters (S. 523), 10 ccm 40 prozent. Ammonsulfitlösung, 10 ccm konz. Ammoniak (in ein besonderes Rohr gefüllt) wurden zunächst 3 Stunden lang auf 205°, alsdann 9 Stunden lang auf 170° erhitzt.

Der Rohrinhalt bildete eine trübe gelbe Flüssigkeit, in der dunkle sähe Flocken schwammen. Das von der Mutterlauge befreite Produkt besaß einen eigenartigen angenehmen Geruch, in dem man den β -Naphtholgeruch zunächst nicht wahrnahm. Die Hauptmenge desselben zeigte basische Eigenschaften, denn es löste sich in heißer verdünnter Salzsäure auf. Das gereinigte Produkt reichte zu einer Analyse nicht aus. Vermutlich bleibt die Reaktion bei dem Austausch des Hydroxyls gegen die Amidogruppe nicht stehen. Dafür spricht der hohe Smp. (253°) der Substanz, die aus der sauren Lösung mit Alkali abgeschieden und aus Benzol umkrystallisiert wurde.

Eine neue Synthese des o-Oxyazobenzols;

von

N. N. Woroshtzow.

Orthooxyazobenzol wurde zuerst von E. Bamberger¹⁾ in geringen Mengen neben anderen Produkten bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Nitrosobenzol erhalten. Derselbe Forscher hat auch die Bildung dieser Verbindung (ca. 1^o%) neben Para-oxy-azobenzol beim Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit Phenol festgestellt und hat eine synthetische Methode zu deren Gewinnung, bestehend in der Kondensation von Nitrosobenzol mit o-Anisidin in Eisessig²⁾, in Vorschlag gebracht.

Das Verfahren liefert das o-Methoxyazobenzol in Ausbeuten, die erheblich niedriger als die theoretischen sind. Aus 10,6 g des Reaktionsgemisches erhält man 4,5 g an rohem Äther, den man noch zu fraktionieren und zu entmethylieren hat, wodurch sich die Ausbeute an reinem Orthooxyazobenzol noch mehr reduziert.

Es schien von Interesse, das o-Oxyazobenzol in üblicher Weise zu gewinnen, indem man ein Benzoldiazoniumsalz mit einem para-substituierten Phenol kombinierte, um die Azogruppe in Ortho-Stellung zum Hydroxyl einzuführen, und dann die zum Hydroxyl para-ständige Gruppe durch Wasserstoff ersetzte. Wie bekannt, sind p-Nitrophenol³⁾ wie auch p-Aminophenol,⁴⁾ welche für diesen Zweck am geeignetesten zu sein scheinen — kuppelungsunfähig. Nimmt man aber der Amidogruppe im p-Aminophenol ihre Reaktionsfähigkeit durch Acetylierung, so erhält man ein Produkt, das als Azokomponente leicht und quantitativ reagiert.⁵⁾ Auf diesem Wege wurde das meta-Acetamino-o-oxyazobenzol dargestellt. Letzteres spaltet die Elemente der Essigsäure beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure ab und geht in das m-Amino-o-oxyazobenzolchlor-

¹⁾ Ber. 33, 1988 ff. (1900). ²⁾ Dasselbat S. 3188.

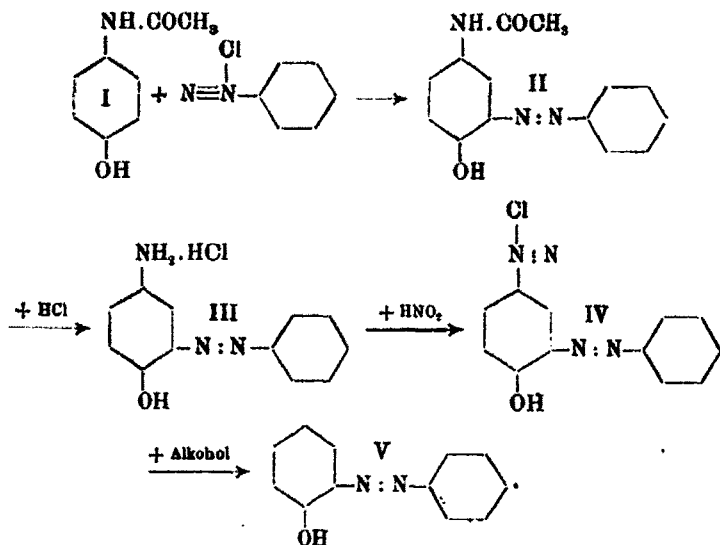
³⁾ Vergl. Altschul, Chem. Ztg. 1898, S. 115.

⁴⁾ Lefèvre, *Traité des mat. color.* I, S. 108.

⁵⁾ Vergl. Friedländer VII, S. 417.

hydrat über. Ähnlich dem Aminoazobenzol zersetzt sich das m-Amino-o-oxyazobenzol bei längerem Erhitzen mit Salzsäure, indem es in einfachere farblose Körper übergeht. Die freie Base läßt sich durch Einengen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak erhalten. Beim Diazotieren der Base nach der Methode von Hantzsch und Jochens¹⁾ mit Amylnitrit in Eisessiglösung entsteht ein Diazoniumsalz, das beim Erhitzen mit Alkohol Stickstoff abspaltet und das o-Oxyazobenzol liefert. Die Ausbeuten an destilliertem Produkt sind ziemlich befriedigend und betragen mehr als 50% der Theorie, auf das Chlorhydrat berechnet. Das Verfahren kann also neben dem Bambergerschen empfohlen werden.

Die Umwandlung gibt folgendes Schema wieder:



Para-Acetaminophenol (I).

44 g p-Aminophenolchlorhydrat und 25 g wasserfreies Natriumacetat werden zusammen fein zerrieben. Zum Gemische setzt man 45 g Eisessig und 36 g Essigsäureanhydrid hinzu.

Das Ganze wird auf dem Ölbad unter häufigem Schütteln während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf $185^\circ\text{--}140^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man die Säure vom Niederschlag ab, der aus Wasser in farblosen Prismen

¹⁾ Ber. 34, 3442 (1901).

(Smp. 165°) krystallisiert und demnach reines Monoacetyl-p-aminophenol ist. Zu dem essigsäuren Filtrat fügt man Sodapulver hinzu, wodurch noch eine erhebliche Menge des Acetylproduktes gewonnen wird. Die gesamte Ausbeute an umkrystallisierter Substanz beträgt 33,5 g.

Meta-Acetamino-o-Oxyazobenzol (II).

12 g p-Acetaminophenol werden warm in 180 ccm 15 prozent. Soda-lösung und 140 ccm Wasser aufgelöst.

Nach dem Erkalten gießt man zu der schwach grün gefärbten Lösung eine eisgekühlte Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (aus 7,5 g Anilin), die einen möglichst geringen Überschuß von Salzsäure enthält. Es geht eine ruhige Kuppelung von staten unter Bildung eines gelben Azofarbstoffes. Derselbe krystallisiert aus Eisessig in kleinen strohgelben Nadeln. Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt beträgt 17,5 g.

Die Substanz ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heißem schwer löslich; mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. In Alkohol und Eisessig ist sie in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwieriger löslich; in Benzol und Äther ist sie schwer löslich. In Soda und Natronlauge löst sich der Farbstoff mit orangeroter Farbe auf. Er schmilzt bei 226°.

0,1619 g lieferten 23,1 ccm Stickstoff bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$:		Gefunden:
N	16,47	16,31 %.

Meta-Amino-o-Oxyazobenzolchlorhydrat (III).

10 g des Acetylderivats werden mit 70 ccm Alkohol zu einem Teig von breiiger Konsistenz verrührt. Hierauf setzt man 70 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu und erhitzt das Ganze in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase bis zur vollständigen Lösung.

Alsdann kocht man noch ca. 20 Minuten lang. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit sind dann Krystalle des Chlorhydrates des m-Amino-o-oxyazobenzols wahrnehmbar und die Farbe der Lösung ist von rot in gelb umgeschlagen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von goldgelben Krystallen, die in Alkohol löslich sind. Das daraus umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 204°–205°. Die Ausbeute beträgt 8 g. Aus der Mutterlauge fällt beim Verdünnen unverseiftes Acetylderivat aus, das mit einer weiteren Portion auf Amino-oxyazobenzol verarbeitet werden kann.

Es ist zweckmäßig, nicht die ganze Menge der Acetylverbindung zu versapfen, um eine Zerstörung des gebildeten Amino-oxyazobenzols zu verhindern.

Zur Gewinnung der freien Aminoverbindung wurde das Chlorhydrat in Alkohol gelöst, die Lösung mit einem geringen Überschuß von Ammoniak versetzt und eingeeengt, wobei sich dunkelrote Krystalle der freien Base ausschieden. Diese stellten aber noch nicht die reine Verbindung

dar, wie die zu niedrig gefundenen Analysenwerte ergaben. Scheinbar haftet ihnen noch etwas der Acetylverbindung an. Vorteilhafter ist es, die Acetylverbindung durch Alkali zu verseifen.

Tatsächlich genügt dafür ein 2–3 stündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge, bis die Lösungsfarbe intensiv violettrot wird und in den roten Tupfen auf Filtrierpapier die gelben Ränder verschwinden. Auf Zusatz verdünnter Säure scheidet sich die Aminoazobase in gut ausgebildeten mikroskopischen Krystallen aus, die zur vollständigen Reinigung nur einmal umkrystallisiert zu werden brauchen. Sie zeigt dann den Smp. 134°–135°.

Die Substanz ist in Alkohol und anderen organischen Solventien leicht löslich, in heißem Wasser kaum löslich; in verdünnter Salzsäure löst sie sich etwas leichter auf. Ihre alkalischen und sodaalkalischen Lösungen sind von violetter Farbe. Sie färbt Seide (in essigsauerm Bade) rötlich braun, was in Rücksicht auf ihre einfache Zusammensetzung nicht selbstverständlich erscheint.

0,1352 g Base lieferten 23,5 ccm Stickstoff bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3O$:

Gefunden:

N

19,72

19,88 %.

Ortho-Oxyazobenzol (IV).

Der Mischung von 8 g m-Amino-o-oxyazobenzolchlorhydrat und 80 ccm Eisessig wurden unter Köhlen und stetem Rühren 4 g Amylnitrit allmählich hinzugefügt.

Auf Zugabe von 100–150 ccm Äther setzte sich das Diazoniumsalz (IV), als gelbrosiges Pulver nieder, das mit Äther gewaschen wurde. Die trockne Verbindung reizt stark die Schleimhäute und scheint an der Luft ziemlich beständig zu sein. Sie löst sich in kaltem Alkohol ohne Zersetzung auf. Beim Kochen der alkoholischen Lösung tritt unter Stickstoffentwicklung lebhaftere Reaktion ein. Der ca. 15 ccm betragenden Lösung wurde etwas gepulvertes Kupferoxydul¹⁾ zugesetzt und dieselbe am Rückfußkühler 4 Stunden lang gekocht; hierauf wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Man erhielt 3,2 g Destillat, dessen reinste Fraktion ohne weiteres bei 82°, der größte Teil aber bei 75° schmolz. Der Kolbenrückstand enthielt noch etwas destillationsfähige Substanz, die aber bei der geringeren Konzentration mit Dampf nur schwer übergeht.

Zur weiteren Identifizierung des Produktes mit o-Oxyazobenzol wurde sein von Bamberger beschriebenes Kupfersalz durch Umsetzen mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung dargestellt. Die braunen Nadelchen des Salzes schmolzen Bambergers Angaben entsprechend bei 225°–226°.

¹⁾ Vergl. Fr. Ullmann u. Gadiant Engi, Ber. 37, 2972 (1903).

Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und über das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon;

von

A. Heiduschka und O. Rothacker.

(Mittellung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der
Königl. Universität München.)

Analog dem Benzaldehyd¹⁾ bilden auch die Nitrobenzaldehyde mit dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon sowohl die nitrierten Indogenide, wie auch Bispyrazolonderivate. Mit diesen nitrierten Indogeniden wurden Reduktionsversuche auf die verschiedenste Weise durchgeführt, ohne dabei zu brauchbaren Resultaten zu gelangen. Es zeigte sich, daß das o-Nitroindogenid und das m-Nitroindogenid bei der Reduktion der essigsäuren Lösung mit Zinkstaub entfärbt wurden.

Aus den Lösungen fielen beim Verdünnen mit Wasser stark verharzte Produkte aus; analysenreine Substanzen ließen sich daraus nicht gewinnen. Das p-Nitroindogenid lieferte bei diesem Prozeß eine gefärbte Schmiere. Bei der Ausführung der Reduktion mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure wurde eine Harzbildung umgangen; beim Ortho- und Meta-indogenid bildeten sich nebeneinander salzsaure Salze und Zinnchloriddoppelsalze mehrerer Stoffe, deren vollständige Trennung und Isolierung trotz langwieriger Versuche nicht durchzuführen war. Beim p-Nitroindogenid entsteht ein gelbgefärbtes Zinnchloriddoppelsalz, das beim Eintragen in Wasser sich zersetzt. Es scheidet sich ein orangeroter Stoff von schwach basischem Charakter aus, dessen Konstitution sich aber leider nicht aufklären ließ.

Kondensationsprodukte des Phenylmethylpyrazolons mit aromatischen Ketonen sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Knorr²⁾ erhielt beim Kochen von Phenylmethyl-

¹⁾ Knorr, Ann. Chem. 238, 181; Himmelbauer, dies. Journ. [2] 54, 206.

²⁾ Ann. Chem. 238, 180.

pyrazolon mit überschüssigem Aceton ein Indogenid, das 4-Iso-propylen-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, beim Kochen molekularer Mengen beider das entsprechende Bispyrazolonderivat. Pelizzari¹⁾ erhielt das 4-Methylen-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Kondensation mit alkoholischer Salzsäure. Nach diesen Methoden ließ sich eine Kondensation des Phenylmethylpyrazolons mit aromatischen Ketonen nicht bewirken. Auch die bisher bekannten bei Aldehyden²⁾ angewendeten Verfahren versagten hier. Weitere Versuche ergaben dann, daß bei Verwendung von $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel die Reaktion mit Acetophenon und Benzophenon glatt verläuft. Allerdings bilden sich hierbei nur die Indogenide, Bispyrazolonderivate entstanden nicht, es werden Kondensationsprodukte³⁾ erhalten, deren Analysen folgenden Formeln entsprechen:



Das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon wurde von Knorr⁴⁾ durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolons oder des 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolons dargestellt und beschrieben. Bei dieser Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein Zinnchloriddoppelsalz; das Chlorhydrat desamins erhält man durch Eintragen des Doppelsalzes in wenig Wasser. Das freie Amin geht äußerst leicht in 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon und in Rubazonsäure⁵⁾ über, so daß sich die sonst allgemein aus Aminen erhältlichen Produkte, wie Harnstoffe und Acidinderivate nicht bildeten. Aber es gelang, die Base zu diazotieren und auch eine Reihe Schiff'scher Basen herzustellen. Bei den gewöhnlich angewendeten Diazotierungsmethoden bildeten sich auch neben wenig Rubazonsäure das 4-Ketopyrazolon. Wird jedoch das Chlorhydrat des Phenylmethylaminopyrazolons in Eisessig suspendiert und mit der berechneten Menge trocknen Natriumnitrits nach und nach versetzt, so löst sich das Amino-

¹⁾ Ann. Chem. 255, 249.

²⁾ Mon. 17, 357; Ber. 30, 864.

³⁾ Ber. 32, 1435.

⁴⁾ Ann. Chem., 238, 192.

Knorr u. Pschorr, Ann. Chem. 290, 50.

pyrazolon und der in Lösung gegangener Stoff zeigt ganz den Charakter einer Diazoverbindung. Beim Erwärmen der Lösung entsteht ein gelber Stoff, der sich mit dem von Pschorr¹⁾ aus dem Phenylmethylketopyrazolon durch Reduktion erhaltenen Phenylmethyloxypyrazolon identisch erwies. Alkalien zersetzen die Diazolösung unter stürmischer Stickstoffentwicklung. Kupplungsprodukte mit Phenolen konnten nicht erhalten werden. Beim Versetzen dieser konzentrierten essigsauren Diazolösung mit einer essigsauren Lösung von Anilin oder Toluidin entstehen tiefdunkelrote Färbungen, durch Zusatz von Wasser werden dann rote Flocken ausgefällt, die in Alkalien und Eisessig löslich sind.

Knorr²⁾ erhielt durch Eingießen der Eisessiglösung des Phenylmethylaminopyrazolons in eine Benzaldehydlösung und Ausfällen mit Äther eine einfache Schiffsche Base. Analoge Kondensationsprodukte wurden auch erhalten beim Zimtaldehyd und dem o-Nitrobenzaldehyd. Andere Aldehyde ergaben bei der Einwirkung auf Phenylmethylaminopyrazolon eine starke Ausscheidung von Rubazonsäure. Bei Anwendung des salzsauren Salzes verschiedener aromatischer Aldehyde³⁾ wie z. B. bei Oxybenzaldehyd, Vanillin, Piperonal, Anisaldehyd wurden Kondensationsprodukte erhalten, deren Analysenresultate es wahrscheinlich machen, daß sich in diesen Fällen 2 Moleküle Amin mit 3 Molekülen Aldehyd kondensieren.⁴⁾

Experimenteller Teil.

Kondensationsprodukte von Nitrobenzaldehyden mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Die Darstellungsweise der aus den Nitrobenzaldehyden und Phenylmethylpyrazolon entstehenden Indogenide⁵⁾ und Bispyrazolonderivaten ist folgende: 5 Teile Nitrobenzaldehyd werden mit 6 Teilen Phenylmethylpyrazolon 10 Minuten lang auf 140° erwärmt. Die Schmelze löst man dann in kochendem Alkohol oder beim p-Nitrobenzaldehyd in Eisessig auf. Nach

¹⁾ A. a. O. ²⁾ Ann. Chem. 238, 190.

³⁾ Rothacker, Dissertation, München, 1909.

⁴⁾ Vergl. auch Kühling, Ber. 27, 567.

⁵⁾ Tambor, Ber. 33, 866.

dem Erkalten scheidet sich bei Anwendung von o-Nitrobenzaldehyd ein Gemenge des betreffenden Indogenids und des betreffenden Bispyrazolonderivates aus, während aus der Lösung der Schmelze des m- und p-Nitrobenzaldehyds dieses Gemisch sich erst durch Eingießen in verdünnte Salzsäure bzw. in Wasser abscheidet. Das Indogenid wird durch Benzol von dem Bispyrazolonderivat getrennt. Beide Gruppen, die Indogenide wie die Bispyrazolonderivate, reinigt man endlich durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

**o-Nitro-4-benzyliden-1-phenyl-3-methyl-
5-pyrazolon.¹⁾**

Das Indogenid krystallisiert in roten Nadeln, die bei 157° schmelzen und sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol lösen.

0,1086 g gaben 0,2670 g CO₂ und 0,0426 g H₂O.

0,1040 g gaben 12,5 ccm N bei 14° und 728 mm.

C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ .	Ber. C 66,45	H 4,23	N 13,68 %
	Gef. C 66,44	H 4,32	N 13,69 „.

**o-Nitro-4-benzyliden-bis-1-phenyl-3-methyl-
5-pyrazolon.**

Schwach gelbliche Blättchen, die sich leicht in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol lösen. Sie sind unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform und schmelzen unter Zersetzung bei 146°.

0,1112 g gaben 0,2740 g CO₂ und 0,0484 g H₂O.

0,1465 g gaben 18,8 ccm N bei 16° und 729 mm.

C ₂₇ H ₂₃ N ₅ O ₄ .	Ber. C 67,36	H 4,78	N 14,55 %
	Gef. C 67,20	H 4,84	N 14,54 „.

**m-Nitro-4-benzyliden-1-phenyl-3-methyl-
5-pyrazolon.**

Scharlachrote Nadelchen vom Schmelzpunkt 162°, die in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

0,1136 g gaben 0,2762 g CO₂ und 0,0440 g H₂O.

0,1364 g gaben 16,4 ccm N bei 14° und 728 mm.

C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ .	Ber. C 66,45	H 4,23	N 13,68 %
	Gef. C 66,31	H 4,30	N 13,70 „.

¹⁾ Sachs u. Sichel, Ber. 37, 1870.

m-Nitro-4-benzyliden-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Schwachgelbe Blättchen, die sich in Eisessig sehr leicht lösen, dagegen schwer in Alkohol. In Äther, Benzol und Chloroform sind sie unlöslich. Bei 150° schmilzt die Verbindung unter Zersetzung.

0,1256 g gaben 0,3096 g CO₂ und 0,0550 g H₂O.

0,1168 g gaben 15,00 ccm N bei 15,5° und 727 mm.

C₂₇H₂₃N₅O₄. Ber. C 67,86 H 4,78 N 14,55 %
Gef. C 67,28 H 4,87 N 14,56 „.

p-Nitro-4-benzyliden-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Derbe, braunrote Krystalle vom Smp. 171°, die sich in Alkohol sehr schwer, leicht dagegen in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin lösen.

0,1026 g gaben 0,2500 g CO₂ und 0,0898 g H₂O.

0,1345 g gaben 16,2 ccm N bei 15° und 780 mm.

C₁₇H₁₃N₃O₄. Ber. C 66,45 H 4,23 N 13,68 %
Gef. C 66,44 H 4,31 N 13,71 „.

Bei der Reduktion dieses Indogenids entsteht das Zinnchloriddoppelsalz eines orangeroten Farbstoffes, der aus Alkohol bei 205° schmilzt. Er besitzt schwach basischen Charakter und zeigt nicht die charakteristischen Eigenschaften eines primären Amins.

Gießt man die Eisessiglösung der ursprünglichen Schmelze, aus der sich beim Stehen ein Teil des Indogenides abscheidet, in Wasser, so scheiden sich weitere Mengen davon in Mischung mit wenig Bispyrazolonderivat aus. Die Menge des letzteren ist sehr gering und wurde daher nicht näher untersucht.

Kondensationsprodukt aus Acetophenon und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Darstellung: 15 Teile Pyrazolon werden mit 10 Teilen Acetophenon und 5 Teilen Chlorzink 10 Minuten lang auf 140° erwärmt. Die Schmelze löst man in heißem Alkohol und gießt die Lösung in verdünnte wäßrige Salzsäure. Hierbei scheidet sich gelbes Öl ab, das auf Zusatz von Eis zu einer körnigen Masse erstarrt. Letztere wird aus wenig Alkohol

zweimal umkrystallisiert. Das Produkt stellt kleine orange-farbene Krystalle dar, die in Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig und Chloroform leicht löslich sind. In kaltem Alkohol lösen sie sich etwas schwerer und schmelzen bei 89°.

0,1920 g gaben 0,5504 g CO₂ und 0,1020 g H₂O.

0,1240 g gaben 11,2 ccm N bei 16° und 727 mm.

C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O:	Ber. C	73,26	H	5,80	N	10,14 %
	Gef. C	73,18	H	5,90	N	10,21 „

Kondensationsprodukt aus Benzophenon und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

10 Teile Phenylmethylpyrazolon, 10 Teile Benzophenon und 5 Teile Chlorzink werden 10 Minuten lang auf 150° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung in verdünnte wässrige Salzsäure gegossen. Das Indogenid scheidet sich in Form eines Öles ab, das beim Stehen von selbst erstarrt und mehreremal aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Es stellt dunkelorange-rote Blättchen dar, die bei 133° schmelzen. Sie sind leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und lösen sich auch in Alkohol bedeutend leichter, als das entsprechende Kondensationsprodukt mit Acetophenon.

0,1432 g gaben 0,4284 g CO₂ und 0,0696 g H₂O.

0,1400 g gaben 10,2 ccm N bei 16° und 729 mm.

C ₂₃ H ₁₉ N ₂ O.	Ber. C	81,86	H	5,33	N	8,28 %
	Gef. C	81,59	H	5,40	N	8,26 „

1-Phenyl-3-methyl-4-styriren-amino-5-pyrazolon.

Darstellung: 10 Teile 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon werden in 30 Teilen Eisessig gelöst und in die kochende Lösung so lange Zinkstaub eingetragen, bis sie völlig entfärbt ist. Das farblose Reaktionsprodukt wird in eine Mischung von 10 Teilen Zimtaldehyd und 20 Teilen Alkohol filtriert und nach Zusatz von 50 ccm Äther eine Stunde lang stehen gelassen. Es scheiden sich dann Krystalle ab. Zum Zwecke der Reinigung werden dieselben in heißem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Man erhält auf diese Weise rötlichbraune Krystalle vom Smp. 192°, die sich leicht in Alkohol lösen. Beim Kochen mit wässrigen

Alkalien entsteht Zimtaldehyd und eine violette Lösung, die für die Rubazonsäure charakteristisch ist.¹⁾

0,1282 g gaben 0,3406 g CO₂ und 0,0684 g H₂O.

0,1164 g gaben 14,5 ccm N bei 14° und 715 mm.

C ₁₀ H ₁₇ N ₃ O.	Ber. C 75,25	H 5,61	N 13,86 %
	Gef. C 75,10	H 5,69	N 13,94 „

o-Nitrobenzyliden-4-amino-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Die in gleicher Weise wie bei dem vorhergehenden Derivat erhaltene Reduktionsflüssigkeit wird in eine Lösung von 10 Teilen o-Nitrobenzaldehyd in 50 Teilen Alkohol filtriert und mit 80 ccm Äther vermischt. Die sich ausscheidenden Blättchen werden aus Alkohol umkrystallisiert. Dieselbe Base entsteht auch, wenn man gleiche Teile salzsaures Phenylmethylaminopyrazolon und o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung vereinigt. Man erhält in beiden Fällen fleischrote Blättchen, die bei 198° schmelzen. Sie sind in kaltem Alkohol schwer löslich, unlöslich in Äther. Alkalien zerlegen beim Kochen die Base in o-Nitrobenzaldehyd und Rubazonsäure.

0,1854 g gaben 0,3140 g CO₂ und 0,0528 g H₂O.

0,1840 g gaben 20,6 ccm N bei 18° und 719 mm.

C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₃ .	Ber. C 63,35	H 4,35	N 17,39 %
	Gef. C 63,25	H 4,33	N 17,36 „

Salzsaures 4-Amino-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und o-Oxybenzaldehyd.

Gibt man zu einer Lösung von 10 Teilen Phenylmethylaminopyrazolonchlorhydrat in 50 Teilen absolutem Alkohol 10 Teile o-Oxybenzaldehyd, so bleibt die Mischung zuerst klar und von rein gelber Farbe. Dann scheidet sich daraus plötzlich unter Erwärmung ein gelber Niederschlag aus, der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist; er wurde deswegen nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther ausgekocht, um ihn zu reinigen. Es entsteht so ein gelbes, bei 360° noch nicht schmelzendes Pulver, das bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure Salicylaldehyd abspaltet und in einen roten, alkohollöslichen Stoff übergeht, der beim Kochen mit

¹⁾ Ann. Chem. 238, 192.

540 Heiduschka u. Rothacker: Über das 1-Phenyl- etc.

Alkalien weiterhin Salicylaldehyd abgibt. Die Lösung färbt sich dabei violett, wodurch sich die Bildung von Rubazonsäure anzeigt und dies Verhalten¹⁾ spricht für eine Rückbildung in Aminopyrazolon.

0,1924 g gaben 0,5026 g CO₂ und 0,0882 g H₂O.

0,1472 g gaben 0,3888 g CO₂ und 0,0674 g H₂O.

0,1140 g gaben 0,2978 g CO₂ und 0,0520 g H₂O.

0,1418 g gaben 15 ccm N bei 14° und 730 mm.

0,1734 g gaben 18,4 ccm N bei 14° und 729 mm.

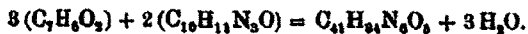
Die prozentische Zusammensetzung aus den Analysen ergibt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	—	—	71,24	71,11	71,25 %
H	—	—	5,09	5,09	5,07 „
N	12,09	12,11	—	—	— „

Diese Resultate entsprechen der Formel C₁₁H₁₄N₆O₆, der folgende prozentische Zahlen zukommen:

C 71,27 H 4,96 N 12,18 %.

Rühling¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf parasubstituierte salzsaure Amine Kondensationsprodukte, die aus 3 Molekülen Aldehyd und 2 Molekülen des Amins unter Austritt von Wasser sich gebildet hatten. Auch die Analysen des von dem gleichen Autor erwähnten Kondensationsproduktes aus ω -Naphthylamin mit Benzaldehyd weisen auf eine gleiche Bildung hin. Ganz analog scheinen sich die oben angeführten Aldehyde mit dem salzsauren Phenylmethylaminopyrazolon zu verhalten. Die den Analysenresultaten entsprechende Formel C₁₁H₁₄N₆O₆ entspricht einem Kondensationsprodukt aus 3 Molekülen o-Oxybenzaldehyd und 2 Molekülen Phenylmethylaminopyrazolon. Die Reaktion verläuft demnach wahrscheinlich in folgendem Sinne:



Salzsaures 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon und Vanillin.

10 Teile Phenylmethylaminopyrazolonchlorhydrat erwärmt man mit 10 Teilen Vanillin und 50 Teilen absolutem Alkohol auf dem Wasserbade. Der entstehende Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol und Äther nach-

¹⁾ Ber. 27, 567, 571.

gewaschen. Durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Äther wird das Produkt gereinigt. Es stellt ein gelbes, bei 360° noch nicht schmelzendes Pulver dar, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

0,1398 g gaben 0,8464 g CO₂ und 0,0654 g H₂O.

0,1684 g gaben 0,4046 g CO₂ und 0,0760 g H₂O.

0,1214 g gaben 11,8 ccm N bei 16° und 720 mm.

0,1098 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 722 m.

Hieraus ergibt sich folgende prozentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	67,58	67,53 %
H	—	—	5,20	5,17 „
N	10,88	10,78	—	— „

Diese Resultate entsprechen der Formel:



Auch hier ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Reaktion wie folgt verlaufen.



Salzsaures 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon und Piperonal.

Gleiche Teile salzsaures Phenylmethylaminopyrazolon und Piperonal werden mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten stellt man über Nacht beiseite, filtriert den entstandenen Niederschlag ab, und reinigt ihn durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther. Es scheiden sich gelbe Krystallklumpen aus, die bei 235° schmelzen, in Alkohol ziemlich leicht, in Äther nicht löslich sind. Alkalien lösen die Krystalle mit orangegelber Farbe.

0,1122 g gaben 0,2788 g CO₂ und 0,0482 g H₂O.

0,1198 g gaben 11,3 ccm N bei 16° und 729 mm.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

C 66,55 H 4,77 N 10,69 %,

die der Formel



entspricht.

Auch diese Formel stimmt mit folgender Gleichung überein:



Salzsaures 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon
und Anisaldehyd.

Erwärmt man gleiche Teile salzsaures Phenylmethylaminopyrazolon und Anisaldehyd mit der fünffachen Menge absolutem Alkohol auf dem Wasserbad, so tritt eine vollständige Lösung ein, aus der sich erst nach Zusatz von Äther gelbe Krystalle abscheiden. Zum Zwecke der Reinigung löst man sie in heißem Alkohol, gibt hierzu gleichviel Äther und stellt zur Krystallisation beiseite. Das ausgeschiedene Produkt stellt mikroskopisch kleine gelbe Krystalle dar, die bei 252° schmelzen. Sie sind in Alkohol ziemlich leicht löslich, unlöslich in Äther. Alkalien lösen diesen Stoff mit orangegelber Farbe.

0,1348 g gaben 0,3490 g CO₂ und 0,0698 g H₂O.

0,1256 g gaben 12,6 cem N bei 16° und 727 mm.

C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₆ .	Ber. C 70,40	H 5,60	N 11,20%
	Gef. C 70,61	H 5,75	N 11,38 „

Also auch hier lassen die Resultate darauf schließen, daß 3 Mol. Anisaldehyd sich mit 2 Mol. Phenylmethylaminopyrazolon unter Austritt von 2 Mol. Wasser kondensieren:



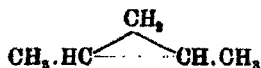
Über 1,2-Dimethyltrimethylen;

von

N. D. Zelinsky und M. N. Ujedinoﬀ.

(Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Moskau.)

Zwecks Darstellung und Studiums des bis jetzt unbekanntem Repräsentanten der Trimethylenderivate — des 1,2-Dimethyltrimethylens — haben wir eine Arbeit unternommen, welche im allgemeinen in folgendem bestand: Darstellung von Hydracetylaceton nach Claisen, Reduktion desselben zu dem entsprechenden Glykol mit darauffolgender Umwandlung in 2,4-Dibrompentan; durch Bromabspaltung von dem Dibromid beabsichtigten wir zu 1,2-Dimethyltrimethylen,



zu gelangen.

Hydracetylaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Trotz genauester Beachtung sämtlicher von Claisen¹⁾ angegebener Bedingungen, auch der von S. Krapivin²⁾ dringend empfohlenen Verbesserungen lieferten unsere ersten Darstellungsversuche von Hydracetylaceton qualitativ und quantitativ unbefriedigende Resultate. Das hat uns zu einer Reihe von Versuchen veranlaßt, welche die günstigsten Reaktionsbedingungen aufgeklärt haben.

Der erste Versuch wurde unter den von S. Krapivin genau angegebenen Bedingungen angestellt. Die Blechbüchse, welche die Cyankaliumlösung und Aceton in den von Claisen angegebenen Mengen enthielt, wurde während des Zugießens des Acetaldehyds dauernd bis -10° bis -12° abgekühlt. Das Produkt wurde dann 10 Stunden lang einer 0° nicht übersteigenden Temperatur überlassen und darauf nach Claisen

¹⁾ Ann. Chem. 306, 324.²⁾ Bull. Soc. Imper., Moskau 1908, S. 77.

bearbeitet. Die Ausbeute erreichte nur 10,5% der Theorie und das Produkt siedete nach viermaliger Destillation zwischen 57°—61° unter 11 mm.

Um etwa einen nachteiligen Einfluß seitens des Eisens der Blechbüchse auszuschließen, wurde derselbe Versuch unter Beibehaltung aller übrigen Bedingungen in einem Glasgefäß unternommen, wobei die Temperaturschwankungen innerhalb —12° bis —8° gehalten wurden. Trotz schlechterer Temperaturbedingungen erhöhte sich die Ausbeute gleich auf 22% und das Produkt siedete bereits nach drei Destillationen bei 78° bis 82° unter 36 mm. — Die Wiederholung dieses Versuches bei einer Temperatur von —11° lieferte 30% eines Produktes von derselben Qualität.

Zur Ausmittlung des Temperatureinflusses wurde die Reaktion bei stärkerer Abkühlung auf —13° bis —15° ausgeführt und das Produkt danach noch 5 Stunden lang bei derselben Temperatur geschüttelt und über Nacht im Eisschrank gelassen. Schon eine zweimalige Destillation lieferte 40—45% eines reinen Produktes.

Zur Bestätigung des bereits aus obigen Versuchen ersichtlichen Zusammenhanges der Reinheit des Produktes mit der Berührungsdauer desselben mit Cyankalium bei der verhältnismäßig hohen Temperatur des Eisschranks, wurde das Produkt, welches unter letztgenannten Bedingungen erhalten worden war, nach zweistündigem Umrühren von der Cyankaliumlösung getrennt. Eine einzige Destillation lieferte 14% Hydracetylaceton mit dem Siedepunkt 62°—64° unter 12 mm.

Unter Anwendung eines 6 stündigen Umrührens bei —14° stieg die Ausbeute an diesem Produkt auf 25%.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in folgender Tabelle zusammengestellt (s. S. 545).

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß sowohl die Reinheit, als auch die Menge des Produktes stark von dem Grade der Abkühlung und von der Umrührungsdauer bei niedriger Temperatur abhängen; bleibt das Produkt über Nacht im Eisschrank stehen, so wird die Gesamtausbeute gesteigert, die Reinheit aber beeinträchtigt. Beides könnte erzielt werden durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf —13° bis —15° und nachfolgendes fortwährendes Umrühren bei derselben

Zelinsky u. Ujedinnoff: 1,2-Dimethyltrimethylen. 545

Temperatur bis zum völligen Verschwinden des Aldehydgeruches. Unter diesen Bedingungen könnten die Ausbeuten an Ketonalkohol voraussichtlich den theoretischen nahe kommen.

Reaktionsgefäß	Grad der Abkühlung	Umrührungsdauer in Stunden	Abkühlungsdauer im Eisschrank in Stunden	Ausbeute in % der Theorie	Qualität des Produktes
Blechbüchse	- 10° bis - 12°	1 St.	10 St.	10,5	Sp. innerh. 4° nach 4 Dest.
Glasgefäß	- 8° bis - 12°	1 „	10 „	22	„ „ 4° „ 4 „
„	- 11° bis - 12°	1 „	10 „	30	„ „ 4° „ 3 „
„	- 13° bis - 15°	5 „	10 „	40—45	„ „ 4° „ 2 „
„	- 11° bis - 13°	2 „	0 „	14	„ „ 2° „ 1 „
„	- 14° bis - 15°	6 „	0 „	25	„ „ 2° „ 1 „

2,4-Pentandiol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

Dies Glykol wurde durch Reduktion des Hydracetylaceton mittelst Natriumamalgam im Kohlensäurestrome erhalten. Hydracetylaceton vom Sdp. 62°—64° unter 12mm wurde in dem dreifachen Gewicht Wasser gelöst; unter stetigem Abkühlen mit Wasser und Umrühren mittelst einer Turbine wurde Kohlensäure eingeleitet und allmählich im Laufe von 5—6 Stunden die anderthalbfache theoretische Menge 3 proz. Natriumamalgams eingeführt. Das Produkt wurde über Nacht stehen gelassen, mit Wasser verdünnt, vom Natriumbicarbonat abfiltriert, mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Äther, dem etwas Alkohol zugesetzt wurde, ausgezogen. Der Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verjagt und das Produkt im Vakuum destilliert. Es ging unter 11 mm zwischen 94°—98° in einer Menge von 90% der Theorie über. — Nach demselben Verfahren, jedoch in minder guten Ausbeuten wurde Pentandiol von A. Porai-Koschitz¹⁾ erhalten.

Die Hauptmenge unseres Produktes siedete bei 97°—98° unter 13 mm und 197,5°—198,5° bei 750 mm.

¹⁾ Journ. russ. chem. Ges. 35, 1112—1116.

546 Zelinsky u. Ujedinoff: 1,2-Dimethyltrimethylen.

0,1102 g gaben 0,2883 g CO₂ und 0,1178 g H₂O.

C ₈ H ₁₂ O ₂ .	Ber. C 57,70	H 11,60 %
	Gef. C 57,61	H 11,96 „

$d^{20}_4 = 0,9685$	} C ₈ H ₁₂ O ₂ .	Ber. MR = 28,16
$n^{20}_D = 1,4849$		Gef. MR = 28,18.

Pentandiol (2,4) ist eine farblose dicke Flüssigkeit, die in Wasser und alkoholhaltigem Äther gut löslich ist. In reinem Äther ist sie schwer löslich.

2,4-Dibrompentan, CH₃.CHBr.CH₂.CHBr.CH₃.

Die Bromierung des Glykols wurde in zugeschmolzenen Röhren durch Erhitzen mit Phosphortribromid ausgeführt. — Zwei Röhren mit je 10 g Glykol und 26 g Phosphortribromid (anderthalbfache theoretische Menge) wurden 4 Stunden lang bei 100° erhitzt, dann geöffnet und nach abermaligem Zerschmelzen noch 5 Stunden lang bei 140° erhitzt. Die homogene, durch Phosphor und seine Verbindungen gelblichrot gefärbte Reaktionsmasse wurde mit kaltem Wasser zersetzt, mit Soda neutralisiert und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet; nach Verjagung des Äthers wurden aus 20 g des in Reaktion genommenen Glykols 35 g Dibromid, was 80% der Theorie ausmacht, gewonnen.

Im Vakuum siedete dasselbe zwischen 60,5°—63° unter 12,5 mm. — Nach abermaliger Destillation wurde eine Hauptfraktion mit dem Sdp. 60° bei 12 mm gewonnen; sie hatte folgende Konstanten:

$d^{20}_4 = 1,6659$	} C ₈ H ₁₀ Br ₂ .	Ber. MR = 40,87
$n^{20}_D = 1,4987$		Gef. MR = 40,52.

A. Porai-Koschitz¹⁾ hat durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf 2,4-Pentandiol bei 100° dasselbe Dibromid in einer Ausbeute von 60% der Theorie erhalten. Die von ihm ermittelte Siedetemperatur weicht ziemlich stark von der unserigen ab: 63,5° bei 9 mm.

¹⁾ A. a. O.

1,2-Dimethyltrimethylen,



Dieser neue Vertreter der Trimethylenderivate wurde gleich seinen früher bekannten Homologen¹⁾ mittelst Zinkstaub aus dem entsprechenden Dibromid erhalten. — Wir bedienten uns eines Apparates, der aus einem Kolben mit Rückflußkühler bestand, dessen oben angebrachtes Ableitungsrohr in einem Schlangenkühler mit Schneesalzmischung mündete. Als Vorlage diente ein Scheidetrichter, der ebenfalls mit Schnee und Salz umgeben war. In den Kolben wurden 80 g Bromid, 60 ccm 80 proz. Alkohols und 35 g Zinkstaub (die vierfache theoretische Menge) gebracht. Die Reaktion begann erst nach 20 bis 25 Minuten langem Umschütteln und verlief ganz ruhig unter geringem Erhitzen. Zwecks völligen Austreibens des Kohlenwasserstoffs wurde das Reaktionsgemisch einige Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der Wasserstrom im Rückflußkühler so reguliert wurde, daß der Alkohol zurückfloß, der sich bildende Kohlenwasserstoff aber in die Schlange eintrat. Der nach 4-stündigem Erhitzen gesammelte Kohlenwasserstoff wurde mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit einem Destillieraufsatz und Schlangenkühler in eine gut gekühlte Vorlage destilliert.

Die ganze Menge ging innerhalb 32°—33° unter Normaldruck über.

Aus 30 g Dibromid wurden 7 g Kohlenwasserstoff, was 71% der theoretischen Ausbeute ausmacht, erhalten.

0,1882 g gaben 0,4332 g CO₂ und 0,1778 g H₂O.

C ₅ H ₁₀ .	Ber. C 85,61	H 14,39	%
	Gef. C 85,50	H 14,39	„

$d^{20}_4 = 0,7025$ $n^{19}_D = 1,3823$ Differenz 2° = 0,0010

$d^{20}_4 = 0,6806$ $n^{19}_D = 1,3813$

¹⁾ G. Gustavson und Popper, N. Demjanow, N. Zelinsky und J. Zelikow, dies. Journ. [2] 58, 458; Ber. 28, 22; Journ. russ. chem. Ges. 34, 217; Ber. 34, 2857.

$$\left. \begin{array}{l} n_{D}^{14} = 1,3798 \\ n_{D}^{16} = 1,3787 \\ n_{D}^{18} = 1,3774 \\ n_{D}^{20} = 1,3763 \end{array} \right\} \text{Differenz } 2^{\circ} = 0,0012.$$

$$\begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{Ber. MR} = 23,01 \\ \text{C}_5\text{H}_{10} \text{ f Ber. MR} = 24,72 \\ \text{Gef. MR bei } 20^{\circ} = 23,64 \\ \text{Gef. MR bei } 10^{\circ} = 23,60 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{Ber. MR} = 23,01 \\ \text{C}_5\text{H}_{10} \text{ f Ber. MR} = 24,72 \\ \text{Gef. MR bei } 20^{\circ} = 23,64 \\ \text{Gef. MR bei } 10^{\circ} = 23,60 \end{array}} \right\} \text{Inkrement} = 0,6.$$

Die Zusammenstellung der experimentell gefundenen mit den theoretisch berechneten Zahlen für die Molekularrefraktion spricht gegen die Anwesenheit einer Doppelbindung in dem erhaltenen Kohlenwasserstoffe. Die Größe des von uns ermittelten Inkrementes kommt derjenigen für Dimethyl(1,1)-trimethylen von G. Gustavson¹⁾ (23,76) sehr nahe.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde beim Schütteln mit 1 proz. Permanganatlösung in einer halben Stunde fast vollkommen oxydiert.

Beim Schütteln mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 : 1 Vol. Wasser) löst sich der Kohlenwasserstoff darin schwer auf und unterscheidet sich in dieser Beziehung von 1,1-Dimethyltrimethylen. Im Gegensatz zu diesem reagiert er auch mit Brom langsam und träge.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 58, 458. Diese Größe ist auf Grund der Angaben von G. Gustavson nach der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

berechnet worden.

Über Methyläthylammoniumchloride;

von

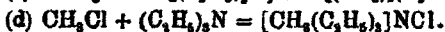
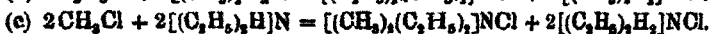
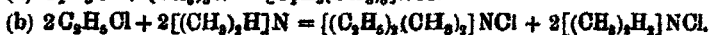
John Edwin Mackenzie.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Edinburgh.)

Von großer Bedeutung ist die Pharmakologie der quaternären Ammoniumchloride. Um die toxische Wirkung der sukzessiven Substitution des Methyls durch Äthyl in der Reihe $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5]\text{NCl}$, $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{NCl}$, $[\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{NCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$, von denen das erste und das letzte Glied käuflich sind, zu studieren, wurden die drei intermediären präpariert. Zu diesem Zweck war es wichtig, die Salze frei von jeder Spur von Substanzen zu erhalten, die eine toxische Wirkung haben könnten.

In einer Abhandlung über die Äquivalenz der Affinitäten des Stickstoffs haben V. Meyer und Lecco¹⁾ die Bereitung dieser Salze geschildert, aber ihre Methode ist sehr mühsam. Bei der Einwirkung von Alkyljodid auf ein Amin wird zuerst das Alkylammoniumjodid erhalten und zunächst mittels frisch gefällten Silberchlorids Jod gegen Chlor ausgetauscht. Die gänzliche Entfernung des Silberchlorids und -bromids vom Ammoniumsalz ist sehr schwer, und weil diese die pharmakologische Wirkung des letzteren sehr stören würden, wurde eine einfachere Methode gesucht.

Die denkbar einfachste war die direkte Einwirkung des Alkylchlorids auf das Amin wie in folgenden Gleichungen ausgedrückt:



Die leicht flüchtigen Substanzen waren in Alkohol gelöst, und es gab keine Schwierigkeit den Überschub dieses oder der

¹⁾ Ann. Chem. 180, 178 (1876).

Reagentien zu entfernen. Wenn ein sekundäres Ammoniumsalz neben dem quaternären gebildet wurde, wurde Alkohol abgedampft, ein kleiner Überschuß wäßriger Kalilauge zugefügt, und das sekundäre Amin abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne gedampft und mit möglichst wenig Alkohol aufgelöst. Das so erhaltene Ammoniumsalz war frei von Kaliumchlorid.

Daß diese Reaktionen nicht in der chemischen Literatur beschrieben werden, scheint auf den Bemerkungen von A. W. Hofmann¹⁾ zu beruhen. „Ich war glücklicher, als ich die Radikale der gewöhnlichen Alkohole in das Anilin einzuführen versuchte. Die Verbindungen dieser Radikale mit dem Chlor, dem Brom und dem Jod schienen für den fraglichen Zweck am geeignetsten. Ich habe in der Tat mit allen diesen Körpern gearbeitet, allein die Anwendung der Chlorüre und Jodüre ist mit Nachteilen verbunden, indem erstere wegen ihrer Flüchtigkeit schwierig zu handhaben sind, letztere aber durch die schnelle Zersetzung der sich bildenden Jodwasserstoffsäure den Prozeß komplizieren. Ich habe mich deshalb vorzugsweise der Bromüre bedient, deren Wirkung hinlänglich scharf und bestimmt ist, um die Anwendung anderer Agentien beinahe auszuschließen“. Er hat jedoch 20 Jahre später Äthylchlorid zur Bereitung von Äthylaminen angewendet.

Trimethyläthylammoniumchlorid.

In einigen Vorversuchen wurde die Einwirkung von einer 33 prozent. Lösung Trimethylamins in Alkohol auf Äthylchlorid beim gewöhnlichen atmosphärischen Druck in der Kälte (Eis-Kochsalzmischung) studiert, aber die Ausbeuten waren sehr schlecht. Es wurde wie folgt gearbeitet. Alle Reagentien und Geräte wurden mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. 13,5 g 33 prozent. Lösung Trimethylamins in Alkohol und 18,5 g Äthylchlorid wurden in ein Schmelzrohr gebracht, das Rohr zugeschmolzen und der Inhalt über Nacht auf die gewöhnliche Zimmertemperatur steigen gelassen. Dabei sieht man, daß einige Kubikzentimeter einer schweren Flüssigkeit sich von der Lösung getrennt haben. Nach Erhitzen bis 40° im Schießofen

¹⁾ Ann. Chem. 74, 127 (1850).

während 4 Stunden war die Menge der schweren Flüssigkeit etwas größer, aber nach 6 weiteren Stunden wurde sie nicht vergrößert. Das Rohr wurde gekühlt, geöffnet, und das unveränderte Trimethylamin und Äthylchlorid in ein anderes Schmelzrohr, welches in Kältemischung getaucht war, durch Erhitzen auf 60°—70° abdestilliert. Der Alkohol wurde dann durch höheres Erwärmen getrennt abdestilliert, und der Rückstand in einer Porzellanschale zur Trockne gebracht, zuerst auf dem Dampfbade und dann im Vakuum über Vitriolöl.

Das Trimethyläthylammoniumchlorid zerfließt sehr rasch. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wurden einige kleine Vorversuche gemacht. Schließlich wurde eine wäßrige Lösung des Rückstandes hergestellt und das Chlor nach Volhard bestimmt. Die Menge des Chlorids wurde zu 2,9 g gefunden, d. h. 30% der theoretischen Ausbeute vom Trimethylamin. Berücksichtigt man den Materialverlust bei den Vorversuchen, so ist die totale Ausbeute ungefähr 50% der theoretischen, und beim weiteren Aufarbeiten des unveränderten Amins und Chlorids würde sie höher steigen.

Das gut krystallisierte Platinsalz wurde analysiert.

0,8808 g gaben 0,1268 g Pt.

$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}]_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 33,39 %
Gef. Pt 33,26 „.

Dimethyldiäthylammoniumchlorid.

Dieses Salz wurde nach beiden Gleichungen (b) und (c) bereitet. Im ersten Falle wurden 28 g 33 procent. Lösung Dimethylamins in Methylalkohol und 14,5 g Äthylchlorid im zugeschmolzenen Rohr bis 40° während 10 Stunden im Schieföfen erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs war zwar der Geruch von Dimethylamin bemerkbar, aber beim Destillieren wurde bei 60° Wasserbadtemperatur nur eine sehr kleine Menge Destillat erhalten. Dann wurde der Alkohol abgetrieben. Als ungefähr die Hälfte des Alkohols abdestilliert war, begann in dem Rückstand eine Ausscheidung von Krystallen. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle von der Flüssigkeit getrennt, auf Ton gepreßt; mit Äther gewaschen und über Vitriolöl im Vakuum getrocknet. Die weißen Krystalle wurden zur Chlorbestimmung

552 Mackenzie: Über Methyläthylammoniumchloride.

gebraucht, aber wegen ihrer Zerfließlichkeit wurde der Chlorgehalt etwas niedrig gefunden, obwohl sie ohne Zweifel das Dimethylammoniumchlorid sind.

0,211 g verbrauchten 24,4 ccm N/10-AgNO₃.

$[(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{N}]\text{Cl}$. Ber. Cl 43,5 Gef. 41,1 %.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N}]\text{Cl}$. Ber. Cl 32,4 %.

Zur abgetrennten Flüssigkeit wurde etwas überschüssige Kalilauge zugefügt und alles Dimethylamin abdestilliert. Der Rückstand, mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne gedampft, wurde mit 15 ccm Alkohol gemischt, fleißig geschüttelt und durch Gooch-Tiegel filtriert. Die klare Lösung des Ammoniumsalzes wurde zuerst auf dem Dampfbade und nachher im Vakuum über Vitriolöl getrocknet. Die Ausbeute des farblosen Produkts wurde zu 6,8 g oder 50% der theoretischen gefunden. Beim Glühen auf Platin war keine Spur Kaliumchlorids nachweisbar.

Das Platinsalz krystallisierte in besonders schönen orangegefärbten Prismen; es wurde bei 105° getrocknet und analysiert.

0,514 g gaben 0,166 g Pt.

$[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 31,88 %

Gef. Pt 32,30 „.

Dieselbe Substanz wurde in gleicher Weise aus Diäthylamin und Methylchlorid bereitet. Letzteres wurde nach dem Grovesschen Prozeß bereitet und in bei 0° gesättigter alkoholischer Lösung gebraucht. 7 g Diäthylamin und 30 g Lösung des Methylchlorids wurden 10 Stunden lang auf 45° erwärmt. Beim Köhlen mit Eis schieden sich große glimmerähnliche Krystalle in der etwas gefärbten Lösung aus. Diese Krystalle wurden getrennt, getrocknet und wogen 2,7 g. Mit Natronkalk angerieben, gaben sie einen starken Geruch von Diäthylamin. Das Platinsalz, bei 105° getrocknet, wurde analysiert.

0,3542 g gaben 0,1244 g Pt.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N}]_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 35,07 %

Gef. Pt 35,12 „.

Die von Krystallen des Diäthylammoniumchlorids befreite Lösung wurde, wie oben beschrieben, weiter bearbeitet und die Ausbeute betrug ungefähr 50% der theoretischen. Das Platinsalz wurde bereitet und bei 105° getrocknet.

Mackenzie: Über Methyläthylammoniumchloride. 553

0,2992 g gaben 0,0958 g Pt.

$((\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 31,86%

Gef. Pt 32,02 "

Da die Krystalle des Diäthylammoniumchlorids rein zu sein schienen und genügend zur elektrolytischen Bestimmung vorhanden war, hat Herr Irvine Masson im hiesigen Institut solche Messungen freundlichst unternommen. Die wäßrige Lösung wurde in ein Cantor-Gefäß gebracht und statt eines Telephons wurden ein Mac Gregor-Commutator und Galvanometer benutzt. Das spezifische Leitvermögen des zur Lösung benutzten Wassers war zuerst weniger als 2×10^{-6} , aber es stieg schnell bis $2,9 \times 10^{-6}$ und langsamer während 2 Tagen bis $3,6 \times 10^{-6}$. Die Lösung war ganz neutral. Eine Chlorbestimmung zeigte die Anwesenheit von fast 3% eines Nicht-elektrolyten, wahrscheinlich Alkohol, dessen Menge so klein war, daß sie die elektrolytischen Bestimmungen nicht beeinflußte. Die Resultate stimmen vollständig mit denen von Bredig¹⁾ überein, wie ersichtlich aus folgender Tabelle, wo v = Volume in Litern, 1 Gramm-Äquivalent des Salzes enthaltend, und λ = Äquivalent Leitvermögen in reziproken Ohm, korrigiert für Wasserleitvermögen bedeuten.

Diäthylammoniumchlorid. $t = 25^\circ$.

Serie 1		Serie 2		Bredig	
v	λ	v	λ	v	λ
8,22	98,2	8,22	98,0	—	—
16,42	93,9	16,37	93,7	—	—
32,87	99,0	32,72	98,8	32	98,4
65,79	102,4	65,41	102,5	64	102,2
131,6	105,8	130,7	105,5	128	105,5
263,2	107,7	261,2	107,9	256	107,9
526,4	109,6	523,0	110,0	512	109,6
105,6	111,3	1048	112,4	1024	110,0
				∞	(113,6)

Methyltriäthylammoniumchlorid.

Die Bereitung dieses Salzes wurde genau wie die von Trimethyläthylammoniumchlorid ausgeführt. Das Triäthylamin

¹⁾ Z. phys. Chem. 13, 2. Heft (1894).

siedete bei 89°—91° und war ganz farblos. Mit 10 g Triäthylamin und 25 g einer alkoholischen Lösung von Methylchlorid wurde gearbeitet und eine Ausbeute von 50% der theoretischen erhalten.

Das Platinsalz, bei 105° getrocknet, gab folgende Zahlen.

0,2874 g gaben 0,0882 g Pt.

$(\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 30,56 Gef. Pt 30,69%.

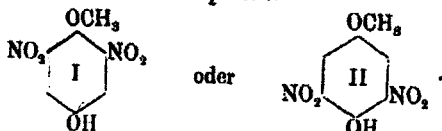
Konstitution des Monomethyläthers des Dinitrohydrochinons von Weselsky und Benedikt. Darstellung einiger Methyl-derivate der Dinitro-p-anisidine;

von

Frédéric Reverdin und Armand de Luc.

Der Eine von uns hat früher¹⁾ das Nitramin eines Dinitromonomethyl-p-anisidins vom Smp. 125° beschrieben, dessen Konstitution noch zu bestimmen blieb. Dieses Nitramin liefert durch Einwirkung von 4 Prozent. Natronlauge den Monomethyläther des Dinitrohydrochinons, welcher bei 102° schmilzt und seinerzeit von Weselsky und Benedikt²⁾ beschrieben wurde.

Aus den Berichtigungen, die in „Beilsteins Handbuch“ (2. Aufl., Supplement 2, S. 1245) enthalten sind, geht jedoch hervor, daß die Konstitution dieses Derivates noch nicht bestimmt wurde, und die Bestimmung scheint auch seither nicht ausgeführt worden zu sein. In der Tat bezeichnet die neue Ausgabe von „Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen“ (S. 632, 5. Zeile oben) diese Verbindung als den Äther des Dinitro-2,6-dioxybenzols 1—4, was den zwei folgenden Konstitutionsformeln entspricht:



Gustav Walther³⁾ hat im Jahre 1904 Untersuchungen

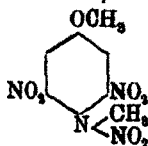
¹⁾ Dies. Journ. [2] 83, 163 (1911).

²⁾ Wien. Mon. 2, 369 (1881).

³⁾ Inaug.-Dissert., vorg. der Universität Basel, 1904.

angestellt zur Ermittlung der genauen Konstitution dieser Verbindungen, ohne jedoch eine experimentelle Lösung der Frage zu erreichen. Immerhin, da er durch Methylierung des Dinitrohydrochinons mit Methylsulfat bei Gegenwart von Kalilauge den Monomethyläther von Weselsky und Benedikt erhielt, und da die OH-Gruppe, welche sich in benachbarter Stellung zu den zwei NO₂-Gruppen befindet, einen negativen Charakter besitzen muß, als die entferntere, schloß er, daß in diese letztere Gruppe, die das Alkali weniger energisch zurückhält, die Methylgruppe eingetreten sei. Diese Erwägungen haben G. Walther zu der Annahme geführt, daß der fragliche Äther der Formel II entspricht.

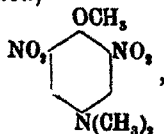
Wir sind auf experimentellem Wege zu demselben Schlusse gekommen. Auch hat uns dies gleichzeitig erlaubt, die Konstitution des Nitramins vom Smp. 125°, von dem oben die Rede war, als diejenige eines Dinitro-3,5-monomethyl-p-anisidins:



festzustellen.

Da das entsprechende Dinitromethylanisidin bei der Reduktion eine als *m*-Diamin identifizierte Base liefert, konnte nur eine Unsicherheit betreffs der NO₂-Gruppen zwischen den Stellungen 2—6 und 3—5 bestehen; wie überdies auch gleicherweise bei dem Hydrochinonerivate.

Zur Lösung der Frage haben wir vorerst das Dinitro-2,6-dimethyl-p-anisidin,



dargestellt, um es alsdann in Nitramin überzuführen.

Hierzu haben wir bei Wasserbadtemperatur auf die methylalkoholische Lösung des Dinitro-2,6-p-anisidins vom Smp. 212° eine halbe Stunde lang Methylsulfat im Überschuße einwirken lassen. Fügt man hierauf zum Produkte Wasser hinzu, so erhält man einen Niederschlag, der nach einigen Minuten kristallinisch wird. Nach der Reinigung

durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und darauf folgend aus verdünnter Essigsäure erhält man schöne gelb-orange gefärbte Nadeln vom Smp. 150°.

Die Verbindung ist in der Kälte in Wasser unlöslich, wenig löslich in der Wärme; sie ist sowohl in kaltem Alkohol, als in Aceton, Essigsäure und Benzol löslich, unlöslich in Ligroin.

0,1245 g gaben 0,2069 g CO₂ und 0,0562 g H₂O.

C ₉ H ₁₁ O ₃ N ₃ .	Ber. C 44,81	H 4,56 %
	Gef. C 45,82	H 5,01 „

Meldola hat kürzlich¹⁾ ein Produkt vom Smp. > 300° beschrieben, das er durch Methylierung desselben Dinitro-p-anisidins mit Methylsulfat bei Gegenwart von Alkali erhielt; diese Verbindung wäre demzufolge ein Isomeres. Hr. Prof. Meldola neigt, nach einer privaten Mitteilung, welche er mir gütiger Weise zustellte, zu der Ansicht, daß die Verbindung von Smp. > 300° chinoider Struktur sei; im übrigen setzt derselbe die diesbezüglichen Untersuchungen fort.

Unser Dinitrodimethyl-p-anisidin, der Nitration mit HNO₃, D = 1,52 unterworfen, wobei die Lösung kurze Zeit der Wasserbadtemperatur ausgesetzt wird, liefert ein Nitramin vom Smp. 139°—140°, das von dem Nitramin, dessen Konstitution wir zu ermitteln trachteten, verschieden ist. Dieses letztere stellte das Endprodukt der Nitrierung des Dimethyl-p-anisidins vor.

Dieses neue Nitramin löst sich in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll fuchsinroter Farbe, welche nach einiger Zeit verschwindet; beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt es Methylamin. Das Nitramin ist in heißem Alkohol ziemlich löslich und krystallisiert daraus in prismatischen, leicht gelb gefärbten Nadeln.

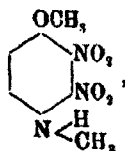
Daß dieses Nitramin mit dem früher beschriebenen Nitramin, Smp. 125°, nicht identisch ist, beweist also, daß dieses letztere der oben angeführten Formel entspricht, und es folgt hieraus weiter, daß der Monomethyläther des Dinitrohydrochinons von Weselsky und Benedikt durch die Formel II dargestellt werden muß.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 26, 232 (1910).

Wir haben ebenfalls, allerdings bis jetzt ohne Erfolg, versucht, das Dinitro-3,5-p-anisidin zu methylieren; die Nähe der zwei Nitrogruppen und der Aminogruppe scheint hindernd oder wenigstens erschwerend auf diese Reaktion zu wirken.

Die zwei anderen Dinitro-p-anisidine (2—3 und 2—5) können hingegen unter den oben angeführten Bedingungen mit Methylsulfat methyliert werden. Während jedoch das 2,6-Dinitro-p-anisidin, in welchem die zwei zur Aminogruppe benachbarten Stellungen frei sind, wie wir früher gesehen haben, mit größter Leichtigkeit das Dimethylderivat liefert, entsteht aus den zwei anderen Isomeren das Monomethyl-derivat. Dies überrascht um so weniger, als in beiden Fällen eine einzige der zur Aminogruppe benachbarten Stellungen frei ist.

Das Dinitro-2,3-monomethyl-p-anisidin,



krystallisiert aus Alkohol in tiefroten Nadeln, die gegen 150° zu schmelzen beginnen und bei 156° völlig flüssig geworden sind.

0,1895 g gaben 0,2885 g CO₂ und 0,0661 g H₂O.

0,1412 g gaben 0,2195 g CO₂ und 0,0545 g H₂O.

C₈H₉O₅N₃. Ber. C 42,24 %

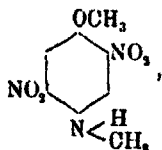
H 3,96 „

Gef. C 42,01 42,40 %

H 4,00 4,28 „

Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, ziemlich löslich in der Kälte in Alkohol, Essigsäure, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Das Dinitro-2,5-monomethyl-p-anisidin,



bildet dunkelrote, verfilzte Nadeln vom Smp. 201°—202°; es

zeigt in bezug auf Löslichkeit nahezu die gleichen Eigenschaften wie das vorhergehende Derivat.

0,1267 g gaben 0,1958 g CO₂ und 0,0488 g H₂O.
 C₅H₆O₆N₅. Ber. C 42,24 H 3,96 %
 Gef. C 42,14 H 4,28 %

Genf, Organ.-chemisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCVII. Über die Umsetzung von Rhodaniden mit Brom in wässriger Lösung;

von

W. König.

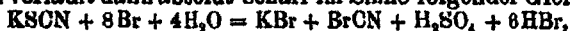
In den letzten Jahren ist durch zahlreiche Arbeiten die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit des Bromcyans dargestellt worden, das insbesondere bei der Aufspaltung cyclischer Amine die vortrefflichsten Dienste leistet. Von dem Gedanken ausgehend, daß das bislang noch unbekannte Bromrhodan, BrSCN, ähnliche Eigenschaften aufweisen müßte, hat der Verfasser versucht, diese Substanz unter Beobachtung derselben Kautelen zu synthetisieren, die für die Darstellung von Bromcyan eingehalten werden müssen. Bekanntlich hat Scholl¹⁾ zuerst darauf hingewiesen, daß man letzteres nur dann in fast quantitativer Ausbeute bekommt, wenn man Cyankaliumlösung unter Kühlung zu überschüssigem Brom tropfen läßt, während bei umgekehrtem Verfahren hochmolekulare, humusartige Substanzen entstehen. Es hat sich nun gezeigt, daß bei der Einwirkung von Brom auf Rhodanide ganz ähnliche Erscheinungen auftreten, wenschon die Bildung des gewünschten Bromrhodans nicht konstatiert werden konnte. Wie aus der Literatur ersichtlich ist, hat die Umsetzung von Halogenen mit Rhodansalzen zu wiederholten Malen Forscher — u. a. Liebig und Wöhler — beschäftigt, es scheint aber, als ob sie alle Brom bzw. Chlor stets nur auf überschüssiges Rhodanid reagieren ließen. Hierbei bilden sich verschiedene Produkte, die unter dem Namen Pseudoschwefelcyan (ONS) zusammengefaßt werden und in naher Beziehung zu dem „Kanarin“ genannten substantiven gelben Baumwollfarbstoff stehen. Über die Bildungsweise dieser Substanzen sind wir insbesondere durch eingehende Arbeiten von Goldberg²⁾ aufgeklärt worden. Während sich nun in einer der Liebigschen³⁾ Arbeiten die Beobachtung verzeichnet

¹⁾ Ber. 28, 1823; 2471.

²⁾ Dies. Journ. [2] 63, 41, 465; 64, 166, 439.

³⁾ Pogg. Ann. 15, 545—548 (1829).

findet, daß bei Einwirkung von Chlor auf trockene Rhodanide nebenher auch Chlorcyan entstehe, sind in den Goldberg'schen Publikationen als Nebenprodukte bei der Umsetzung von Chlor oder Brom mit Rhodankalium in wäßriger Lösung wohl Schwefelsäure, Rhodanwasserstoff, Blausäure und Ammoniak angegeben,¹⁾ nicht aber Halogencyanid. Und doch bildet sich letzteres ganz quantitativ, wenn man nur so verfährt, daß von Anfang an Brom stets im Überschuß bleibt. Die Reaktion verläuft dann absolut scharf im Sinne folgender Gleichung:



was durch eine Reihe analytischer Untersuchungen festgestellt werden konnte.

Zur Verwendung gelangte eine etwa doppelt normale wäßrige Lösung von Brom, der zur Verminderung der Tension ca. 10% KBr zugesetzt waren. Der genaue Gehalt an Halogen wurde jodometrisch (mit KJ und $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat) ermittelt. Ein abgemessenes Volumen dieser Lösung wurde vorsichtig unter gutem Rühren mit Rhodanidlösung (KSCN oder NH_4SCN), die nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitrat eingestellt worden war, bis zum Verschwinden der Braunfärbung versetzt. Der scharfe Endpunkt der Titration konnte mit Jodkaliumstärkepapier unschwer festgestellt werden, da Bromcyan nur sehr langsam damit reagiert. Die gebildete freie Gesamtsäure wurde acidimetrisch mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge und Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Der Neutralisationspunkt konnte auch in diesem Falle vollkommen deutlich erkannt werden, da die Geschwindigkeit der Umsetzung von Bromcyan mit Alkali relativ sehr gering ist. — Schließlich wurde noch die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch als BaSO_4 bestimmt.

Da es für Bromcyan noch keine genaue Bestimmungsmethode gibt, so konnte es zwar nicht quantitativ, aber doch immerhin in einem Betrage von ca. 80% der von der Gleichung geforderten Menge ermittelt werden, indem es in das Bromhydrat des Glutakonaldehyddianilids²⁾ übergeführt wurde.

Von den recht gut untereinander übereinstimmenden Ergebnissen zahlreicher, auf diese Weise ausgeführter Versuche seien hier zum Beweis für die Richtigkeit obiger Gleichung nur die folgenden angeführt:

I. 50 ccm Bromlösung von Titer $\frac{1,074}{10}$ erforderte bis zur völligen

Entfärbung 12,15 ccm Rhodankaliumlösung vom Titer $\frac{1,029}{10}$, das sind

12,4 ccm $\frac{n}{10}$ KSCN. Die Rechnung fordert: $\frac{50 \cdot 1,974}{8} = 12,34$ ccm

$\frac{n}{10}$ -KSCN. Zur Neutralisation der hierbei resultierenden Flüssigkeit wurden ferner 98,9 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge verbraucht; für 8 Äquivalente Säure berechnen sich: 98,7 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 63, 45.

²⁾ Daselbst 69, 123.

II. 30 ccm Bromlösung vom Titer $\frac{1,918}{10}$ brauchten 7,15 ccm n_{10} - NH_4SCN und danach 57,4 ccm n_{10} - KOH .

Berechnet: $\frac{80 \cdot 1,918}{8} = 7,175$ ccm n_{10} - NH_4SCN und 57,4 ccm n_{10} - KOH .

Aus derselben Lösung wurde das SO_4 -Ion als BaSO_4 ausgefällt. Gefunden wurden 0,1680 g BaSO_4 , entsprechend 0,06917 g SO_4 . Berechnet: $7,15 \cdot 0,009607 = 0,06869$ g SO_4 .

III. 50 ccm Bromlösung vom Titer $\frac{1,974}{10}$ wurden mit 12,5 ccm n_{10} - KSCN entfärbt und dann zweimal mit je 15 ccm Äther extrahiert. Die so erhaltene ätherische Bromcyanlösung wurde mit 1 ccm Pyridin und 1 ccm Anilin versetzt, mäßig erwärmt und mehrere Stunden lang stehen gelassen, wonach sich eine reichliche Krystallisation des bromwasserstoffsäuren Dianilids: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{NHC}_6\text{H}_5$



ausgeschieden hatte. Ohne daß letzteres abfiltriert wurde, verjagte man den Äther auf dem Wasserbade, löste den Rückstand in wenig Alkohol und fällte durch Eingießen dieser Lösung in eiskaltes, mit 2 ccm HBr und etwas KBr versetztes Wasser, den Farbstoff aus. Er wurde auf dem Goochtiegel abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und bei ca. 50° im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet. Erhalten wurden 0,339 g Farbstoff, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$, während sich $\frac{1,974 \cdot 50 \cdot 0,8471}{8 \cdot 10} = 0,428$ g berechnen. — Mit anderen Worten: es wurden 79,8% des gebildeten Bromcyans nachgewiesen.

Wie man aus vorstehendem ersieht, kann die Einwirkung von Brom auf Rhodansalze nach verschiedenen Richtungen hin für die Maßanalyse nutzbringend verwendet werden; insbesondere können folgende Fälle unter Umständen eine gewisse praktische Bedeutung haben:

1. Der Gehalt einer Lösung an freiem Brom läßt sich bequem entweder a) mit einer eingestellten Rhodanidlösung oder b) mit Normal-Kalilauge bestimmen.

2. Eine Rhodanidlösung läßt sich anstatt mit Silbernitrat entweder mit einer Bromlösung von bekanntem Gehalt oder — was für die Praxis natürlich wertvoller ist — mit Normal-Kalilauge einstellen.

Schließlich möge noch erwähnt werden, daß nach vorläufigen Versuchen sich auch freies Chlor in ganz analoger Weise umsetzt, während freies Jod mit Rhodansalzen in wäßriger Lösung nicht zu reagieren vermag, wie das Ergebnis des folgenden Versuches lehrt:

20 ccm Bromlösung vom Titer 1,991 wurden mit überschüssigem Jodkalium und dann mit 8 ccm n_{10} - KSCN versetzt. Beim Zurücktitrieren des Jods mit n_{10} -Thiosulfat wurden 39,85 ccm des letzteren verbraucht. Das ist aber fast ganz genau die theoretische Menge.

Man wird also offenbar die Reaktion auch zur quantitativen Bestimmung von freiem Brom neben freiem Jod verwenden können.

Dresden, den 24. Oktober 1911.

Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen.

Ein Beitrag zur Theorie der Valenz und der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbstoffcharakter einer Verbindung;

von

Kurt Gebhard.

ANNULÉ

Die wenigen Arbeiten¹⁾, welche bisher die Aufgabe behandeln, für die Lichtempfindlichkeit der organischen Farbstoffe Gesetze zu finden, die sich auf konstitutioneller Grundlage aufbauen, haben wohl schon zu dem Ergebnis geführt, hier und da einen Zusammenhang zwischen der Lichtechtheit eines Farbstoffes und dem Einfluß der Substituenten festzustellen. So hat man bereits erkannt, daß ein Farbstoff im allgemeinen umso lichtempfindlicher wird, je mehr ihn seine Konstitution zur Oxydation befähigt, daß also vornehmlich die OH- und NH₂-Gruppen die Lichtechtheit herabsetzen, während die Sulfoxy- und Carboxylgruppen sie günstig beeinflussen; immerhin bleibt aber nicht zu verkennen, daß solchen Regeln — in deren Aufstellung übrigens die einzelnen Forscher ziemlich übereinstimmen — noch ebenso viele Ausnahmen gegenüberstehen. Man gewinnt nun einen tieferen Einblick in die Verhältnisse, welche die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit eines Farbstoffes von seiner Konstitution bestimmen, wenn man die Stellung der Substituenten untereinander und zum Chromophor in Betracht zieht. Erwiesen sich aber auch im Verlauf der diesbezüglichen Untersuchungen bestimmte Stellungsverhältnisse als sehr günstig für die Lichtechtheit der Farbstoffe, so konnte man, da die eigentliche Ursache dieser guten Wirkung noch nicht erkannt war, doch noch keine allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten ableiten.

Dies gelang jedoch, als die letzte Ursache der Farbstoffnatur und Stabilität einer Verbindung: die chemische Natur

¹⁾ Brownlie, J. Soc. Dyers u. Col. 288 (1902). — Gebhard, Z. f. angew. Chem. 22, 433, 1890 (1909). — Watson, Proc. Chem. Soc. 25, 363, 290 (1909).

der Substituenten einerseits, die Stärke, Verteilung und Reaktionsfähigkeit der Valenzen andererseits zur Grundlage der weiteren Forschung gewählt wurde.

Diese Faktoren sind für vorliegende Untersuchung in mehrfacher Hinsicht von grundlegender Bedeutung. — Einerseits kommt nämlich der Eindruck „Farbe“ infolge von selektiver Absorption bestimmter Komplexe und Bindungsverhältnisse in der betreffenden Verbindung zustande, andererseits werden gerade diese Gruppen durch die infolge der Lichtabsorption zugeführte Energie reaktionsfähiger. Diese, unter dem Einfluß des Lichtes je nach der Konstitution größere oder geringere Steigerung der Reaktionsfähigkeit gibt uns aber den Maßstab für die Lichteinheit der Farbstoffe, denn sie befähigt die Farbstoffe, sich entsprechend leichter oder schwerer mit anderen Körpern zu verbinden, und auf dieser Verbindung mit anderen Körpern — im täglichen Leben handelt es sich in erster Linie um den Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft — beruht gerade die Veränderung der Farbstoffe im Licht. In Abwesenheit von Körpern, welche mit den durch die Lichtwirkung ionisierten Valenzen in Reaktion zu treten vermögen, sind nämlich die Farbstoffe selbst bei anhaltender kräftiger Belichtung vollkommen haltbar.

Über die Art der Bindungsverhältnisse in den Farbstoffen und das Wesen der labilen Valenzen hieß es daher vor allem Klarheit zu gewinnen. Wir besitzen in dieser Richtung grundlegende Arbeiten von v. Baeyer, Gomberg, Kauffmann, Kehrman, Michael, Thiele, Vorländer, Willstätter und anderen, aber keine der von diesen Forschern entwickelten Theorien hat sich bekanntlich bis jetzt als ausreichend erwiesen; ebensowenig vermochten sie das Verhalten der Farbstoffe im Licht hinreichend zu erklären. Es erwies sich nun, wie wir im folgenden sehen werden, als günstig, diesen Fragen an Hand der photochemischen Reaktionen näher zu treten, denn das genauere Studium des Verhaltens der Farbstoffe im Licht ließ nicht nur den inneren Zusammenhang zwischen den Anschauungen der verschiedenen Forscher immer klarer hervortreten, wodurch eine feste Grundlage geschaffen wurde, sondern erweiterte gleichzeitig unsere Erkenntnis von dem Wesen der Valenzen organischer Verbindungen. Ist dies schon aus den

oben, hinsichtlich der Farbstoffe angeführten Gründe verständlich, so kommt außerdem hinzu, daß gerade die Lichtenergie sich als sehr geeignet erwiesen hat, die schwierigsten Reaktionen in der organischen Chemie mit Leichtigkeit zustande zu bringen.¹⁾ Es muß also wohl eine bestimmte Harmonie zwischen dem Wesen der Lichtenergie und dem Wesen der Valenzen in organischen Verbindungen bestehen, derzufolge das Licht berufen zu sein scheint, für die organische Chemie dieselbe große Bedeutung zu gewinnen, wie sie die Elektrizität in der anorganischen Chemie erlangt hat. Daß die mit Hilfe des Lichtes gewonnene Erkenntnis über das Wesen der Bindungsverhältnisse und Valenzen eine Zusammenfassung und Erweiterung der Anschauungen der genannten Forscher darstellt, ist auch natürlich, ja sogar Bedingung; gelangten doch diese Forscher durch ganz bestimmtes Verhalten einzelner Körper zu ihrer Auffassung.

1. Über das Wesen und die Reaktionsfähigkeit der Valenzen.

Haben sich zwei einwertige Atome oder Radikale mit ihrer ganzen, ihnen zur Verfügung stehenden Valenzkraft gegenseitig abgesättigt, so kann man mit Fug und Recht sagen, die beiden Atome sind durch eine Valenz verbunden und diese Tatsache durch folgende Formel zum Ausdruck bringen:

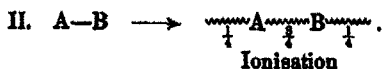


Wirken nun energetische Einflüsse (Licht, Wärme, Elektrizität, Druck usw.) dieser Bindung entgegen, so kommen zwei Möglichkeiten als Reaktionsergebnis in Betracht: entweder die Bindung wird gelockert, oder aber sie wird ganz aufgehoben. Entspricht im ersten Falle die gelockerte Bindung z. B. der Kraft von $\frac{3}{4}$ Valenzen (Partialvalenz²⁾, so bleibt an

¹⁾ Über das Licht als Energiequelle habe ich kürzlich eingehend in der Chem. Ztg. 1911, S. 273 berichtet. Vgl. auch die Arbeiten von Klinger u. Ciamician (genaue Literaturangabe in Eder, Photochemie) und die neueren Untersuchungen von W. Schlenk u. A. Herzenstein, Ber. 43, 3544 (1910).

²⁾ Als „Partialvalenz“ soll der Teil einer ganzen Valenz bezeichnet werden, welcher zwischen zwei Atomen in Tätigkeit ist, im Gegensatz zur „ionisierten Valenz“, welche, gleichgültig wie stark, an einem Atom frei auftritt. Sobald es in Zukunft gelingt, die Valenzstärke

jedem Atom noch $\frac{1}{4}$ Valenz unverbraucht, die als ionisierte Valenz in Erscheinung tritt:



Wird die Bindung ganz aufgehoben, so tritt Dissoziation ein:



Formel I und III entsprechen Grenzzuständen. Die ganze Mannigfaltigkeit chemischer Reaktionen und Verbindungen ist nämlich nur dem Grade nach verschieden, tatsächlich liegt dieselbe Kraft zugrunde, die von Fall zu Fall mit verschiedener Stärke und auf verschiedene Art und Weise in Reaktion tritt. Während der durch Gleichung III zum Ausdruck gebrachte Zerfall in Ionen bereits weitgehend erforscht ist¹⁾, wissen wir über die nur an ihrer Reaktionsfähigkeit erkannten und für die organische Chemie so äußerst wichtigen Partialvalenz noch so gut wie nichts. Wenn auch die Teilbarkeit der Valenz an und für sich wohl heute allgemein angenommen wird, so begeht man doch zumeist mit ihrer Anwendung den verhängnisvollen Irrtum, die an ihrer Wirkung erkaunte Partialvalenz als ein „Mehr“ der dem betreffenden Atom typischen Valenzkraft aufzufassen; hält man dagegen an den sicher erkannten Wertigkeitsstufen bestimmter Elemente, wie Wasserstoff, Kohlenstoff usw.²⁾ fest und bringt die Partialvalenz rechnerisch in Abzug, so ergibt sich ein ganz anderes Bild.³⁾

Entstehen kann Partial-, bzw. ionisierte Valenz nur auf Kosten der bereits vorhandenen Valenzkräfte; daher wird sie am leichtesten dort in Erscheinung treten, wo, wie bei Doppel-

zahlenmäßig auszudrücken, wird der Unterschied zwischen Valenz und Partialvalenz natürlich hinfällig, worauf auch Werner u. Abegg verschiedentlich hingewiesen, und man hat nur noch zwischen Valenz und ionisierter Valenz zu unterscheiden.

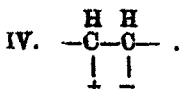
¹⁾ Die ionisierte Valenz, entsprechend Formel II, wird möglicherweise häufig als Leitfähigkeit in Rechnung gesetzt, wenn es sich um Lösungen handelt, die nach der heutigen Auffassung nur wenige dissoziierte Moleküle enthalten.

²⁾ Vorliegende Studie baut sich nur auf die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und Einwertigkeit des Wasserstoffs auf.

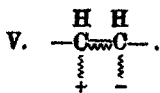
³⁾ Vgl. auch W. Borsche, Ann. Chem. 375, 154 (1910).

bindungen, labile Valenz, oder wie bei ungesättigten Atomkomplexen, latente Valenzkraft ihre Bildung begünstigt.

Ionisierte Valenz kann an der Doppelbindung entweder infolge der Konstitution der betreffenden Verbindung auftreten, worauf ich weiter unten genauer eingehe, oder durch energetische Einflüsse hervorgerufen werden. Die Wirkungsweise der letzteren möge uns ein Vergleich aus der Elektrizitätslehre veranschaulichen. Denken wir uns die beiden Bindungen durch Drähte ersetzt, in welchen durch irgend eine Energieform (Elektrizität, Licht, Wärme, Druck, chemische Energie) ein Strom induziert wird, so werden die Drähte das Bestreben haben, sich senkrecht zueinander zu stellen:

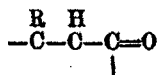


Aber ebenso wie bei einem Induktionsapparat die Gesamtmenge der erzeugten Elektrizität nur dann zur Wirkung gelangen kann, wenn der hierfür notwendige Ausgleich vorhanden ist, so muß auch hier erst ein additionsfähiger Körper in Reaktion treten, um eine höchst mögliche Absättigung der beiden Bindungskräfte zu erreichen. Anderenfalls wird nur ein Bruchteil der freien Valenzenergie als wirkende Kraft auftreten können, gleichwie im Analogiefall des Induktionsapparates an jedem seiner beiden Pole nur wenig freie Elektrizität vorhanden ist. Diesen zweiten Fall würde die folgende Formel veranschaulichen:

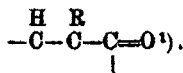


Hierbei wurden die „freien“ Valenzkräfte mit + und – bezeichnet, da meist, wenn im Molekül „freie“ oder besser gesagt ionisierte¹⁾ Valenz an einer Stelle vorhanden ist, die gleiche Menge entgegengesetzt polarer Valenz an einer anderen Stelle des Moleküls auftritt, wie dies ja auch Michael experimentell nachgewiesen hat. So gibt z. B. die Kombination $-\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}-\text{C}=\text{O}$ mit einem Addenden $\overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{R}}$ das Additionsprodukt:

¹⁾ v. Baeyer, Ber. 38, 589, 586, 1156 (1905).

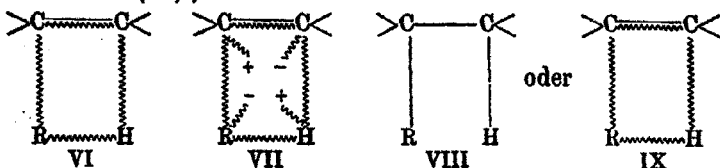


und nicht



Ersetzt man nun die Drähte durch den Weltäther, und denkt man sich den Strom durch die Wellenbewegung des Äthers fortgepflanzt, wie es bei der drahtlosen Telegraphie der Fall ist, so dürfte man den tatsächlichen Verhältnissen näher kommen, obwohl ich damit nicht ohne weiteres die Valenzkräfte mit Elektrizität zu identifizieren beabsichtige.

Mit Hilfe dieser Auffassung der an einer Doppelbindung auftretenden Valenzkräfte läßt sich leicht der langsame Verlauf der meisten organischen Reaktionen erklären. Wirken z. B. zwei ionisierte Valenzen enthaltende Körper aufeinander ein, so vermag sich eine Verbindung von folgender Konstitution zu bilden: (VI)²⁾



Sind die ionisierten Valenzen beider Körper durch diese Vereinigung abgesättigt, so können natürlich neue Teile ionisiert werden (VII), welche wiederum in Wechselwirkung zueinander zu treten vermögen, und so fort, bis die ionisierten Valenzen vollkommen abgesättigt sind (VIII oder IX).

Daß Salzbildung sowohl nach Formel VIII wie auch nach Formel IX erfolgen kann, hat Vorländer³⁾ gezeigt.⁴⁾ Dieser

¹⁾ Vgl. auch Vorländer, Ann. Chem. 320, 68 (1902).

²⁾ Die primäre lockere Addition wird wohl heute allgemein angenommen.

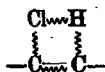
³⁾ Ber. 36, 1470 (1903); 36, 3528 (1903); 37, 1644 (1904). S. auch Vorländer, Ann. Chem. 345, 155 (1906).

⁴⁾ Vgl. auch Michael, Ann. Chem. 379, 278 (1911). ... Aus den obigen Erwägungen und aus der Tatsache, daß die den Bromwasserstoff zusammensetzenden Komponenten H und Br nach ihrer Addition an das Propylen in der 1- und 4-Stellung zueinanderstehen, folgt, daß die ursprüngliche zwischen ihnen bestehende gebundene chemische Energie während der Addition nicht vollständig aufgehoben, sondern nur bis zu

Forscher erhielt z. B. bei der Addition von Salzsäure an Benzalpinakolin zwei Hydrochloride, ein gelbes und ein farbloses, denen er folgende Formeln zuschreibt:

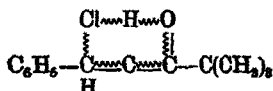


Dem gelben Körper könnte meiner vorstehenden Ausföhrung entsprechend die Formel



zukommen.

Ich halte dies jedoch nicht für wahrscheinlich, sondern ziehe entsprechend den bei Farbstoffen herrschenden Verhältnissfolgende Formulierung vor^{1) 2)}:



Außer diesen Partialvalenzen, die infolge unverbrauchter Valenzkräfte zwischen zwei Atomen entstehen, verdankt eine zweite Art von Partialvalenz ihren Ursprung dem Umstande, daß ein sogenanntes ungesättigtes Atom das Bestreben hat, von einer niederen Oxydationsstufe in eine höhere überzugehen. Diesen Übergang hat man sich nicht sprungweise, sondern allmählich vor sich gehend zu denken, analog dem Entstehen von ionisierter Valenz aus der labilen Valenz der Doppelbindung, mit dem Unterschiede allerdings, daß sich in diesem Falle die labile Valenz innerhalb des Atoms befindet. Diese, im Atom sozusagen schlummernden Valenzkräfte mögen daher als „interatomare“ labile Valenzen bezeichnet werden.

dem Maße vermindert wird, wie es durch ihre Stellung im Molekül des Isopropylbromids bedingt ist, d. h. es tritt keine vollständige Trennung der beiden Elemente während des Additionsvorgangs ein.

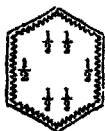
¹⁾ Wie ich weiter unten zeigen werde, sind diese Partialvalenzen für das Wesen der Farbstoffe von grundlegender Bedeutung.

²⁾ Ganz in Übereinstimmung mit dieser Auffassung der Salzbildung entstehen nach Pickard Additions- bzw. Komplexverbindungen umso leichter, je weniger die Salze dissoziiert sind.

Beispiele für ihre Wirkungsweise finden sich im folgenden Abschnitt, in dem die Verteilung und Reaktionsfähigkeit der Valenzen im Benzol- bzw. Naphthalinkern besprochen wird.

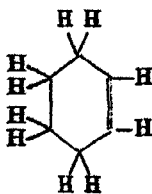
2. Verteilung und Reaktionsfähigkeit der Valenzen im Benzol- bzw. Naphthalinkern.

Über die Verteilung der Valenzkräfte im Benzol- bzw. Naphthalinkern gilt folgendes: Im nicht substituierten Benzolkern sind die Valenzen gleichmäßig verteilt, d. h. jedes Kohlenstoffatom ist mit dem benachbarten mit $1\frac{1}{2}$ Valenzen verbunden:



Aus dieser Formulierung ist ersichtlich, daß Benzol — wie es ja auch bekannt ist — keine Doppelbindungen enthält, welche denen in der Fettreihe entsprechen. Eine Änderung in dieser Verteilung der Valenzen wird erst durch den Eintritt

von Substituenten hervorgerufen. So entsteht bei der teilweisen Hydrierung des Benzols, wie aus beistehender Formel ersichtlich, eine Doppelbindung, welche der Kraft von zwei Valenzen entspricht und bekanntlich den Charakter der Doppelbindung in der Fettreihe besitzt (vgl. auch S. 574). Substituenten beeinflussen die Valenzverteilung des Benzolkernes ganz ihrer Haftfestigkeit entsprechend. Unter den Substituenten hat man die sogenannten¹⁾ festgebundenen (z. B. NH_2 , OH), welche mit mehr



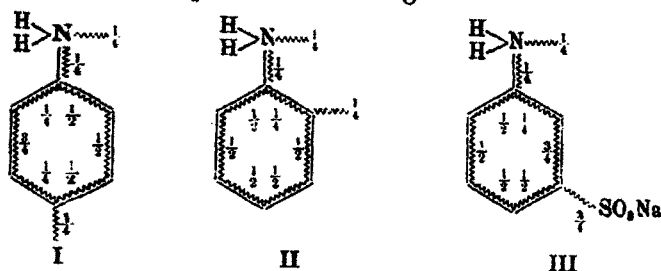
als einer Valenz an den Benzolkern gebunden sind, von den locker gebundenen (z. B. SO_3Na , COOH) zu unterscheiden, die mit weniger als einer Valenz an dem Benzolkern haften. Ferner zeigt ein Teil von ihnen, z. B. die Hydroxylgruppe, gesättigten, ein anderer Teil dagegen, z. B. die Amidogruppe, ungesättigten Charakter. Die Mehrbindung der ersteren Substituenten, z. B. der Hydroxylgruppe, kann nur auf Kosten der zwischen Sauerstoff und Wasserstoff vorhandenen Bindung erfolgen (vgl. S. 571²⁾).

¹⁾ Jeder Gruppe kommt eine bestimmte Affinität zu, mit der gebunden, sie am festesten an den Kern haftet. Dabei spielt die absolute Stärke der Affinität gar keine Rolle, weshalb im vorliegenden Fall der Ausdruck „sogenannte festgebundene Gruppen“ verwendet wurde.

²⁾ Vgl. auch Thiele, Ann. Chem. 306, 117 (1899).

Der Wasserstoff wird also in solchen Verbindungen locker gebunden sein und ionisierte Valenz aufweisen.

Handelt es sich dagegen um ungesättigte Substituenten, welche mit mehr als einer Bindung an dem Benzolkern haften, z. B. um die Amidogruppe, so muß bei dieser nach dem oben gesagten (S. 566) an dem Stickstoffatom selbst eine der Partialvalenz ¹⁾ zwischen Kohlenstoff-Stickstoff entsprechende Menge ionisierter Valenz auftreten; außerdem wird im Benzolradikal durch diese stärkere Bindung der Amidogruppe das Gleichgewicht in der Verteilung der Valenzkräfte insofern gestört, als für das eine der beiden o-C-Atome eine halbe, für das andere eine viertel Valenz übrigbleibt; und setzt man nun diese Rechnung, der Formel gemäß, weiter fort, so ergibt sich, daß in p-Stellung (I) oder falls diese schon durch ein einwertiges Radikal besetzt ist, in o-Stellung zur Amidogruppe (II) eine viertel Valenz als ionisierte Valenz vorhanden sein muß, d. h. mit anderen Worten: die Amidogruppe dirigiert neu eintretende Substituenten nach der p- bzw. o-Stellung.



Die Mehrbindung der Amidogruppe an den Kern wechselt je nach der Konstitution der betreffenden Verbindung. So lieferte Biltz²⁾ den Nachweis, daß eine Verstärkung der Basizität des Stickstoffs eine Erhöhung seiner Affinität zum Kohlenstoff nach sich zieht, z. B. falls ein am Stickstoff haftendes Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt wird; ebenso hat im entgegengesetzten Fall eine Verminderung der

¹⁾ Der einfachen Rechnungsweise halber ist eine Teilung der Valenzen in Viertel angenommen. Dies darf nie außer acht gelassen werden, da man sonst zu falschen Resultaten gelangen kann. Die Stärke der Bindungsaffinität ist auch für ein und denselben Substituenten je nach den Verhältnissen eine variable Größe.

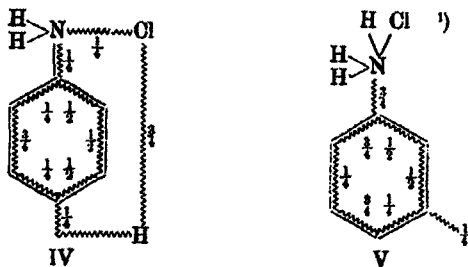
²⁾ Centr. Bl. 1910, II, S. 300.

Basizität der Amidogruppe eine Herabsetzung ihrer Affinität zum Kohlenstoff zur Folge. Das gleiche gilt für die Azidität des Kohlenstoffs; eine Verstärkung derselben durch azidifizierende Substituenten erhöht, eine Verminderung erniedrigt ihre Affinität zum Stickstoff.¹⁾ Weiterhin lehrt eine Betrachtung der Anilinformel, daß für die an einer Stelle des Moleküls auftretende ionisierte Valenz eine entsprechende Menge ionisierter Valenz an einer anderen Stelle des Moleküls auftreten muß (vgl. S. 566). Dieser Satz erfährt eine gewisse Einschränkung: ist die intermolekulare Bindung derart, daß die auftretende ionisierte Valenz abgesättigt werden kann, dann tritt letztere natürlich nicht in Erscheinung, wie aus Formel III zu ersichtlich ist.

Bei der Salzbildung des Anilins kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Einmal kann sich die Säure an die an der Amidogruppe und im Kern vorhandene ionisierte Valenz anlagern (IV). Diese Art der Salzbildung ist, wie wir weiter unten sehen werden, besonders für die Farbstoffe von Bedeutung. Zum andern wird, wenn keine Partialvalenz zwischen Stickstoff und Kern vorhanden ist, sowohl positive als auch negative ionisierte Valenz an der Amidogruppe auftreten und die Salzbildung nach Formel V erfolgen. In dieser Formel wurde die lockere Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gewählt, da einerseits salzsaures Anilin nach meta orientiert, andererseits aber Substituenten, welche nach meta orientieren, mit weniger als einer Bindung an dem Benzolkern haften (vgl. S. 573).²⁾

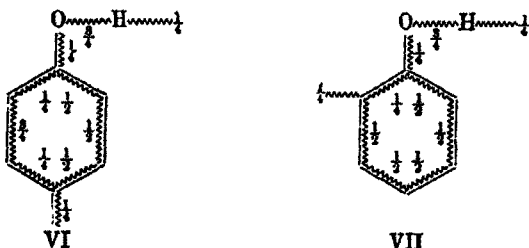
¹⁾ An Hand ihrer Studien über Additionsprodukte des symmetrischen Trinitrobenzols mit Arylaminen gelangten Sudborough u. Hoskinga Beard zu ähnlichen Ergebnissen. *Centr. Bl.* 1910, S. 2077. — Die Untersuchungen von Kötze [*Z. f. angew. Chem.* 24, 1122 (1911)] über die Festigkeit der Bindung des Kohlenstoffs im System $\text{>CHalogen—OSauerstoff}$ bieten ebenfalls wertvolles Material für die Stärke der Bindung einzelner Atome und Radikale.

²⁾ Vgl. auch Abegg, *Z. f. anorgan. Chem.* 39, 330 (1904). „Man kann nun feststellen, daß in Fällen, wo dasselbe Element in mehreren Elektrovalenzstufen auftreten kann, die Affinitäten der über die niedrigeren Stufen hinausgehenden Valenzen meist schwächer sind als die anderen. Hierfür spricht schon die Erfahrung, daß die Wärmetönungen pro Äquivalent für die niedrigeren Verbindungsstufen immer größer sind als die der höheren.“



Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Hydroxylgruppe. Ob ihre geringere Reaktionsfähigkeit damit zusammenhängt, daß sie weniger stark als die Amidogruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist, oder ob das infolge der Mehrbindung z. T. ionisierte Wasserstoffatom weniger reaktionsfähig ist, soll an dieser Stelle nicht erörtert werden. Der Einfachheit halber habe ich auch hier mit einer viertel Valenz gerechnet.

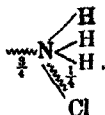
Phenol entspricht demnach Formel VI bzw. VII:



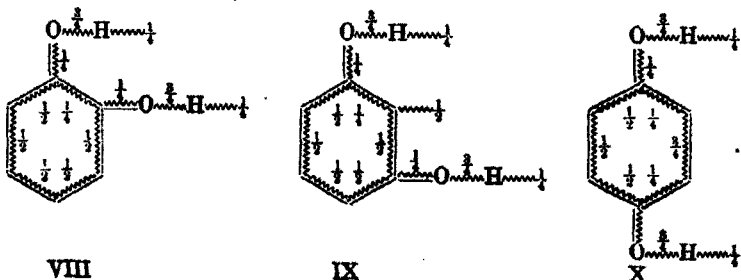
Die Mehrbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ist je nach der Konstitution der in Frage kommenden Phenole verschieden. Durch Methylierung wird sie stark geschwächt, durch Acetylierung und Benzoylierung aufgehoben oder überwogen.

Bei den zweiwertigen Phenolen hängt die Stärke, in welcher ionisierte Valenz auftritt, ganz von der Stellung der

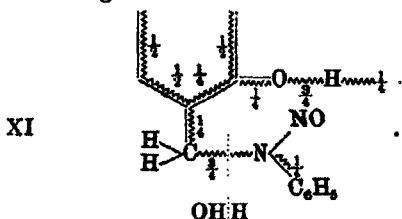
¹⁾ Da Chlor in organischen Verbindungen meist stärker als mit einer Valenz gebunden ist, so kann der Stickstoff im vorliegenden Fall doch fünfwertig sein und die lockere Bindung mit dem Kern auf der Mehrbindung des Chlors beruhen.



beiden Hydroxylgruppen ab, wie es die drei folgenden Formelbilder (VIII, IX, X) veranschaulichen:



Dementsprechend muß also im Resorcin (IX) doppelt soviel ionisierte Valenz als im Hydrochinon (X) und Brenzkatechin (VIII) vorhanden sein, und in der Tat haben kürzlich Schmidlin u. Lang¹⁾ experimentell festgestellt, daß sich bei der Kondensation von Aceton mit zweiwertigen Phenolen ein Molekül Resorcin mit zwei Molekülen Aceton verbindet, während Hydrochinon und Brenzkatechin nur mit je einem Molekül Aceton in Reaktion treten. Auch bei der Kupplung mit Diazoverbindungen kommt die größere Reaktionsfähigkeit von Resorcin zur Geltung (Grieß). Auf die zwischen der Hydroxylgruppe und dem Kern bestehende Mehrbindung ist auch die auflockernde Wirkung zurückzuführen, welche erstere in einigen Fällen auf die, zu ihr in o- oder p-Stellung stehenden Radikale indirekt ausübt; so läßt sich z. B. die bei der Verseifung der oxybenzoylierten Arylnitrosokörper eintretende Spaltung²⁾ durch Formel XI zwanglos erklären:



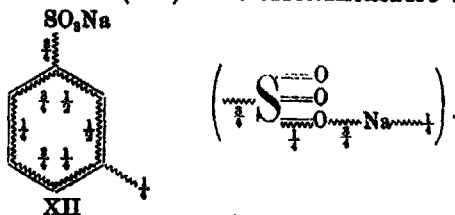
Während bei den mit mehr als einer Valenz an dem

¹⁾ Ber. 43, 2806 (1910).

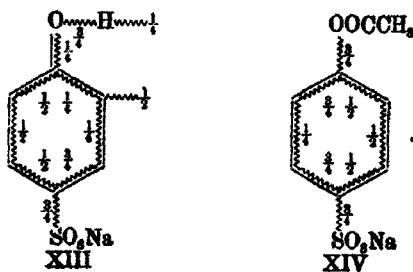
²⁾ Bamberger u. Müller, Ann Chem. 313, 102 (1900).

³⁾ Über die ungesättigte Natur einfacher Bindungen vgl. auch Finkelstein: Chem. Ztg. 1911 S. 1091.

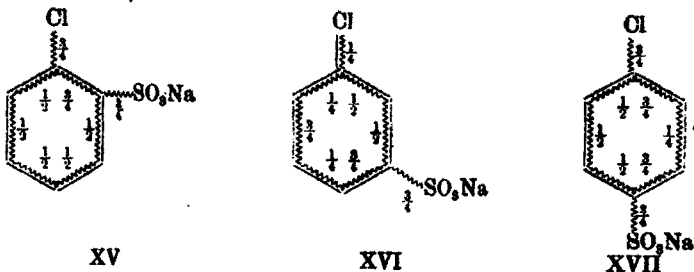
Kern haftenden Substituenten ionisierte Valenz in o- und p-Stellung auftritt, kommt bei den locker gebundenen Substituenten die ionisierte Valenz in meta-Stellung zur Geltung, wie z. B. die Formel (XII) für Benzolsulfonsäure zeigt:



Als Beispiel für den Einfluß, welchen Sulfoxy- und Hydroxylgruppe gemeinsam ausüben, diene folgendes: Beim Kuppeln von p-Phenolsulfonsäure mit Diazverbindungen erfolgt die Vereinigung beider Komponenten an der mit ionisierter Valenz behafteten Stelle im Molekül (XIII). Ist dagegen die Hydroxylgruppe acetyliert, so kann eine Kupplung nicht stattfinden, da in diesem Fall keine ionisierte Valenz mehr zur Verfügung steht (XIV):

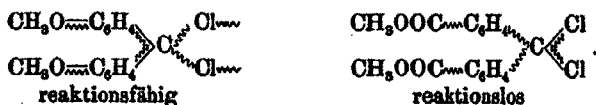


Ferner ist bekannt, daß die Sulfoxygruppe auf Halogene auflockernd wirkt, sobald sie in o- und p-Stellung zu diesen steht; für die m-Stellung besteht dagegen dieser Einfluß nicht (XV—XVIII):



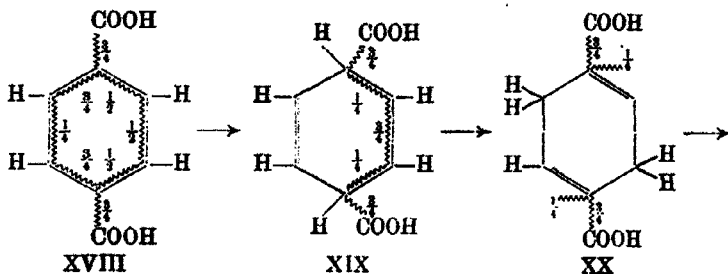
Daß auch die Carboxylgruppe infolge ihrer lockeren Bindung lockernd auf benachbarte Atome oder Gruppen wirkt, lehrt das Beispiel der *o*-Chlorbenzoesäure, welche seit einigen Jahren für die Indigosynthese Bedeutung gewonnen hat, da in ihr das Chlor sehr beweglich ist und daher leicht mit Glykokoll in Reaktion zu bringen ist. Die Valenzverteilung entspricht Formel XV.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ haben H. Staudinger und seine Mitarbeiter nachgewiesen, daß im Dimethoxydiphenyl-dichlormethan die Chloratome sehr reaktionsfähig sind, während sie im Diphenyl-dichlormethan-dicarbonsäureester reaktionslos sind. Bei Berücksichtigung der Bindungsstärken ist dies leicht verständlich:

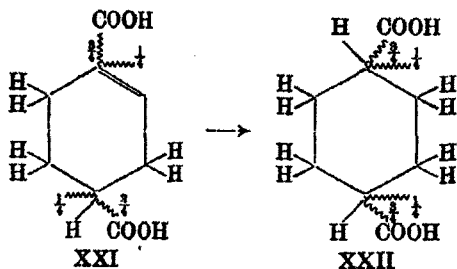


Ganz allgemein ist Chlor beständig, wenn es an einem ungesättigten Kohlenstoff steht, wenn es also die Möglichkeit hat, mit mehr als einer Valenz gebunden zu sein.

Es mangelt an dieser Stelle leider an Raum, auf die Arbeiten von v. Baeyer über Hydrierung der Phthalsäuren einzugehen, bei denen der Einfluß der locker gebundenen Carboxylgruppen auf die Valenzverteilung im Benzolkern und die dadurch bedingte Art der Hydrierung und die Reaktionsfähigkeit des hydrierten Kerns gut sukzessive verfolgt werden kann. Nur folgendes Beispiel möge angeführt werden:



¹ Ber. 44, 1841 (1911).



Bei der vorsichtigen Hydrierung der Terephthalsäure (XVIII) greift der Wasserstoff an den Kohlenstoffatomen an, welche am wenigsten Valenz außerhalb des Kerns betätigen, also an den die locker gebundenen Carboxylgruppen tragenden Kohlenstoffatomen (XIX). Da hierbei aber eine sehr reaktionsfähige Doppelbindung entsteht, tritt leicht Umlagerung in die $\Delta^{1,4}$ -Dihydrosäure (XX) ein. Bei weiterer Reduktion wird erst die eine, dann die andere Doppelbindung besetzt (XXI und XXII). Da in der Terephthalsäure (XVIII) keine Doppelbindungen, welche der Kraft von zwei Valenzen entsprechen, vorhanden sind, wohl aber in der Dihydro- und Tetrahydrosäure (XIX, XX, XXI), so ist der sprunghafte Übergang der Eigenschaften dieser Körper wohl verständlich.

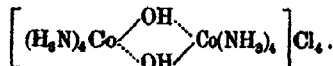
Die angeführten Beispiele zeigen, daß es zum Verständnis der in der organischen Chemie stattfindenden Reaktionen unbedingt erforderlich ist, die jedesmalige Stärke und Verteilung der Valenzen in den Formeln anzugeben, da in den meisten Fällen sonst überhaupt nicht ersichtlich ist, warum Substitution oder Spaltung an einer bestimmten Stelle des Moleküls erfolgt.¹⁾

¹⁾ Es sei mir an dieser Stelle gestattet, einige Bemerkungen zu der heute vielfach angenommenen Wernerschen Formulierungsweise zu machen (vgl. z. B. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905; Z. f. anorg. Chem. 16, 109 (1898); 21, 96 (1899); Ber. 40, 2103, 4426, 4434, 4605, 5834 (1907); 41, 8879, 3912 (1908); Ann. Chem. 375, 1 (1910)).

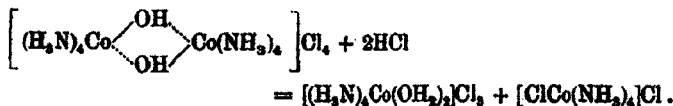
Eine Formel soll nicht nur über die Stellung der einzelnen Atome in der Verbindung Auskunft geben, sondern auch die Reaktionsfähigkeit der Verbindung klar erkennen lassen. Dies scheint mir nun bei der Wernerschen Formulierung nicht ganz der Fall zu sein. Nehmen wir

Die Formelbilder werden durch Berücksichtigung der Bindungsstärken zweifellos komplizierter, aber die Anschaulichkeit

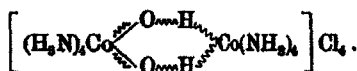
als Beispiel aus Werners letzter Veröffentlichung Octamin-diol-dikobaltchlorid, dem nach Werner folgende Formel zukommt:



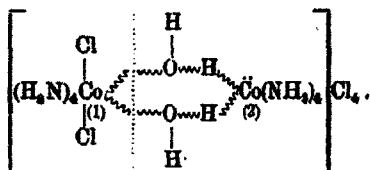
Daß die Hydroxylgruppen maskiert sind, hat Werner gezeigt und bringt dies bei der einen Hydroxylgruppe durch eine Partialbindung zwischen dem Wasserstoffatom und Kobalt zum Ausdruck. Es verbleibt diesem Wasserstoffatom also eine entsprechende Partialvalenz zur Bindung mit Sauerstoff und dieser müßte mithin mit mehr als einer Valenz an das zweite Kobaltatom gebunden sein. Wo diese überschüssige Valenz des Sauerstoffes steckt, ist aus der obenstehenden Formel nicht ersichtlich, will man nicht eine höhere Wertigkeitstufe für Wasserstoff annehmen, wie dies Werner allerdings a. O. tut. Ferner erfolgt die Spaltung dieser Verbindung durch konzentrierte Salzsäure in folgender Weise:



Die Wernersche Formulierung läßt nun nicht im voraus erkennen, warum die Spaltung und die Verteilung der ionogenen Chloratome in dieser Art und Weise stattfindet. Ich möchte daher nach dem oben gesagten folgende Formulierung vorschlagen, die über die Verteilung der Valenz und den Ort der Spaltung weniger Zweifel zuläßt:



Die Addition von Salzsäure und nachfolgende Spaltung kann nur an den „Doppelbindungen“ erfolgen:



Wie sich hierbei die ionogenen Chloratome an den beiden Spaltstücken verteilen, ist auch aus dieser Formulierung ersichtlich. Da nämlich das eine Chloratom (1) zwei Bindungen mehr für die innere Bindung verbraucht, als das andere (2), so wird das zweite Chloratom entsprechend mehr ionogene Chloratome binden können, wie es auch tatsächlich der Fall ist.

einer Formel liegt ja nicht so sehr in ihrer Einfachheit, als in ihrem Vermögen, die Eigenschaften und Reaktionsmöglichkeiten der betreffenden Verbindung erkennen zu lassen. Eine gute Benzolformel soll nach J. Lifschitz¹⁾ erklären: 1. Die Bildungsweisen der Benzolderivate und der verwandten cyclischen Verbindungen. 2. Die Aufspaltung der genannten Körper. 3. Die Verhältnisse bei der Reduktion der Benzol- und bei der Oxydation der Hydrobenzolderivate. Sie soll 4. die völlige Symmetrie des Kernes, 5. die Anhydridbildung bei Orthoderivaten und 6. die feineren Differenzen zwischen o- und p-Stellung einerseits und m-Stellung andererseits zum Ausdruck bringen. Endlich müssen 7. die Stellungsisomeren sich richtig aus ihr ergeben, 8. die eigenartigen Unterschiede der aromatischen Verbindungen gegenüber den aliphatischen plausibel werden, 9. die physikalischen Eigenschaften des Benzolkernes zum Ausdruck kommen und 10. eine sterische Darstellung keinen Schwierigkeiten begegnen. — Die im vorstehenden entwickelte Formulierung dürfte diesen Bedingungen gerecht werden.

Aus dem Verhalten der Farbstoffe im Licht waren noch folgende allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Valenzen abzuleiten:

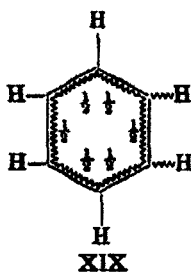
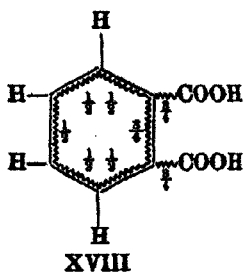
1. Die Menge ionisierter Valenz einer Verbindung strebt so lange einem Minimum zu, als ihre Konstitution oder äußere Einflüsse diesem Bestreben nicht hindernd entgegen-treten.¹⁾

2. Die Haupt- und Nebervalenzen unterscheiden sich, wie dies auch schon Werner a. a. O. betont hat, nur durch ihren Energiegehalt voneinander.

3. Die Stabilität eines Körpers wächst mit der Stärke seiner inneren Bindung, d. h. den zwischen den Kohlenstoffatomen des Benzol- bzw. Naphthalinkernes tätigen Valenzen. Eine vergleichende Zusammenstellung der typischen Substanzen, deren Valenzanordnung sich deutlich einem Grenzzustande (v. Baeyer, Kauffmann) nähert, zeigt dies am deutlichsten (XVIII—XX):

¹⁾ Z. angew. Chem. 1911, S. 1158.

²⁾ Vgl. auch Borsche, Ann. Chem. 375, 945 (1910).



4. Die Substituenten sind größtenteils mit mehr oder weniger als einer Valenz an den Benzolkern gebunden, analog der Ansicht von v. Baeyer und Kauffmann, nach welcher jeder chemischen Verbindung ein besonderer Zustand (die innere Bindung) im Benzolkern zukommt.

3. Ionisierend wirkende Kräfte.

Ionisierend können ungesättigte Radikale und Ionen wirken, indirekt, da für die an dem ungesättigten Radikal vorhandene ionisierte Valenz durch Änderung der Bindungsverhältnisse an einer anderen Stelle des Moleküls ionisierte Valenz auftreten muß (vgl. oben), so werden z. B. die einer Carbonylgruppe benachbarten Gruppen und Bindungen reaktionsfähiger, — direkt, durch Influenzwirkung¹⁾, wie sie uns aus der Elektrizitätslehre bekannt ist.

Ein schönes Beispiel einer solchen Influenzwirkung des Wasserstoffions verdanken wir v. Baeyer. Bei seinen Untersuchungen über Triphenylmethylchlorid²⁾ machte v. Baeyer die Beobachtung, daß dieser Körper sich in Phenol mit dunkelbrauner Farbe, im Guajakol dagegen farblos löst. Trägt man aber das gelbe Zinndoppelsalz des Triphenylmethylchlorids in Guajakol ein, so färbt es sich ebenso braun wie mit Phenol. Für das verschiedene Verhalten von Phenol und Guajakol gibt v. Baeyer folgende Erklärung: „Der dabei stattfindende Vorgang ist ein doppelter. Erstens geht das Triphenylmethylchlorid in den salzartigen gelb gefärbten Zustand über, in welchem es sich in den Doppelsalzen befindet, und zweitens

¹⁾ S. auch Abegg, Z. anorg. Chem. 20, 458 (1899); 39, 330 (1904).

²⁾ Ber. 42, 2629 (1909).

lagert es sich als solches an das Phenol an. Hierdurch wird nun auch der Benzolring des Phenols in Mitleidenschaft gezogen, wodurch die Farbe des Komplexes anders erscheint, als die des salzartigen Triphenylmethylchlorids, ähnlich wie dies bei den Chinhydronen der Fall ist, wo die Farbe je nach der Natur des Phenols eine verschiedene ist. Es spielt daher das Triphenylmethylchlorid in diesen Verbindungen eine ähnliche Rolle wie das Chinon in den Chinhydronen. So erklärt sich auch das Verhalten des Triphenylmethylchlorids gegen Guajacol. In diesem löst sich das Triphenylmethylchlorid farblos, trägt man aber das gelbe Zinndoppelsalz desselben in Guajacol ein, so färbt es sich eben so braun wie mit Phenol: „Das Guajacol, welches wie viele o-Verbindungen träger reagiert als das Phenol, vermag das Chlorid nicht in die gefärbte aktive Form zu verwandeln. Ist das Chlorid aber schon durch das Zinnchlorid aktiviert, so verbindet es sich mit Guajacol ebenso wie mit dem Phenol.“ Die von v. Baeyer nicht gegebene Erklärung, warum das Triphenylmethylchlorid bei der Lösung in Phenol in den gelb gefärbten salzartigen Zustand übergeht, ergibt sich an Hand meiner Formulierung aus folgender Betrachtung: Im Phenol ist das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ionisiert; es wird daher eine Influenzwirkung auf das mit dem Carbinolkohlenstoff verbundene Chloratom ausüben, wodurch dieses seinerseits ionisiert wird; was, wie v. Baeyer gezeigt, hat mit dem Auftreten von Farbe verbunden ist. Das Guajacol besitzt dagegen bedeutend weniger sauren Charakter als Phenol; der Wasserstoff vermag daher eine ionisierende Wirkung auf das Chloratom nicht auszuüben. Ist letzteres jedoch durch Zinnchlorid bereits ionisiert, so kann das Chloratom nun seinerseits den Wasserstoff ionisieren und mit ihm in Reaktion treten.

Weiterhin sei auf die stark ionisierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure hingewiesen; ein besonderes Interesse bietet in bezug auf vorliegende Untersuchung ihre Fähigkeit, die Valenzen in Farbstoffen zu ionisieren und locker abzusättigen. Hierbei entstehen nämlich für jeden Farbstoff charakteristisch gefärbte Additionsprodukte, welche bei ähnlich konstituierten Farbstoffen im allgemeinen umso bläustichiger sind, je lichtempfindlicher der betreffende Farbstoff ist.

Ferner können sämtliche Energiearten (Wärme, Elektrizität, Licht, Magnetismus usw.) ionisierend wirken.¹⁾ Für uns kommt an dieser Stelle nur der Einfluß des Lichtes in Betracht.

Über die Wirkung des Lichtes gilt nun folgendes: Das Licht zeigt ganz allgemein die Tendenz, labile Bindungen zu ionisieren und abzusättigen.

Die primäre Wirkung des Lichtes, die Ionisation, tritt, wie die genauer studierten photochemischen Vorgänge zeigen, sehr schnell ein²⁾, während das Absättigen bzw. die Reaktion mit anderen Körpern relativ langsam erfolgt. Die durch das Licht hervorgerufene Ionisation bleibt in vielen Fällen auch im Dunkeln noch einige Zeit bestehen (photochemische Nachwirkung³⁾, so daß bei nur kurz belichteten Reaktionsgemischen die Reaktion im Dunkeln ohne weitere Energiezufuhr in gleicher Weise verlaufen kann, als ob während des ganzen Reaktionsverlaufes das Licht eingewirkt hätte.⁴⁾ Ebenso genügt es in einzelnen Fällen, nur die eine der in Reaktion zu bringenden Komponenten zu belichten und sie im Dunkeln mit der anderen zu mischen, um das gleiche Resultat zu erhalten, wie bei der gemeinschaftlichen Belichtung.⁵⁾ Auch das Ans-

¹⁾ Bei einer Verbindung können natürlich je nach der Natur der Energieart konstitutionelle Einflüsse in verschiedener Richtung zur Geltung kommen. Interessant ist aber, daß Kauffmann (Z. phys. Chem. 26, 719 (1898); 27, 519 (1898); 28, 688 (1899); 50, 350 (1904); 55, 547 (1906). — Ber. 33, 1725 (1900); 34, 682 (1901); 35, 3668 (1902); 36, 561 (1903); 37, 2612, 2941, 2946 (1904); 38, 789, 794 (1905). — Dies. Journ. 67, 334 (1903)] sowohl bei seinen Untersuchungen über das Verhalten der Dämpfe organischer Verbindungen bei der Einwirkung von Telearströmen, als auch bei der Prüfung der magnetischen Molekularrotation bezüglich des Einflusses der Substituenten und ihrer Stellung zu den gleichen Ergebnissen gelangte, wie sie bei dem Vergleich zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen erhalten wurden. Während es sich bei den Kauffmannschen Versuchen um eine Umwandlung von elektrischer Energie in Licht handelt, wird bei der Einwirkung des Lichtes auf Farbstoffe Lichtenergie in chemische Reaktionsfähigkeit umgesetzt. Ich bedaure, auf die sehr interessanten Untersuchungen von Kauffmann in Verbindung mit dieser Arbeit nicht näher eingehen zu können, da ich mich in allen Teilen auf das notwendigste beschränken mußte, um ein zu großes Anwachsen vorliegender Studien zu vermeiden.

²⁾ Chem. Ztg. 1911, S. 273.

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ A. a. O.

flocken mancher Farbstoffe¹⁾ in wässriger Lösung bei der Belichtung und das stärkere Absorptionsvermögen belichteter Farbstofflösungen²⁾ dürfte auf diese Ionisation und dieses Sättigungsbestreben zurückzuführen sein.

Die primäre Wirkung des Lichtes ist in den meisten Fällen für das Auge nicht sichtbar; bei Farbstoffen wäre dies immerhin möglich, da durch Verstärkung der Ionisation Farbvertiefung eintritt; es liegen jedoch noch keine einwandfreien und beweiskräftigen Beobachtungen in dieser Richtung vor, denn es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich bei der häufig beobachteten Farbvertiefung unter dem Einfluß des Lichtes schon um ganz locker gebundene Additionsprodukte handelt.

Das steht jedenfalls fest, daß die Farbstoffe durch die Ionisation der Valenzen nicht zerstört werden; im Vakuum sind sie nämlich haltbar, falls sie keine Möglichkeit haben, sich abzusättigen.³⁾

Bei dem sekundären Vorgang, der Anlagerung anderer Körper an die durch die Lichtwirkung ionisierten Valenzen, kommen für das Verschießen der Farbstoffe in erster Linie der Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft in Betracht. Wir

¹⁾ In den meisten Fällen ist hierbei allerdings nicht festgestellt, ob der Sauerstoff der Luft eine Rolle bei dem Ausflocken spielt. Ein interessantes Verhalten zeigt eine Lösung von Malschitzgrün in Tetrachlorkohlenstoff. Der Farbstoff kann in diesem Mittel nur gelöst werden, wenn er zuvor in etwas Alkohol aufgenommen worden ist. Einmal gelöst ist die Farbstofflösung aber auch beim Kochen oder wochenlangen Aufbewahren haltbar. Im Licht dagegen scheiden sich innerhalb weniger Stunden an der Oberfläche der Lösung am Glase haftend dunkle Tröpfchen aus, die sich durchaus nicht mehr in Tetrachlorkohlenstoff lösen, leicht aber in Alkohol in der Stärke der ursprünglichen Malachitgrünlösung. Es dürfte sich um eine lockere Additionsverbindung des Farbstoffes mit dem Lösungsmittel handeln, welche durch Licht gespalten wird, oder um Ausflockung einer kolloidalen Lösung. — In dieser Hinsicht möchte ich noch erwähnen, daß plastischer Schwefel, glasiges Selen und glasiger Zucker unter der Einwirkung des Lichtes mehr oder weniger rasch in die kristallinische Form übergehen (Chem. Zentr. 1911, I, S. 458) (vgl. Übergang von Gleichung II → I S. 564). Ferner hat Scheffer gezeigt, daß unter dem Einfluß des Lichtes auch bei Bromsilberteilchen die Brownsche Bewegung zur Ruhe kommt und die Teilchen sich zusammenballen (Phot. Ind. 1910, S. 1327).

²⁾ Ber. 43, 164, 951 (1910).

³⁾ Chem. Ztg. 1910, S. 533; Lehn's Färber-Zeitung 21, 95, 258 (1910).

haben es, wie ich a. O.¹⁾ gezeigt, mit einer Anlagerung von $+OH-$ und $-OOH-$ Ionen zu tun. Hierbei bilden sich zuerst locker gebundene Additionsprodukte, Farbstoffperoxyde, -peroxyhydrate und Phenole, die noch Farbstoffcharakter besitzen. Dieser verschwindet umsomehr, je stärker die Valenzen abgesättigt werden, und es bilden sich schließlich farblose oder schwach gefärbte Substitutions- und Spaltungsprodukte, die infolge der eingetretenen Hydroxyl- und Perhydroxylgruppen sauren Charakter besitzen. Wo die Anlagerung, bzw. Substitution stattfindet, und ob eine dieser Gruppen vorherrschend mit dem Farbstoff in Reaktion tritt, ob wir es also hauptsächlich mit Phenol- oder Peroxybildung zu tun haben, hängt außer von der chemischen Natur der vorhandenen Substituenten und ihrem elektrochemischen Verhalten vornehmlich von der Zusammensetzung der Lichtquelle ab. Da nämlich nur diejenigen Strahlen chemisch wirksam sind, welche absorbiert werden, so kann bei wechselnder Beleuchtung entweder in erster Linie das Chromophor oder das Auxochrom aktiviert werden, deren chemischer Charakter dann den weiteren Verlauf der Reaktion bestimmt.²⁾ Dieses je nach der Lichtabsorption verschiedene Verhalten der Farbstoffe darf bei Vergleichsbelichtungen nicht außer acht gelassen werden; deshalb wurden die unten beschriebenen Belichtungsversuche so weit als möglich im Sonnenlicht ausgeführt.

4. Allgemeines über die Farbstoffnatur von Verbindungen.³⁾

Das Auftreten von Farbe hängt, wie alle bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, von den Bindungsverhältnissen ab. Ein Beispiel für diese Tatsache wurde oben (S. 567) schon angeführt. Das eine Hydrochlorid des Benzalpinakolins war

¹⁾ Z. angew. Chem. 23, 820 (1910).

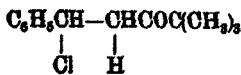
²⁾ Lehn's Färber-Zeitung 22, 6, 26 (1911). Z. angew. Chem. 23, 1807 (1911).

³⁾ Da diese Studie schon im Anfang des Jahres fertiggestellt war, auch der Redaktion vorgelegen hat, konnten wohl noch einige Ergänzungen eingefügt, dagegen das Buch von H. Ley, Konstitution und Farbe, welches zudem verspätet in meine Hände kam, nicht mehr berücksichtigt werden.

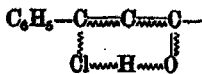
gelb, während das andere farblos war. Da weder die Verbindung



noch



gefärbt ist, haben wir in der „Brücke“ $\text{H} \cdots \text{Cl} \cdots \text{H}$, welche die chromophoren Gruppen $>\text{C}=\text{C}<$ und $>\text{C}=\text{O}$ verbindet, die Ursache der Färbung zu erblicken.



Eine „Brücke“ als farbgebendes Prinzip hat sich bei allen Farbstoffen zur Erklärung ihres chemischen Verhaltens und zum Verständnis ihrer Veränderung unter dem Einfluß des Lichtes und ihrer färberischen Eigenschaften sehr fruchtbar erwiesen. Der Gedanke einer Brückenbindung ist nicht neu¹⁾, erblickte doch schon Kauffmann²⁾ den wesentlichen Grundzug der mesohydrischen Formeln „in der Vorstellung, daß bei gleichzeitiger Gegenwart eines Chromophors die Auxochrome eine doppelte Wirkung ausüben. Die eine nimmt ihren Lauf innerhalb des Benzolrings und ist dieselbe wie bei chromophorfreien Verbindungen; die andere erstreckt sich außerhalb des Ringes und hat zur Erforschung die Kenntnis der charakteristischen Eigenschaften des Chromophors notwendig“.

Die charakteristischen Eigenschaften des Chromophors beruhen nun aber in seinem ungesättigten Zustand, mit anderen Worten in der Fähigkeit, ionisierte Valenz zur Brückenbindung zu liefern. Je stärker die Ionisation ist, umso kräftiger ist die Farbe; nimmt die ionisierte Valenz den Wert „1“ an, d. h. wird sie gesättigt, dann wird die Verbindung infolge Sprengung der Brücke wieder farblos. Wichtig für das Auftreten von Farbe ist also, daß die Brückenbindung durch Partialvalenz zustande kommt.

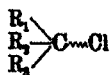
Zu dem gleichen Resultat, daß nämlich nicht nur bestimmte Bindungsverhältnisse das Entstehen von Farbe hervor-

¹⁾ Vgl. auch E. und O. Fischer, Ber. 12, 2348 (1879); 24, 1252 (1887), und Hofmann und Kirmreuther, 48, 1764 (1910).

²⁾ Kauffmann, Die Auxochrome, Sammlung Ahrens.

rufen, sondern daß die betreffenden Valenzen auch ganz besondere Eigenschaften besitzen müssen, gelangte v. Baeyer bei dem Studium der Triphenylmethanfarbstoffe.

Baeyer¹⁾ hat auf Grund seiner scharfsinnigen und exakten Versuche gezeigt, daß das Malachitgrün weder chinoide Struktur besitzen²⁾ noch ihm die Rosenstiehlsche Formel zukommen kann. Das Auftreten von Farbe ist nach v. Baeyer allein auf eine Änderung der Bindung zwischen Carbinolkohlenstoff und Chlor zurückzuführen. Um die farbhervorrufende Eigenschaft dieser Bindung zu charakterisieren, bezeichnet er sie als „ionisierte Valenz“ und machte sie durch die Schreibweise der Formel



kenntlich. Nach meiner Auffassung würde also der ionisierten Valenz v. Bayers die Partialvalenz zwischen Carbinolkohlenstoff und Chlor entsprechen. Das Experiment spricht hierfür, denn wenn durch Erhitzen die Carbinolbindung in den gesättigten Zustand übergeht (z. B. bei Triphenylmethylchlorid), d. h. wenn Chlor mit einer ganzen Valenz von dem Carbinolkohlenstoff gebunden wird, dann verschwindet die Farbe. Die Sättigung der Carboniumvalenz des Malachitgrüns läßt sich mit Hilfe des Lichtes erzwingen:

Wird eine Malachitgrünlösung (salzsaures oder Chlorzinkdoppelsalz) der Einwirkung einer Lichtquelle³⁾ ausgesetzt⁴⁾, welche reich an violetten und ultravioletten Strahlen ist, so absorbiert nach W. N. Hartley⁵⁾ in erster Linie das Chromophor, in diesem Fall also die ionisierte Carboniumvalenz. Letztere wird also das Bestreben haben, sich zu sättigen (vgl. S. 581)⁶⁾, wodurch die Brücke gesprengt und mithin die Farbe

¹⁾ Ber. 35, 1189, 3018 (1902); 36, 2774 (1903); 37, 597, 633, 8191, 8277 (1904); 38, 589, 586, 1156 (1905); 40, 3083, 3479 (1907); 42, 2624 (1909).

²⁾ Nach diesen exakten Untersuchungen v. Bayers ist es wohl nicht mehr zulässig, zu sagen, daß den Triphenylmethanfarbstoffen zweifellos chinoide Struktur zukommt. Vgl. z. B. Semper, Ann. Chem. 381, 286 (1911).

³⁾ Als Lichtquelle dienten zwei Hochspannungsbogenlampen von 220 Volt.

⁴⁾ Vgl. auch Phot. Korresp. 1909 April-Heft.

⁵⁾ J. Chem. Soc. 51, 152 (1887).

⁶⁾ Vgl. S. 581 Fußnote 1.

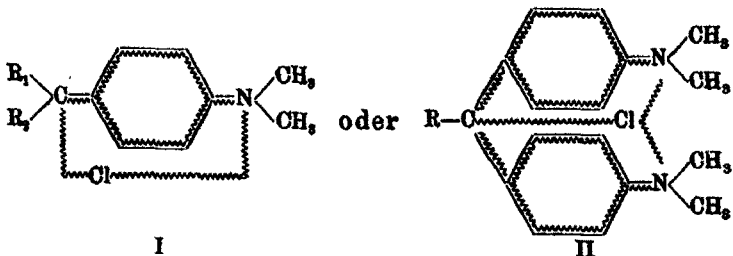
vernichtet wird. Infolge gleichzeitig stattfindender Hydrolyse erhält man als Endprodukt aber nicht das nicht ionisierte Chlorid, sondern die Base. Aus dieser läßt sich auf Zusatz von Säure der Farbstoff regenerieren.

Auch v. Baeyer hat schon in einer Entgegnung an Werner¹⁾ darauf hingewiesen, daß mit der Aufhellung, bzw. Vernichtung der Farbe eine Sättigung der Carboniumvalenz Hand in Hand geht. Letzterer²⁾ erklärte die Fähigkeit des Triphenylmethylchlorids, Doppelsalze zu bilden, auf Grund seiner Annahme, daß die Affinität des Carbinolkohlenstoffes von den drei Phenylgruppen so sehr in Anspruch genommen wird, daß für die vierte Valenz (Carbinolvalenz) nur noch ein geringer Affinitätsbetrag zur Verfügung bleibt. Ganz entsprechend soll auch der Wasserstoff im Triphenylmethan nach Werners Anschauung nicht mit einer ganzen Valenz an Kohlenstoff gebunden sein. Dem gegenüber sagt v. Baeyer: „Diese vierte Valenz erscheint aber in farblosen Verbindungen, wie im Triphenylmethan, im Oxytetraphenylmethan, in der Triphenyl-essigsäure und ihrem Nitril, gar nicht abgeschwächt, sondern im Gegenteil sehr stark zu sein. Diese Affinität erleidet daher durch die Gegenwart der drei Phenyle keine Einbuße und wird nur dann geschwächt, wenn die Substanz Farbe annimmt. Es ist daher der Grund der Abschwächung in der Veränderung zu suchen, welche das Benzol erleidet, wenn es aus dem farblosen in den gefärbten Zustand übergeht.“ Wenn also die Bindung zwischen Carbinolkohlenstoff und Chlor durch Partialvalenz erfolgt, wenn also Chlor mit weniger als einer ganzen Valenz an dem Carbinolkohlenstoff haftet, dann muß nach meinen obigen Ausführungen an dem Chloratom die um die Stärke der Partialvalenz geschwächte Valenzkraft von Chlor als ionisierte Valenz auftreten, welche ihrerseits das Bestreben haben wird, sich abzusättigen. Diese Absättigung der ionisierten Valenz kann durch die an der Amidogruppe auftretende ionisierte Valenz erfolgen. Letztere verdankt ihren Ursprung sowohl der geschwächten Carboniumvalenz als auch dem ungesättigten Charakter der Amidogruppe.

¹ Ber. 42, 2624 (1909).

² Ber. 39, 1278 (1906).

Es ergibt sich dann folgendes Bild:



Daß zur Farbbildung außer der ionisierten Carboniumvalenz die Anwesenheit der am Stickstoff auftretenden ionisierten Valenz notwendig ist, geht aus folgendem hervor:

Nimmt man dem Stickstoff die Möglichkeit, in eine höhere Wertigkeitsstufe überzugehen, wie dies v. Braun¹⁾ durch Ersatz der einen Methylgruppe durch $-\text{CN}$ erreichte, so erhält man einen farblosen Körper, welcher sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löst. Auf Zusatz von Wasser erfolgt Hydrolyse unter Rückbildung des farblosen Carbinols. Ist nur ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch $-\text{CH}_3$ ersetzt, so vermag der betreffende Körper als sekundäre Base sowohl ein Nitroso- als auch ein Sulfoharnstoffderivat zu bilden, und diese beiden Verbindungen, in denen dem Stickstoff die basischen Eigenschaften wiederum genommen sind, zeigen das Verhalten des cyanierten Carbinols: sie lösen sich in konzentrierter Säure mit der gleichen roten Farbe und werden aus dieser Lösung durch Wasser wieder farblos ausgefällt.

Wie umgekehrt durch Ionisation der Amidogruppe und der damit verbundenen Schwächung der Carboniumvalenz Farbe entsteht, soll folgender Versuch mit Hilfe des Lichtes zeigen, auf dessen ionisierte Kraft ja schon hingewiesen wurde: Belichtet man die farblose Malachitgrünbase²⁾ an einer Lichtquelle, deren Strahlen hauptsächlich von der Amidogruppe absorbiert werden (langwelliges Licht), so entsteht eine grüne Farbe, die im Dunkeln wieder verschwindet. Dieses Verhalten ist leicht zu erklären: An der Amidogruppe tritt infolge ihres

¹⁾ Ber. 37, 638 (1904).

²⁾ Hierzu kann auch die durch Belichtung des Farbstoffes mit violetttem Licht erhaltene Base (vgl. vorstehend) verwendet werden.

durch die Lichtabsorption hervorgerufenen Bestrebens, in den gesättigten Zustand überzugehen, ionisierte Valenz auf; diese wirkt einerseits durch Verstärkung der Bindung $C \cdots N$ bzw. $C \cdots C$ lockernd auf die Carboniumvalenz, andererseits kann sie nach außen hin in Tätigkeit treten (vgl. S. 569). Solange die Belichtung dauert, ist daher die Konstitution des Carbinols gleich der des Chlorides; im Dunkeln verschwindet durch Aufhören der Ionisation der Farbe wieder.¹⁾

Unter dem Einfluß des Lichtes zeigt also sowohl das Chromophor als auch das Auxochrom das Bestreben, in den gesättigten Zustand überzugehen; während aber bei ersterem die Sättigung mit Vernichtung der Farbe verbunden ist, ermöglicht umgekehrt letzteres das Auftreten von Farbe, da bei dem Bestreben, sich zu sättigen, ionisierte Valenz auftritt. Ein Ausbleichen kann also bei der Belichtung nur dann stattfinden, wenn die Stärke der Absorption des Chromophors diejenige des Auxochroms überwiegt, denn sonst muß — wie aus vorstehend beschriebenen Versuch hervorgeht — dem Sättigungsbestreben der ionisierten Carboniumvalenz die ionisierende Wirkung der Amidogruppe entgegenwirken. Es wird sich in diesem Fall ein Gleichgewichtszustand bilden, was auch tatsächlich der Fall ist, denn bei mehrwöchentlicher Belichtung einer Malachitgrünlösung an einer Bogenlampe, in der die Verteilung der langwelligen und kurzwelligen Strahlen ziemlich gleich stark war, veränderte sich die Farbe der Lösung nicht wesentlich. Überwiegt andererseits die Stärke der Absorption der Amidogruppe diejenige der Carboniumvalenz, dann wird durch Verstärkung der Ionisation die Farbe dunkler. Dieses Dunklerwerden der Triphenylmethan- und anderer Farbstoffe ist ja bekannt; es erfolgt sehr schnell, ist also wieder ein Beispiel für das schnelle Eintreten der primären Wirkung des Lichtes.²⁾ Da es sich bei diesem primären Vorgang noch nicht um eine chemische Reaktion, sondern nur um die Änderung der Bindungsverhältnisse handelt, nimmt der Farbstoff im

¹⁾ Inzwischen ist die ionisierende Wirkung des Lichtes auf die Carboniumvalenz von W. Schlenk u. A. Herzenstein zur Darstellung von Hexaaryläthan verwendet worden (Ber. 43, 8644 (1910).

²⁾ Vgl. S. 580 und Chem. Ztg. 1911, S. 273.

Dunkeln wieder seine ursprüngliche Nuance an.¹⁾ Hat dagegen in Gegenwart von Luft der peroxydartige Sauerstoff schon Zeit gefunden, sich genügend fest an die reaktionsfähiger gewordene Amidogruppe anzulagern, dann ist der Prozeß im Dunkeln nicht reversibel. Immerhin läßt sich in diesem Fall, wenn die innere Oxydation²⁾ noch nicht begonnen hat, durch Verseifung des Farbstoffperoxydes mit Alkali der Farbstoff wieder gewinnen. Daß der ungesättigte Zustand der Amidogruppe, bzw. ihre stärkere Bindung an den Kern Bedingung für die Beständigkeit des Farbstoffes ist und daß sehr wahrscheinlich beide Amidogruppen in Reaktion treten (Formel II), zeigt das Fuchsin (Triaminotriphenylmethylchlorid), welches im Gegensatz zu Monoaminotriphenylmethylchlorid wasserbeständig ist.³⁾ Daß ferner die positiven Eigenschaften, welche das Farbstoffmolekül durch Anwesenheit der Amidogruppe erlangt, auf die Carboniumvalenz „konzentriert“ werden⁴⁾ haben v. Baeyer und Villiger experimentell nachgewiesen.⁵⁾

Die „Brückenbindung“, in welcher sich nach meiner Formulierung das Chlor befindet, gibt auch die Erklärung, warum im Malachitgrün mit Silbernitrat kein Chlor nachgewiesen werden kann. Chlor ist im vorliegenden Fall ebenso wie in vielen von Werner untersuchten anorganischen Verbindungen „maskiert“. Im allgemeinen nimmt ja Malachitgrün nach übereinstimmender Angabe aller Forscher bei der Salzbildung 2 Mol. Salzsäure auf; auch in diesem Fall ist kein Chlor nachzuweisen, was bei der bisher angenommenen Konstitution doch auffallend ist. Wir müssen daher auch die Salzsäure

¹⁾ Gebhard, Einwirkung des Lichtes auf Teerfarbstoffe, Berlin 1908, Verlag für Textilindustrie.

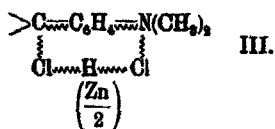
²⁾ Da die innere Oxydation ein sekundärer Vorgang, keine eigentliche Lichtreaktion mehr ist, konnte ich, da es sich in diesem Fall nur um Ermittlung der Bindungsverhältnisse mit Hilfe des Lichtes in Abwesenheit, bzw. in Gegenwart sehr geringer Mengen von Sauerstoff handelt, im Vorstehenden wohl sagen: der Farbstoff kann nur dann ausbleichen, wenn das Chromophor stärker absorbiert als das Auxochrom, wenn also Absättigung der Carboniumvalenz zustandekommen kann.

³⁾ Ber. 38, 579 (1905).

⁴⁾ Der Grund ist aus meiner Formulierung leicht ersichtlich.

⁵⁾ Ber. 35, 3013 (1902).

bzw. im Chlorzinkdoppelsalz das Zinkchlorid uns an der Brückenbildung beteiligt denken:



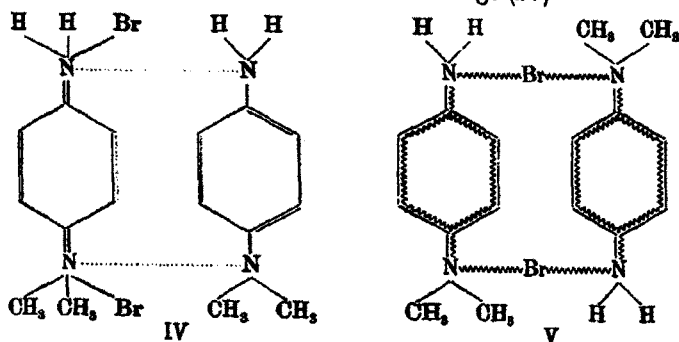
Übrigens findet sich in der Literatur¹⁾ schon ein Hinweis auf dieses maskierte Chlor. Gelegentlich seiner vergleichenden Untersuchungen über die Dehydrationsvorgänge in der Triphenylmethanreihe und der Chromisalzhdrate schreibt F. Grammling: „Sowohl die organische Hydroxyverbindung, wie das anorganische Hydrazosalz addieren Salzsäure. In beiden Fällen können die Additionsverbindungen Wasser abspalten, wobei Farbwechsel auftritt. In beiden Fällen entstehen so Endprodukte, die Halogen in eigentümlicher Bindung enthalten. Nach der älteren Chinontheorie ist im echten Farbsalz das Chlor nach der Art $-\text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{Cl} \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array} \right.$ an Stickstoff gebunden. Die neuerdings von A. von Baeyer entwickelte Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe bringt das Halogenatom im Farbsalz in nahe Beziehung zum Kraftfeld des zentralen Kohlenstoffatoms. Nach dieser Theorie ist eine neue eigenartige Bindungsart des Chlors an das Kohlenstoffatom angenommen: $\gg \text{C} \cdots \text{Cl}$ und vielleicht ist die Festigkeit dieser $\gg \text{C} \cdots \text{Cl}$ -Bindung mit innerer Berechtigung vergleichbar der Bindefestigkeit der intrakomplexen Chloratome im Chromisalz.“— Nun, besser als aus der v. Baeyer'schen ionisierten Valenz dürfte aus der „Brückenbindung“ der „intrakomplexe“ Charakter des Chlors verständlich sein.

Auch Willstätter nähert sich in seinen Ansichten über merichinoide Konstitutionen²⁾ der neuen Formulierung: „Die Beständigkeit der meri-Chinonimoniumsalze in Lösungen, die einen Gegensatz zum Verhalten der Phenochinone und Chinhydrone bildet, macht es sehr wahrscheinlich, daß die Komponenten zu einem Gebilde von einem eigentümlichen ausgeglichenen Zustand verbunden sind, den man mit dem

¹⁾ F. Grammling, Dissertation, München 1909.

²⁾ Ber. 41, 1458 (1908).

Ausgleich der Bindungen im Benzol vergleichen kann. Das gilt für die Wursterschen Salze und für die analogen Farbstoffe, die gleichfalls merichinoid sind.¹⁾ Das Rot von Wurster formuliert Willstätter wie folgt (IV)



Sinngemäß mit Willstätter übereinstimmend, ziehe ich unter Zugrundlegung meiner obigen Ausführungen Formel V vor.

Daß alle Arbeiten der letzten Jahre, welche sich mit dem Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution beschäftigen, mehr oder minder dem gleichen Ziele zustreben, ist ganz augenscheinlich, finden sich doch in meiner Formulierung des Malachitgrüns die ionisierten Valenzen v. Baeyers, das Wesen der mesohydrischen Formeln Kauffmanns, sowie Willstätters Ansichten über merichinoide Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe verschmolzen. Was die Leitfähigkeitsversuche von Hantzsch betrifft, so ist es möglich, daß entweder der Ionisationsgrad²⁾ des Farbstoffes oder wie das Beispiel des Auramins lehrt³⁾ — die Geschwindigkeit der

¹⁾ A. a. O.

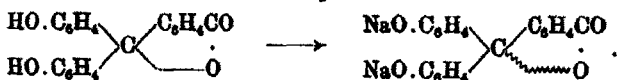
²⁾ Im Gegensatz zur „Dissoziation“ vgl. S. 564 u. Chem. Ztg. 1911, S. 273. Die Mitwirkung der Valenzen organischer Verbindungen bei der Stärke der Dissoziation von Salzen nimmt auch Abegg an, z. B. bei der Dissoziation von LiCl in Aldehyd im Gegensatz zu Paraldehyd, in dem LiCl weniger dissoziiert ist. [Z. anorg. Chem. 39, 380 (1904)]. Es dürfte sich hierbei um Additionsverbindungen zwischen Aldehyd und LiCl handeln, ähnlich den Farbstoffdoppelsalzen.

³⁾ Ann. Chem. 381, 241 (1911). Auch im Auraminchlorhydrat läßt sich mit Silbernitrat kein Chlor nachweisen, was bei Annahme der Iminformel, für die sich Semper auf Grund seiner Versuche ausspricht, nicht verständlich ist. Auch bei diesem Farbstoff bildet Salzsäure die Brücke.

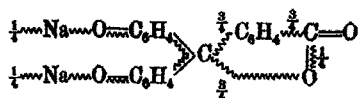
Krystallisation, bzw. der Ausscheidung der Farbbase und nicht die einer Umlagerung gemessen wurde.

Von großer Wichtigkeit für die Stabilität eines Farbstoffes ist die Natur der Brückenbildung; so finden wir denn auch beim Malachitgrün, welches als salzsaures Salz den verschiedensten Einflüssen (Säuren, Alkali, Oxydationsmittel usw.) gegenüber äußerst empfindlich ist, bei Anwendung anderer Brückenglieder die Echtheitseigenschaften wachsen, bis wir mit Sächsischer Grünerde als Brücke einen Farbstoff vor uns haben, welcher ganz alkali- und sehr lichtecht ist.

Endlich möge noch die farbgebende Valenzverteilung des Phenolphthaleins Erwähnung finden. v. Baeyer¹⁾ führt hierüber folgendes aus: Die esterartigen Verbindungen des Triphenylmethyls werden zu Salzen, wenn der negative Teil stärker negativ gemacht wird. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß derselbe Effekt durch das stärker Positivwerden des positiven Teils erzielt wird. Dies findet statt, wenn der Hydroxylwasserstoff des Phenolphthaleins durch Natrium ersetzt wird, indem die esterartige Laktongruppe in ein betainartiges inneres Salz übergeht. Die so entstandene Carboniumvalenz ist der Grund der Färbung des Phenolphthaleins.



Berücksichtigen wir, daß das Natriumsalz stärker dissoziiert ist, so erhalten wir in der Tat die von v. Baeyer angenommene Bindungsänderung:



Allgemeines über die Untersuchungsmethode.

Wir haben im vorstehenden gesehen, daß für die Lichtechtheit der Farbstoffe die Bindungsverhältnisse maßgebend sind, und daß letztere durch die Stellung und chemische Natur der Substituenten bedingt werden. Auf diese aus der

¹⁾ Ber. 38, 578 (1905).

Erfahrung hervorgegangenen und oben begründeten Tatsachen ist daher das experimentelle Studium über den Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen aufzubauen.

Wie wir mit Hilfe des Lichtes, besonders einzelner Strahlenarten, Klarheit über die Bindungsverhältnisse und ihre Änderung unter dem Einfluß des Lichtes gewinnen können, hat der Versuch mit Malachitgrün dargetan. Auch im Verlauf der weiteren Untersuchung werden noch verschiedene Beispiele zeigen, daß dieser Weg zur Erforschung der konstitutionellen Beziehungen bei allen Farbstoffklassen erfolgreich beschriftet werden kann, zumal nicht zu vergessen ist, daß es sich hier nur um die ersten Versuche einer der weitgehendsten Anwendung fähigen Untersuchungsmethode handelt.

Um nun den Einfluß der einzelnen Substituenten auf die Bindungsverhältnisse im Dunkeln und im Licht kennen zu lernen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Wirkung der Substituenten bei den verschiedenen Farbstoffklassen gesondert zu studieren. Einerseits liegen nämlich jeder Farbstoffklasse ein oder mehrere bestimmte chromophore Gruppen zugrunde, wodurch ein Vergleich der Wirkungsweise der Substituenten erleichtert wird, andererseits sind in jeder Farbstoffklasse einige Substituenten vorherrschend vertreten (z. B. bei den Azofarbstoffen die Sulfo-, Amido- und Hydroxylgruppen, so daß der Einfluß ihrer Anzahl, Stellung, chemischen Natur und ihres jeweiligen¹⁾ elektrochemischen Charakters sukzessive verfolgt werden kann.

Ich habe aus dem von mir bearbeiteten experimentellen Material im folgenden nur diejenigen Versuchsreihen wiedergegeben, welche für diese Verhältnisse besonders instruktiv sind.

Um die Stärke der Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichtes zu bestimmen, läßt sich kein einheitlicher Maßstab zur Anwendung bringen, da infolge der

¹⁾ Die Vorzeichen + und - wechseln bei ein und demselben Radikal je nach dem individuellen Charakter der Verbindung. (Vorländer, Ann. Chem. 320, 102 (1902). — Ostwald, Z. phys. Chem. 3, 414 (1899); 9, 561 (1892). — Abegg, Ber. 32, 213 (1899). — Kehrman, Ber. 33, 3066 (1900).

verschiedenen Haltbarkeit der primär entstehenden Farbstoffperoxyde¹⁾ und Phenole weder die Stärke der Peroxydbildung noch die für das Auge sichtbare Veränderung der Farbstoffe (Dunklerwerden, Verschießen, Hellerwerden) allein für die Reaktionsfähigkeit maßgebend ist. Beide Faktoren müssen daher stets gemeinsam in Betracht gezogen werden, um ein einigermaßen zutreffendes Bild der Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe im Licht zu gewinnen.²⁾

Bei vorliegender Untersuchung wurde die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe in wäßriger Lösung geprüft³⁾, um einerseits den für das Ausbleichen so wichtigen Feuchtigkeitsgehalt konstant zu haben⁴⁾, andererseits störende Nebenreaktionen⁵⁾ nach Möglichkeit zu vermeiden, wie sie besonders bei Färbungen auftreten können.

I. Azofarbstoffe.⁶⁾

Bei den Azofarbstoffen finden wir ebenso wie beim Malachitgrün, daß die wesentlichen Charakteristika der bis jetzt vorgeschlagenen Formulierungen ($-\text{N}=\text{N}-$; Chinonform; ionisierte Valenzen v. Baeyers; die Cainsche äußere Bindung) in der neuen Formulierung vereinigt sind.

Bei Azobenzol kann die ionisierte Valenz je nach den Reaktionsbedingungen und der Natur der mit Azobenzol reagierenden Körper in zweierlei Weise auftreten:

¹⁾ Z. angew. Chem. 23, 820 (1910); siehe dort auch die Prüfungsmethode für die Peroxyde. — Lehn's Färberzeitung 21, 95 (1910).

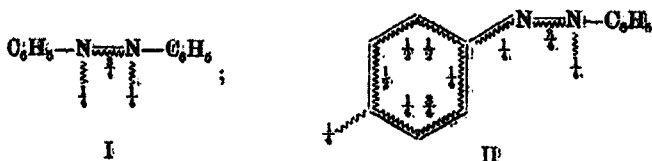
²⁾ Das Elektrometer dürfte für dieses Gebiet ein brauchbares Hilfsmittel sein; vgl. Literatur über lichtelektrische Erscheinungen.

³⁾ In Lehn's Färberzeitung 22, 6, 26 (1911) findet sich genau angegeben, welche äußeren Faktoren bei Vergleichsbelichtungen zu berücksichtigen sind.

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ Hat man über das Verhalten der Farbstoffe in wäßriger Lösung erst Klarheit gewonnen, dann lassen sich die Reaktionen auf der Faser leichter erkennen, obwohl das Verhalten der Farbstoffe auf der Faser oft ein ganz abweichendes ist von dem in Lösung.

⁶⁾ Die Farbstoffe verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Farbenfabriken: Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin; Badische Anilin- und Soda Fabrik, Mannheim; Casella, Mainkur; Geigy, Basel; F. Bayer & Co., Eiberfeld; Kalle & Co., Biebrich; Meister, Lucius & Brännig, Höchst a. M., denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.



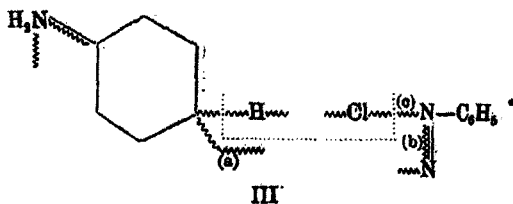
Bei der Oxydation und Reduktion wird Formel I in Betracht zu ziehen sein, während bei der Chlorierung und Bromierung Formel II den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Tritt ein Auxochrom in den einen Benzolkern ein, so ist Formel II zugrunde zu legen. Je nach der stärker oder schwächer positiven Natur der Substituenten wird mehr oder weniger ionisierte Valenz auftreten, was sich an der Farbtiefe zu erkennen gibt, wie auch folgende Tabelle zeigt, welche einer Arbeit Vorländers¹⁾ über die Addition von Halogenwasserstoffsäure an Azokörper entnommen wurde.

	HCl
Azobenzol	orange
Amidoazobenzol	blaurot
Dimethylamidoazobenzol	violettrot
Acetylamidoazobenzol	rotorange
Benzoylamidoazobenzol	rotorange

Daß für die Azofarbstoffe Formel II zugrunde zu legen ist, mit anderen Worten, daß zwischen der Azogruppe und dem einen Benzolkern Partialvalenz vorhanden sein muß, geht auch daraus hervor, daß Diazoniumverbindungen nur mit solchen Derivaten des Benzols, bzw. Naphthalins kuppeln, deren Konstitution das Auftreten ionisierter Valenz begünstigt (vgl. S. 573). Man kann ganz allgemein die Beobachtung machen, daß die Kupplung umso schwieriger stattfindet, je weniger ionisierte Valenz an der Kupplungskomponente auftritt. Ebenso muß natürlich an der Azokomponente Partial- und ionisierte Valenz vorhanden sein.

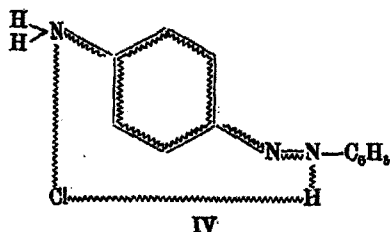
Die Kupplung der Diazoniumkörper mit Aminen verläuft dementsprechend, wenn wir von der Zwischenbildung von Diazoaminobenzol absehen, welche in gleicher Art zu deuten ist, nach folgendem Schema (III):

¹⁾ Ber. 37, 1648 (1904).



Je schwächer die Bindung von Wasserstoff an den Kern infolge des ionisierenden Einflusses von Cl wird, um so mehr Valenz (a) wird zur Bindung des dreiwertigen Stickstoffes der Diazoniumverbindung disponibel; und je stärker dann die Bindung Kohlenstoff—Stickstoff wird, umso schwächer wird die dritte Bindung Stickstoff—Stickstoff (b).¹⁾

Dem salzsauren Salz käme folgende Formel zu (IV):²⁾



Bei der Belichtung von salzsaurem Amidoazobenzol tritt je nach der Beleuchtung Farbvertiefung oder Farbaufhellung ein und zwar sind es wieder die langwelligen Strahlen, welche infolge Absorption der Amidogruppe und damit Hand in Hand gehender stärkerer Ionisation (vgl. S. 586) die Vertiefung des Farbtons hervorrufen, während die kurzwelligen Strahlen³⁾ von der Azogruppe absorbiert werden und durch Sättigung der Partialvalenzen der Azogruppe bzw. Sprengung der Brücke die Aufhellung oder Vernichtung der Farbe bewirken; wir haben es also

¹⁾ Daß bei schwächer werdender Bindung b auch Bindung c schwächer wird, ergibt sich nach dem auf S. 569 gesagten ohne weiteres.

²⁾ Salzbildung nach Formel I scheint unter bestimmten Bedingungen möglich; da es zwei Reihen von Salzen von Amidoazobenzol gibt (Ber. 36, 8965 (1903); 41, 1171 (1908); es wäre außerdem in Betracht zu ziehen, daß außerdem Salzbildung an der Amidogruppe stattfindet, entsprechend Formel V S. 571.

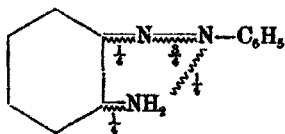
³⁾ Als Lichtquelle dienten zwei Hochspannungslampen von 220 Volt.

mit einer glatt verlaufenden umkehrbaren Reaktion zu tun. Ähnliche Beobachtungen scheinen bei anderen Azofarbstoffen gemacht worden zu sein, z. B. bei Echtgelb (amidoazobenzoldisulfonsäures Na) und Beizengelb O (Natriumsalz der β -Naphthylamin-sulfonsäure-azo-salicylsäure).¹⁾

Bei o-Amidoazoverbindungen dürfte die Brücke zwischen Auxochrom und Chromophor infolge der benachbarten Stellung stärker sein als bei den p-Verbindungen. Es ist deshalb nicht zu verwundern, daß ihr Einfluß in dem chemischen Verhalten des Körpers zur Geltung kommt. Zincke²⁾ machte nämlich schon im Jahre 1885 darauf aufmerksam, daß o-Amidoazotoluol, sowie die entsprechenden Naphthalinderivate sich bei der Oxydation wie Azimidkörper verhielten, während sie nach ihrem Verhalten bei der Reduktion den o-Amidoazoverbindungen zuzurechnen waren. Zincke würde auch eine entsprechende Formulierung



angenommen haben, wenn diese Verbindungen sich nicht nach den Beobachtungen von Noeltling und Witt diazotieren ließen, was für die Gegenwart einer Amidogruppe spricht. Die von mir gewählte Formel³⁾



stellt nun zweifellos einen Übergang von der gewöhnlichen Formel des o-Amidoazobenzols zu der Zinckeschen Formulierung dar und es ist klar, daß ein solcher Körper je nach den äußeren Bedingungen verschieden reagieren kann, daß er sich also sowohl diazotieren läßt, als auch bei der Oxydation das Verhalten der Azimidkörper zeigt. Der vollständige Über-

¹⁾ Die Teerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. Wollwerk I.

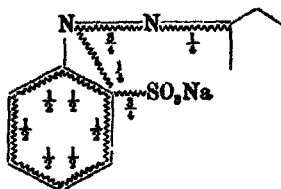
²⁾ Ber. 18, 3142 (1885).

³⁾ Vgl. auch S. 600.

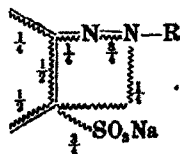
gang zum Azimidokörper, mit anderen Worten das immer stärkere Anwachsen der äußeren Bindung wird sich bei geeigneter Beleuchtung (vgl. oben) mit Hilfe des Lichtes erzwingen lassen¹⁾, denn bei einem analogen Fall ist es gelungen. Bamberger²⁾ vermochte nämlich *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd durch Belichtung in Indazolylbenzoesäurelacton überzuführen.

Ein Teil der an der Azogruppe auftretenden, ionisierten Valenz kann sich auch bei geeigneter Konstitution noch in anderer Richtung absättigen. So verdanken wir sehr lichtechte Farbstoffe der Bindung zwischen Azogruppe und einem *o*-Kohlenstoffatom des benachbarten Benzol- bzw. Naphthalinkerna. Ein solcher Ausgleich der ionisierten Valenzen ist jedoch nur möglich, wenn ein locker gebundenes Radikal, z. B. die Sulfoxygruppe, mit dem betreffenden Kohlenstoffatom verbunden ist.

Die Bindung wird durch folgende Formeln charakterisiert:



V



VI

Diese den Farbstoff stabilisierende Bindung ist aber nicht auf das mit einer Sulfoxygruppe verbundene *o*-Kohlenstoffatom beschränkt, sondern kommt ebenfalls zur Geltung, wenn die Sulfoxygruppe in Peristellung zur Azogruppe steht (vgl. S. 600). Nach meinen bisherigen Beobachtungen scheint im allgemeinen letztere Bindung noch günstiger zu wirken als erstere.

Wir haben es also bei den Azofarbstoffen mit zwei verschiedenen äußeren Bindungen zu tun: die eine, zwischen Auxochrom und Chromophor, ist für die Farbe und den Farb-

¹⁾ Bis jetzt wurde nur festgestellt, daß Chrysoidin, in welchem die Amidogruppe in *o*-Stellung zur Azogruppe steht, sich im Licht analog Nitroazimidobenzol verhält; die beiden in Wasser unlöslichen Reaktionsprodukte zeigen ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten und geben eine sehr starke Peroxyreaktion. Siehe auch S. 600.

²⁾ Ber. 44, 1978 (1911).

stoffcharakter der Verbindung notwendig, die andere, zwischen Chromophor und einem zweiten Kernkohlenstoff, trägt zur Stabilisierung des Farbstoffes bei.

Wie Substituenten die Verteilung der Valenzkräfte in den Azofarbstoffen, und mithin die Lichtempfindlichkeit dieser Farbstoffe beeinflussen, soll nun im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

Einfluß der Amido-, Hydroxyl-, Sulfoxyl- und Carbonylgruppe auf die Lichtechtheit der Azofarbstoffe.

1. Amidogruppe.

Ebenso wie von allen einfach substituierten Benzol- bzw. Naphthalinderivaten diejenigen am leichtesten von Sauerstoff angegriffen werden, welche eine Amidogruppe enthalten, so drückt dieses Radikal auch die Lichtechtheit der Farbstoffe im allgemeinen am stärksten herab. Ihre ungünstige Wirkung hängt einerseits von ihrer Beeinflussung der Valenzverteilung ab, andererseits von ihrer Fähigkeit Licht zu absorbieren, wobei sie das Bestreben zeigt, in den gesättigten Zustand überzugehen (vgl. S. 586 ff.).

Dieser Übergang, verbunden mit Verstärkung der ionisierten Valenz, begünstigt infolge der positiven Natur der Amidogruppe die Bildung der leicht zersetzlichen Aminperoxyde¹⁾. Wird die positive Natur der Amidogruppe erhöht, z. B. durch Alkylierung, so wird die Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichtes noch gesteigert. Im entgegengesetzten Sinne wirken alle Faktoren, welche die positive Natur der Amidogruppe abschwächen (geeignete intermolekulare Valenzverteilung, Stellung²⁾, Lack- und Salzbildung, Acetylierung³⁾ und Benzoylierung).

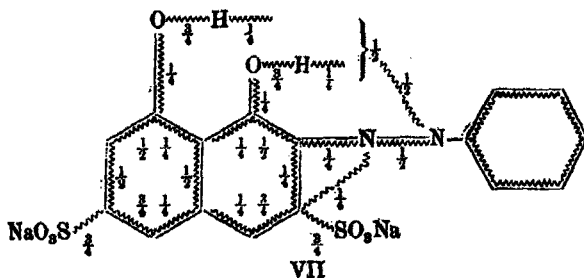
Eine Reihe von Farbstoffen, bei denen diese verschiedene Wirkungsweise der Amidogruppe schön zu verfolgen ist, besitzen wir in den Chromotropen.

Chromotrop 2R käme folgende Konstitution (VII) zu:

¹⁾ Vgl. auch Mosler, Über Aminperoxyde, Wien. Mon. 31, 329 (1910).

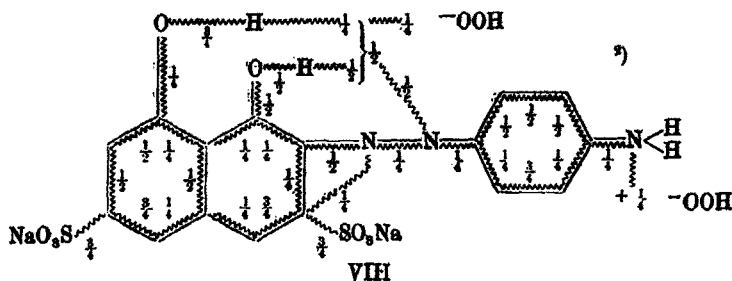
²⁾ Falls die Amidogruppe infolge ihrer Stellung negativ wird.

³⁾ Acetylieren und Benzoylieren wirkt meist farbaufhellend



Es ist selbst bei lang andauernder kräftiger Belichtung haltbar, wird aber dunkler, was auf die stärkere Ionisation der Partialvalenzen unter dem Einfluß des Lichtes allein oder auf die dadurch ermöglichte Anlagerung von positiven Hydroxylgruppen¹⁾ zurückzuführen ist. Hierüber konnte noch keine Entscheidung getroffen werden.

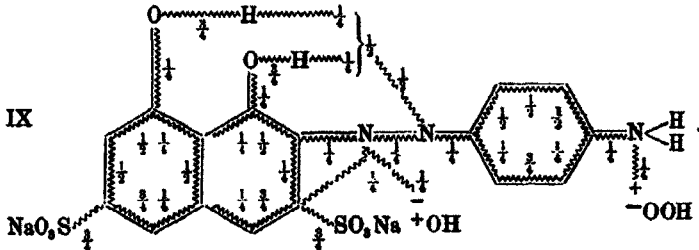
Tritt nun in den Benzolkern des Chromotrop 2R in p-Stellung zur Azogruppe eine Amidogruppe ein, so erhalten wir einen Farbstoff — Viktoriaviolett 4BS (VIII) —, der infolge der in diesem Fall positiven Amidogruppe schon im Dunkeln stärker ionisiert ist als Chromotrop 2R. Diese Ionisierung wird durch Belichtung noch bedeutend verstärkt, zumal ja die Amidogruppe selbst Licht absorbiert, und es findet eine sehr starke Peroxydreaktion statt. Dieses Aminperoxyd ist ziemlich unbeständig, so daß der Farbstoff rasch vollständig zerstört wird.



oder:

¹⁾ Z. angew. Chemie 23, 820 (1910).

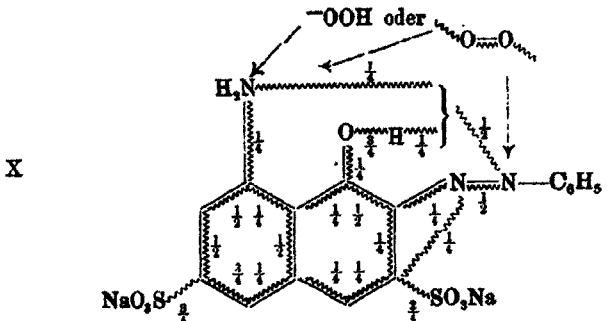
²⁾ Die äußere Bindung zwischen Amidogruppe und Chromophor konnte nicht eingezeichnet werden, da es die Rechnungswaise mit Viertelvalenzen nicht erlaubt.



Welche dieser beiden Formeln — Ausgleich der ionisierten Valenz der Azogruppe gegen die beiden Auxochrome (VIII) oder Auftreten von ionisierter Valenz am Chromophor (IX) — den Vorzug verdient, muß die nähere Untersuchung der Zersetzungsprodukte entscheiden. Es ist bis jetzt nicht gelungen, eine noch kupplungsfähige Azokomponente aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, wie es Lauth¹⁾ bei der Oxydation von Azofarbstoffen mit Bleisuperoxyd gelang. Wenn auch primär ein Diazokörper entstehen sollte, so wird dieser jedoch durch das Licht sofort zersetzt.

Wird nun die Amidogruppe im Viktoriaviolett 4BS acetyliert, wodurch ihr positiver Charakter und ihr ungesättigter Zustand aufgehoben wird, so erhalten wir einen lichtechten Farbstoff, das Chromotrop 6B, welches, soweit die Bindungsverhältnisse in Frage kommen, Formel VII entspricht, was sowohl durch das Verhalten des Farbstoffes im Licht als auch durch die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure bestätigt wird (vgl. Tab.).

Tritt endlich die Amidogruppe an Stelle der einen Hydroxylgruppe in die Chromotropsäure ein, so resultiert ebenfalls ein einigermaßen lichtechter Farbstoff (Echtsäurefuchsin B); trotzdem erhält man beim Belichten eine sehr starke Peroxyreaktion.



¹⁾ Compt. Rend. 112, 1512 (1891).

Die Beständigkeit des Peroxyds in diesem Fall kann zwei Ursachen haben: einmal kann die Amidogruppe infolge ihrer Stellung negativ sein, wodurch sie verhindert wäre, ein Peroxyd zu bilden. Die Peroxydreaktion wäre dann auf Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen, welches, wie ich früher dargelegt¹⁾, nicht die Ursache des Verschießens der Farbstoffe ist. Die Haltbarkeit des Farbstoffes wäre in diesem Fall also verständlich. Zweitens kann der peroxydartige Sauerstoff —O—O— in die Brücke zwischen Auxochrom und Chromophor eintreten. Man hätte es dann mit einem reinen Peroxyd zu tun, welches stets stabiler ist, als ein labiles Peroxydhydrat. Nach dem Verhalten des Farbstoffes gegen konz. H₂SO₄ (s. Tabelle), welches für eine geringere Ionisation als bei Viktoriablauf spricht, sowie unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Wasserstoffsuperoxyd selbst lichtempfindlich ist, daß also trotz der möglicherweise als Lichtfilter dienenden Farbstofflösung die Bildung einer der Peroxydreaktion entsprechenden Menge von Wasserstoffsuperoxyd nicht wahrscheinlich ist, bin ich der Ansicht, daß einerseits die Stellung der Amidogruppe eine Rolle spielt, andererseits der peroxydartige Sauerstoff als Brücke in das Farbstoffmolekül eintritt.

Farbstoff	Peroxydreaktion	Farbe der belichteten Lösung	H ₂ SO ₄ konz.	I.-V.	
Chromotrop 2 B	—	dunkler	rubinrot	—	VII
Viktorioviolett 4 BS	sehr stark	stark verschossen	blaurot	‡	VIII u. IX
Chromotrop 6 B	—	dunkler	rubinrot	—	analog VII
Echtsäurefuchsin B	stark	dunkler	fuchsinrot		X

Außer durch Acetylieren²⁾ (Chromotrop 6 B) und Stellung (X) kann der ungünstige Einfluß der Amidogruppe durch Salz- und Lackbildung, und sterische Hinderung abgeschwächt oder aufgehoben werden.

¹⁾ Z. angew. Chem. 23, 320 (1910).

²⁾ S. auch Chem. Ztg. 1910 Nr. 139 Repert. S. 571; 1911, Nr. 22 Repert. S. 86.

1. Die Salz- und Lackbildung.

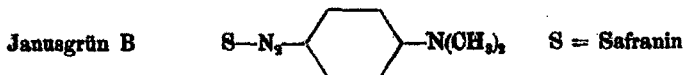
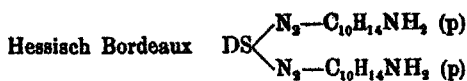
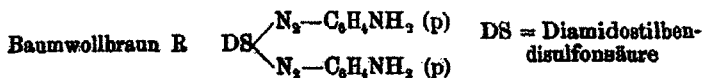
Die Salz- und Lackbildung der Amidogruppe hat durch Partialvalenz zu erfolgen, wie ich dies für das salzsaure Amidoazobenzol gezeigt habe (S. 595), da sie sonst ihre auxochromen Eigenschaften verlieren würde.

Die Natur der salz- oder lackbildenden Komponenten ist von großer Bedeutung, da sie die Stabilität der Brücke, bzw. die Haltbarkeit der Farbstoffe bedingen. So kann in einigen Fällen ein Farbstoff als Salz, in anderen als Lack lichtechter sein. Bismarkbraun ist z. B. als salzsaures Salz bedeutend lichtechter als der entsprechende Tanninlack.

2. Sterische Hinderung.

Da wir es bei der Zerstörung der Farbstoffe im Licht mit einer langsam verlaufenden Reaktion zu tun haben, können in o-Stellung zur Amidogruppe stehende Substituenten durch sterische Hinderung schützend wirken. Spezielle Untersuchungen liegen in dieser Richtung noch nicht vor; es ist auch schwierig, einen Entscheid zu treffen, ob es sich tatsächlich um sterische Hinderung handelt, oder ob die bessere Lichtechtheit auf die Änderung in den Bindungsverhältnissen zurückzuführen ist. Da in den von mir studierten Fällen letzteres wahrscheinlicher war, sehe ich an dieser Stelle davon ab, Beispiele anzuführen.

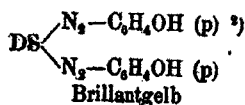
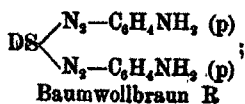
Endlich mögen noch einige Farbstoffe Erwähnung finden, die ihre hohe Lichtempfindlichkeit dem Einfluß der Amidogruppe verdanken:



Daß durch Alkylierung¹⁾, also durch Verstärkung des positiven Charakters der Amidogruppe die Lichtempfindlichkeit der betreffenden Farbstoffe erhöht wird, zeigt Tuchrot 3B ($R\text{---}NHC_2H_5$), welches lichtempfindlicher ist, als Tuchrot 3G ($R\text{---}NH_2$). R = Natriumsalz der Amidoazotoluolazo-2-naphthylamin-6-sulfonsäure.

2. Die Hydroxylgruppe.

Nächst der Amidogruppe ist die Hydroxylgruppe das wichtigste Auxochrom; sie besitzt jedoch weniger starken auxochromen Charakter als erstere und schwächt mithin — wenn auch ihre ungünstigen Momente infolge Stellung, Ionisation usw. vorherrschen — die Lichtechtheit eines Farbstoffes nicht in dem Maße als die Amidogruppe. Ersetzt man z. B. in dem sehr lichtempfindlichen Baumwollbraun B die beiden Amidogruppen durch Hydroxylgruppen, so erhält man das relativ lichtechte Brillantgelb.



Da der Einfluß der Stellung und der sukzessiven Einführung weiterer Hydroxylgruppen sehr schön bei den Alizarin-farbstoffen zu verfolgen ist²⁾, so soll an dieser Stelle nur kurz auf ihre Wirkungsweise eingegangen werden.

Der Einfluß der Stellung der Hydroxylgruppe zur Azogruppe läßt sich bei allen Farbstoffen, welche aus einer Diazoverbindung und α - und β -Naphthol als Kupplungskomponente erhalten werden, verfolgen. Stets liefert β -Naphthol die lichtechteren Farbstoffe, welche allerdings auch meist weniger farbtief sind.

¹⁾ Bei den Triphenylmethanfarbstoffen läßt sich der Einfluß von einer oder zwei Alkylgruppen schöner verfolgen. Vgl. auch Z. angew. Chem. 22, 433 (1909).

²⁾ Wegen „DS“ siehe S. 602.

³⁾ Z. angew. Chem. 22, 1890 (1909).

		Peroxy- bildung	Farbänderung im Licht	H ₂ SO ₄ konz.
Orange I	Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo- α -Naphthols	sehr stark	dunkel blaurot	violettrot
Orange II	Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo- β -Naphthols	—	—	fuchsinrot

Auch bei folgenden Farbstoffen kommt dieser Einfluß der Stellung zur Geltung, obwohl Janusblau im Gegensatz zu Diazinschwarz den im allgemeinen empfindlicheren Naphthalin-kern enthält:

		Peroxy- bildung	Farbänderung im Licht	H ₂ SO ₄ konz.
Janusblau	Safranin-azo- β -Naphthol	—	etwas heller und violetter	grün-braun
Diazinschwarz	Safranin-azo- Phenol (1:4)	stark	ausgefällt braunschwarz	moosgrün

Die günstige Wirkung der o-Stellung hängt zweifellos mit der Stärke der äußeren Bindung zwischen Auxochrom und Chromophor zusammen (vgl. Tabelle S. 605).^{1) 2)} Auch bei der Lackbildung spielt die Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Azo-gruppe eine bedeutende Rolle.³⁾

Alkylierung verbessert in einigen Fällen die Lichtechtheit, so gab z. B. Arnica gelb (Natriumsalz des Nitrosostilben-disulfonsäure-azo-phenols) eine starke Peroxyreaktion, während dies bei Diphenylchrysoin G (Natriumsalz des Nitrosostilben-disulfonsäure-azo-phenetols) in geringerem Maße der Fall war. Auch N. Woroschtzow erhielt durch Methylieren einiger Oxy-azofarbstoffe lichtechtere Produkte⁴⁾, dagegen konnte er bei 1:4-Sulfonaphthalin-azo-phenol, 1:4-Sulfonbenzol-azo- α -naphthol

¹⁾ Auch Hantzsch nimmt in neuerer Zeit bei Oxy-azofarbstoffen Bindung zwischen Auxochrom und Chromophor an (Ber. 43, 106 (1910).

²⁾ Wichtig ist hierbei außerdem, ob die Hydroxylgruppe in α - oder β -Stellung steht; in ersterem Fall ist sie stärker ionisiert, also reaktionsfähiger.

³⁾ Erdmann-Borgmannsches Patent Nr. 78 409.

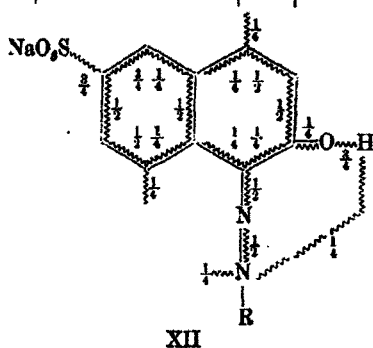
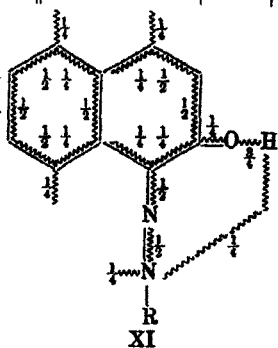
⁴⁾ Farb.-Ind. 1911, S. 169.

und 1:4-Sulfonaphthalin-azo- α -naphthol durch Methylieren keine Verbesserung der Lichtechtheit konstatieren.¹⁾

3. Die Sulfoxygruppe.

Der Eintritt einer oder mehrerer Sulfoxygruppen in ein Farbstoffmolekül wirkt im allgemeinen infolge Verstärkung der inneren oder äußeren Bindung (o- und peri-Stellung) günstig auf die Lichtechtheit der Farbstoffe ein. Die folgende Zusammenstellung gibt ein anschauliches Bild von dem Einfluß der Stellung der Sulfoxygruppen auf die Stärke der ionisierten Valenz und die damit Hand in Hand gehende größere oder geringere Lichtechtheit der Farbstoffe und läßt gleichzeitig erkennen, daß die Anzahl der Sulfoxygruppen keine große Rolle spielt.

Nr.	Farbstoff	Sulfoxy- gruppe in Stellung:	Ionisierte Valenz	Peroxyd- bildung	Farbe der Lösung ²⁾	³⁾	H ₂ SO ₄ konz.
XI	Echtröt A	—	$\frac{1}{4}$	sehr stark	heller	II	violett
XII	Echtröt E	6	$\frac{2}{4}$	stark	etw. heller	III	violett
XIII	Echtröt D	3, 6	$\frac{2}{4}$	gering	dunkler	III	violett
XIV	Ponceau 6R	3, 6, 8	$\frac{1}{4}$	—	dunkler	?	violett
XV	Croceïn 3BX	8	$\frac{1}{4}$	—	etwas dunkler	III	rotviolett
XVI	Cochenillerot A	6, 8	—	—	—	IV	fuchsinrot

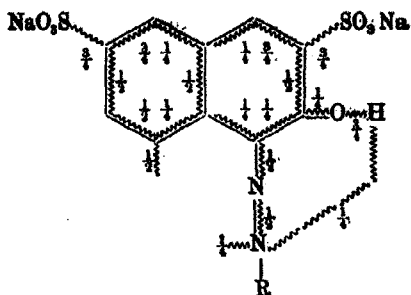


R = Naphthionsäure.

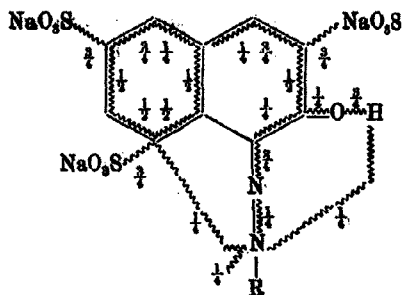
¹⁾ Centr.-Bl. 1911, I, S. 650.

²⁾ Bei der Belichtung.

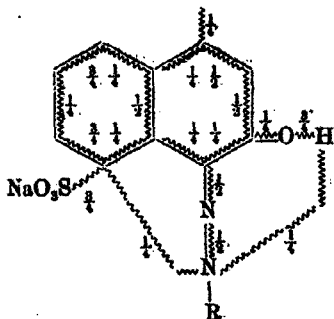
³⁾ Die römischen Ziffern geben die von Watson (a. a. O.) gefundenen Resultate an, wobei IV die beste und II die schlechteste Lichtechtheit bedeuten. Watson arbeitete mit Wollfärbungen.



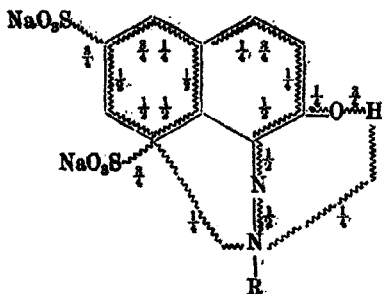
XIII



XIV



XV



XVI

Über die Formulierung dieser Farbstoffe gilt folgendes:

In Cochenillerot A (XVI) und Ponceau 6R (XIV) ist eine andere Valenzverteilung, als ich sie gewählt, nicht möglich; in Echtrot D (XIII) und Crocein 3BX (XV) könnte, wie sich leicht ausrechnen läßt, an Stelle der in der Peristellung zur Azogruppe auftretenden ionisierten Valenz, die ganze ionisierte Valenz auf die Azogruppe konzentriert sein. Da aber Farbvertiefung eintritt und der Farbstoff im Licht leichter löslich wird, halte ich die Anlagerung von Hydroxylgruppen an den mit ionisierter Valenz behafteten Kohlenstoffatomen für wahrscheinlicher. Echtrot A (XI) ist in jeder Beziehung der reaktionsfähigste der sechs Farbstoffe; die Annahme eines gesättigten Naphthalinkerns wäre daher nicht zutreffend.

Diese Versuchsreihe läßt schön erkennen, daß es nur die Bindungsverhältnisse sind, welche die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe bestimmen, und daß ein Farbstoff umso lichtempfindlicher wird, je mehr ionisierte Valenz infolge seines Baues auftreten kann. Ferner zeigen die angegebenen Belichtungs-

zahlen Watsons, daß die Nebenreaktionen auf der Faser im Vergleich zu dem Einfluß der Bindungsverhältnisse im vorliegenden Fall eine untergeordnete Rolle spielen. Die Anzahl der Sulfoxygruppen ist nicht ausschlaggebend, wie ein Vergleich von XIV, XV und XVI lehrt.

Ebenso wie hier die Sulfoxygruppe in Peristellung zur Azogruppe die Farbstoffe infolge der durch sie ermöglichten zweiten äußeren Bindung stabilisiert, übt sie auch — worauf oben (S. 597) schon hingewiesen wurde — in o-Stellung zur Azogruppe stehend eine günstige Wirkung aus.

Dies erhellt aus einer Reihe von Patenten. So liefern z. B.¹⁾ in den Farbstoffen, welche aus diazotierter Benzyl-p-phenylendiaminmonosulfonsäure und Naphtholsulfonsäure entstehen, nur diejenigen Naphtholsulfonsäuren sehr lichtechte Farbstoffe, welche die Sulfoxygruppe in Stellung 1:3, 1:3:6 oder 1:3:6:8 enthalten.

Die günstige Wirkung der Sulfoxygruppe ist hauptsächlich ihrer lockeren Bindung an den Kern zu danken, wodurch die Möglichkeit geschaffen wird, ionisierte Valenz innerhalb und außerhalb des Naphthalinkerns abzusättigen. Durch die verstärkte innere Bindung wird der Bau des Naphthalinkerns gefestigt und der ionisierenden Wirkung des Lichtes größerer Widerstand geleistet.

4. Die Carboxylgruppe.

Eine bedeutend stärkere, die Lichtechtheit günstig beeinflussende Wirkung als die Sulfoxygruppe, übt im allgemeinen die Carboxylgruppe aus. Es kann dies an einer ganzen Reihe sehr lichtechter Farbstoffe verfolgt werden, so z. B.:

Alizarin gelb GG (m-Nitranilin + Salicylsäure)

Alizarin gelb B (p-Nitranilin + Salicylsäure)

Chrom gelb D (β -Naphthylaminsulfonsäure Br + Salicylsäure)

Baumwoll gelb G (Diamidodiphenylharnstoff < Salicylsäure
Salicylsäure)

Diamant gelb R (o-Amidobenzoessäure + Salicylsäure)

Diamant gelb G (m-Amidobenzoessäure + Salicylsäure)

Leider standen mir aber keine guten Vergleichsfarbstoffe zur Verfügung, bei denen sukzessive der Einfluß von Stellung

¹⁾ D. R.-P. 210471 Kl. 22a (B. A. S. F.).

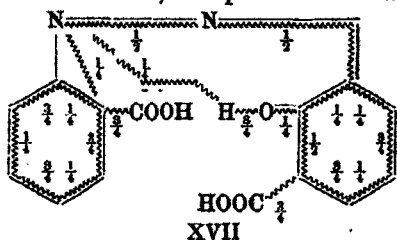
und Änderung der Bindungsverhältnisse verfolgt werden konnte. Ich muß mich daher auf folgende Beispiele beschränken:

Chrysamín G (Benzidin \leftarrow $\begin{matrix} \text{Salicylsäure} \\ \text{Salicylsäure} \end{matrix}$)

ist lichtechter als

Tuchorange (Benzidin \leftarrow $\begin{matrix} \text{Salicylsäure} \\ \text{Resorcin} \end{matrix}$);

ferner liefert der Farbstoff aus β -Oxynaphthoesäure 2, 3 und Diazonaphthalin-1-sulfonsäure einen Farblack von bedeutend höherer Lichtechtheit als der um die Carboxylgruppe ärmere Farbstoff aus 2-Diazonaphthalin und β -Naphthol.¹⁾ Besonders lichtechte Farbstoffe gewinnt man, wenn in beiden Arylen, welche durch die Azogruppe verbunden werden, Carboxylgruppen stehen, und auch hier spielt die o-Stellung zur Azogruppe eine Rolle. Solche Farbstoffe erhält man nach dem D. R.-P. 216 698 Kl. 22 f. (Karl Merz) durch Kombination von o-Aminobenzoesäure mit 2,3-Naphtholcarbonsäure (XVII)



Ebenso wie bei diesem Farbstoff, haben wir bei allen besprochenen Azofarbstoffen gesehen, daß ein Farbstoff umso lichtechter wird, je weniger ionisierte Valenz er enthält, und daß bei sehr lichtechten Farbstoffen der Ausgleich der ionisierten Valenz ein vollständiger wird. Dieser Satz hat sich ganz allgemein beim Vergleich der verschiedensten Farbstoffe als zutreffend erwiesen und wir besitzen daher in der Stärke der ionisierten Valenz das Maß für die Lichtechtheit von Farbstoffen.²⁾

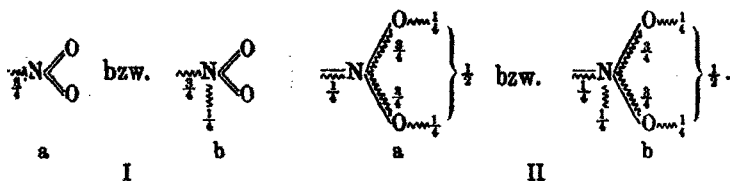
¹⁾ D. R.-P. 205 080 (Kl. 22a) M. L. u. B.)

²⁾ Daß Fluorescenz ebenfalls im Zusammenhang mit der Stärke der ionisierten Valenz steht, ist wohl anzunehmen (vgl. auch die Untersuchungen Kauffmanns), und so ist es zu verstehen, daß Pinnow bei seinen Versuchen über Prüfung organischer Substanzen auf Lichtabsorption mit Hilfe von Fluorescenzmitteln zu den gleichen Ergebnissen kam, was den Einfluß der hauptsächlichsten Substituenten auf die Lichtechtheit der Farbstoffe betrifft (Dies. Journ. 66, 265 (1902).

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß die lichtabsorbierenden Radikale bei ihrem Bestreben, unter dem Einfluß des Lichtes in den gesättigten Zustand überzugehen (vgl. S. 586), die betreffenden Verbindungen durch Änderung der Valenzverteilung nicht nur reaktionsfähiger, sondern umgekehrt auch stabiler machen können. Letzteres ist bei Farbstoffen aber nur möglich, solange sie noch nicht in den gesättigten Zustand übergegangen sind, da hiermit ja Vernichtung der Farbe verbunden ist (S. 582). Untersuchungen bei Farbstoffen liegen in dieser Richtung noch nicht vor, dagegen hat Friedländer¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß die Bromierung von Nitrozimtsäure im Sonnenlicht versagte, während sie im Dunkeln glatt von statten ging (s. w. u.).

Die Nitrogruppe.

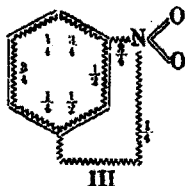
Die Nitrogruppe beansprucht zweifellos ein ganz besonderes Interesse, denn sie beeinflusst nicht nur die Bindungsverhältnisse und andere Substituenten je nach den Bedingungen ganz verschieden, sondern vermag auch infolge ihres auxochromen und chromophoren Charakters einer Verbindung im Licht ganz andere Eigenschaften zu verleihen als im Dunkeln. Überblickt man die Reaktionsfähigkeit und Bindungsverhältnisse der Nitroverbindungen, so zeigt sich ganz deutlich, daß die Nitrogruppe je nach der Konstitution der betreffenden Verbindung und äußeren Einflüssen in zwei vorherrschenden Formen auftritt, einmal locker gebunden und nicht reaktionsfähig, (I) das andere Mal fest gebunden und sehr reaktionsfähig II.²⁾



¹⁾ Ber. 13, 2257 (1880).

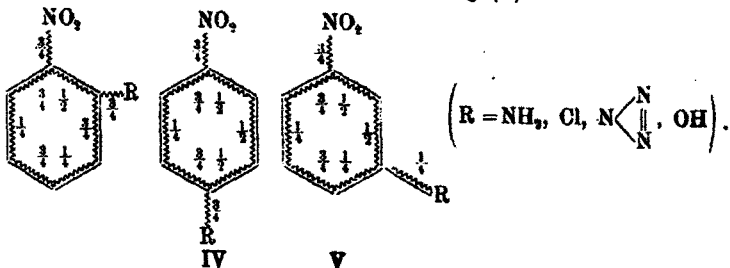
²⁾ Die Nitrogruppe scheint stets mit mehr oder weniger als einer Valenz an Kohlenstoff gebunden zu sein, nie genau mit einer, denn bei Tetranitromethan, wo eine solche Bindung mit einer Valenz zu erwarten war, ist es nicht der Fall. Tetranitromethan ist sehr additionsfähig, es

Ob den Formeln a oder b der Vorzug zu geben ist, ob also der Stickstoff ebenso wie bei der Amidogruppe (vgl. S. 571) den Grenzzustand der 5-Wertigkeit nicht erreicht, oder ob ionisierte Valenz am Stickstoff vorhanden ist, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Das experimentelle Verhalten spricht für Formel a, welche im folgenden deshalb auch stets zugrunde gelegt ist; im übrigen ist es aber auch möglich, daß ionisierte Valenz am Stickstoff vorhanden ist und diese sich gegen die in m-Stellung auftretende ionisierte Valenz ab-sättigt (III).



Diese äußere Bindung müßte dann zuerst bei der Reaktion gespalten werden. Wie aber schon hervorgehoben, das experimentelle Verhalten spricht im allgemeinen nicht für eine solche Bindung.

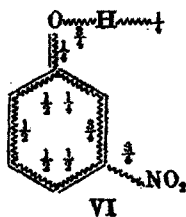
1. Formel I entspricht der locker gebundenen, nicht reaktionsfähigen Form, wie sie in den sogenannten „wahren“ Nitroverbindungen enthalten ist; sie orientiert nach meta (vgl. Formel III und S. 578) und stabilisiert durch Verstärkung der inneren Bindung den Kern (S. 577); sie wirkt lockernd auf Substituenten, welche in o- und p-Stellung stehen (IV), festigend dagegen auf Substituenten in m-Stellung (V).



muß also die stark gebundene Nitrogruppe enthalten; ferner spaltet es leicht eine Nitrogruppe ab, es muß daher auch die schwach gebundene enthalten; letzteres ist natürlich die indirekte Folge der stark gebundenen Gruppe, da die Tetravalenz des Kohlenstoffs gewahrt bleiben muß.

Der lockernde Einfluß der Nitrogruppe macht sich z. B. bei den o- und p-Nitranilinen und o- und p-Chlornitrobenzol geltend, in denen die Amidogruppe bzw. Chlor leicht durch Hydroxyl ersetzt wird; bei den meta-Verbindungen (V) ist dies nicht der Fall. Ferner spalten aromatische Azoimide Stickstoffwasserstoffsäure ab, wenn eine Nitrogruppe in o- oder p-Stellung steht (entsp. IV), nicht dagegen, falls die Nitrogruppe in meta-Stellung steht (V) oder wenn der Phenylrest überhaupt keine Nitrogruppe enthält.¹⁾ Also nur wenn die Azoimidogruppe infolge ihrer Stellung zur Nitrogruppe gelockert ist, wird sie abgespalten, was ja aus Formel IV ohne weiteres verständlich ist.

Die stärkere Bindung der Substituenten in m-Stellung (V) zur Nitrogruppe macht sich ebenfalls bei den Nitrophenolen geltend. Nur m-Nitrophenol verbindet sich mit Anilin; die o- und p-Verbindungen geben dagegen keine Additionsverbindungen, denn nur im ersteren Fall ist infolge der stärkeren Bindung der Hydroxylgruppe an den Kern der Wasserstoff ionisiert (VI) (s. auch S. 571).



Bei den Nitranilinen wird ganz entsprechend nur bei den o- und p-Verbindungen der basische Charakter der Amidogruppe geschwächt, nicht dagegen bei der m-Verbindung (vgl. weiter unten).

Die Beeinflussung der Bindungsverhältnisse und damit der Reaktionsfähigkeit anderer — außer der Nitrogruppe — im Molekül befindlicher Substituenten kommt auch bei den Nitroparaffinen zum Ausdruck, in denen die Wasserstoffatome, welche am gleichen Kohlenstoffatom wie die Nitrogruppe haften,

¹⁾ Nölting, Grandmougin u. Michel, Ber. 25, 3342 (1892).

sehr fest gebunden und daher nicht reaktionsfähig sind, also nicht als Säure reagieren können.



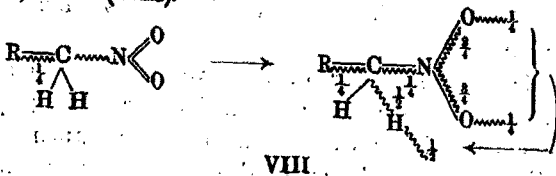
Wie diese Wasserstoffatome aber trotzdem auf die verschiedenste Weise direkt und indirekt reaktionsfähig zu erhalten sind; s. nächsten Abschnitt.

2. Formel II entspricht der festhaftenden und reaktionsfähigen Nitrogruppe, welche meist als Isonitrosogruppe aufgefaßt wird; wie ihre Konstitution zeigt, ist sie sehr befähigt, Additionsverbindungen zu bilden, ferner oxydierend zu wirken. Der Übergang der stabilen Nitrogruppe (I) in die reaktionsfähige Form (II) kann auf dreierlei Weise zustande kommen:

1. Durch Bindungswechsel innerhalb des Moleküls;
2. durch Einwirkung reaktionsfähiger Körper, welche die Nitrogruppe „influenzieren“, mit anderen Worten die reaktionsfähige Form wecken. (Diese Beeinflussung gehört streng genommen zu Punkt 3);
3. durch energetische Einflüsse.¹⁾

Einige Beispiele sollen diese drei Möglichkeiten erläutern.

1. Es wurde schon hervorgehoben (s. vorstehend), daß Wasserstoffatome, welche an einem der stabilen, locker gebundenen Nitrogruppe (I) benachbartem Kohlenstoffatom haften, nicht reaktionsfähig sind (VII); wird jedoch durch irgend eine Kraft (z. B. Influenzwirkung) die Reaktionsfähigkeit erzwungen, so wird die Nitrogruppe durch die infolge der Ionisation dieses Wasserstoffatoms am Kohlenstoff disponibel werdende Valenz stärker gebunden und geht mithin in ihre reaktionsfähige Form (II) über (VIII).



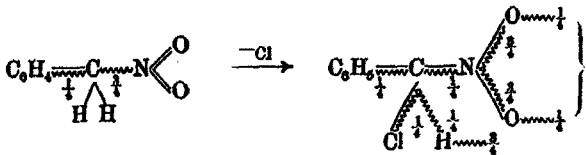
Eine Influenzwirkung auf das Wasserstoffatom kann hervorgerufen werden durch a) Salzbildung, b) Chlorierung, c) Kuppeln

¹⁾ Wegen Punkt 2 und 3. s. auch S. 578 u. 616.

mit Diazoniumsalzen usw. Es handelt sich hier um eine Influenzwirkung durch ^-OH , ^-Cl usw. -Ionen auf den Wasserstoff, ganz analog der auf S. 578 beschriebenen Influenzwirkung auf das nicht ionisierte Triphenylmethylchlorid.

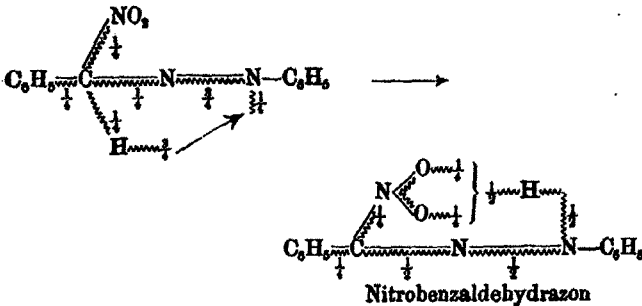
a) Salzbildung durch $Na^+ ^-OH$ entsprechend Formel VIII; der ionisierte Wasserstoff wird durch Na ersetzt.

b) Beim Chlorieren wird durch Eintritt des stark gebundenen Chlors auch das zweite Wasserstoffatom gelockert und man erhält eine starke, beständige Säure¹⁾ (IX):



IX

c) Ganz entsprechend vollzieht sich die Kupplung mit Diazoniumsalzen; infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit lagert sich das Kupplungsprodukt um (X)²⁾:



X

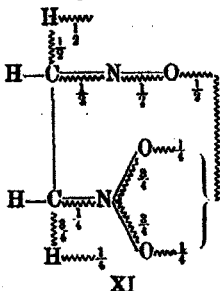
Das Nitrobenzaldehydrazon ist rotbraun und löslich in Alkali, was in der Formel zum Ausdruck kommt.

2. Ebenso wie bei diesen Beispielen durch Lockerung eines Wasserstoffatoms die Nitrogruppe infolge Ausgleichs der Bindungen in ihre festgebundene, reaktionsfähige Form übergeht, so kann natürlich auch umgekehrt die auf bestimmtem Wege „aktivierte“ Nitrogruppe (II) infolge ihrer festen Bindung an das benachbarte Kohlenstoffatom den Wasserstoff lockern

¹⁾ Weyl, Methoden der organ. Chemie S. 1178.

²⁾ A. a. O. S. 1180.

und mithin reaktionsfähig machen. Eine solche Aktivierung der Nitrogruppe finden wir bei der Methazonsäure, in welcher die Nitrogruppe durch intermolekulare Influenzwirkung der ungesättigten und energiereichen Nitrosogruppe aktiviert und somit in die reaktionsfähige Form II übergeführt wird. Die Methazonsäure¹⁾ reagiert im Gegensatz zu den meisten Nitroparaffinen sauer, was auch nach ihrer Konstitution (XI) zu erwarten ist, da sie zwei locker gebundene Wasserstoffatome enthält.



Die Richtigkeit dieser Formulierung kommt sehr schön bei der Einwirkung von Thionylchlorid²⁾ zur Geltung, denn es wird der stärker ionisierte Wasserstoff, welcher an dem der Nitrosogruppe benachbarten Kohlenstoffatom haftet, durch Chlor ersetzt. Nach der Isonitrosoformel³⁾ ist dieser Reaktionsverlauf nicht ohne weiteres ersichtlich, ebensowenig der Grund, warum Methazonsäure auch als Säure beständig ist. Indem wir also die Bindungsverhältnisse streng in Betracht ziehen, bekommen wir ungezwungen ein klares Bild der Reaktionsmöglichkeiten der betreffenden Verbindung. Ein Grund für die Zwischenbildung von Isonitrosokörpern bei diesen Reaktionen ist meist nicht recht einzusehen, ganz abgesehen davon, daß dieser Annahme erhebliche Bedenken gegenüberstehen.⁴⁾ — Die intermolekulare Aktivierung der Nitrogruppe kommt besonders in der aromatischen Reihe zur Geltung und zwar sind es in erster Linie energiereiche Substituenten in o-Stellung, welche die Nitrogruppe zu influenzieren und eine intermolekulare

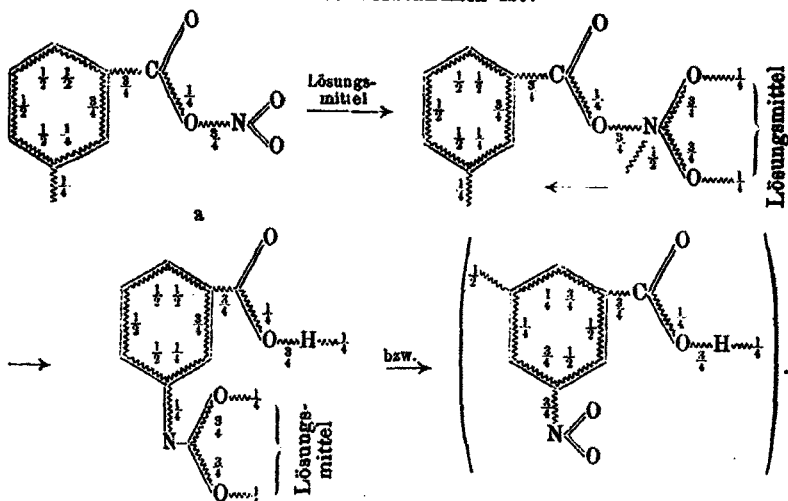
¹⁾ Weyl, Methoden der organischen Chemie 1910 S. 1175.

²⁾ A. a. O.

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Baly, J. Chem. Soc. 97, 571 (1910). Kauffmann, Ber. 39, 1964 1906. Kauffmann kommt übrigens auf anderm Wege zu einer ganz ähnlichen Auffassung der Konstitutionsverhältnisse.

Additionsverbindung zu bilden vermögen (s. w. u.). Infolge dieser intermolekularen Additionsverbindung kommt bei der in *o*-Stellung zu einem energiereichen Substituenten stehenden Nitrogruppe die Reaktionsfähigkeit meist viel weniger zur Geltung als bei der entsprechenden *p*-Verbindung (vgl. S. 621) — Ein Beispiel für die Aktivierung der Nitrogruppe durch einen reaktionsfähigen Körper, gleichzeitig für die indirekte Beeinflussung von Wasserstoffatomen, welche gelockert und so reaktionsfähig werden, bietet die Anlagerung von Benzaldehyd an Nitromethan und darauffolgende Kondensation zu *o*-Nitrostyrol¹⁾. — Die Möglichkeit, die Nitrogruppe durch reaktionsfähige Körper zu aktivieren (Überführung in Formel II), macht den großen Einfluß verständlich, welchen Lösungsmittel auf die Reaktionsfähigkeit von Nitrokörpern ausüben.²⁾ — Ein für die Natur der Nitrogruppe instruktives und interessantes Verhalten zeigt Benzoylnitrat. In verschiedenen Lösungsmitteln lagert es sich leicht in *m*-Nitrobenzoesäure um³⁾, was aus Formel XII ohne weiteres verständlich ist:



¹⁾ Weyl, Methoden usw. S. 1185.

²⁾ Hierauf beruht es auch, daß das Absorptionsspektrum nicht allein von der Natur der gelösten Verbindung, sondern auch von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur abhängig ist.

³⁾ Weyl, Methoden usw. S. 1149.

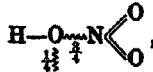
⁴⁾ Wegen Bindung der Carboxylgruppe s. S. 574.

Ferner läßt Formel XIIa erkennen, warum diese Verbindung in so hervorragendem Maße zum Nitrieren geeignet ist, denn sie enthält die locker gebundene und nicht oxydierend wirkende Nitrogruppe. Nun werden aber energiereiche, Körper, z. B. Benzaldehyd, in einzelnen Fällen oxydiert; dieses Verhalten ist jedoch nach dem oben Gesagten leicht erklärlich: der reaktionsfähige Aldehyd „weckt“ die Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe, wodurch diese nun ihrerseits in ihre reaktionsfähige Form (II) übergeht und oxydierend auf den Aldehyd wirkt. Wird dagegen die Reaktionsfähigkeit des Aldehyds herabgesetzt, z. B. durch Cyanhydrinbildung, so findet keine Oxydation statt, sondern es entsteht glatt die Nitroverbindung.¹⁾

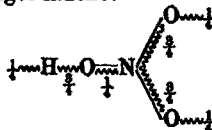
Nitroverbindungen im Licht.

3. Die dritte Möglichkeit (vgl. S. 612), die stabile Nitrogruppe in die reaktionsfähige Form (II) überzuführen, besteht in der Zuführung von Energie, z. B. Licht. So wird Nitrobenzol bei der Belichtung so reaktionsfähig und erhält so stark oxydierende Eigenschaften, daß es in alkoholischer Lösung zu Anilin reduziert wird. Belichtet man es ohne Lösungsmittel und Gegenwart von Luft, so findet eine sehr starke Peroxydbildung statt. Ein klassisches Beispiel für die Steigerung der Reaktionsfähigkeit und die oxydierende Wir-

¹⁾ Oben wurde schon hervorgehoben, wie es auch dieses Beispiel wieder gezeigt hat, daß die locker gebundene Nitrogruppe nitrierend, die festgebundene dagegen in erster Linie oxydierend wirkt. Dieses Verhalten wirft ein Licht auf die Konstitution der Salpetersäure beim Nitrieren und Oxydieren. Im ersten Fall haben wir die locker gebundene Nitrogruppe anzunehmen, wie es folgender Konstitution entspricht

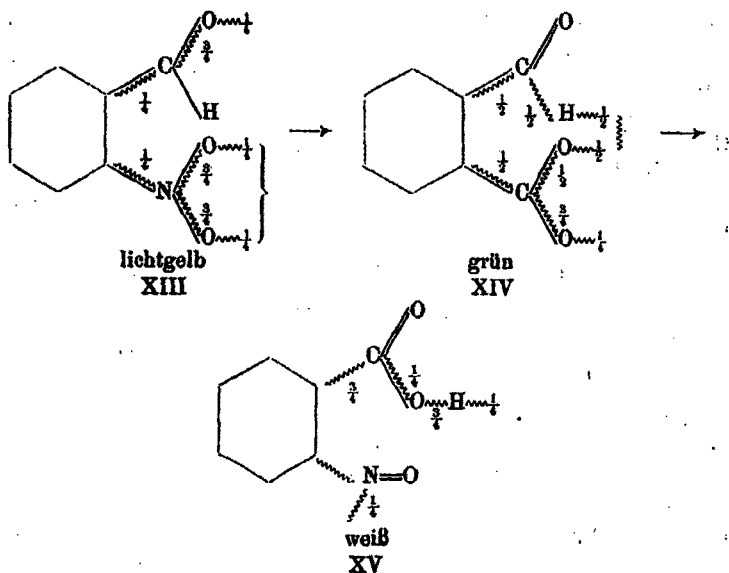


im letzteren Fall die festgebundene:



Letztere Formel macht es verständlich, daß die oxydierenden Eigenschaften hauptsächlich in Gegenwart von Wasser zur Geltung kommen, während erstere Formel erkennen läßt, in welcher Weise beim Nitrieren die Nitrogruppe unter Wasseraustritt in das Molekül eintritt.

lung der Nitrogruppe im Licht ist der von Ciamician und Silber¹⁾ aufgefundene Übergang von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoessäure.

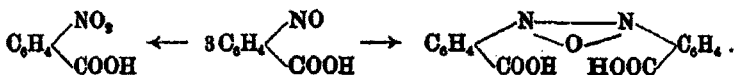


Die lichtgelben Krystalle von *o*-Nitrobenzaldehyd (XIII) werden bei der Belichtung zuerst undurchsichtig und grünlich, dann weiß. Die Formeln XIII—XV lassen die Reaktionsfolge erkennen. Die ungesättigte Aldehydgruppe hat die Nitrogruppe intermolekular influenziert (XIII); durch Belichtung wird die Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe und durch Verschiebung der Bindungsverhältnisse diejenige der Aldehydgruppe gesteigert, gleichzeitig sucht das Chromophor CO entsprechend meinen früheren Ausführungen (vgl. S. 584 ff.) in den gesättigten Zustand überzugehen²⁾, wodurch das Wasserstoffatom gelockert wird (XIV) und nun leicht der Oxydation durch die sehr reaktionsfähig gewordene Nitrogruppe zugänglich ist. Die grüne Farbe bzw. die Farbvertiefung ergibt sich aus den Bindungsverhältnissen. Hat die Oxydation zur Säure stattgefunden, so „polari-

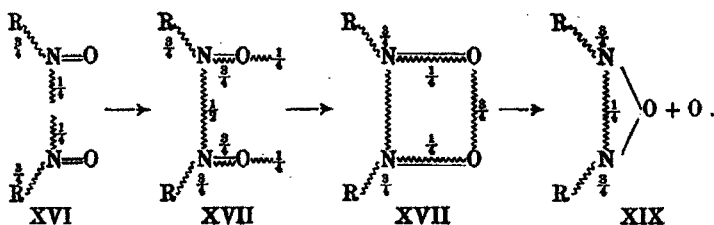
¹⁾ Ber. 84, 2040 (1901); 85, 1080 (1902); vgl. auch Sack und Hilpert, Ber. 37, 3425 (1904); Bamberger, Ann. Chem. 371, 319 (1910).

²⁾ In Gegenwart von Alkohol lagert sich dieser als erste Reaktionsstufe an das Carbonyl an (Bamberger, Ann. Chem. 371, 319 (1910).

siert¹⁾ die Carboxylgruppe das Molekül. Der infolge dieser Bindungsverhältnisse ungesättigte Charakter der Nitrosogruppe (am Stickstoff) kommt bei weiterer Belichtung zur Geltung, indem sich zwei Moleküle o-Nitroso-benzoesäure vereinigen, während ein drittes Molekül zu o-Nitro-benzoesäure oxydiert wird.²⁾



Folgende Formulierung wird diesen Reaktionsverlauf noch klarer erkennen lassen:



R ist der Rest der o-Nitroso-benzoesäure. Infolge der ionisierten Valenz am Stickstoff suchen sich zwei Moleküle zu vereinigen (XVI); je stärker dann die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen wird, umso reaktionsfähiger wird der Sauerstoff (XVII), es bildet sich eine superoxydartige Verbindung (XVIII), welche oxydierend auf ein drittes Molekül o-Nitrosobenzoesäure wirkt, indem sie selbst in einen Azoxykörper übergeht (XIX).

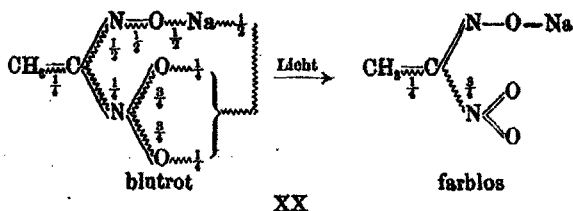
Eine solche intermolekulare Addition, besonders unter dem Einfluß des Lichtes (vgl. auch weiter unten), welche im Vorstehenden zu einer intermolekularen Oxydations-Reduktion³⁾ führte, kann für die Lichtechtheit von großem Nutzen sein (s. unten). — Die Frage, ob die Nitrogruppe stets durch Belichtung aktiviert oder ob sie manchmal nicht beeinflußt wird, ob endlich die reaktionsfähige Form in die stabile überzugehen

¹⁾ Unter „polarisieren“ verstehe ich die Fähigkeit eines Substituenten, die Bedingungsverhältnisse eines Moleküls zu bestimmen.

²⁾ Ber. 35, 1992 (1902); Ann. Chem. 371, 228 (1910).

³⁾ Ein weiteres Beispiel einer solchen photochemischen intermolekularen Oxydation-Reduktion von o-Nitrokörpern ist der von Sachs und Kempf (Ber. 35, 2707, 3302, 4874 (1903)) beobachtete Übergang von Nitrobenzylidenanilin in Nitrosobenzalsäureanilid.

vermag, wie wir es bei den übrigen Auxochromen gesehen haben, kann noch nicht entschieden werden. Die überwiegende Anzahl der Beobachtungen spricht allerdings dafür, die Frage in ersterem Sinn zu entscheiden, andererseits liegt eine Beobachtung vor, welche es auch nicht ausschließt, daß die Nitrogruppe ihre Reaktionsfähigkeit durch Belichtung verlieren kann. Die Erythronitrolate (blutrot gefärbt) gehen nämlich am Licht (oder durch Erwärmen) in ihre isomeren farblosen Salze über¹⁾ (XX).

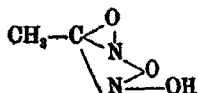


Außer der lichtabsorbierenden Nitrogruppe handelt es sich bei dieser Verbindung allerdings noch um die stark chromophore Gruppe $\text{C}=\text{N}$, so daß es sehr wohl möglich ist, daß das Sättigungsbestreben dieser Gruppe stärker ist als die Tendenz der Nitrogruppe, in dem ungesättigten Zustand zu verharren, bzw. stärker aktiv zu werden; die Sättigung der Gruppe $\text{>C}=\text{N}$ hat durch Änderung der Stärke der Bindungen das Auftreten der locker gebundenen Nitrogruppe zufolge. Die Konstitution des ionisierten und nicht ionisierten Salzes der Nitrolsäure (XX), wie sie sich nach meinen obigen Ausführungen ergibt, steht aufs beste mit dem Verhalten dieser merkwürdigen Verbindung in Übereinstimmung.²⁾ Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht nämlich salpetrige Säure und Acethydroxamsäure (XXI), welche beim Behandeln mit stärkerer Säure in Essigsäure und Hydroxylamin zerfällt.³⁾

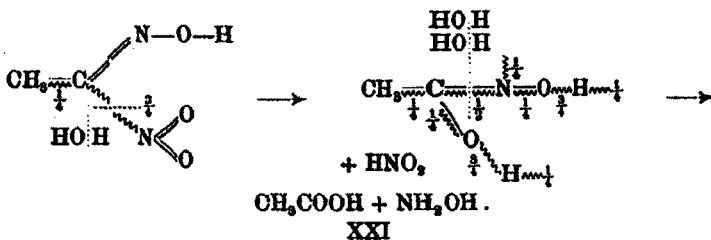
¹⁾ Ber. 31, 2954 (1898).

²⁾ Vgl. Wieland, Ber. 42, 816 (1909).

³⁾ Aus der Formel von Wieland

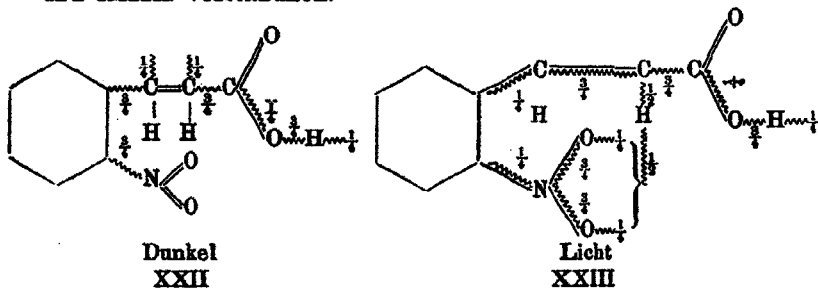


läßt sich dieser Zerfall nicht erklären.



In den meisten Fällen jedoch wird die Nitrogruppe im Licht reaktionsfähiger. Je nach ihrer Stellung kann sie dann die betreffenden Verbindungen verschieden beeinflussen, und zwar ist ihr Einfluß, wenn es sich im Dunkeln um die stabile Form (I) handelt, im Licht gerade der entgegengesetzte wie im Dunkeln.

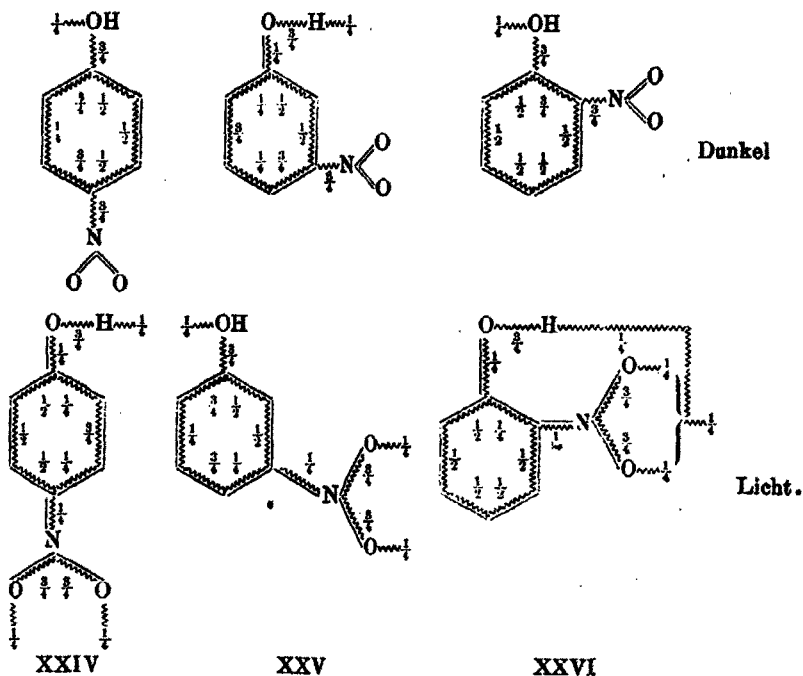
Das älteste diesbezügliche Beispiel dürfte die Bromierung von *o*-Nitrozimtsäure im Licht und im Dunkeln sein.¹⁾ Während das Dibromid im Dunkeln leicht zu erhalten ist, findet im Licht keine Aufnahme von Brom statt. Die geringe Reaktionsfähigkeit im Licht wird bei einem Vergleich von Formel XXII und XXIII verständlich.



Die reaktionshemmende Wirkung des Lichtes ist also eine indirekte durch Verschiebung der Bindungsverhältnisse infolge Reaktionssteigerung der Nitrogruppe. Während im Dunkeln an der Kohlenstoffdoppelbindung ionisierte Valenz vorhanden ist, ist dies im Licht nicht mehr der Fall.

Dieses infolge ihrer auxochromen Eigenschaften im Licht und im Dunkeln entgegengesetzte Verhalten der Nitrogruppe möge noch an einem einfachen Beispiel, an *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol erläutert werden.

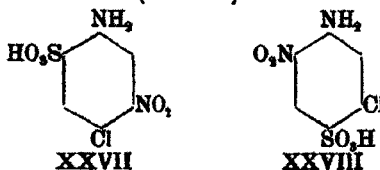
¹⁾ Friedländer, Ber. 13, 2257 (1880).



Während, wie schon auf S. 610 hervorgehoben, im „Dunkeln“ nur die meta-Verbindung (XXV) befähigt ist, Additionsreaktionen zu geben, ist diese Verbindung im Licht nicht reaktionsfähig, die im Licht gelockerte Hydroxylgruppe macht sich auch — trotz der Reaktionssteigerung der Nitrogruppe — durch Aufhellung der Farbe geltend; da die Lockerung der Hydroxylgruppe die Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe hemmt (was aus der Formel allerdings nicht zu ersehen ist, da ich keine kleineren Bruchteile als Viertel anwende), so erhält man bei der Belichtung in Gegenwart von Luft eine sehr viel geringere Peroxybildung an der Nitrogruppe als bei Nitrobenzol. o- und p-Nitrophenol (XXIV und XXV) sind im Gegensatz zum Dunkeln (vgl. S. 610 und obige Formeln) im Licht sehr reaktionsfähig. Dabei zeigt aber die o- und p-Verbindung ein grundverschiedenes Verhalten; während die p-Verbindung (XXIV) eine sehr starke Reaktion auf Peroxyde gibt, ist dies bei der o-Verbindung (XXVI) nicht der Fall; die Reaktionssteigerung der letzteren (XXVI) äußert sich

in einem sehr starken Dunklerwerden, was auf intermolekulare Addition infolge der benachbarten Stellung zurückzuführen ist (vgl. Kapitel über Farbentstehung und die obigen Beispiele über die Nitrogruppe in *o*-Stellung). Trotz der Reaktionssteigerung im Licht kann also die Nitrogruppe in *o*-Stellung infolge dieser intermolekularen Addition günstig wirken (vgl. auch *o*-Nitro-azo-farbstoffe).

Diese soeben geschilderten Verhältnisse dürfen nicht außer acht gelassen werden, wenn man ein klares Bild der Wirkungsweise der Nitrogruppe in Farbstoffen im Licht und im Dunkeln erhalten will. So wird z. B. nach dem Obigen ein Azofarbstoff, welcher durch Diazotieren von *m*-Nitranilin erhalten ist, im Licht zersetzlicher sein, als der entsprechende Farbstoff ohne Nitrogruppe. Dies ist in der Tat der Fall, wie die Ergebnisse von Pinnow¹⁾ zeigen. Ferner ist ganz entsprechend der Farbstoff aus 4-Chlor-3-nitranilin-6-sulfonsäure (XXVII) und β -Naphthol sehr lichtunecht, während der isomere aus 3-Chlor-6-nitranilin-4-sulfonsäure (XXVIII) sehr echt ist.²⁾



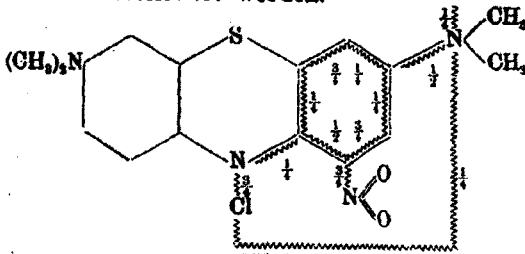
Bei letzterem wirkt außerdem die in *m*-Stellung zur reaktionsfähigen Nitrogruppe stehende Sulfoxyldgruppe (vgl. 569) und die starke Brückenbindung zwischen *o*-Nitrogruppe und Azogruppe günstig. Noch eine ganze Reihe von Farbstoffen, bei denen die Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Azogruppe im Licht stabilisierend auf den Farbstoff wirkt, könnte hier genannt werden.³⁾ — Oben (S. 610) wurde schon hervorgehoben, daß die Nitrogruppe nur in *o*- und *p*-Stellung zur Amidogruppe schwächend auf deren basischen Charakter einwirkt, nicht dagegen in *meta*-Stellung⁴⁾ (vgl. Formel IV u. V). Bei Farbstoffen, welche diese beiden Gruppen enthalten, waren die Bindungs-

¹⁾ Dies. Journ. 66, 265 (1902). ²⁾ D. R. P. (B) 204574 Kl. 22a.

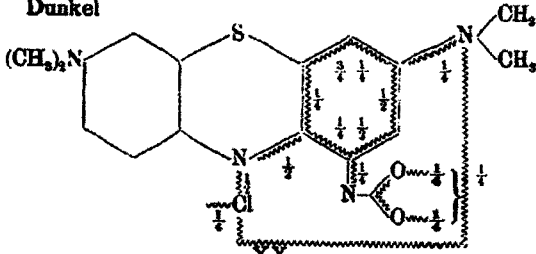
³⁾ Vgl. u. a. das D. R. P. (B) 49357, Kl. 22a; (B) 51248, Kl. 22a; (B) 212594, Kl. 22E; (By) 210964, Kl. 22a; (By) 210597, Kl. 22a.

⁴⁾ Die Absorptionskurve von *m*-Nitranilin gleicht derjenigen von Anilin, dagegen ist die Kurve von *p*-Nitranilin ganz verschieden. (Vgl. Baly, J. Chem. Soc. 97, 571 (1910).

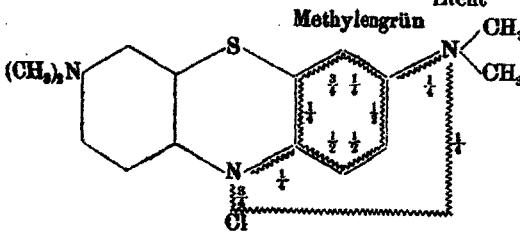
verhältnisse im Licht und Dunkel entsprechend Formel XXIV und XXVI zu erwarten. Da geeignete Azofarbstoffe jedoch nicht zur Verfügung standen, möge der Einfluß der Nitrogruppe in m-Stellung zur Amidogruppe bei Methylengrün und Methylenblau charakterisiert werden.



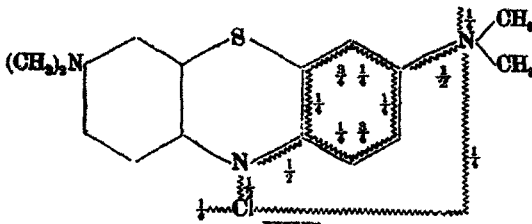
XIX
Dunkel



XX
Licht



XXI
Dunkel



XXII
Licht

Methylenblau

Unter Zugrundelegung dieser Formeln war vorauszusehen, daß Methylengrün im Dunkeln durch Oxydationsmittel z. B. Chlorkalk, leichter angegriffen wird, als Methylenblau, daß dagegen die Lichtechtheit bei Methylengrün besser ist, als bei Methylenblau, denn in ersterem Fall ist bei XIX, in letzterem bei XXII ionisierte Valenz an der Amidogruppe vorhanden. Dieser aus den Bindungsverhältnissen gefolgerte Schluß erwies sich in der Tat als zutreffend; während nämlich Methylengrün durch Chlorkalklösung von 1° Bé schnell zerstört wurde, blieb Methylenblau bei dieser Behandlung unverändert; Methylengrün ist dagegen entschieden lichtechter als Methylenblau. Das Auftreten der ionisierten Valenz ergibt sich aus der intermolekularen Valenzverteilung. Beim Belichten strebt der Stickstoff der Amidogruppe der fünfwertigen Form zu (vgl. S. 586); er sucht sich mit dem peroxydartigen Sauerstoff zu vereinigen; diese Peroxydbildung konnte bei Methylenblau nachgewiesen werden. Bei Methylengrün geht gleichzeitig die Nitrogruppe in die reaktionsfähige Form (II) über und hat mithin das Bestreben, die Bindung Amidogruppe—Kern zu lockern. Die Folge wird ein Gleichgewicht dieser beiden entgegengesetzten Bestrebungen sein, welchem Umstand der Farbstoff seine höhere Lichtechtheit gegenüber Methylenbau verdankt.

Wie wir im vorstehenden gesehen haben, kann auch die im Licht reaktionsfähig gewordene Nitrogruppe (entspr. Formel II) günstig auf die Lichtechtheit der Farbstoffe wirken; dabei darf aber nicht außeracht gelassen werden, daß die reaktionsfähig gewordene Nitrogruppe in irgend einer Form zur Geltung kommen wird; hat sie die Möglichkeit, ihre ionisierte Valenz am Chromophor oder Auxochrom abzusättigen, so wird der Farbstoff stabilisiert werden, wie wir es bei den o-Nitro-azofarbstoffen sahen; ist dagegen diese Möglichkeit nicht vorhanden, so wird sie mit dem Sauerstoff der Luft ein Peroxyd bilden (vgl. Nitrophenol S. 621). Wenn durch diese Peroxydbildung der Farbstoff auch nicht zerstört wird¹⁾ so können diese Farbstoffperoxyde doch schädlich auf die Faser wirken;

¹⁾ Bei Nitrofarbstoffen habe ich im allgemeinen eine sehr große Stabilität der Farbstoffperoxyde beobachtet. Vgl. auch Z. f. angew. Ch. 23, 820 (1910).

bei Wolle wird sich diese korrodierende Wirkung naturgemäß weniger bemerkbar machen als bei Baumwolle.

Das wichtigste Ergebnis dieses Kapitels ist zweifellos die Feststellung der Tatsache, die an verschiedenen Beispielen erläutert wurde, daß die Nitrogruppe infolge ihres auxochromen und chromophoren Charakters einen Farbstoff im Licht in anderer Richtung beeinflußt als im Dunkeln. Aus der verschiedenen Wirkungsweise der Nitrogruppe erklären sich auch die Mißerfolge Watsons (z. z. O), welcher sich vergeblich bemühte, den vielfach beobachteten stabilisierenden Einfluß¹⁾ der Nitrogruppe zur Herstellung lichtechter Farbstoffe nutzbar zu machen.

Zur Theorie der Küpenfärbungen;

von

Kurt Gebhard.

Die Beobachtung von Binz und Mandowsky²⁾, daß der auf Baumwolle ausgefärbte Indigo seine Reaktionsfähigkeit mit Natriumalkoholat verliert, veranlaßt mich, über das schon vor einiger Zeit beobachtete verschiedene Verhalten von Helindongelb 3GN auf der Faser und in Substanz zu berichten und dieses Verhalten klarzustellen. Die Reaktionsfähigkeit von Helindongelb 3GN (M.) (2,2'-Dianthrachinonylharnstoff) wird allerdings nicht wie bei Indigo herabgesetzt, sondern gesteigert; trotzdem kommt man auch in diesem Fall zu dem gleichen Ergebnis, zu dem Binz und Mandowsky bei Indigofärbungen gelangten, daß nämlich der Farbstoff nicht nur durch mechanische Einlagerung mit der Faser verbunden ist, sondern daß eine innige Bindung zwischen Farbstoff und Faser stattgefunden haben muß. Unter Zugrundelegung meiner früheren Ausführungen über den Farbstoffcharakter einer Verbindung³⁾ läßt sich nun gerade bei Helindon-

¹⁾ Vgl. auch die Versuche Kauffmanns mit Teslaströmen.

²⁾ Ber. 44, 1225 (1911).

³⁾ Dieses Journal S. 582 ff.

gelb sehr schön verfolgen, in welcher Art die Bindung zwischen Farbstoff und Faser zustande kommt.¹⁾

Als Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung dient die Tatsache, daß eine Helindongelbfärbung mit Alkali behandelt braun und auf Zusatz von stärkerem Alkali violett wird, während der reine Farbstoff unverändert bleibt. — Ohne irgend welche Voraussetzungen über die feineren Bindungsverhältnisse von Helindongelb konnte man das Braunwerden dieses Farbstoffes einmal darauf zurückführen, daß der Wasserstoff der Imidogruppe durch Metall vertreten wird.²⁾ Der saure Charakter eines Imidwasserstoffatoms ist nämlich häufig beobachtet worden³⁾, ferner wissen wir durch die Untersuchungen von Biltz⁴⁾ Ephraim⁵⁾, Ley und Schäfer⁶⁾ und Piloty⁷⁾, daß ein solches saures Wasserstoffatom leicht durch Metall vertretbar ist. Außerdem war es möglich, daß eine Umlagerung (Enolbildung) stattfindet⁸⁾. Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit und Vertiefung der Farbe ist aber weder durch Ersatz des Imidwasserstoffs, noch durch Enolbildung, noch durch das Auftreten beider Reaktionen (Übergang der braunen Farbe in die violette) zu erklären, denn es zeigte sich, daß man ganz unabhängig von der speziellen Behandlungsweise, von der Art der Substituenten oder Kondensationen fünf charakteristisch gefärbte Reihen von Körpern mit Helindongelb als Grundsubstanz erhält: eine gelbe, braune, grüne, violette und schwarze. Rechnen wir noch die rote Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure und in der Küpe hinzu, so vermag Helindongelb in 6 Farben aufzutreten. Da also die Substituenten keine ausschlaggebende Rolle spielen, da ferner aus diesen verschieden gefärbten Reihen Helindongelb schwieriger oder leichter regeneriert werden kann, so mußten die verschiedenen Farbentancen in der Änderung der Konstitution der Grundsubstanz

¹⁾ Helindongelb ist auch sehr geeignet, um den Zusammenhang zwischen Farbe und Bindungsverhältnisse zu verfolgen; diese Verhältnisse können aber in vorliegender Untersuchung nur kurz berührt werden.

²⁾ Vgl. auch Ber. 44, 1251 (1911).

³⁾ z. B. dieses Journal 62, 145 (1901); hier auch weitere Literatur.

⁴⁾ Ber. 41, 1381 (1908).

⁵⁾ Ber. 44, 381 (1911).

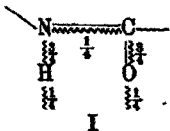
⁶⁾ Ber. 35, 1316 (1902).

⁷⁾ Ann. Chem. 377, 314 (1910).

⁸⁾ Über Enolbildung der Gruppe NHCO s. Vorländer, Ber. 34, 1632 (1901).

zu suchen sein. Nach der gewöhnlichen Formulierung war auch die Tatsache nicht zu erklären, daß der reine Farbstoff selbst gegen konzentrierte Natronlauge ganz unempfindlich ist, und daß die Reaktionsfähigkeit mit Natronlauge erst auf der Faser¹⁾ oder bei dem durch Ausblasen der Küpe zurück-erhaltenen Farbstoff zur Geltung kommt.²⁾

Bot nun weder die Annahme eines Ersatzes des Imidwasserstoffatoms durch Natrium noch die Annahme einer Enolbildung eine hinreichende Erklärung für das verschiedene Verhalten des Farbstoffes, so war doch andererseits nicht zu verkennen, daß die Reaktionsfähigkeit des Imidwasserstoffatoms eine Rolle spielt, denn die Benzylverbindung³⁾ des Farbstoffes, welche auf der Faser hergestellt wurde, war unempfindlich gegen Natronlauge. Wenn also der Wasserstoff der Imidogruppe bei reinem Helindongelb in Substanz nicht, wohl aber auf der Faser reaktionsfähig ist, so heißt das nichts anderes, als daß auf der Faser der Wasserstoff der Imidogruppe weniger fest an den Stickstoff gebunden ist als bei dem Farbstoff. Entspricht z. B. die Stärke der gelockerten Bindung der Kraft von $\frac{3}{4}$ Valenzen, so ist $\frac{1}{4}$ Valenz am Stickstoff disponibel, welche das Bestreben haben wird, sich nach einem der benachbarten Kohlenstoffatome auszugleichen und zwar nach der Carbonylgruppe hin, da diese, wie wir weiter unten sehen werden, die eigentliche Ursache der „Lockerung“ des Wasserstoffatoms ist. Für die zweite Bindung der Carbonylgruppe verbleibt mithin $\frac{3}{4}$ Valenz und am Sauerstoff $\frac{1}{4}$ Valenz (I).



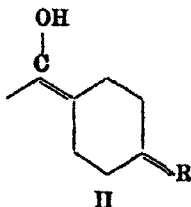
¹⁾ Vgl. auch Ber. 44, 1251 (1911).

²⁾ Daß hierbei die feine Verteilung des Farbstoffes keine Rolle spielt, zeigt sich beim Eingießen der schwefelsauren Lösung des Farbstoffs in Wasser: es entsteht eine sehr feine Suspension, welche ganz unempfindlich gegen NaOH ist.

³⁾ Es gelang nicht den Wasserstoff durch die Acetyl- oder Benzoylgruppe zu ersetzen; diese lagern sich an die Carbonylgruppe des Harnstoffrestes an. Es entsteht ein grünes Diacetat und ein schwarzes Monoacetat (vgl. weiter unten).

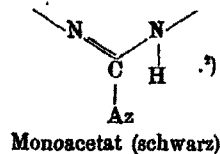
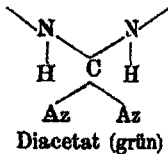
Die Mehrbindung zwischen N und C und die entsprechend geschwächten Bindungen zwischen N und H einerseits, und C und O andererseits muß nun als Hauptursache der Farbvertiefung angesehen werden, und zwar ging der Farbton über Braun, Grün, Violett nach Schwarz.

Da die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs sowohl bei dem aus der Küpe reoxydierten Farbstoff als auch auf der Faser auftritt, müssen wir uns zunächst mit der Frage befassen, welche Veränderung der Farbstoff beim Verküpen erleidet. Daß es sich bei der Verküpfung um Oxyanthranolbildung handelt, ist sehr unwahrscheinlich, da bei einer solchen Annahme die Farbvertiefung bei der Verküpfung keine Erklärung findet. Hinzu kommt, daß durch Eintritt von Radikalen in den Harnstoffrest die Verküpfung entweder erschwert oder verhindert wird. Tritt im ersteren Fall die Verküpfung ein, dann wird das betreffende Radikal abgespalten. Der Harnstoffrest wird also bei der Verküpfung zweifellos in Mitleidenschaft gezogen. Das ist jedoch nur möglich, wenn wir es mit einer chinoiden Bindung, entsprechend Formel II, zu tun haben.



Beim Zustandekommen dieser chinoiden Bindung kann nun entweder der Stickstoff in die fünfwertige Form übergehen und noch ein Atom Wasserstoff anlagern, oder dreiwertig bleiben und den Wasserstoff abstoßen. Da Radikale an der Imidogruppe entweder die Verküpfung verhindern oder erschweren und abgespalten werden, so ist der Übergang in die fünfwertige Form wohl ausgeschlossen und wir haben mit einer Abspaltung von Wasserstoff zu rechnen. Kondensation, z. B. mit Formaldehyd, verhindert die Verküpfung, wobei gleichzeitig starke Farbaufhellung stattfindet, während u. a. Kuppeln mit Azophorrot die Verküpfung erschwert. — Haben wir also den Stickstoff in dieser Verbindung als dreiwertig anzunehmen,

so handelt es sich weiterhin darum, Klarheit über die Rolle der Carbonylgruppe des Harnstoffrestes bei der Verküpfung zu gewinnen. Hier gilt nun folgendes: Eine Affinität zur Faser zeigt die Küpe nur dann, wenn die Carbonyl- oder eine ihr entsprechende Gruppe ungesättigt ist. Ist dagegen die Carbonylgruppe gesättigt oder der Sauerstoff durch zwei einwertige Reste ersetzt, so verschwindet die Affinität zur Faser. Eine hierhin gehörige Verbindung ist das grüne Diacetat des Helindongelbs, welches beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von essigsauerm Natron entsteht, sehr leicht verküpt wird, keine Affinität zur Faser besitzt, aus der Küpe durch Ausblasen wieder erhalten werden kann, und durch Kochen mit Natronlauge in das schwarze Monoacetat¹⁾ übergeht.



Es bliebe nun noch die Frage zu entscheiden, ob im Helindongelb (unveränderter Farbstoff) die Carbonylgruppe des Harnstoffrestes schon so ungesättigt ist, daß ihre Gegenwart genügt, um die Affinität zur Faser zu ermöglichen, oder ob die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe erst durch die Verküpfung bedingt wird? Die Frage muß im letzteren Sinn beantwortet werden; denn da die Carbonyl- und die Imidogruppe im innigsten Zusammenhang stehen und die Reaktionsfähigkeit des Imidowasserstoffatoms erst nach dem Verküpen zur Geltung kommt, so muß dies auch bei der Carbonylgruppe der Fall sein (vgl. Formel I). Hierfür spricht ferner der Umstand, daß das Diacetat leichter verküpt wird als der Farbstoff, es muß also bei der Verküpfung Arbeit geleistet werden, um die

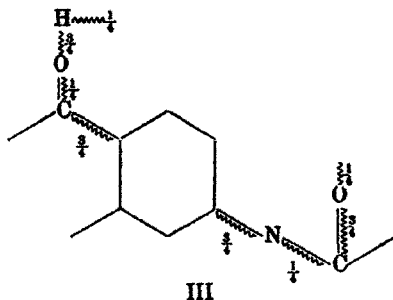
¹⁾ Das schwarze Monoacetat, welches infolge der stark chromophoren Gruppe $\text{N}=\text{C}$ noch Affinität zur Faser besitzt, außerdem im Gegensatz zum Diacetat beim Verküpen verseift wird, entsteht direkt beim Acetylieren in Gegenwart von ZnCl_2 , KCy , oder H_2SO_4 konz.

²⁾ Die Stärke der Bindungen ist in diesen Formeln nicht zum Ausdruck gebracht. Über Mono- und Diacetate der Ketone vgl. Wohl und Maag, Ber. 43, 329 (1910).

Carbonylgruppe in die reaktionsfähige Form, welche Affinität zur Faser besitzt, überzuführen.

Wir kommen daher nach den vorstehenden Ausführungen bei der Aufstellung einer rationellen Formel des Verküpfungproduktes, welche den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen soll, nicht mit ganzen Valenzen aus und müssen die Teilbarkeit der Valenz zur Hilfe nehmen.¹⁾

Dem Verküpfungprodukt käme demnach folgende Formel (III) zu.



Bei der Reoxydation der Helindongelbküpe auf der Faser geht der Farbstoff nicht mehr in seine ursprüngliche Form zurück, sondern durch den Verbrauch der $\frac{1}{4}$ -Valenz des Harnstoff-Carbonyls zur Bindung mit der Faser, besitzt der Farbstoff, soweit der Harnstoffrest in Betracht kommt, die Konstitution entsprechend Formel I; außerdem ist an dem Anthrachinon-Carbonyl noch ionisierte Valenz vorhanden, welche ebenfalls zur Bindung Farbstoff—Faser dient. Helindongelb ist in dieser Form noch sehr reaktionstähig. Auch durch Ausblasen aus der Küpe erhalten wir dieses reaktionsfähige Produkt. Da letzteres braun gefärbt ist und durch Kochen mit Mineralsäuren nicht in den wenig reaktionsfähigen rein gelben ursprünglichen Farbstoff zurückverwandelt werden kann, so ist klar ersichtlich, daß zum Zustandekommen der braunen Farbe Ersatz des Wasserstoffs der Imidogruppe durch Na oder andere Radikale nicht notwendig ist. Bei diesem aus der Küpe ausgeblasenen Produkt müssen wir es mit einem Additionsprodukt zwischen dem reaktionsfähigen Harnstoffrest und Hydrosulfit oder einem Rest des Hydrosulfits zu tun haben (ähnlich der

¹⁾ Vgl. dieses Journal 582ff.

Bindung Farbstoff—Faser). Dieses Additionsprodukt scheint beim Färben zuerst als Ganzes auf die Faser zu ziehen, denn F. A. Ermen¹⁾ hat die Beobachtung gemacht, daß Küpenfarbstoffe nach der Reoxydation auf der Faser kleine Mengen von Hydrosulfit hartnäckig zurückhalten. Da das Additionsprodukt Helindongelb-Hydrosulfit bedeutend reaktionsfähiger als der auf der Faser reoxydierte Farbstoff ist — ersteres wird beim Behandeln mit Natronlauge schwarz, während letzterer nur braun und violett wird — so bestätigt sich für diesen speziellen Fall auch bei Helindongelb die Angabe von Binz²⁾, daß der Farbstoff auf der Faser weniger reaktionsfähig ist infolge der Bindung Farbstoff—Faser.

Die Beständigkeit des Komplexes Farbstoff-Hydrosulfit zeigt sein Verhalten beim Kochen mit Mineralsäuren; auch durch Behandeln mit Natronlauge oder alkoholischem Kali und darauffolgendem Säuren läßt sich das Ausgangsmaterial nicht zurückgewinnen. Dagegen gelingt die Abspaltung des Hydrosulfitrestes oder der Faser und Regenerierung des ursprünglichen gegen Natronlauge beständigen Farbstoffes glatt und leicht beim Kochen mit Essigsäure oder noch schneller bei Anwendung von Eisessig. Diese Wirkungsweise der Fettsäuren ist bemerkenswert; sie wird ja auch, wenn auch nicht bewußt, in der Praxis beim Seifen der Küpenfärbungen nutzbar gemacht. Während nämlich der auf der Faser reoxydierte Farbstoff noch sehr reaktionsfähig ist, wird diese Reaktionsfähigkeit durch Seifen bedeutend herabgesetzt und zwar umso mehr, je stärker und intensiver geseift wird. Die natürliche Folge der Stabilisierung des Harnstoffrestes ist aber einerseits Farbaufhellung (durch Schwächung der äußeren Bindungen) andererseits die Lockerung der Bindung Farbstoff—Faser, wodurch der Farbstoff von der Faser abgezogen wird.³⁾ Außerdem läßt sich die Bindung Farbstoff—Faser durch Dämpfen lockern. Binz⁴⁾ hat die gleiche Beobachtung bei Indigo-färbungen gemacht.

¹⁾ J. Dyers u. Col. 26, 265 (1910).

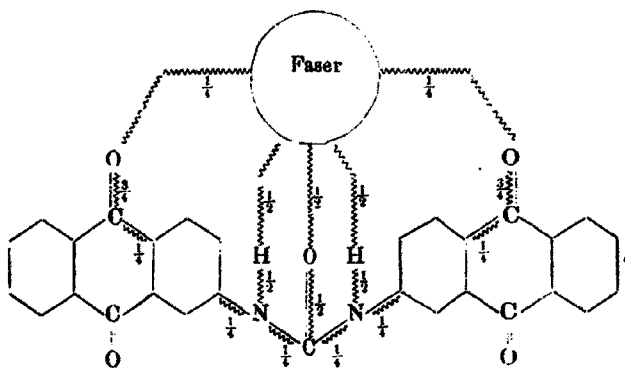
²⁾ A. a. O.

³⁾ Die Praxis muß daher die goldene Mittelstraße aufsuchen: möglichste Stabilisierung des Farbstoffs bei möglichst Erhaltung der Bindung Farbstoff-Faser. Dies geschieht durch geeignete Stärke und Einwirkungsdauer des Seifenbades.

⁴⁾ A. a. O.

Man durfte nun erwarten, den indirekt durch Vermittlung der Küpe reaktionsfähig gewordenen Harnstoffrest auch direkt zu erhalten durch Anwendung energiereicher Körper, welche sowohl „influenzierend“²⁾ als auch addierend auf das Harnstoff-Carbonyl wirken konnten. Dies ist in der Tat der Fall. Beim Kochen mit alkoholischem Kali, ferner bei tagelangem Kochen mit konzentrierter Natronlauge + Cyankali oder beim Eingießen der konz. schwefelsauren Lösung des Farbstoffes ohne zu verdünnen in konzentrierte Natronlauge erhält man die reaktionsfähige braune Modifikation von Helindongelb. Bei der Addition und Kondensation anderer Verbindungen mit Helindongelb entstehen verschieden gefärbte Farbstoffe, auf welche oben schon hingewiesen wurde, und auf welche an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

Bei der Entwicklung der Bindungsverhältnisse von Helindongelb war der Einfachheit halber nur der eine Anthrachinonkern berücksichtigt worden; wenn Helindongelb auch unter bestimmten Bedingungen unsymmetrische Derivate zu bilden vermag, so hat man jedoch bei der symmetrisch gebauten Grundsubstanz gar keine Berechtigung, Unsymmetrie anzunehmen. Übertragen wir daher den obigen Gedankengang auch auf den zweiten Anthrachinonkern, so erhalten wir folgende Formulierung für das reaktionsfähige ausgefärbte Helindongelb 3GN²⁾:



¹⁾ Dieses Journ. S. 587ff.

²⁾ Infolge der Rechnungsweise mit $\frac{1}{4}$ -Valenzen sind die äußeren ion. Valenzen natürlich im Verhältnis viel zu stark.

Die Faser dient also im vorliegenden Fall als „Brücke“.¹⁾ Nach dieser Formulierung sollte man nun erwarten, daß bei der Einwirkung von Natronlauge die stark ionisierten Wasserstoffatome durch Na ersetzt werden²⁾; das scheint jedoch bei Helindongelb nicht der Fall zu sein. Ersetzt man nämlich die Wasserstoffatome durch andere geeignete Radikale (z. B. —N=N—R), so bleibt die Reaktionsfähigkeit mit Natronlauge bestehen. Ferner zeigt ein Vergleich von Helindongelb mit Algolgelb 3 G (By)³⁾ (Succinyl- α -amino-anthrachinon), daß bei analoger Formulierung die Wasserstoffatome ebenso stark, die beiden Carbonylgruppen jedoch nur halb so stark ionisiert sind, und daß eine Algolgelbfärbung bedeutend schwieriger mit Natronlauge reagiert als die entsprechende Helindongelbfärbung. Da also die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe den Ausschlag gibt, muß an ihr die Addition stattfinden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Binz bei Indigo.⁴⁾

Zum Schluß möchte ich noch auf eine weitere Analogie der Indigo- mit der Helindongelbfärbung hinweisen. Es wurde oben gezeigt, daß der ungesättigte Charakter des Harnstoff-Carbonyls notwendig ist, um ein Fixieren auf der Faser zu ermöglichen; ganz entsprechend stellte Binz fest, daß das Indigooxim keine Haftfestigkeit zur Faser besitzt.⁵⁾ Diese Ergebnisse über die Art der Fixierung von Indigo und Helindongelb auf Baumwolle, ferner die direkten diesbezüglichen Versuche von Möhlau⁶⁾ und von Binz⁷⁾ sprechen entschieden gegen die kolloidchemische Theorie der Färbung bei Küpenfarbstoffen und für eine „chemische“ Bindung Farbstoff-Faser.

¹⁾ Dieses Journ. S. 582 ff.

²⁾ Die Steigerung der Reaktionsfähigkeit eines Wasserstoffatoms ist identisch mit einer Steigerung seines sauren Charakters. (Vgl. obige Beispiele u. Z. f. angew. Chem. 1911, S. 1850.

³⁾ Die α -Stellung ändert prinzipiell an der Reaktionsfähigkeit mit NaOH nichts, wie Verf. sich durch einen Vergleichsversuch mit 1,1'-Di-anthrachinonylharnstoff überzeugte; die Reaktionsfähigkeit ist nur bedeutend geringer.

⁴⁾ Z. angew. Ch. 19, 1415 (1906).

⁵⁾ Nach Versuchen des Verf. scheint sich auch bei Indigo der Wasserstoff der Imidogruppe an der Bindung Farbstoff-Faser zu beteiligen.

⁶⁾ Z. ang. Chem. 16, 47 (1908).

⁷⁾ A. s. O.

Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren;

von

Bror Holmberg.

(V. Mitteilung.)

Ihrer einfachen Konstitution und Zusammensetzung ungeachtet sind nur wenige Carbaminglykolsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOCOCH}_2\text{O.CO.NR}_1\text{R}_2$ bekannt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcarbonglykolsäureäthylester erhielten J. Thiele und F. Dent¹⁾ den Ester der einfachsten dieser Säuren, und durch Nitrieren dieser Verbindung konnten sie den Ester der Nitrocarbaminglykolsäure darstellen. Auch hat E. Lambling²⁾ neulich durch Einwirkung von Phenylisocyanat unter anderem auf Glykolsäure und Glykolsäureester Derivate von Phenylcarbaminglykolsäure, wie freie Säure, Anhydrid, Ester und Anilid, gewonnen, und ähnliche Versuche sind auch von M. W. Travers³⁾ angestellt worden. Weitere Untersuchungen über diese Säuren liegen indessen nicht vor.

Wird Sauerstoff in dem Carbaminrest der Carbaminglykolsäuren durch Schwefel substituiert, so entstehen drei neue Klassen von Säuren, welche am einfachsten Carbaminthioglykolsäuren, Thiocarbaminglykolsäuren und Dithiocarbaminglykolsäuren genannt werden können.⁴⁾ Die einfachsten, am Stickstoff nicht substituierten, dieser Säuren sind schon bekannt. Die Carbaminthioglykolsäure wurde zuerst von P. Klason⁵⁾ durch Einwirkung von nicht zu konzentrierter

¹⁾ Ann. Chem. 302, 263 (1898).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 771 (1898); [3] 27, 441, 606, 871 (1902); [3] 29, 122 (1903).

³⁾ Betreffs der Literatur siehe Lamblings erste Mitteilung.

⁴⁾ Siehe meine Mitteilung dies. Journ. [2] 79, 258 (1909).

⁵⁾ Ältere, hier nicht genauer angegebene Literaturzitate findet man in meinen Mitteilungen dies. Journ. [2] 79, 258 (1909) und [2] 81, 451 (1910).

Chlorwasserstoffsäure auf Rhodanessigsäure dargestellt, und kürzlich erhielt ich dieselbe Säure durch Umsatz von chlor-essigsäurem Natron mit Ammoniumthiocarbamat. Ein inneres Anhydrid dieser Säure ist die seit langem bekannte, zuerst von W. Heintz dargestellte Senfölessigsäure. Auch kennt man Methyl-¹⁾ und Phenylsenfölessigsäuren²⁾, das heißt Anhydride der Methyl- und Phenylcarbaminthioglykolsäuren, sowie Anilid und ähnliche Derivate der Carbaminthioglykolsäure³⁾, aber im ganzen sind auch diese Säuren nur wenig untersucht. Noch schlimmer steht es mit den Thiocarbaminglykolsäuren, von denen nur die einfachste, von mir durch Zersetzung von Äthyl- α , β -dithiocarbonylglykolsäure mit Ammoniak dargestellte, bekannt ist. — Die Kenntnis der Dithiocarbaminglykolsäuren ist auch sehr gering, insofern es sich um die freien Säuren handelt. Von diesen kennt man nämlich nur die einfachste, von mir durch Umsatz von Chloracetat mit Ammoniumdithiocarbamat dargestellte, woneben ich und B. Psilanderhielm⁴⁾ die Methylphenyldithiocarbaminglykolsäuren und H. Körner⁵⁾, sowie R. Andreasch⁶⁾ die komplizierter zusammengesetzte Carboxymethyldithiocarbaminglykolsäure⁷⁾, $\text{HOCOCH}_2\text{NH}_2\text{CS}_2\text{SOH}_2\text{COOH}$, durch ähnliche Reaktionen erhielten. Dagegen kennt man seit langem das Anhydrid der einfachen Dithiocarbaminglykolsäure, die alte Rhodaninsäure von Nencki, und während der letzten Jahre sind viele andere solche Anhydride (sogenannte Rhodanine) von Andreasch und seinen Schülern⁸⁾ beschrieben worden, und auch ich habe in meiner nächstvorgehenden Mitteilung einige Rhodanine beschrieben. Einige Amidverbindungen von Dithiocarbaminglykolsäuren und

¹⁾ Ann. Chem. 249, 28 (1888).

²⁾ Ber. 12, 598 (1879) u. 14, 1662 (1881); Ann. Chem. 207, 137 (1881).

³⁾ Siehe u. a. dies. Journ. [2] 16, 17 (1877); Chem. Centrabl. 1898, II, S. 296; dies. Journ. [2] 74, 25 (1906) u. Ann. Chem. 371, 227 (1909).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 82, 440 (1910).

⁵⁾ Ber. 41, 1908 (1908).

⁶⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., math.-nat. Kl., Abt. II b 117, 161 (1908).

⁷⁾ Carboxymethyl = HOCOCH_2- ; Carbmethoxyl oder Methoxycarbonyl = $\text{CH}_3\text{OCO}-$.

⁸⁾ Die letzten Mitteilungen: Chem. Centr. 1910, I, S. 911. — II, S. 1871 u. 1599. — 1911, I, S. 1058.

einige komplizierte Benzoylderivate ähnlicher Substanzen haben ich und B. Psilanderhielm¹⁾ und H. L. Wheeler und H. F. Merriam²⁾ beschrieben. — Zum Schluß sei erwähnt, daß viele heterocyclische Verbindungen beschrieben sind, welche die Atomgruppen $-\text{S.OS.N}-$, $-\text{S.CO.N}-$, $-\text{O.OS.N}-$ und $-\text{O.CO.N}-$ enthalten, aber da sie nicht zu gleicher Zeit den Glykolyrest im Ring enthalten, gehören sie offenbar nicht zu den hier in Frage kommenden Substanzen.

In dieser Mitteilung werden einige neue Thiocarbaminglykolsäuren beschrieben. Analog der einfachsten können am Stickstoff alkylsubstituierte Thiocarbaminglykolsäuren durch Einwirkung von Aminen auf die Äthyl- α, δ -dithiocarbonglykolsäure dargestellt werden; wenn diese Säure aus irgend einer Ursache unbequem oder unmöglich als Ausgangsmaterial zu verwenden ist, so hat man in der unsymmetrischen Dithiocarbonyldiglykolsäure noch einen in einigen Fällen anwendbaren Ausweg. Die Thiocarbaminglykolsäuren sind von Interesse nicht nur als Vertreter einer früher unbekanntem Klasse von Substanzen, sondern auch wegen vieler ihrer Reaktionen, welche präparativ wie allgemein organisch-chemisch wichtig sind. So geben sie z. B. bei Oxydation schwefelfreie Carbaminglykolsäuren, beim Erhitzen mit Bromessigsäure isomere Carbaminthioglykolsäuren und bei Anhydrisierung, wenn sie am Stickstoff noch Wasserstoff gebunden enthalten, oxazolartige Anhydride. Wegen der Reaktionsfähigkeit der Methyl- sowohl als auch der Thiocarbonylgruppe können diese Anhydride weitere Umwandlungen erleiden, wie Kondensation mit Aldehyden, Addition von Piperidin oder Natriumalkoholat usw.

Die eben erwähnten Reaktionen, welche zur Bildung von Thiocarbaminglykolsäuren führen, sind indessen auch von Interesse für die Chemie der Thiocarbonglykolsäuren, so daß es zweckmäßig erscheint, diese Reaktionen zusammen mit anderen ähnlichen Umsetzungen in einem gemeinsamen Kapitel zu behandeln. Besserer Übersichtlichkeit wegen werden dabei auch Reaktionen mit aufgenommen, welche schon bei anderen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 82, 440 (1910).

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 288 (1901).

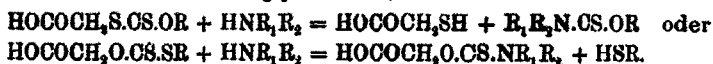
Gelegenheiten von E. Billmann oder von mir¹⁾ beschrieben worden sind.

Der „Königlichen Physiographischen Gesellschaft zu Lund“, welche aus ihrem Retziusfonds Mittel zum Einkauf von Materialien für diese Untersuchung zu meiner Disposition gestellt hat, sage ich hier meinen Dank.

Experimentelles.

I. Einwirkung von Stickstoffbasen auf Thiocarbonglykolsäuren.

Wie bei schwefelsubstituierten Kohlensäureäthylestern²⁾ besteht die primäre Reaktion von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen auf Thiocarbonglykolsäuren in Abspaltung von Mercaptan und Bildung von Carbamin- oder Thiocarbaminsäureestern von Alkohol oder Glykolsäure, je nach der Konstitution der Thiocarbonglykolsäure, z. B.:



Aus zwei Ursachen können indessen Abweichungen von diesem Schema eintreten. In gewissen Fällen wird die Thiocarbonglykolsäure auch von dem Lösungsmittel zersetzt, was besonders in alkalischen Wasserlösungen mit absehbarer Geschwindigkeit gewöhnlich geschieht, und in dem Reaktionsgemisch erhält man also auch diese Zersetzungsprodukte, oder eventuell durch Einwirkung der Stickstoffbase auf irgend eines dieser Produkte entstandene Stoffe. Auch können die gebildeten Carbaminsäurederivate unter den herrschenden Versuchsbedingungen weiter reagieren, z. B. mit dem Lösungsmittel oder mit noch nicht verbrauchter Base, oder sie können

¹⁾ Mitteilungen von E. Billmann über Thiocarbonglykolsäuren: Studier over organiske Svovforbindelser. Dissertat. København 1904. — Ann. Chem. 339, 351 (1905); 348, 120 und 133 (1906); 364, 314 (1908). — Von B. Holmberg: Om tiocarbonglykolsyror. Dissertat. Lund 1906. — Dies. Journ. [2] 71, 264 (1906); [2] 75, 169 (1907); [2] 79, 253 (1909); [2] 81, 451 (1910).

²⁾ Siehe besonders eine kürzlich erschienene Abhandlung von M. Delépine und P. Schwing, Chem. Centralbl. 1910, II, S. 1806.

in Anhydride übergehen usw. Wenn eine Reaktion zwischen einer Thiocarbonglykolsäure und einem Amin von präparativem Wert stattfinden soll, muß natürlich eine der möglichen primären oder sekundären Reaktionen im überwiegenden Grad vor sich gehen, oder wenigstens die erwünschte Substanz einige Eigenschaften haben, welche sie bequem isolierbar machen. Inwieweit dies bei den leichter zugänglichen Thiocarbonglykolsäuren der Fall ist, geht aus dem speziellen Teil dieses Kapitels hervor. Schon hier möchte ich jedoch erwähnen, daß diese Reaktionen hauptsächlich für die Darstellung von drei Klassen von Substanzen wertvoll sind, nämlich von Δ -Thiocarbaminsäurealkylestern oder Xanthogenamidderivaten aus Xanthogenessigsäure, von Thiocarbaminglykolsäuren aus der Äthyl- α , Δ -dithiocarbonglykolsäure oder aus unsymmetrischer Dithiocarbondiglykolsäure, und von Dithiocarbaminglykolsäureverbindungen, besonders Anhydriden, aus der Trithiocarbondiglykolsäure.

Das erste Produkt aus einer Thiocarbonglykolsäure und einer Base ist natürlich ein mehr oder weniger hydrolysiertes Salz, und bei Verwendung von Base im Überschuß müssen auch Salze von sauren Reaktionsprodukten entstehen. Nur in einigen Fällen, wo es wegen der Löslichkeit oder aus anderen Gründen notwendig war, die Eigenschaften solcher Salze kennen zu lernen, wurden sie isoliert und etwas näher charakterisiert.

1. Versuche mit Äthyl- β -thiocarbonglykolsäure.

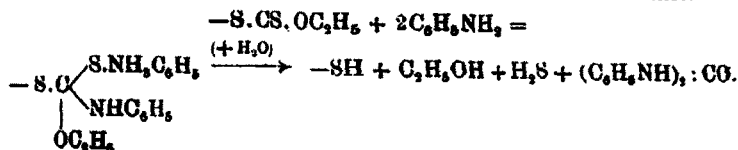
Diese Säure, $\text{HOCOCH}_2\text{S.CO.OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ist hauptsächlich von Biilmann untersucht. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird sie schnell in Thioglykolsäure, Kohlensäure und Alkohol zersetzt. Mit alkoholischem Ammoniak gibt sie leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Thioglykolsäure und Carbaminsäureäthylester (Urethan).

2. Versuche mit Äthyl- Δ , β -dithiocarbonglykolsäure.

Diese Säure, $\text{HOCOCH}_2\text{S.CS.OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Xanthogenessigsäure, wird leicht beim Erhitzen in neutraler oder alkalischer Lösung in Thioglykolsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Alkohol gespalten. Als Zwischenprodukt kann die Trithiocarbondiglykolsäure isoliert werden (Biilmann, Holmberg).

Beim Behandeln mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak gibt die Säure leicht und quantitativ schon bei gewöhnlicher Temperatur Thioglykolsäure und Xanthogenamid (Biilmann, Holmberg).

Durch Einwirkung von Anilin auf Xanthogenessigsäure in Alkohollösung entsteht Xanthogenanilid, und durch eine Nebenreaktion wird gleichzeitig etwas Diphenylharnstoff gebildet. Ganz dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen der Säure mit Anilin in wäßriger Lösung (Biilmann). Die Bildung von Diphenylharnstoff, welche auch bei der Einwirkung von Anilin auf andere Estersäuren von Glykolsäure mit unsymmetrischer Dithiokohlensäure konstatiert werden kann, scheint etwas überraschend. Sie kann nicht auf einer intermediären Bildung von Kohlenoxysulfid beruhen; denn erstens tritt dieser Stoff bei den Zersetzungen der in Frage kommenden Thiocarbonglykolsäuren gar nicht auf, und zweitens reagiert Anilin außerordentlich träge mit dem Kohlenoxysulfid, wie ich mich durch längeres Einleiten des Oxysulfids in eine alkoholische Anilinlösung überzeugt habe. Wie bei den Thiocarbaminglykolsäuren gezeigt wird, vermag die Thiocarbonylgruppe mitunter Alkohole oder Stickstoffbasen, wie Piperidin, unter Bildung von schwach sauren Stoffen zu addieren, und es scheint mir daher möglich, daß bei der Einwirkung von Anilin auf Xanthogenessigsäure auch ein wenig von einer ähnlichen Verbindung gebildet wird, welche dann in Thioglykolsäure, Alkohol, Schwefelwasserstoff und Harnstoff zerfällt:



Eine solche Substanz kann aber nur entstehen, wenn das Anilin im Überschuß genommen wird, und vor allem kann sie nicht, und also auch nicht der Harnstoff, gebildet werden, wenn die Lösung sauer ist. Der folgende Versuch zeigt auch, daß diese Überlegung richtig ist; 18 g Xanthogenessigsäure wurden mit 14 g Soda in etwa 150 g Wasser gelöst, und nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, wonach 10 g Anilin in kleinen

Portionen während einer halben Stunde zugesetzt wurden. Das Anilin löste sich zuerst, aber bald begann ein farbloses Öl sich abzuscheiden. Das Gemisch wurde noch eine halbe Stunde lang erhitzt und dann erkalten gelassen, wobei das Öl zu einem krystallinischen, fast rein weißen Kuchen erstarrte. Ausbeute 16 g, berechnet 18 g. Das Rohprodukt löste sich praktisch vollständig in Kalilauge und enthielt keine in Alkohol schwerlösliche Stoffe. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Substanz als dicke, farblose Prismen von dem Schmelzpunkt des Xanthogenanilids, 69° – 70° , erhalten.

0,2084 g gaben 18,80 ccm N_2 bei 16° und 758 mm.

Für $C_6H_5NH.CS.OC_2H_5 = 181,2$:

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,75	7,80 %.

Durch Einwirkung von inaktivem Phenäthylamin auf Xanthogenessigsäure wurde schon bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Öl erhalten, welches ohne Zweifel aus dem Urethan, $C_6H_5(OH_2)CHNH.CS.OC_2H_5$, bestand. Es konnte indessen nicht krystallisiert erhalten werden und wurde daher nicht näher untersucht.

3. Versuche mit Äthyl- α , Δ -Dithiocarbonglykolsäure.

Beim Erhitzen dieser Säure, $HOCOCH_2O.CS.SC_2H_5$, in neutraler oder alkalischer Wasserlösung, wird sie ähnlich wie die isomere Xanthogenessigsäure zersetzt, indem Glykolsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Äthylmercaptan gebildet werden (Holmberg). — Ammoniak, Äthylamin und Diäthylamin wirken analog wie auf die Xanthogenessigsäure ein und geben Thiocarbaminglykolsäuren und Äthylmercaptan (siehe Kapitel II). — Die Zersetzung der Säure mit Anilin in Wasserlösung konnte nicht durchgeführt werden, weil das Anilinsalz der Säure auch in heißem Wasser zu wenig löslich ist. Bei Zusatz von 5 g Anilin zu 9 g in 25 g Alkohol gelöster Säure wurde dieses Salz als große, wasserhelle Krystalle vom Smp. $77,5^{\circ}$ – 78° erhalten.

0,2983 g gaben 14,20 ccm N_2 bei 19° und 746 mm.

Für $C_6H_5NH_2OCOCH_2O.CS.SC_2H_5 = 278,8$:

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,14	5,34 %.

Beim Titrieren mit 0,0881 n-Natronlauge und Phenolphthalein verbrauchten 0,3334 g Salz 13,75 ccm Lauge — berechnet 13,85 ccm.

Dasselbe Salz wurde bei Zusatz von Wasser zu einer Lösung von 9 g Säure und 5 g Anilin in 20 g Aceton erhalten. Es wurde dabei zuerst als farbloses Öl gefällt, aber nach Zusatz von hinreichend viel Wasser wurde es zu einer Masse von farblosen, glänzenden Blättern umgewandelt. Smp. 77°.

0,2648 g Salz verbrauchten 11,02 ccm — berechnet 10,98 ccm — 0,0881 n-Natronlauge.

Beim Erhitzen von 18 g Säure und 10 g Anilin in 200 g Alkohol wurde nur undeutliche Entwicklung von Mercaptan und Schwefelwasserstoff beobachtet. Nach zweitägigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, wobei kleine farblose, prismatische Krystalle abgeschieden wurden. Zum Schluß schied sich auch ein rotgelbes Öl ab, welches hauptsächlich aus unzersetztem Salz bestand. Der krystallisierende Stoff wurde abgesaugt; Ausbeute 2,5 g. Er war auch in heißem Alkohol schwer löslich und krystallisierte beim Erkalten daraus in kleinen farblosen Nadeln oder Prismen, welche durch Smp. 243°—244° und Analyse als Diphenylharnstoff identifiziert wurden. Dieser ist natürlich in derselben Weise wie bei der Xanthogenessigsäure entstanden.

0,2018 g gaben 23,50 ccm N₂ bei 18° und 761 mm.

Für (C₆H₅NH)₂: CO = 212,2:

Berechnet:		Gefunden:
N	13,23	13,40 %.

4. Versuche mit α, Δ-Dithiocarbondiglykolsäure.

Die Säure HOCOCH₂S.CS.OCH₂COOH ist ziemlich unbeständig und zersetzt sich schon in Wasserlösung, besonders schnell in der Hitze, in Glykolsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Trithiocarbondiglykolsäure. Beim Erhitzen¹ in neutraler oder alkalischer Lösung geht die Zersetzung noch schneller vor sich, und dabei wird auch die gebildete Trithiocarbondiglykolsäure in Thioglykolsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt (Holmberg).

Ammoniak wirkt hauptsächlich als Alkali. Auch wenn

dabei einige Thiocarbaminverbindungen entstehen, so werden sie von überschüssigem Ammoniak zu leicht gespalten, um isoliert werden zu können.

Beim Behandeln mit Äthylamin wurde ein Gemisch von $\frac{1}{10}$ Mol = 21 g Säure und $\frac{2}{10}$ Mol = 16,5 g Äthylaminhydrochlorid mit einer kalten Lösung von $\frac{4}{10}$ Mol = 25 g Kaliumhydroxyd in 150 g Wasser übergossen, wobei unter schwacher Wärmeentwicklung eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung erhalten wurde. Am folgenden Tage wurde die dann farblose Lösung mit Essigsäure sauer gemacht, wobei bald ein fast farbloses Öl sich abzuscheiden begann. Dieses Öl krystallisierte nicht nach Impfen mit Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid (siehe diese Säure unten). Nach ein paar Stunden wurde die ausgeschiedene Portion abfiltriert. Die Mutterlauge ergab beim weiteren Stehen nur unbedeutende Mengen Öl von denselben Eigenschaften wie die Hauptportion. Das Öl wurde in Eisessig gelöst, mit etwas Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid versetzt und dann ein paar Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei wurde eine gelbe, krystallinische Substanz gebildet, welche nach Umkrystallisieren aus Alkohol als N-Äthyl- β -benzylidenrhodanin von Smp. 150^o) identifiziert wurde. Das Äthylamin hat also Äthylthiocarbaminglykolsäure gegeben. Entweder ist dabei direkt Glykolsäure abgespalten worden, oder wahrscheinlicher hat die Base zuerst als Alkali fungiert und dann mit der primär entstandenen Trithiocarbondiglykolsäure (siehe diese Säure unten) Thioglykolsäure und Äthylthiocarbaminglykolsäure bildet.

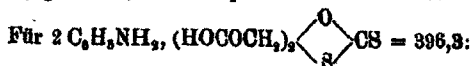
Bei der Einwirkung von Anilin auf die unsymmetrische Dithiocarbondiglykolsäure kann man erwarten, daß die Verhältnisse viel komplizierter, als in den vorigen Fällen, sein werden, denn da das Anilin nicht in absehbarem Grad als Alkali wirken kann, die Säure sich aber schon in eigener Lösung zersetzt, so müssen mehrere von den möglichen Reaktionen mit ungefähr gleichen Geschwindigkeiten vor sich gehen, und also müssen auch zur gleichen Zeit mehrere neue Stoffe entstehen. Auch dürften einige dieser Stoffe einander ziemlich ähnlich sein, z. B. dieselbe Löslichkeit usw. haben,

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 81, 456 (1910).

und da noch einige Komplikationen, wie die leichte Anhydrierung der Phenylthiocarbaminglykolsäure oder das zuerst übersehene Krystallisieren dieser Säure mit „Krystallessigsäure“, hinzukommen, so ist es begreiflich, daß die Klarlegung der Reaktionen viel Mühe und Material gekostet hat. Da es indessen nicht möglich war, das eine von den hier möglichen Reaktionsprodukten in anderer Weise darzustellen (die Phenylthiocarbaminglykolsäure), so blieb nur übrig zu versuchen, diese Substanz hier aufzufinden, was mir auch schließlich gelang, als ich in den verschiedenen Anhydrierungsgeschwindigkeiten ein Mittel fand, die Phenylthiocarbaminglykolsäure von der Phenylthiocarbaminglykolsäure zu trennen. — Wegen der Löslichkeitsverhältnisse war es auch notwendig, die Anilinsalze der α, Δ -Dithiocarbonyldiglykolsäure darzustellen und etwas näher zu charakterisieren.

Das neutrale Anilinsalz wurde durch Zusatz von 9,5 g Anilin in 50 ccm Äther zu einer Lösung von 11 g Säure in 200 ccm Äther dargestellt. Als ungefähr ein Drittel der Anilinlösung zugesetzt war, begann sich das Salz als gelbliches Öl abzuscheiden. Das Öl erstarrte allmählich zu einer schwach gelblichen Krystallmasse, und an die Wände des Gefäßes setzten sich sphärische Aggregate von kleinen glänzenden, blaßgelben Blättern. Der Äther wurde abgegossen und das Salz durch Pressen zwischen Filtrierpapier von anhaftender Mutterlauge befreit, wonach es lufttrocken analysiert wurde. Smp. $97^{\circ} - 97,5^{\circ}$.

0,2268 g gaben 14,20 ccm N_2 bei 16° und 767 mm.



Berechnet:

N 7,09

Gefunden:

7,38 %.

Beim Titrieren mit 0,0890 n-Baryt und Phenolphthalein verbrauchten 0,2768 g Substanz 15,50 ccm Lauge — berechnet 15,69 ccm.

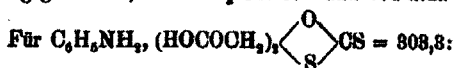
Das Salz ist ziemlich schwerlöslich in Äther und in kaltem Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aceton.

Das saure Anilinsalz wurde in ähnlicher Weise dargestellt: 4,8 g Anilin wurden in 30 ccm Äther gelöst und zu einer Lösung von 11 g Säure in 200 ccm Äther gesetzt. Eine zuerst entstandene Emulsion verschwand wieder, und bei frei-

644 Holmberg: Estersäuren v. schwefelsubst. Kohlensäure.

willigem Abdunsten des Äthers schied sich das Salz als grobkrystallinische, blaßgelbe Masse ab. Smp. 110° — $110,5^{\circ}$ unter schwacher Gasentwicklung.

0,3892 g gaben 15,50 ccm N_2 bei 15° und 752 mm.



Berechnet:	Gefunden:
N 4,63	4,59 %.

Beim Titrieren wie oben verbrauchten 0,2706 g Substanz 19,90 ccm Lauge — berechnet 20,06 ccm.

Das Salz ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löst es sich in Alkohol oder Äther. — In wäßrigen Lösungen zersetzen sich die Anilinsalze langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel schneller beim Erhitzen. Die Zersetzungsprodukte sind verschieden, je nach den Mengenverhältnissen und der Dauer der Einwirkung. Im folgenden werden nur ein paar hierfür besonders kennzeichnende Versuche beschrieben.

Bei einem Versuche wurden $\frac{2}{10}$ Mol = 42 g Säure und $\frac{2}{10}$ Mol = 19 g Anilin in 250 ccm heißem Wasser gelöst und auf 80° erhitzt. Nach einer Viertelstunde begann die Lösung sich zu emulgieren, und ein gelbes Öl wurde abgeschieden, welches allmählich in eine blaßgelbe krystallinische Masse umgewandelt wurde. Nach etwa zwei Stunden wurde auch ein mehr feinkrystallinisches Pulver beobachtet. Das ausgeschiedene Produkt wurde dann in der Hitze abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, wobei 20 g fast rein weiße Substanz gewonnen wurden. Die Mutterlauge war gelb gefärbt und roch nach Schwefelwasserstoff; beim Erkalten schieden sich 2 g gelbliche, klebrige Substanz ab, aus der durch Behandlung mit Alkohol, worin die Masse sich beim Erwärmen leicht löst, zum Schluß eine kleine Portion farblose Blätter vom Smp. 152° bis 153° , also s-Diphenylthioharnstoff (vgl. unten) isoliert werden konnte. Auch wurde nach Behandlung mit Natronlauge und Sauermachen der so erhaltenen Lösung mit Essigsäure etwas Phenylrhodanin (siehe auch unten) gewonnen. Da dieses Rhodanin auch in heißem Alkohol sehr schwer löslich ist, konnte es nicht fertig in dem Rohprodukt anwesend gewesen sein, sondern in diesem ist Phenylthiocarbaminsäure

säure oder das Anilinsalz dieser Säure ein Bestandteil gewesen. — Die ursprüngliche Mutterlauge dieser Stoffe wurde mit Salzsäure versetzt, wobei 12 g gelbe, kleine Krystallblättchen abgeschieden wurden. Nach Umkrystallisieren aus Wasser wurde dieser Stoff als Trithiocarbondiglykolsäure vom Smp. 172° bis 178° identifiziert.

0,2160 g verbrauchten zum Neutralisieren 21,46 ccm 0,0890 n-Baryt.

Für $(\text{HOCOCH}_2\text{S})_2$: OS = 226,2:

	Berechnet:	Gefunden:
Äquivalentgew.	118,1	118,1.

Das Filtrat der Trithiocarbondiglykolsäure enthielt große Mengen Thioglykolsäure, welche mit Eisenchlorid und Ammoniak nachgewiesen wurde. Diese Säure wurde durch fünfmaliges Extrahieren mit Äther vollständig entfernt, wonach die Lösung stark eingedunstet wurde. Sie wurde dann mit Soda schwach alkalisch und dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht, wonach Chlorcalciumlösung zugesetzt wurde. Die Lösung erstarrte dabei zu einem Brei weißer Krystallnadeln von glykolsaurem Kalk.

0,4076 g lufttrockene Substanz gaben 0,2072 g CaSO_4 .

Für $\text{Ca}(\text{OCOCH}_2\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 262,2$:

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	15,80	14,98 %.

Die zuerst erhaltenen 20 g Rohprodukt wurden pulverisiert und mit Sodalösung behandelt, wobei sich nichts löste. Sie wurden dann mit einer kalten Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 300 g Wasser turbiniert, wobei nach einer Stunde nur 0,4 g weiße Flocken ungelöst waren. Diese wurden abfiltriert und mit heißem Alkohol behandelt, wobei sie mit Schwierigkeit gelöst wurden. Beim Erkalten krystallisierten kleine farblose Nadeln oder Prismen von s-Diphenylharnstoff. Smp. 240°.

0,1906 g gaben 22,00 ccm N_2 bei 18° und 760 mm.

Für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2$: CO = 212,2:

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,28	13,27 %.

Die alkalische Lösung wurde mit 20 g Essigsäure versetzt, wobei nur unbedeutende Emulsion unmittelbar eintrat, aber allmählich schied sich eine gelbe, krystallinische Substanz ab. Nach zwei Tagen waren 6 g auskrystallisiert, und bei weiterem

646 Holmberg: Estersäuren v. schwefelsubst. Kohlensäure.

Stehen schieden sich feste Stoffe nur sehr langsam ab. Das erhaltene Produkt löste sich schwer auch in siedendem Alkohol, leicht in heißer Essigsäure. Zweimal aus dem letzten Lösungsmittel umkrystallisiert, wurde es als schmale, glänzende, blaßgelbe Blätter von dem Schmelzpunkt des Phenylrhodanins, 193°—194°, erhalten.

0,2880 g gaben 16,80 ccm N₂ bei 16° und 748 mm.

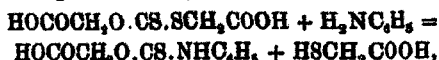
Für C₆H₅N₂CS₂S.CH₂.CO = 209,2:

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,71	6,66 %

Die essigsäure Mutterlauge nach dem rohen Phenylrhodanin wurde mit Schwefelsäure versetzt, wobei 12 g Phenylthiocarbaminglykolsäure (siehe diese Säure) als schnell krystallisierendes, farbloses Öl ausgefällt wurden.

Bei einem anderen Versuche wurde die Erhitzung unterbrochen, ehe das Öl zu erstarren begann. Nach Dekantieren der Wasserlösung und Waschen mit Wasser erstarrte das Öl zu einer gelblichen, halbfesten Masse, welche sich in Sodalösung teilweise löste. Diese Lösung gab nach Zusatz von Essigsäure allmählich 1,4 g Phenylrhodanin und dann mit Schwefelsäure 3 g Phenylthiocarbaminglykolsäure. Der in Sodalösung nicht gelöste pulverige Teil des Rohprodukts löste sich leicht in Natronlauge; aus dieser Lösung schied Essigsäure Phenylrhodanin aus, aber danach Schwefelsäure nur unbedeutende Mengen Phenylthiocarbaminglykolsäure.

Beim Erhitzen von einem Mol α , β -Dithiocarbonylglykolsäure mit einem Mol Anilin in wäßriger Lösung verlaufen also anfangs zwei Reaktionen mit ungefähr derselben Geschwindigkeit, nämlich Bildung von Phenylthiocarbaminglykolsäure und Thioglykolsäure gemäß der gewöhnlichen Gleichung:



und Zersetzung der Säure mit Wasser in Trithiocarbonylglykolsäure, Glykolsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Phenylthiocarbaminglykolsäure spaltet allmählich Wasser ab und geht in das Anhydrid über, und die Trithiocarbonylglykolsäure wird auch durch das Anilin zersetzt, wobei Phenylthiocarbaminglykolsäure, bzw. ihr Anhydrid (siehe unten), das

Phenylrhodanin, entsteht. Vielleicht wird auch etwas Phenylrhodanin dadurch gebildet, daß das Anilin direkt ein wenig von der α , Δ -Dithiocarbonyldiglykolsäure in Phenylthiocarbamin-glykolsäure und Glykolsäure spaltet. Der s-Diphenylthioharnstoff entsteht durch weitere Zersetzung der Phenylthio- und möglicherweise auch der Phenylthiocarbamin-glykolsäure. Der Thiocarbonrest hat dieselbe Konstitution in der α , Δ -Dithiocarbonyldiglykolsäure wie in den beiden vorher behandelten Dithiocarbonsäuren, und mithin beruht die Bildung von s-Diphenylthioharnstoff natürlich hier auf derselben Reaktion wie bei diesen Säuren. Möglicherweise finden sich auch einige Anilinsalze in den Rohprodukten, aber da es völlig unmöglich war, durch fraktionierte Krystallisation zu reinen Substanzen zu kommen, war es notwendig, einige chemische Eingriffe zu machen, bei denen eventuell anwesende Salze zersetzt werden müßten.

Wird das Gemisch von Anilin und α , Δ -Dithiocarbonyldiglykolsäure in den obigen Gewichtsverhältnissen länger erhitzt, so wird die Ausbeute an Phenylthiocarbamin-glykolsäure höchstens um 10% besser, aber von dem Phenylrhodanin erhält man die doppelte Menge oder mehr in weiteren 2—3 Stunden. Dieselben Ausbeuten erhält man bei 60°, aber natürlich muß das Erhitzen bei dieser Temperatur länger fortgesetzt werden. Dasselbe Verhältnis zeigt sich bei 100°, aber hier geht die Reaktion schneller, auch ist die Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff lebhafter, und das Produkt wird etwas klebrig und daher un bequem zu bearbeiten. — Bei Zusatz von Essigsäure zu dem ursprünglichen Gemisch gehen die Zersetzungen etwas langsamer vor sich, aber die Ausbeuten an den Hauptprodukten werden nicht geändert. — Bei gewöhnlicher Temperatur wurden 21 g = $\frac{1}{10}$ Mol Säure und 9,5 g = $\frac{1}{10}$ Mol Anilin in 300 g Wasser gelöst. Allmählich schied sich dann ein weißes Pulver, mit kleinen gelben Krystallblättern gemischt, aus. Nach $1\frac{1}{2}$ Monat waren zusammen 11,5 g Substanz in fester Form abgeschieden, welche aus 5 g Trithiocarbonyldiglykolsäure (die gelben Blätter) und 6,5 g Phenylthiocarbamin-glykolsäureanhydrid bestanden. Nach noch $2\frac{1}{2}$ Monaten hatten sich weitere 2,2 g Substanz ausgeschieden, welche hauptsächlich aus Phenylrhodanin bestanden. Die Mutterlauge wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wodurch etwas Trithiocarbonyldiglykol-

ausgefällt wurde. Die Ausbeute an Phenylthiocarbaminglykolsäure ist augenscheinlich gleich groß bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur, natürlich weil die Geschwindigkeiten der beiden Hauptreaktionen bei steigender Temperatur gleich schnell zunehmen.

Beim Erhitzen von $\frac{1}{10}$ Mol = 21 g Säure und $\frac{2}{10}$ Mol = 19 g Anilin in 150 g Wasser im siedenden Wasserbad trat eine lebhafte Gasentwicklung ein und ein gelbweißes Öl schied sich aus. Nach zwei Stunden wurde das Erhitzen unterbrochen; beim Erkalten erstarrte das Öl zu einer halbfesten, gelblichweißen Masse. Die Wasserlösung war farblos und gab keine Fällung mit Schwefelsäure. Die halbfeste Masse löste sich ziemlich leicht in heißem Alkohol; beim Erkalten krystallisierte nur eine kleine Portion Phenylrhodanin aus. Aus der alkoholischen Mutterlauge fällte Wasser eine klebrige, halbfeste Masse wieder aus. Diese löste sich teilweise beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge. Die Lösung wurde mit Essigsäure versetzt, wobei 3,5 g weiße, pulverförmige Substanz abgeschieden wurde, welche, wie bei der Phenylthiocarbaminglykolsäure unten gezeigt werden wird, aus dem Anilid dieser Säure bestand. Nach Abfiltrieren des Anilids gab die essigsäure Lösung mit Schwefelsäure 4 g Phenylthiocarbaminglykolsäure. Der in Natronlauge ungelöst gebliebene Teil, 6 g, war ein gelbweißes Pulver, welches sich leicht in heißem Alkohol löste und beim Erkalten als dünne, glänzende, schwach gelb gefärbte Blätter vom Smp. 152° — 153° krystallisierte. Noch eine Krystallisation aus Eisessig änderte Schmelzpunkt und Aussehen nicht. Wie Schmelzpunkt und Analysen zeigen, bestand der Stoff aus s-Diphenylthioharnstoff, welcher von minimalen Mengen einer Verunreinigung ein wenig gefärbt war.

0,1866 g gaben 21,50 cem N_2 bei 20° und 755 mm.

0,2884 g gaben 0,2446 g $BaSO_4$.

Für $(C_6H_5NH)_2$: CS = 226,2:

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,31	12,37 %
S	14,05	14,09 „

Der Überschuß an Anilin hat also hier teilweise die Phenylthiocarbaminglykolsäure in das Anilid übergeführt, teilweise hat die Base diese Säure, und wohl auch die Phenylthiocarbamin-

glykolsäure, als Salze gelöst gehalten und dadurch die Bildung von Diphenylthioharnstoff aus den Säuren erleichtert. Nach den Ausbeuten zu urteilen, scheint diese Zersetzung sogar hauptsächlich die Phenylthiocarbaminglykolsäure getroffen zu haben.

Beim Behandeln von $\frac{1}{10}$ Mol Säure mit $\frac{2}{10}$ Mol Anilin in verdünnter wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Lösung schon nach ein paar Stunden feste Substanz auszuscheiden, und nach einem Monat waren zusammen 28 g abgeschieden. Durch Behandeln mit Natronlauge usw. konnten wenigstens reichliche Mengen Phenylthiocarbaminglykolsäure und etwas Phenylrhodanin und Diphenylthioharnstoff nachgewiesen werden. — Vom präparativen Gesichtspunkt aus ist es augenscheinlich nicht vorteilhaft, die α , β -Dithiocarbonylglykolsäure mit mehr als einem Mol Anilin zu behandeln.

5. Versuche mit α , β -Dithiocarbonylglykolsäure.

Diese Säure, $(\text{HOCOCH}_2\text{S})_2\cdot\text{CO}$, zersetzt sich langsam schon beim Erhitzen in reiner Wasserlösung in Kohlensäure und Thioglykolsäure. In neutraler oder alkoholischer Lösung geht dieselbe Zersetzung schnell vor sich (Holmberg). — Ammoniak wirkt wie Alkali. Konzentriertes Ammoniak gibt sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure und Thioglykolsäure. Möglicherweise wird zuerst Carbaminthioglykolsäure gebildet, aber diese Säure wird leicht durch überschüssige Base weiter zersetzt.

Bei der Einwirkung von Anilin wurden $\frac{2}{100}$ Mol = 4,2 g Säure mit $\frac{2}{100}$ Mol = 2 g Anilin in 25 g Wasser gemischt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wurde zuerst klare Lösung erhalten, aber aus dieser begann sich bald ein weißes, kristallinisches Pulver abzuscheiden, während gleichzeitig Kohlensäure lebhaft entwickelt wurde. Nach einer Stunde war die Reaktion zu Ende gegangen. Ausbeute an pulveriger Substanz 2,5 g. Die Mutterlauge enthielt nur Thioglykolsäure. Das Pulver wurde in heißem Alkohol gelöst; beim Erkalten kristallisierten nur ein paar Dezigramm kleine, glänzende, weiße Blätter, welche durch den Smp. 165° – 166° und eine Analyse als Dithiodiglykolsäureanilid erkannt wurden.

650 Holmberg: Estersäuren v. schwefelsubst. Kohlensäure.

0,1655 g gaben 12,40 ccm N_2 bei 19° und 760 mm.

Für $(C_6H_5NH.COCH_2)_2$: $S_1 = 332,8$:

Berechnet:	Gefunden:
N 8,45	8,57 %.

Die alkoholische Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt, wobei ein weißes Pulver von unscharfem Schmelzpunkt, ca. 106° , ausgefällt wurde. Dieses Pulver löste sich fast vollständig in verdünnter Kalilauge und wurde nach Filtrieren der Lösung wieder als weißes Pulver von Essigsäure ausgefällt. Es löste sich dann leicht in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in farblosen Nadeln, welche als Thioglykolsäureanilid vom Smp. $110,5^\circ$ — 111° erkannt wurden.

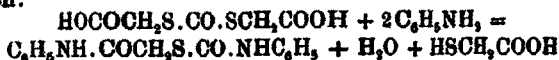
0,2088 g gaben 15,80 ccm N_2 bei 21° und 750 mm.

0,2074 g gaben 0,2895 g $BaSO_4$.

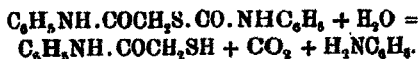
Für $C_6H_5NH.COCH_2SH = 167,2$:

Berechnet:	Gefunden:
N 8,40	8,48 %.
S 19,17	19,17 „.

Beim Erhitzen von Thioglykolsäure mit überschüssigem Anilin in wässriger Lösung wurde nicht Thioglykolsäureanilid gebildet. Dagegen geben schwefelsubstituierte Carbaminglykolsäuren unter solchen Umständen leicht Anilide: siehe z. B. die Phenylthiocarbaminglykolsäure unten oder das in der Einleitung erwähnte Anilid der Carbaminthioglykolsäure von Jäger und Rizzio. Bei der Einwirkung von Anilin auf die symmetrische Dithiocarbondiglykolsäure gehen also die folgenden Reaktionen vor sich:



und



Die kleine Quantität Dithididiglykolsäureanilid ist natürlich durch Oxydation des Thioglykolsäureanilids an der Luft entstanden. — Bei Verwendung von weniger als einem Mol Anilin auf ein Mol Säure wurde jedoch als einziges schwer lösliches Produkt dasselbe Thioglykolsäureanilid erhalten.

6. Versuche mit Trithiocarbondiglykolsäure.

Diese Säure, $(\text{HOCCOCH}_2\text{S})_2\text{CS}$, ist ziemlich beständig; beim Erhitzen in neutraler oder schneller in alkalischer Lösung

wird sie jedoch zersetzt, wobei Thioglykolsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entstehen (Billmann, Holmberg). Von Ammoniak wird die Säure beim Erhitzen leicht in Thioglykolsäure und Rhodanammonium zersetzt. Möglicherweise entsteht Dithiocarbaminglykolsäure als Zwischenprodukt, aber auch diese Säure wird leicht von Ammoniak in dieselben Produkte gespalten. — Von anderen primären oder sekundären Stickstoffbasen wird die Säure leicht zersetzt, wobei Thioglykolsäure und N-substituierte Dithiocarbaminglykolsäuren entstehen. Diese Dithiocarbaminglykolsäuren werden leicht weiter zersetzt, indem Thioglykolsäure, substituierte Thioharnstoffe und andere Produkte gebildet werden, oder auch spalten sie, wenn die Base primär war, leicht Wasser ab und gehen in Anhydride, d. h. Rhodanine, über. Ist die letzte Reaktion die überwiegende, so bietet die Trithiocarbondiglykolsäure ein gutes Material zur Darstellung von Rhodaninen dar.¹⁾

Beim Behandeln mit Äthylamin wurden 23 g = $\frac{1}{10}$ Mol Säure mit Soda in 150 g Wasser neutralisiert, wonach $\frac{2}{10}$ Mol = 16 g Äthylaminhydrochlorid und $\frac{2}{10}$ Mol = 14 g Kaliumhydroxyd zugesetzt wurden. Am folgenden Tage wurde die immer noch klare Lösung mit Essigsäure sauer gemacht, wobei allmählich ein graugelbes Öl ausgeschieden wurde. Durch Kondensation mit Benzaldehyd usw. (siehe S. 642) wurde das Öl als N-Äthylrhodanin erkannt. Ausbeute 15 g, theoretisch 16 g. Primär ist natürlich aus der Trithiocarbondiglykolsäure und dem Äthylamin Äthylthiocarbaminglykolsäure gebildet worden, aber nach Zusatz von Essigsäure ist daraus das Anhydrid oder N-Äthylrhodanin entstanden. — Beim Erhitzen mit Glykokoll-ester wurde N-Rhodaninessigsäureäthylester in fast quantitativer Ausbeute gebildet (Holmberg a. a. O.).

Beim Behandeln mit inaktivem Phenäthylamin wurden $\frac{1}{20}$ Mol = 12 g Säure und $\frac{1}{10}$ Mol = 6 g Base in 100 g warmem Wasser gelöst. Da beim Erhitzen keine Änderung beobachtet wurde, wurde die Lösung mit $\frac{1}{40}$ Mol Soda versetzt und weiter erhitzt, wobei langsame Gasentwicklung und Ausscheidung von einem gelbroten Öl eintrat. Nach 8 Stunden wurde die Erhitzung abgebrochen; das beim Erkalten zu einer

¹⁾ B. Holmberg, dies. Journ. [2] 81, 451 (1910).

halbfesten Masse erstarrte Produkt krystallisierte aus Alkohol als blaßgelbe, unregelmäßig tafelförmige Krystalle, welche aus N-Phenäthylrhodanin bestanden. Smp. 111°—112°.

0,2149 g gaben 11,30 ccm N₂ bei 17° und 755 mm.

Für $C_6H_5(CH_2)CH.N.CS.S.CH_2.CO = 237,2$:

Berechnet:	Gefunden:
N 5,92	5,98 %.

Mit Anilin gibt die Säure nur ein Salz, das neutrale: gelbe Nadeln vom Smp. 119°—119,5°. In Wasserlösung mit Anilin erhitzt, wurde die Säure fast quantitativ in N-Phenylrhodanin und Thioglykolsäure gespalten (Holmberg a. a. O.). — Methylanilin gab in derselben Weise Methylphenyldithiocarbaminglykolsäure.¹⁾ — Benzylamin gab N-Benzylrhodanin. — o-Toluidin gab dagegen hauptsächlich Di-o-Tolythioharnstoff, welcher jedoch mit etwas N-o-Tolyrhodanin gemischt war. Dasselbe Verhältnis zeigte p-Bromanilin, während α - und β -Naphthylamin fast ausschließlich die entsprechenden Thioharnstoffe lieferten. — m- und p-Toluidin und o- und p-Anisidin gaben die entsprechenden Rhodanine in guten Ausbeuten und von ausgezeichneter Reinheit. — Auch Hydrazin und Phenylhydrazin reagierten in derselben Weise mit der Trithiocarbondiglykolsäure und bildeten N-Amino- bzw. N-Phenylaminorhodanin und Thioglykolsäure. (Alle diese Versuche sind in meiner früheren Mitteilung beschrieben.)

7. Versuche mit Äthyltrithiocarbonglykolsäure.

Beim Erhitzen in wäßriger Lösung zersetzen sich die Salze der Säure $HOCOCH_2S.CS.SC_2H_5$ leicht in Salze von Trithiocarbondiglykolsäure und in Trithiokohlensäureäthylester (Holmberg). — Wird die Säure mit Stickstoffbasen in Wasserlösungen erhitzt, so kann man also dieselben Produkte erwarten, welche aus der Trithiocarbondiglykolsäure und Aminen entstehen. Da der Trithiokohlensäureester in Wasser unlöslich ist, sind keine Zersetzungsprodukte von ihm zu erwarten. Ein Versuch mit Anilin bestätigte diese Voraussage vollständig. 4 g Säure und 2 g Anilin wurden mit 50 g Wasser gemischt

¹⁾ B. Holmberg und B. Peilanderhielm, dies. Journ. [2] 82, 446 (1910).

und erwärmt, wobei etwas gelbrotes Öl ungelöst blieb. Die Wasserlösung begann sich bald zu emulgieren, aber Mercaptan wurde nicht entwickelt. Das Erhitzen wurde unter Umrühren während zwei Stunden fortgesetzt; nach dem Erkalten gab die gelbliche Wasserlösung keine Fällung bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Das ausgeschiedene, dickflüssige, gelbrote Öl löste sich zum Teil in verdünnter Kalilauge. Diese Lösung schied nach Zusatz von Essigsäure allmählich Phenylrhodanin aus. Der in Kalilauge unlösliche Teil des Rohproduktes bestand ohne Zweifel aus Trithiokohlensäureäthylester; eine nähere Untersuchung wurde indessen als überflüssig angesehen.

II. Über Thiocarbaminglykolsäuren.

Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, ist nur die einfachste, am Stickstoff nicht substituierte Thiocarbaminglykolsäure früher dargestellt worden, und zwar von mir aus der Äthyl- α , Δ -dithiocarbonglykolsäure durch Behandeln mit Ammoniak.¹⁾ Durch Einwirkung von Aminen auf dieselbe Säure oder auf die unsymmetrische Dithiocarbondiglykolsäure lassen sich auch andere Thiocarbaminglykolsäuren darstellen. Im folgenden werden Äthyl-, Diäthyl- und Phenylthiocarbaminglykolsäuren beschrieben, und des Zusammenhanges wegen wird auch die Beschreibung der Thiocarbaminglykolsäure kurz wiederholt.

1. Thiocarbaminglykolsäure.

Ein Mol Äthyl- α , Δ -dithiocarbonglykolsäure wird zu drei Molen Ammoniak in 10prozent. Wasserlösung gesetzt. Die Säure geht dabei teilweise in Lösung, wird aber zum größten Teil in festes Ammoniumsalz umgewandelt. Unter schwacher Wärmeentwicklung löst sich das Salz auch allmählich, während Mercaptan abgeschieden wird. Am folgenden Tage wird das Mercaptan mit Äther aufgenommen und die ammoniakalische Lösung noch einmal mit Äther extrahiert. Sie wird dann mit Schwefelsäure sauer gemacht und wieder 3—4mal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein farbloser Syrup zurück, welcher beim Erkalten zu einer festen,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 257 (1909).

krystallinischen Masse von Thiocarbaminglykolsäure erstarrt. Ausbeute fast quantitativ. Die Säure löst sich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisiert beim freiwilligen Eindunsten einer solchen Lösung in farblosen dicken Tafeln oder Blättern vom Smp. 111° — 112° . Die Affinitätskonstante $K = 100 k = 0,113$. — Natriumsalz und Ammoniumsalz sehr leicht löslich in Wasser, krystallinisch.

Beim Kochen in neutraler oder schneller in alkalischer Lösung wird die Säure in Glykolsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zersetzt. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird sie nicht verändert, im Gegensatz zu der isomeren Carbaminthioglykolsäure, welche dabei anhydriert wird. In außerordentlich schlechter Ausbeute konnte das Anhydrid der Thiocarbaminglykolsäure, das α -Keto- μ -thioketo-oxazolidin, durch Behandeln der Säure mit Essigsäureanhydrid gewonnen werden. Krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver vom Smp. 143° . Reagiert sauer. Zahlreiche fortgesetzte Versuche, diese Substanz in größeren Mengen darzustellen, wie z. B. durch Sättigung einer abs. alkoholischen Lösung der Säure mit trockenem Chlorwasserstoff, wobei ein Gemisch aus Anhydrid und Äthylester entsteht, und andere haben mir die Überzeugung beigebracht, daß das Anhydrid mit Wasser sehr leicht das Hydrat zurückbildet. Da also eine nähere Untersuchung des Säurecharakters des Anhydrids nicht in Frage kommen konnte, und da die übrigen chemischen Eigenschaften dieser Oxazolderivate an anderen Beispielen unten studiert worden sind, war es weniger wichtig, das Thiocarbaminglykolsäureanhydrid leichter zugänglich zu machen. — Wird die Thiocarbaminglykolsäure mit Bromessigsäure erhitzt, so wird sie in Carbaminthioglykolsäure umgewandelt.

2. Äthylthiocarbaminglykolsäure.

$\frac{1}{10}$ Mol = 18 g Äthyl- α , Δ -dithiocarbonglykolsäure werden in einem Scheidetrichter mit $\frac{2}{10}$ Mol = 16 g Äthylaminhydrochlorid gemischt und das Gemisch mit einer kalten Lösung von $\frac{3}{10}$ Mol = 20 g Kaliumhydroxyd in 75 g Wasser übergossen. Unter schwacher Wärmeentwicklung lösen sich Säure und Äthylaminsalz, und Mercaptan beginnt sich sogleich abzuschcheiden. Am folgenden Tage wird das Mercaptan mit

Äther aufgenommen und die Lösung noch einmal mit Äther extrahiert, wonach so viel Schwefelsäure, ca. 20 g, zugesetzt wird, daß sich nicht neutrales Kaliumsulfat ausscheiden kann. Beim Sauermachen wird die Äthylthiocarbaminglykolsäure teilweise als farbloses oder schwach gelbliches Öl abgeschieden. Wird das Öl im Exsiccator getrocknet oder besser direkt mit einem fertigen Krystall geimpft, so erstarrt es zu einer weißen krystallinischen Masse. Ausbeute 9 g. Die Mutterlauge enthält noch 5—6 g Säure, welche mit Äther extrahiert werden können. Beim Abdestillieren des Äthers wird aber ein Teil der Säure anhydriert, und es ist daher besser, die gelöst gebliebene Säure durch Erwärmen der Mutterlauge direkt in das Anhydrid überzuführen. Die rohe, nach Mercaptan riechende Äthylthiocarbaminglykolsäure wird zuerst durch Lösen in Sodalösung und Ausfällen mit Chlorwasserstoffsäure und dann durch Umkrystallisieren aus dem zehnfachen Gewicht Benzol gereinigt. Sie wird dann in kleinen weißen, sternförmig gruppierten Nadeln oder Prismen vom Smp. 97,5°—98° erhalten. Die Säure löst sich leicht in heißem Wasser, wird aber dabei schnell anhydriert. Auch in der Kälte tritt Wasserabspaltung ziemlich leicht ein, so daß es unmöglich war, die Eigenschaften der Säure in wäßriger Lösung exakt zu bestimmen. Bei Zimmertemperatur löst sich ein Teil Säure in ca. 15 Teilen Wasser. In Alkohol, Äther und Eisessig ist die Säure leicht löslich, aber auch in diesen Lösungsmitteln tritt Anhydrierung leicht ein. Dasselbe ist der Fall in Benzol, wenn man zu lange oder zu hoch erwärmt, worauf bei den Umkrystallisierungen zu achten ist.

0,2276 g gaben 0,3074 g CO₂ und 0,1152 g H₂O.

0,2560 g gaben 19,40 ccm N₂ bei 20° und 764 mm.

0,2522 g gaben 0,3604 g BaSO₄.

Für HOCOCH₂O.CS.NHC₂H₅ = 163,2:

	Berechnet:	Gefunden:
C	36,77	36,88 %
H	5,56	5,66 „
N	8,60	8,67 „
S	19,65	19,62 „

0,1798 g Säure verbrauchten beim Titrieren mit 0,0983 n-Baryt und Phenolphthalein 11,82 ccm Lauge. Äquiv.-Gew. ber.: 163,2 — gef.: 168,0.

Eine Lösung des Natriumsalzes, aus Soda und Säure in

berechneten Mengen, trocknete im Exsiccator zu einer amorphen, klebrigen Masse ein. — Das Bariumsalz wurde aus 1,5 g Säure und 2 g in 80 g heißem Wasser gelöstem Bariumhydroxyd dargestellt. Beim freiwilligen Eindunsten krystallisierte das Salz allmählich in farblosen Tafeln, welche lufttrocken analysiert wurden.

0,8508 g gaben 0,1599 g BaSO₄.

0,3257 g gaben bei der Verbrennung 0,1276 g H₂O.

Für Ba(OCOCH₂O.OS.NHC₂H₅)₂ + 3 H₂O = 515,8:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	26,64	26,88 %
H	4,80	4,88 „

Die Lösung des Natriumsalzes gab mit Bleiacetat weiße, etwas flockige, amorphe Fällung. Mit Eisenchlorid, Kupfersulfat und Silbernitrat wurden nur undefinierbare, Zersetzungsprodukte enthaltende, Niederschläge erhalten.

Wird die Säure in Wasserlösung erwärmt, so geht sie schnell in ein Anhydrid über, welches sich dabei als farbloses Öl ausscheidet. Wird das Öl im Exsiccator getrocknet und dann etwas unter 0° abgekühlt, so kann es zur Krystallisation gebracht werden. Durch Impfen kann das Öl dann auch unter Wasser krystallisiert erhalten werden, wobei es zu einem weißen Kuchen von zusammengewachsenen Nadeln oder Prismen erstarrt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur scheidet eine Lösung der Säure in Wasser langsam ölförmiges Anhydrid aus, und dies ist auch der Fall, wenn eine Lösung eines Salzes der Säure mit Essigsäure versetzt wird, obgleich die Essigsäure zu schwach ist, um die Äthylthiocarbaminsäure in freier Form auszuscheiden. Das Anhydrid löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem. Wird das beim Erkalten einer in der Hitze gesättigten Lösung ausgeschiedene ölförmige Anhydrid entfernt und dann die Lösung, welche in bezug auf feste Substanz übersättigt ist, mit einem Krystall geimpft, so krystallisiert eine kleine Portion Anhydrid in quadratförmigen, dünnen, farblosen Tafeln aus. In Alkohol, Äther und Eisessig löst sich das Anhydrid sehr leicht auch in der Kälte. Wird die Lösung in Essigsäure mit Wasser versetzt, bis sie sich zu emulgieren beginnt, so erstarrt sie nach dem Impfen mit einem fertigen Krystall zu einem dicken Brei von

kleinen glänzenden, weißen Blättern. Beim Aufbewahren an der Luft verflüchtigt sich das Anhydrid allmählich. Dies dürfte auch die Ursache davon sein, daß man beim Pulverisieren einen deutlichen ozonähnlichen Geruch beobachtet. Eine Autoxydation unter Ozonentwicklung ist jedenfalls nicht die Ursache des Geruches, denn die Zusammensetzung des Präparates ändert sich auch nach langem Liegen an der Luft nicht, und Ozon ist chemisch nicht nachweisbar. — Smp. 40° – $40,5^{\circ}$.

0,8144 g gaben 0,4742 g CO_2 und 0,1974 g H_2O .

0,2782 g gaben 23,80 ccm N_2 bei 16° und 755 mm.

0,2045 g gaben 0,3271 g BaSO_4 .

Für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{CS}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO} = 145,15$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	41,88	41,14 %
H	4,86	4,89 „
N	9,67	9,83 „
S	22,09	21,96 „

Gemäß der Entstehung durch Wasserabspaltung aus der Äthylthiocarbaminglykolsäure kann das Anhydrid als N-Äthyl- α -keto- μ -thio keto-oxazolidin aufgefaßt werden. Einige chemische Umsetzungen, welchen diese Verbindung zufolge der Thiocarbonyl- und Methylengruppen fähig ist, werden in dem nächsten Kapitel beschrieben. Als Säureanhydrid löst sie sich leicht in Alkali unter Sprengung des Oxazolringes und Bildung von Salz des entsprechenden Säurehydrats. Diese Reaktion geht so glatt vor sich, daß das Anhydrid sich fast gleich bequem wie eine freie Säure alkalimetrisch titrieren läßt.

0,2160 g wurden in Alkohol gelöst und mit 0,0998 n-Baryt und Phenolphthalein titriert. Nach Zusatz von 15,91 ccm — berechnet 15,95 ccm — Lauge trat bleibende Rotfärbung ein.

Beim Versuch, den Äthylester der Äthylthiocarbaminglykolsäure durch Sättigung einer eiskalten, absolut alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff darzustellen, wurde nur das Anhydrid erhalten. — Beim Erhitzen der Äthylthiocarbaminglykolsäure in neutraler Wasserlösung wird die Lösung allmählich alkalisch, aber die Zersetzung geht außerordentlich langsam vor sich. Zusatz von Anilin hat dabei keine Einwirkung. In alkalischer Lösung wird die Säure dagegen beim Erhitzen unter Entwicklung von Äthylamin

schnell zersetzt. Wird zum Schluß Essigsäure zugesetzt, so entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und die essigsäure Lösung gibt mit Chlorcalciumlösung einen Brei von weißen Nadeln von glykolsaurem Kalk.

Oxydation der Säure mit Brom. 2 g Säure wurden in 40 g Wasser gelöst und mit Brom tropfenweise unter kräftigem Umschütteln versetzt. Anfange wurde das Brom schnell entfärbt unter schwacher Wärmeentwicklung und Abscheidung von Schwefel. Schließlich wurde auch der Schwefel weiter oxydiert und eine farblose, nur ein wenig trübe Lösung erhalten, welche nach dem Filtrieren mit Äther extrahiert wurde. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein farbloser Sirup zurück, welcher im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Nach Auflösen in absolutem Äther und neuem Eindunsten im Exsiccator wurde die Substanz in farblosen Prismen vom Smp. 85° – 86° erhalten. Gemäß den Analysen besteht diese Substanz aus Äthylcarbaminglykolsäure, und die Oxydation ist also einfach so verlaufen, daß der Schwefel der Thiocarbonylgruppe gegen Sauerstoff ausgetauscht worden ist.

0,1914 g gaben 16,90 ccm N_2 bei 20° und 748 mm.

Für $C_4H_9NH.CO.OCH_2COOH = 147,1$:

Berechnet:	Gefunden:
N 9,55	9,89 %.

0,1804 g verbrauchten zum Neutralisieren 9,47 ccm 0,0983 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 147,1 – gefunden 147,6.

3. Diäthylthiocarbaminglykolsäure.

$\frac{1}{10}$ Mol = 18 g Äthyl- α , Δ -dithiocarbonglykolsäure und 20 g ($\frac{2}{10}$ Mol = 22 g) Diäthylaminhydrochlorid wurden in einem Scheidetrichter gemischt und dann mit einer kalten Lösung von $\frac{3}{10}$ Mol = 19 g Kaliumhydroxyd in 75 g Wasser versetzt. Unter schwacher Wärmeentwicklung wurde eine klare Lösung erhalten, und nach ein paar Minuten begann sich Mercaptan abzuscheiden. Am folgenden Tage wurde das Mercaptan durch zweimalige Extraktion mit Äther entfernt und die Lösung dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei ein schwach gelbliches Öl ausgeschieden wurde. Das Öl erstarrte allmählich freiwillig zu einer weißen Krystallmasse, und aus der Wasserphase schied sich auch etwas Säure als lange, farblose Prismen

Holmberg: Estersäuren v. schwefelsubst. Kohlensäure. 659

aus. Ausbeute 17 g, theoretisch 19 g. Die Säure löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser; beim Erkalten einer warmen Wasserlösung scheidet sie sich zuerst als Emulsion aus, aber nach dem Impfen erhält man farblose, farnartig zusammengewachsene Krystalltafeln. In Alkohol ist sie leicht löslich und kann daraus durch vorsichtiges Fällen mit Wasser in farblosen, flachen Prismen krystallisiert erhalten werden. Smp. $90,5^{\circ}$ — 91° .

0,2175 g gaben 0,8486 g CO_2 und 0,1313 g H_2O .
 0,2613 g gaben 17,20 ccm N_2 bei 20° und 750 mm.
 0,2681 g gaben 0,8257 g BaSO_4 .

Für $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{N} \cdot \text{OS} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} = 191,2$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,98	48,71 %
H	6,85	6,75 „
N	7,34	7,89 „
S	16,77	16,69 „

Beim Titrieren verbrauchten 0,1771 g Säure 9,98 ccm 0,0983 n-Baryt. Äquiv.-Gew. berechnet 191,2 — gefunden 191,2.

20 g bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Wasserlösung der Säure verbrauchten zum Neutralisieren 9,12 ccm 0,0983 n-Baryt, einer Löslichkeit von 1:128 entsprechend.

Eine Lösung des Natriumsalzes, durch Neutralisation der Säure mit Soda dargestellt, trocknete an der Luft zu einem Sirup ein, in dem allmählich prismatische Krystalle ausgeschieden wurden. Wegen der zähen Konsistenz der Mutterlange wurde das Salz nicht analysiert. — Beim Zusatz einer verdünnten Lösung des Natriumsalzes zu einer ebenfalls verdünnten Lösung von Bleiacetat entstand ein dicker Brei von weißen, mikroskopischen Nadeln, welche aus dem neutralen Bleisalz bestanden.

0,3142 g gaben 0,1632 g PbSO_4 .

Für $\text{Pb}[\text{OCOCH}_2\text{OCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 = 587,3$:

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	35,23	35,47 %

Da diese Säure keinen Wasserstoff an Stickstoff enthält, kann sie kein inneres Anhydrid geben. — Durch Sättigung einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff wurde der Äthylester als farbloses Öl erhalten. Er wurde nicht analysiert. Beim Behandeln mit kon-

zentriertem wäßrigen Ammoniak löst sich der Ester allmählich ohne Ausscheidung von Amid.

Beim Erhitzen der Säure in reinem oder in mit Anilin versetztem Wasser trat keine Änderung ein. Auch beim Erhitzen in neutraler Lösung wurde die Säure nur äußerst langsam zersetzt. Beim Erhitzen in alkalischer Lösung wurde sie dagegen schnell zersetzt, wobei Diäthylamin entwickelt wurde.

4. Phenylthiocarbaminglykolsäure.

Gemäß der Beschreibung S. 644, betr. die Einwirkung von Anilin auf α , Δ -Dithiocarbondiglykolsäure, wird die Phenylthiocarbaminglykolsäure am bequemsten in folgender Weise dargestellt: 42 g α , Δ -Dithiocarbondiglykolsäure und 19 g Anilin werden in 300 g warmem Wasser gelöst und während 3 bis 4 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt (ca. 80°). Das ausgeschiedene und nach dieser Zeit fest gewordene Produkt wird abgesaugt und direkt mit einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 200—300 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur während 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stunden turbiniert. Das in dem Rohprodukt enthaltene Phenylthiocarbaminglykolsäureanhydrid und das Phenylrhodanin lösen sich dabei als Kaliumsalze der entsprechenden Säuren. Etwas nicht gelöste Substanz, hauptsächlich Diphenylharnstoff, wird abfiltriert und dann 20 g Essigsäure zu dem Filtrat gesetzt, wobei die Phenylthiocarbaminglykolsäure allmählich als Phenylrhodanin abgeschieden wird. Hierbei wird freilich auch etwas Phenylthiocarbaminglykolsäure anhydriert und abgeschieden, aber dieser Verlust ist nicht zu vermeiden. Nach zweitägigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wird abgenutscht und zu der Lösung Schwefelsäure zugesetzt.

Dabei setzt man zuerst nur so viel Säure hinzu, daß die Lösung durch ausgefällte Phenylthiocarbaminglykolsäure eben emulgiert wird, und erst nachdem diese als Öltröpfchen ausgeschiedene Portion Säure durch Impfen zur Krystallisation gebracht worden ist, setzt man den Rest der Schwefelsäure in kleinen Portionen zu. In dieser Weise erhält man die Phenylthiocarbaminglykolsäure als eine voluminöse Masse von kleinen Nadeln oder Prismen. Ausbeute 13—14 g. Wird die ganze Menge Schwefelsäure auf einmal zugesetzt, so wird die Phenylthiocarbaminglykolsäure als schwach gelbliches Öl ausgefällt,

welches freilich allmählich von selbst erstarrt, aber zu einem festen Kuchen, welcher unnötig unbequem zu hantieren ist. Die ausgefällte und krystallisierte Säure wird möglichst schnell abgesaugt, damit sie nicht Zeit hat, sich merkbar zu anhydrisieren.

Die Phenylthiocarbaminglykolsäure löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, aber da sie dabei teilweise in das Anhydrid übergeht, kann sie nicht daraus umkrystallisiert wird. In Äther und Alkohol ist sie leicht löslich und kann zuerst durch Fällen mit Wasser aus Alkoholösung gereinigt werden. Am besten erhält man sie krystallisiert durch Lösen in dem vierfachen Gewicht schwach erwärmter Essigsäure; beim Erkalten krystallisiert sie dann in langen, farblosen Prismen, welche ein Molekül „Krystallessigsäure“ enthalten. Wenn man bei dem Auflösen der Säure in Essigsäure zu lange oder zu hoch erhitzt, erhält man leicht die Prismen mit kleinen dicken, unregelmäßigen, sehr leicht kenntlichen Anhydridkrystallen gemischt. Die „Krystallessigsäure“ enthaltenden Prismen verwittern langsam aber vollständig beim Liegen an der Luft. Die verwitterte Säure schmilzt bei 111° bis 112° unter schwacher Gasentwicklung.

1,2665 g krystallisierte, durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknete Säure verloren während 14 Tage an der Luft 0,2716 g und hielten sich dann auch im Exsiccator über Schwefelsäure unverändert. — 0,6319 g krystallisierte Säure verloren im Trockenschrank bei 70° während 3 Stunden 0,1402 g, beim fortgesetzten Erhitzen nahm das Gewicht noch ein paar Zehntel-Milligramm pro Stunde ab, weil auch langsam Wasser abgespalten wurde. — 0,2287 g krystallisierte Säure verbrauchten beim Titrieren 18,92 ccm 0,0890 n-Baryt.

Für $\text{HOCOCH}_2\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, $\text{HOCOCH}_2 = 271,2$:

	Berechnet:	Gefunden:	
HOCOCH_2	22,12	21,45	22,19 %
Äquiv.-Gew.	135,6		135,8.

Vollständig verwitterte Säure ergab:

0,2149 g gaben 0,4036 g CO_2 und 0,0835 g H_2O .

0,2482 g gaben 14,70 ccm N_2 bei 18° und 745 mm.

0,2416 g gaben 0,2688 g BaSO_4 .

Für $\text{HOCOCH}_2\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 = 211,2$:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	51,14	51,22 %	
H	4,29	4,35 „	
N	6,65	6,81 „	
S	15,18	15,28 „	

662 Holmberg: Estersäuren v. schwefelsubst. Kohlensäure.

0,2185 g Säure verbrauchten beim Titrieren 11,66 ccm 0,0890 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet 211,2 — gefunden 210,8.

Das Natriumsalz wurde aus 5 g Säure und 3,5 g Soda in 25 g Wasser dargestellt. Beim freiwilligen Eindunsten der Lösung schied sich das Salz in weißen Effloreszenzen ab. Eine in gelinder Wärme gesättigte Lösung ergab nach Erkalten und Impfen blumenkohlenähnliche Aggregate von mikroskopischen, wasserfreien Krystallen.

0,8427 g gaben 0,1010 g Na_2SO_4 .

0,3268 g gaben bei der Verbrennung 0,1034 g H_2O .

Für $\text{NaOCOCH}_2\text{O.CS.NHC}_6\text{H}_5 = 288,2$:

	Berechnet:	Gefunden:
Na	9,88	9,56 %
H	3,46	3,54 „

Die Lösung des Natriumsalzes gibt keine Fällungen mit Calciumchlorid oder Zinksulfat; gelbbraune Fällung mit Eisenchlorid, weiße mit Bleiacetat, graugrüne mit Kupfersulfat und weiße, sich schnell zersetzende, mit Silbernitrat. — Mit Bariumchlorid gibt eine nicht zu verdünnte Lösung des Natriumsalzes eine weiße, grobkrystallinische Fällung von Bariumsalz. Dieses Salz ist ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und krystallisiert beim Erkalten in farblosen Blättern oder dünnen Tafeln, welche lufttrocken analysiert wurden.

0,8881 g gaben 0,1286 g BaSO_4 .

0,3120 g gaben bei Verbrennung 0,1022 g H_2O .

Für $\text{Ba}(\text{OCOCH}_2\text{OCSNHC}_6\text{H}_5)_2, 3\text{H}_2\text{O} = 611,8$:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	22,46	22,56 %
H	3,62	3,66 „

Das Anhydrid der Phenylthiocarbaminglykolsäure, welches auch als N-Phenyl- α -keto- μ -thio keto-oxazolidin bezeichnet werden kann, entsteht sehr leicht, z. B. durch Erhitzen der Säure oder einer mit Essigsäure versetzten Lösung eines Salzes in Wasser. Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt von selbst Anhydridbildung in solchen Lösungen ein, aber nur langsam. Auch wird das Anhydrid gebildet und krystallisiert ausgeschieden, wenn man versucht, die Säure mit Alkohol und Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff zu esterifizieren. Am bequemsten wird es indessen durch Erhitzen der Säure in dem dreifachen Ge-

wicht Essigsäure während ein paar Stunden auf dem Wasserbade dargestellt. Schon während des Erhitzens krystallisiert dabei etwas Anhydrid aus, und beim Erkalten wird die Menge noch vermehrt, so daß die Ausbeute an direkt erhaltenem Anhydrid 90% beträgt. Wird reine, umkrystallisierte Säure verwendet, so erhält man ein farbloses Anhydrid. Aus roher Säure bekommt man ein schwach gelbliches Produkt, dessen färbende Verunreinigung jedoch zu unbedeutend ist, um durch Schmelzpunktbestimmungen oder Analysen nachgewiesen werden zu können. Das Anhydrid ist sowohl in kaltem als in heißem Wasser sehr wenig löslich; besser, aber auch wenig, löst es sich in Alkohol. In heißer Essigsäure löst es sich leicht und krystallisiert beim Erkalten als farblose, dicke, unregelmäßige Tafeln oder kurze Prismen. Smp. 172° – 173° .

0,2162 g gaben 0,4434 g CO_2 und 0,0706 g H_2O .

0,2693 g gaben 16,50 ccm N_2 bei 14° und 750 mm.

0,1904 g gaben 0,2302 g BaSO_4 .

Für $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}.\text{CS}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{CO} = 193,15$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,91	55,93 %
H	3,65	3,65 „
N	7,27	7,24 „
S	16,60	16,60 „

Das Anhydrid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam in Sodalösung unter Aufspaltung des Oxazolringes und Bildung von phenylthiocarbaminglykolsaurem Salz. In Alkalihydratlösungen löst es sich leicht schon in der Kälte.

0,2077 g Anhydrid wurden zwei Tage lang zusammen mit 20,07 ccm 0,0890 n-Baryt stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde mit 7,10 ccm 0,0981 n-Chlorwasserstoffsäure zurücktitriert. Alkaliverbrauch 12,24 ccm — berechnet 12,08 ccm.

Einige andere Eigenschaften des Anhydrids werden in dem folgenden Kapitel beschrieben.

Beim Erhitzen der Phenylthiocarbaminglykolsäure in neutraler Lösung schied sich allmählich eine feste Substanz in weißen Blättchen ab. Die Reaktion verlief indessen sehr langsam und war erst nach 6–7 Tagen zu Ende gegangen. Der ausgeschiedene Stoff wurde als *s*-Diphenylthioharnstoff erkannt. Dieser entstand auch beim Erhitzen der Säure in alkalischer Lösung, aber schneller. Daneben wurden Kohlensäure, Schwefel-

wasserstoff und Glykolsäure gebildet. Diphenylthioharnstoff wird auch durch Zersetzung von Phenylthiocarbamin-glykolsäure mit Alkali gebildet.¹⁾ In beiden Fällen sind mehrere Reaktionen denkbar, welche als Endprodukt diesen Stoff geben müssen, aber da es kaum möglich ist, eine einzige Reaktion dafür verantwortlich zu machen, möchte ich nicht näher darauf eingehen. — Beim Behandeln mit Ammoniak wurden 5 g Säure in überschüssigem konzentrierten Ammoniak gelöst und während drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, ohne daß die Lösung sichtbar verändert wurde, aber beim Erkalten krystallisierten 0,5 g weiße, dendritisch verwachsene Blätter aus. Die Lösung gab dann weder Fällung mit Essigsäure, noch mit Chlorwasserstoffsäure. Die Substanz löste sich leicht in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in weißen, rosettenförmig angeordneten Tafeln oder Blättern, welche als Phenylthioharnstoff identifiziert wurden. Smp. 153,5°—154°.

0,1411 g gaben 33,50 cem N₂ bei 20° und 742 mm.

Für C₈H₈NH.CS.NH₂ = 152,2:

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,45	18,50 %.

Die Einwirkung von Anilin auf die Phenylthiocarbamin-glykolsäure wurde hauptsächlich untersucht, um Klarheit darüber zu gewinnen, wie das Anilid dieser Säure bei der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf die α , Δ -Dithiocarbon-diglykolsäure (S. 648) gebildet wird. 4,3 g Säure und 3,7 g (= 2 Mol) Anilin wurden mit 50 g Wasser erhitzt, wobei nur etwas Öl (Anilin) ungelöst blieb. Die Lösung begann sich bald zu emulgieren und ein farbloses Öl wurde allmählich ausgeschieden. Nach ein paar Stunden wurde erkalten gelassen, wobei das Öl zu einer halbfesten, schwach gelblichen Masse erstarrte. Nach Lösen in wenig warmem Alkohol wurde beim Erkalten aus dem Rohprodukt eine in weißen, glänzenden Nadeln krystallisierte Substanz erhalten, welche nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol oder Essigsäure rein war. Diese Substanz löste sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol oder Eisessig, sehr leicht in denselben Flüssigkeiten beim Erwärmen. Sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter

¹⁾ Andreasch u. Zipser, Sitzungsber. usw. 112, 992 (1903).

Natronlauge. Aus der alkalischen Lösung wird sie von Essigsäure wieder als voluminöse Masse von sehr kleinen weißen Nadeln ausgefällt. Mit dieser Verbindung völlig identisch ist die aus zwei Molen Anilin und einem Mol α , Δ -Dithiocarbonylglykolsäure gewonnene Substanz. Analysen sowie Darstellung und Verhalten gegen Alkali beweisen sicher genug, daß die Substanz das Anilid der Phenylthiocarbaminylglykolsäure ist, welches sich also direkt aus der Säure und Anilin darstellen läßt. Smp. 133° — 134° .

0,2445 g gaben 0,5610 g CO_2 und 0,1061 g H_2O .

0,2684 g gaben 22,90 ccm N_2 bei 13° und 759 mm.

0,2284 g gaben 0,1836 g BaSO_4 .

Für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{COCH}_2\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5 = 286,8$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,37	62,58 %
H	4,93	4,95 „
N	9,81	9,49 „
S	11,20	11,28 „

Oxydation der Phenylthiocarbaminylglykolsäure. 21 g Säure wurden mit Soda neutralisiert und in 200 g Wasser gelöst, wonach unter Köhlen, Umrühren und Durchleiten von Kohlensäure allmählich eine Lösung von 42 g Kaliumpermanganat in 700 g Wasser zugefügt wurde. Am folgenden Tage wurde das Mangansuperoxyd abfiltriert, die etwas rötliche Lösung mit Schwefligsäure entfärbt, mit Schwefelsäure sauer gemacht und mit Äther extrahiert. Dabei wurde eine weiße Substanz erhalten, welche sich leicht in Alkohol löste und daraus von Wasser in kleinen, glänzenden Blättern ausgefällt wurde. Diese Substanz erwies sich dann identisch mit der schon in der Einleitung erwähnten, von Lambling dargestellten Phenylcarbaminylglykolsäure, und die Oxydation ist also so verlaufen, daß der Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht worden ist, ähnlich wie dies bei der Oxydation von Äthylthiocarbaminylglykolsäure mit Brom der Fall war. Smp. 141° — 142° .

0,2629 g gaben 16,60 ccm N_2 bei 18° und 756 mm.

Für $\text{HOCOCH}_2\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5 = 195,1$:

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,20	7,22 %

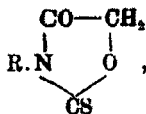
0,2120 g Säure verbrauchten beim Titrieren 11,65 ccm 0,0933 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet 195,1 — gefunden 195,1.

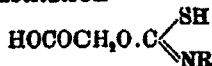
In Sodalösung gelöst wird die Phenylcarbaminglykolsäure von Schwefelsäure unverändert in weißen Blättchen ausgefällt. Essigsäure gibt keine Fällung, aber die damit versetzte Lösung scheidet nach einigem Erwärmen farblose Nadeln von dem Anhydrid $C_6H_5N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO$ aus.

III. Über α -Keto- μ -thioketo-oxazolidine.

Die in dem vorigen Kapitel beschriebenen Anhydride der Thiocarbaminglykolsäuren, verhalten sich zu diesen Säuren wie die Rhodanine oder α -Keto- μ -thioketo-thiazolidene zu den Di-thiocarbaminglykolsäuren. Die einfachste und wahrscheinlichste Formel dieser Anhydride ist somit die nachstehende,

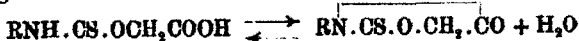


gemäß welcher sie auch als α -Keto- μ -thioketo-oxazolidine aufzufassen sind. Natürlich sind auch tautomere Formeln denkbar, aber die bis jetzt aufgefundenen Reaktionen dieser Substanzen machen keine Modifizierung der Oxazolidinformel notwendig. Auch wäre es immerhin möglich, daß die Thiocarbaminglykolsäuren bei der Anhydrierung als Imidomercaptoverbindungen der Konstitution



reagieren, wodurch cyclische Atomskelette mit einem Sauerstoff-, einem Schwefel- und drei Kohlenstoffatomen entstehen sollten. Es ist indessen überflüssig, die Wahrscheinlichkeit einer solchen Ringschließung zu diskutieren, denn die hier unten zuerst beschriebenen Reaktionen beweisen, daß der Schwefel außerhalb des Ringes gebunden ist.

Als Anhydride der Thiocarbaminglykolsäuren entstehen die α -Keto- μ -thioketo-oxazolidine, wie oben gezeigt worden ist, leicht aus diesen Säuren (die einfachste Thiocarbaminglykolsäure macht allerdings eine bemerkenswerte Ausnahme), welche sie auch leicht regenerieren, wenn nur Gelegenheit zur Salzbildung vorhanden ist. Die Reaktion



ist natürlich umkehrbar, aber das Gleichgewicht liegt offenbar praktisch vollständig nach rechts. Auch kommen diesen Verbindungen einige andere Umsetzungsmöglichkeiten zu, welche das Resultat der Ringschließung, der Gegenwart der Thio-carbonylgruppe und des Einflusses der negativen oder „acidogenen“ Radikale auf die Methylengruppe sind. Basische Eigenschaften fehlen vollständig, was ja natürlich scheint, da der Stickstoff sich zwischen zwei stark acidogenen Gruppen befindet. Die Bezeichnung als Ketoverbindungen ist hier wie bei den meisten ähnlichen heterocyclischen Verbindungen hauptsächlich formal berechtigt. — Auf die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe machte ich mir große Hoffnungen, denn es war wahrscheinlich, daß diese Verbindungen ähnlich wie die Rhodanine mit Aldehyden Kondensationsprodukte geben würden, aus denen dann leicht α, β -ungesättigte α -Oxysäuren oder eventuell gesättigte α -Ketonsäuren sollten dargestellt werden können. Als ich schließlich solche Kondensationen durchführen konnte, zeigte sich aber die Zersetzung der Kondensationsprodukte so kompliziert, daß es nicht lohnend erschien, zu versuchen aus diesen Reaktionen synthetisch anwendbare Methoden auszuarbeiten. Die Bemühungen, diese Kondensationen zustande zu bringen, führten indessen zu der Entdeckung einiger Verbindungen, nämlich Additionsprodukte mit Natriumalkoholat und Piperidin, welche von einem gewissen Interesse sind. Die weitere Verfolgung dieser Reaktionen mit Rücksicht auf andere Thioamide sei fortgesetzten Untersuchungen vorbehalten; nur wegen der großen Analogie zwischen den Rhodaninen und den hier in Rede stehenden Oxazolidinen werden in dem letzten Kapitel einige ähnliche Versuche mit dem Phenylrhodanin beschrieben.

1. Oxydation mit Brom.

Ähnlich wie bei den Thiocarbaminyglykolsäurehydraten erhält man durch Oxydation der Anhydride den Schwefel durch Sauerstoff substituiert, und es entstehen also α, μ -Diketo-oxazolidine. Eine solche Oxydation wurde mit dem N-Phenyl- α -keto- μ -thio keto-oxazolidin durchgeführt. 9,6 g dieser Substanz wurden fein pulverisiert und in 100 g Wasser aufgeschlämmt, wonach Brom in kleinen Portionen zugesetzt

wurde. Wenn das Brom schließlich auch nach mehreren Stunden nicht entfärbt worden war, wurde das ziemlich voluminöse Oxydationsprodukt abgesaugt. Ausbeute an schwach gelblicher Substanz 8,8 g, theoretisch 8,9 g. Aus Alkohol krystallisierte das Produkt in dünnen Nadeln oder schmalen Blättern, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren noch etwas gelblich gefärbt waren. Nach Lösen in der 50—60fachen Menge heißem Wasser, wobei unbedeutende gelbbraune Flocken ungelöst blieben, krystallisierte die Substanz in langen, rein weißen Nadeln oder Prismen, welche durch den Smp. 127°—128° und andere Eigenschaften als das schon S. 666 erwähnte, zuerst von Lambling (a. a. O.) dargestellte, N-Phenyl- α , μ -diketo-oxazolidin identifiziert wurden.

0,1923 g gaben 13,60 ccm N_2 bei 20° und 748 mm.

Für $C_9H_9N.CO.CH_2.O.CO = 177,1$:

Berechnet:		Gefunden:
N	7,93	7,92 %.

Diese Methode dürfte die billigste sein, diesen Stoff darzustellen.

2. Einwirkung von Natriumalkoholat.

Das N-Äthyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin löste sich in abs. alkoholischer Natriumalkoholatlösung ohne sichtbare Veränderung. In einem Versuche wurde die Lösung zwei Tage lang sich selbst überlassen und dann mit Essigsäure sauer gemacht; nach freiwilligem Eindunsten wurde zum Schluß mit Wasser ein farbloses Öl ausgefällt, welches durch Impfen usw. als unveränderte Oxazolidinverbindung erkannt wurde. Bei einem andern Versuche wurde die Lösung mit Jodäthyl versetzt, aber nach zwei Wochen war noch keine Spur irgend einer Reaktion zu konstatieren. Offenbar reagiert das N-Äthyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin nicht mit Natriumalkoholat, jedenfalls nicht bei gewöhnlicher Temperatur oder in derselben Weise wie der sogleich zu beschreibende Phenylkörper.

Das N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin löst sich, wie schon oben erwähnt, nur wenig in kaltem Alkohol. In abs. alkoholischer Natriumalkoholatlösung löst es sich aber sehr leicht, was auf der Bildung eines Additionsproduktes mit dem Alkoholat beruht. 1,2 g Natrium ($\frac{1}{10}$ g-Atom) wurden in

100 g abs. Alkohol gelöst, und nach Erkalten wurde die Lösung mit 9,7 g ($\frac{1}{30}$ Mol) pulverisiertem Phenylloxazolidinkörper geschüttelt, wobei unter schwacher, aber deutlich merkbarer Wärmeabsorption klare Lösung erhalten wurde. Bei Verwendung von reinem, farblosem Oxazolidin war auch die Lösung zuerst farblos, aber allmählich färbte sie sich dann gelb. War das Ausgangsmaterial etwas gelblich, wie immer, wenn nicht umkrystallisierte Phenylthiocarbaminglykolsäure zu seiner Darstellung verwandt worden war, so wurde die Lösung mit Natriumalkoholat regelmäßig vorübergehend rot, dann auch hier gelb. Wurde das alkoholische Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so begannen nach $\frac{1}{3}$ bis 1 Stunde mikroskopische Nadeln sich auszuscheiden, und allmählich erstarrte das Gemisch zu einem gallertartigen Brei, welcher schon der Konsistenz wegen nicht abgesaugt werden konnte. Dies war übrigens auch unmöglich, weil der ausgeschiedene Stoff sehr hygroskopisch war, und das aufgenommene Wasser veränderte ihn obendrein, so daß eine neue Verbindung entstand, wie weiter unten erwähnt werden wird. Auf eine Reindarstellung und Analyse dieser Substanz mußte also verzichtet werden. — Wurde die Lösung der Oxazolidinverbindung in Natriumalkoholatlösung vor oder nicht zu lange nach der Ausscheidung des gallertartigen Körpers mit Essigsäure versetzt, so entstand eine klare Lösung, welche mit Wasser eine ölförmige, bald zu einer weißen Masse erstarrende Fällung gab. Ausbeute 9 g, theoretisch 12 g. Diese Substanz löste sich leicht in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten daraus in farblosen Nadeln oder schmalen Prismen vom Smp. 73° — $73,5^{\circ}$. Die Analysen zeigen, daß diese Substanz die Zusammensetzung eines Additionsproduktes von Alkohol an das N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin hat, und da die unten beschriebenen Reaktionen zwischen der primär entstandenen Natriumverbindung und Haloidestern beweisen, daß das Natrium an Schwefel gebunden ist, muß der Körper als N-Phenyl- α -keto- μ -äthoxymercapto-oxazolidin aufgefaßt werden. Das anfangs ausgeschiedene gallertartige Produkt war natürlich dann das Natriumsalz dieses Mercaptans.

0,2595 g gaben 0,5244 g CO_2 und 0,1304 g H_2O .

0,2686 g gaben 14,00 ccm N_2 bei 20° und 760 mm.

670 Holmberg: Estersäuren v. schwefelsubst. Kohlensäure.

0,2884 g gaben 0,2800 g BaSO₄.

Für C₆H₅N.CO.CH₂.O.C $\left\langle\begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}\right.$ = 239,2:

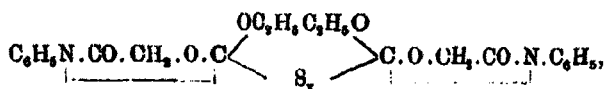
	Berechnet:	Gefunden:
C	55,18	55,11 %
H	5,48	5,62 "
N	5,87	5,98 "
S	18,40	18,38 "

Wie zu erwarten, ist diese Verbindung nicht sehr beständig. Sie löst sich leicht in Alkalilauge, aber dabei wird sowohl der Alkohol abgespalten wie der Ring aufgespalten, so daß Mineralsäuren auch unmittelbar nach dem Auflösen nur Phenylthiocarbaminyglykolsäure ausfällen. Das Natriumsalz dieser Säure bildet sich auch schnell beim Lösen der direkt gebildeten Natriumverbindung des Mercaptans in Wasser.

Diese Rückbildung der Phenylthiocarbaminyglykolsäure geht völlig quantitativ vor sich: 0,2078 g „Oxazolidinmercaptan“ wurden in Alkohol gelöst und mit überschüssigem 0,0933 n-Baryt versetzt, wonach am folgenden Tag mit $\frac{1}{10}$ n-Chlorwasserstoffsäure zurücktitriert wurde. Alkaliverbrauch 9,49 ccm – berechnet 9,31 ccm.

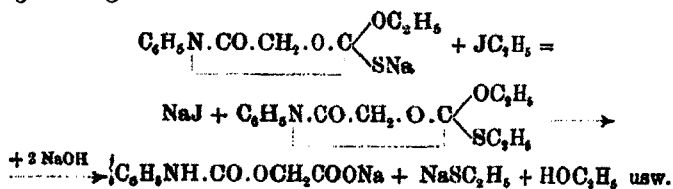
Beim Versuch, durch Kondensation mit Chlorwasserstoff aus Benzaldehyd und „Oxazolidinmercaptankörper in abs. alkoholischer Lösung eine mercaptolartige Verbindung darzustellen, gelang dies nicht, sondern N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin kristallisierte sogleich aus. Dies war auch der Fall, wenn Chlorwasserstoff in eine rein alkoholische Lösung des Mercaptans eingeleitet wurde, woraus hervorgeht, daß der Chlorwasserstoff die Abspaltung des Alkohols aus dem N-Phenyl- α -keto- μ -äthoxymercpto-oxazolidin unter Rückbildung des N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidins bewirkt.

Diese Empfindlichkeit gegen Haloidwasserstoff dürfte auch zum Teil daran schuld sein, daß kein wohldefiniertes Di- oder Tetrasulfid aus dem Mercaptan durch Einwirkung von Sulfurylchlorid oder Schwefelchlorür dargestellt werden konnte. Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung trat freilich ziemlich leicht ein, aber nur ölige, unhandliche Produkte entstanden. Durch Einwirkung von Jod auf das primär gebildete Natriumsalz oder von Brom auf das Mercaptan in abs. ätherischer Lösung wurden ähnliche Produkte erhalten. Wie ersichtlich, enthält das Mercaptan ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ein Polysulfid der Formel



muß also zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Sowohl eine Racem- wie eine Mesoform kann demnach entstehen, wodurch es noch verständlicher wird, daß keine krystallisierte Substanz isoliert werden konnte.

Als Beweis für die Konstitution der hier in Rede stehenden Verbindung wurde oben auf die Reaktionen des Natriumsalzes mit Haloidestern hingewiesen. Dieses Salz reagiert sehr leicht, z. B. mit Jodäthyl oder mit Chloressigester unter Abscheidung von Haloidnatrium und Bildung von öligen, zähen Stoffen, welche freilich nicht analysenrein erhalten werden konnten, aber aus denen durch gelinde Einwirkung von Alkalien oder Säuren wichtige Substanzen entstanden. — Das Produkt mit Jodäthyl war ein rotgelbes Öl, welches nicht von Sodalösung, aber leicht von Natronlauge gelöst wurde. Die Lösung hatte einen intensiven Mercaptangeruch und gab mit Chlorwasserstoffsäure eine gelbliche, ölige Fällung, welche zum größten Teil von Sodalösung gelöst wurde. Ungelöst blieb ein leichtes und leichtflüchtiges Öl: Äthylmercaptan. In der Lösung gab Essigsäure allmählich eine Fällung von einer blaßgelben, halb-festen Masse nebst kleinen weißen, haarfeinen Nadeln, welche, wie auch der größte Teil des halbfesten Produkts, mit Sicherheit aus Phenylcarbaminglykolsäureanhydrid bestanden (vgl. den nächsten Versuch!). Die eingetretenen Reaktionen dürften die folgenden gewesen sein:



Beim Umsatz mit Chloressigester wurden 6 g N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin in einer Lösung von 0,7 g Natrium in abs. Alkohol gelöst und dann mit 3,7 g Chloressigsäure-äthylester versetzt. Die Reaktion begann sogleich unter Abscheidung von Chlornatrium und mit schwacher, aber deutlich merkbarer Wärmeentwicklung und war schon nach ein paar

Stunden zu Ende gegangen. Mit Wasser wurde dann ein gelbliches, nicht krystallisierbares Öl ausgefällt. Dieses Öl wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es sich teilweise löste. Nach drei Stunden wurde die Lösung abdekantiert und erkalten gelassen, wobei weiße, nadelförmige Prismen auskrystallisierten. Das nicht gelöste Öl wurde auch beim Erkalten fest; beim fortgesetzten Behandeln mit heißer Chlorwasserstoffsäure löste sich die feste Substanz wieder zum Teil, der nicht gelöste Rest schmolz aber nicht. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, worin er in der Hitze ziemlich leicht löslich war, wurde dieser Rest als weiße, mit dem früher aus der Salzsäurelösung erhaltenen Produkt identische Nadeln erhalten. Diese Substanz zeigte den Smp. 147° – $147,5^{\circ}$ und gab nach Zersetzung mit Natronlauge starke Thioglykolsäurereaktion. Hierdurch und durch die Analysen wurde sie als das schon früher bekannte¹⁾ N-Phenyl- α - μ -diketo-thiazolidin (oder Phenylsenfölessigsäure oder Phenyl-carbaminthioglykolsäureanhydrid) erkannt.

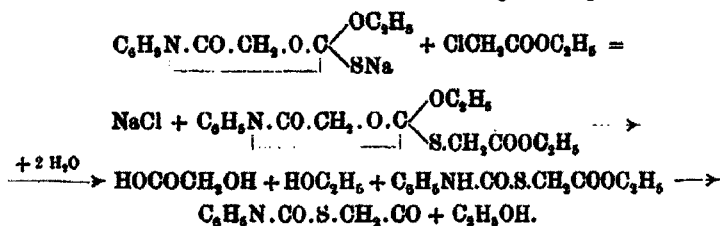
0,1898 g gaben 12,30 ccm N_2 bei 17° und 748 mm.

0,2105 g gaben 0,2580 g $BaSO_4$.

Für $C_6H_5N.CO.CH_2.S.CO = 193,1$:

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,27	7,36 %
S	16,60	16,50 „

Die Reaktionen sind also hier die folgenden gewesen:



Diese Reaktionen haben ein besonderes Interesse, weil sie den Übergang einer Thiocarbonyl- in die isomere Carbothiolverbindung zeigen, und dies mittels Reaktionen, deren Mechanismus nicht zweifelhaft sein kann.

¹⁾ Siehe Seite 635.

Bei einem anderen Versuch wurde das Reaktionsgemisch, nachdem die Umsetzung zwischen dem Chloressigester und dem Natriumoxazolidinmercaptid zu Ende gegangen war, mit 2/n-Natronlauge versetzt, wobei merkbare Wärmeentwicklung eintrat. Wasser gab danach keine Fällung, und auch Essigsäure nicht. Beim Eindunsten auf dem Wasserbad schied aber die essigsäure Lösung ziemlich schnell weiße Nadeln aus. Nach einstündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen; die ausgeschiedenen Nadeln wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, ehe sie in einheitlichen, weißen Nadeln oder kleinen flachen Prismen vom konstanten Smp. 171°—172° erhalten wurden. Entstehungsweise und Analysen machen wahrscheinlich, daß diese Substanz Diphenylisohydantoin ist, aber diese Konstitution wird hier nur unter Vorbehalt angenommen.

0,2738 g gaben 0,7180 g CO₂ und 0,1214 g H₂O.
 0,1796 g gaben 17,90 ccm N₂ bei 18° und 770 mm.

Für CO₂.CH₂.O.C(:NC₆H₅).NC₆H₅ = 252,2:

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,37	71,02 %
H	4,79	4,96 „
N	11,13	11,21 „

Die ursprüngliche essigsäure Mutterlauge des Diphenylisohydantoin's wurde mit Schwefelsäure versetzt, wobei ein weißes Krystallpulver ausgefällt wurde. In Alkohol gelöst und daraus mit Wasser ausgefällt, wurde diese Substanz in weißen Krystallblättern erhalten, welche durch den Smp. 141° bis 142° und eine Titrierung als Phenylcarbaminglykolsäure identifiziert wurden.

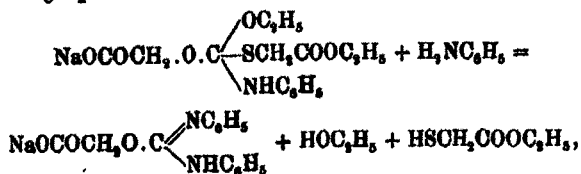
0,2290 g verbrauchten 13,15 ccm 0,0890 n-Baryt.

Äquiv.-Gew. berechnet 195,1 — gefunden 195,7.

Da diese Säure leicht in das Anhydrid übergeht, hat das rohe Diphenylisohydantoin sicher kleine Mengen von diesem Anhydrid enthalten, wodurch die Schwierigkeit, jenen Stoff rein zu erhalten, erklärt wird.

Für die Bildung der Phenylcarbaminglykolsäure sind natürlich ähnliche Gleichungen zu schreiben, wie oben bei der Reaktion mit Äthyljodid. Das Diphenylisohydantoin dürfte

dadurch entstanden sein, daß die Natronlauge zuerst etwas Anilin abgespalten hat, welches dann z. B. nach einer Gleichung



oder einer ähnlichen Diphenylisohydantoinensäure gegeben hat, und diese Säure ist dann beim Erhitzen der essigsäuren Lösung des Natriumsalzes anhydriert worden.

Es wurde auch versucht, das N-Phenyl- α -keto- μ -äthoxyoxazolidinmercaptid mit Chloracetanilid umzusetzen, um möglicherweise dabei ein krystallisiertes, primäres Reaktionsprodukt zu erhalten, aber ohne den erwarteten Erfolg. Festes Chloracetanilid wurde zu einer abs. alkoholischen Lösung des Mercaptids gesetzt, wobei die Reaktion sogleich unter schwacher Wärmeentwicklung und Abscheidung von Chlornatrium begann. Nach ein paar Stunden wurde Wasser zugesetzt, wobei ein blaßgelbes, krystallinisches Pulver ausgefällt wurde. Die Mutterlauge gab nach Zusatz von Essigsäure und Eindunsten nur unbedeutende Mengen schmierige Substanzen. Das krystallinische Pulver wurde aus Eisessig umkrystallisiert und dabei in ziemlich großen, sehr schwach gelblichen Krystallen vom Smp. 174° bis 175° erhalten.

0,2076 g gaben 0,5090 g CO_2 und 0,0848 g H_2O .

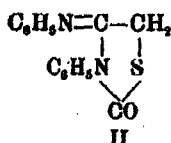
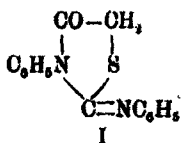
0,2259 g gaben 20,90 ccm N_2 bei 16° und 748 mm.

0,2365 g gaben 0,2084 g BaSO_4 .

Für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO} = 269,2$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,11	66,90 %
H	4,51	4,57 „
N	10,47	10,56 „
S	11,95	11,81 „

Gemäß einfacher Reaktionsgleichungen, die mit den oben für die Umsetzungen mit Äthyljodid oder Chloressigester geschriebenen analog sind, ist die mit Chloracetanilid zum Schluß erhaltene Verbindung entweder N-Phenyl- α -keto- μ -phenyliminothiazolidin, Formel I, oder N-Phenyl- α -phenylimino- μ -ketothiazolidin, Formel II.



Welche dieser Formeln der Verbindung zuzuschreiben ist, muß vorläufig unentschieden bleiben.

Wie oben erwähnt, darf man bei der Darstellung des N-Phenyl- α -keto- μ -äthoxymercapto-oxazolidins nicht zu lange mit dem Essigsäurezusatz warten, damit nicht neue Produkte entstehen. Überläßt man ohne weiteres die Lösung von N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin in Natriumalkohollösung sich selbst, so erstarrt sie, wie schon gesagt, zu einem gallertartigen Brei von ausgeschiedenem Natriummercaptid, aber in diesem Brei entstehen dann allmählich weiße, blumenkohlähnliche Aggregate von sehr kleinen Krystallen. Nach vier Tagen war fast alles zuerst ausgeschiedene Mercaptid in solche Würzchen umgewandelt, welche beim Zusatz von Essigsäure ungelöst blieben. In Wasser war die neue Substanz sehr leicht löslich, und aus der Lösung wurde mit Schwefelsäure Phenylthiocarbaminglykolsäure gefällt. In warmem Alkohol war sie etwas löslich und krystallisierte daraus beim Erkalten in weißen Würzchen, welche durch die Analyse und die schon gefundene Bildung von Phenylthiocarbaminglykolsäure beim Ansäuern als das Natriumsalz dieser Säure erkannt wurden.

0,8018 g gaben 0,0886 g Na_2SO_4 .

Für $\text{NaOCOCH}_2\text{O.CS.NHC}_6\text{H}_5$, = 233,2:

Berechnet:		Gefunden:
Na	9,88	9,52 %.

Bei einem anderen Versuch wurde das Gemisch nach dem Auflösen des N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxalidins in Natriumalkohollösung während fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es sich intensiv rotbraun färbte. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugesetzt, wobei glänzende, kleine Blättchen ausgefällt wurden. Die erhaltene Substanz löste sich sehr leicht in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in weißen, dicken, fast tafelförmigen Prismen, die durch den Smp. $69^\circ-70^\circ$, Löslichkeit in Alkali usw. als Xanthogenanilid oder Phenyl- Δ -thiocarbaminsäureäthylester erkannt wurden.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge wurden nach Säurezusatz usw. nur amorphe, undefinierbare Flocken erhalten. — Sowohl die Bildung des Natriumsalzes der Phenylthiocarbaminglykolsäure wie des Xanthogenamids läßt sich sehr leicht durch einfache Reaktionsgleichungen repräsentieren, wenn man nur auch die Elemente des Wassers zur Verfügung hat. Welche gleichzeitige Reaktionen das notwendige Wasser liefern, muß indessen unentschieden gelassen werden, denn die übrigen Reaktionsprodukte laden gar nicht zu weiteren Untersuchungen ein.

3. Einwirkung von Piperidin.

6,2 g N-Äthyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin wurden zu einer Lösung von 3,5 g Piperidin in 30 g abs. Alkohol gesetzt, wobei es sich sogleich unter schwacher Gelbfärbung der Lösung löste. Nach einer halben Stunde wurde eine kleine Portion der Lösung in eine offene Schale gegossen, wobei sogleich kleine weiße Prismen auszukristallisieren begannen. Diese Manipulation löste indessen auch die Krystallisation in der Hauptportion aus, so daß diese bald zu einem Brei von kleinen weißen Prismen erstarrte. Ausbeute 7 g. Die Mutterlauge gab beim freiwilligen Eindunsten noch etwas Substanz, die aber ein wenig schmierig war. Die erhaltenen Krystalle lösten sich leicht in heißem Alkohol und krystallisierten beim Erkalten als wasserhelle, farblose Prismen vom Smp. 146° bis 147°. Bildungsweise, Zusammensetzung und Analogie mit dem unten beschriebenen Additionsprodukt aus Piperidin und N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin berechtigen zu der Auffassung dieser Verbindung als N-Äthyl- α -keto- μ -piperidylmercapto-oxazolidin.

0,2256 g gaben 0,4294 g CO₂ und 0,1621 g H₂O.

0,2108 g gaben 22,10 ccm N₂ bei 19° und 766 mm.

0,2286 g gaben 0,2272 g BaSO₄.

Für C₈H₁₀N.CO.CH₂.O.C $\begin{matrix} \text{SH} \\ \text{N:C}_6\text{H}_{10} \end{matrix}$ = 230,3:

	Berechnet:	Gefunden:
C	52,11	51,91 %
H	7,88	8,04 „
N	12,19	12,09 „
S	18,92	18,65 „

Die Verbindung löst sich leicht in verdünnter Kalilauge, aber die Lösung riecht stark nach Piperidin, und Essig-

säure gibt auch unmittelbar nach dem Auflösen keine Fällung. Offenbar ist sogleich bei dem Auflösen sowohl der Oxazolring aufgespalten wie das Piperidin abgespalten worden. — Schwefelchlorür reagiert zwar mit der Verbindung unter Chlorwasserstoffentwicklung, aber kein wohldefiniertes Tetrasulfid ist zu fassen, was natürlich auf der großen Unbeständigkeit der Piperidylmercaptogruppe beruht.

Die Einwirkung von Piperidin auf das N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin führte zu einer völlig analogen Verbindung. 5 g Piperidin wurden in 100 g abs. Alkohol gelöst und dann mit 11 g fein pulverisiertem Oxazolidinderivat geschüttelt, wobei dieses sich ziemlich leicht zu einer schwach gelbbraun gefärbten Lösung löste. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde in eine offene Schale gegossen, wobei allmählich weiße Nadeln auskrystallisierten. Nach Impfen mit einem dieser Krystalle begann auch die Hauptportion des Reaktionsgemisches weiße Nadeln auszuscheiden. Ausbeute 7 g. Die Mutterlauge gab beim freiwilligen Eindunsten noch 5 g, so daß also zusammen 12 g Substanz erhalten wurden. Die neue Verbindung löste sich leicht in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in weißen Nadeln oder schmalen Prismen. Der Schmelzpunkt war etwas unscharf, 130°—132°, und sank sogar ein wenig, wenn bei den Umkrystallisationen zu hoch und zu lange erwärmt wurde, was offenbar auf einer geringen Zersetzung beruht. Gemäß Darstellung, Analysen, Verhalten gegen Alkali und gegen Chloracetat und in Analogie mit dem oben beschriebenen Produkt aus Natriumalkoholat und N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin ist die hier erhaltene Verbindung als N-Phenyl- α -keto- μ -piperidylmercapto-oxazolidin aufzufassen.

0,2186 g gaben 0,4715 g CO₂ und 0,1257 g H₂O.

0,2432 g gaben 22,0 ccm N₂ bei 20° und 760 mm.

0,2226 g gaben 0,1860 g BaSO₄.

Für $C_6H_5N.CO.CH_2.O.C \begin{matrix} SH \\ \diagdown \\ N:C_6H_5 \end{matrix} = 278,3:$

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,37	60,20 %
H	6,52	6,58 "
N	10,09	10,29 "
S	11,52	11,47 "

Die Verbindung löst sich leicht in verdünnter Kalilauge; aus der Lösung wird sie unmittelbar nach dem Auflösen von Essigsäure wieder unverändert ausgefällt. Wird die alkalische Lösung aber stehen gelassen, so beginnt sie nach Piperidin zu riechen, und nach einiger Zeit gibt Essigsäure nicht mehr Fällung, wohl aber Schwefelsäure, welche jetzt zurückgebildete Phenylthiocarbaminglykolsäure in Freiheit setzt. — Bei einem anderen Versuch wurde die alkalische Lösung zuerst mit einer Lösung von chloressigsaurem Natron und dann vorsichtig mit Essigsäure bis zur beginnenden Ausscheidung von Mercapto-oxazolidinkörper versetzt. Nach Filtrieren wurde das Gemisch bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen. Essigsäure gab dann keine Fällung und Schwefelsäure fällte nur eine unbedeutende Menge gelbliches Öl aus, welches auch nach Impfen mit Phenylthiocarbaminglykolsäure nicht krystallisierte. Die wäßrige Lösung gab sehr starke Thioglykolsäurereaktion mit Eisenchlorid und Ammoniak, wodurch das Vorhandensein einer Sulfhydrylgruppe in der Piperidinverbindung bewiesen ist. — Auch hier reagierte freilich Schwefelchlorür unter Chlorwasserstoffentwicklung, aber wie bei den vorigen analogen Verbindungen war das Reaktionsprodukt eine schmierige, nicht krystallisierbare Masse.

4. Kondensationen mit Benzaldehyd.

Bei den Versuchen, die hier besprochenen Oxazolidine mit Benzaldehyd zu kondensieren, wurden zuerst alkalische Kondensationsmittel, wie Natriumalkoholat und Piperidin, verwendet. Diese Versuche führten allerdings zur Entdeckung der eben beschriebenen Mercaptooxazolidinverbindungen, waren aber für das Zustandekommen der erwünschten Kondensationen wenig erfolgreich, was eben durch die Reaktionen zwischen den Kondensationsmitteln und den Oxazolidinen erklärt wird. Viel besser war es, Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel zu verwenden; aber als so zum Schluß die angestrebten Benzaloxazolidine bequem dargestellt werden konnten, zeigten sich diese so beständig, daß sie nicht ohne weiteres für Kernsynthesen neuer Verbindungen geeignet waren. Indessen dürften diese Kondensationsprodukte wohl weitere Untersuchungen ver-

dienen, was ich auch anzustellen beabsichtige, sobald ich nur Zeit und Gelegenheit dazu finde.

N-Äthyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin, Benzaldehyd und Natriumalkoholat.

0,8 g Natrium wurden in 50 g abs. Alkohol gelöst, und nach dem Erkalten wurden 4 g Benzaldehyd und 5 g Oxazolidinkörper zugesetzt, wobei die Lösung unter merkbarer Wärmeentwicklung sich allmählich intensiv rotbraun färbte. Am folgenden Tage reagierte das Gemisch neutral. Beim freiwilligen Eindunsten schied sich ein dunkelbraunes Harz aus, welches fast vollständig von verdünnter Natronlauge gelöst wurde. Beim Säuermachen mit Essigsäure schied die Lösung ein rotgelbes Pulver ab, das indessen mit amorphen, harzigen, rotbraunen Flocken gemischt war, so daß es nicht möglich war, aus diesem Gemisch wohldefinierte Produkte zu isolieren. Die essigsäure Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade während ein paar Stunden erhitzt, wobei einige Dezigramm nadelförmiger Krystalle ausgeschieden wurden. Diese lösten sich leicht in heißem Alkohol und krystallisierten daraus beim Erkalten als farblose, etwas verzweigte Prismen, die nach vorangegangener, langsamer Sinterung bei ca. 210° schmolzen. Die Substanz war stickstoff- und schwefelfrei.

0,2214 g gaben 0,6151 g CO₂ und 0,0968 g H₂O.

Für C₁₆H₁₂O₂ = 252,1:

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,17	75,77 %
H	4,80	4,89 "

0,1498 g gaben in 11,87 g Äther die Siedepunktserhöhung 0,108°.

Mol.-Gew. berechnet 252 — gefunden 258.

Die Substanz löste sich außerordentlich träge in $\frac{1}{10}$ n-Baryt beim Erwärmen trat deutlicher Benzaldehydgeruch auf. — Diese Eigenschaften und Analysen zeigen, daß die Substanz aus dem zuerst von C. Erlenmeyer jr. und O. N. Knight¹⁾ durch Kondensation von Phenylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd bei Einwirkung von Chlorwasserstoff dargestellten α -Keto- β , γ -diphenylbutyrolacton

¹⁾ Ber. 27, 2224 (1894). Siehe auch C. Erlenmeyer jun. und M. Lux, Ber. 31, 2218 (1898).



bestand. In diesem Falle ist natürlich diese Verbindung dadurch entstanden, daß zuerst ein Mol Benzaldehyd mit dem Oxazolidin zu einer β -Benzalverbindung zusammengetreten ist; durch Einwirkung von Natriumhydroxyd und nach intramolekularer Umlagerung ist daraus Phenylbrenztraubensäure gebildet worden, und diese hat sich dann mit einem neuen Molekül Benzaldehyd kondensiert; hierdurch ist also zum Schluß β, γ -diphenylvinylglyoxylsaures Natron entstanden, welches beim Erhitzen mit Essigsäure das α -Keto- β, γ -diphenylbutyrolacton gegeben hat. — Die Entstehung dieser Verbindung kann also als Beweis dafür gelten, daß es möglich ist, die Methylengruppe des Oxazolidins mit Aldehyden zu kondensieren.

N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin, Benzaldehyd
und Natriumalkoholat.

0,7 g Natrium wurden in 50 g abs. Alkohol gelöst und nach Erkalten mit 4 g Benzaldehyd und 6 g Oxazolidinkörper versetzt. Die dabei erhaltene gelbbraune Lösung wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach Erkalten in Wasser gegossen, wobei eine kleine Quantität gelblich-weiße Blättchen ausgeschieden wurden. Nach Umkristallisation aus Eisessig wurde diese Substanz als s -Diphenylthioharnstoff vom Smp. 153° identifiziert.

0,2601 g gaben 28,40 ccm N₂ bei 17° und 749 mm.

Für (C₆H₅NH)₂: CS = 228,2:

Berechnet:		Gefunden:
N	12,31	12,42 %.

Die ursprüngliche Mutterlauge wurde mit Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine rötliche, feste Substanz ausgeschieden wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig wurde diese Substanz in farblosen Prismen erhalten, die mit dem eben beschriebenen, unter gleichen Umständen aus dem N-Äthyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin erhaltenen α -Keto- β, γ -diphenylbutyrolacton identisch waren.

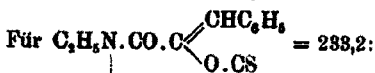
N-Äthyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin, Benzaldehyd und Piperidin.

7,3 g Oxazolidinkörper, 4,3 g Piperidin und 5,3 g Benzaldehyd wurden in 20 g abs. Alkohol gelöst und gelinde auf dem Wasserbade während einer halben Stunde erwärmt, wobei sich die Lösung unter langsamer Gasentwicklung intensiv rotbraun färbte. Beim Erkalten krystallisierten farblose Blättchen oder dünne Tafeln aus. Ausbeute 1,7—2 g. Es wurde mehrfach versucht, aus der Mutterlauge andere Substanzen zu isolieren, aber man gewann nur klebrige, harzige, schwarzbraune Produkte. Die direkt erhaltene krystallisierte Substanz löste sich leicht in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in farblosen Tafeln oder dünnen, kurzen Prismen vom Smp. 94,5° bis 95°. Wie die Analysen zeigen, bestand die Substanz aus dem erwünschten Kondensationsprodukt und ist also als N-Äthyl- α -keto- β -benzyliden- μ -thioketo-oxazolidin zu bezeichnen.

0,2359 g gaben 0,5317 g CO₂ und 0,1001 g H₂O.

0,1752 g gaben 10,10 ccm N₂ bei 24° und 750 mm.

0,2110 g gaben 0,2116 g BaSO₄.



	Berechnet:	Gefunden:
C	61,75	61,47 %
H	4,75	4,75 „
N	6,02	6,34 „
S	13,75	13,77 „

Molekulargewichtsbestimmungen in Aceton:

g Lösungsmittel	g gelöste Substanz	Siedep.-Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
13,33	0,1256	0,079°	215	233
13,33	0,2786	0,167°	225	233

3 g fein pulverisierte Substanz wurden mit Alkohol befeuchtet und dann mit 10prozent. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Am folgenden Tage war nur wenig Substanz ungelöst geblieben. Die Lösung gab bei Zusatz von Essigsäure Gasentwicklung und Fällung von klebrigen, gelblich-weißen Stoffen. Nach Filtrieren wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, aber auch dabei entstanden nur schmierige, fast

ölförmige Produkte. Zersetzung mit Ammoniak gab auch kein erquickliches Resultat. — Aus N-Phenyl- α -keto- μ -thio-keto-oxazolidin, Benzaldehyd und Piperidin konnten gar keine definierbaren Kondensationsprodukte erhalten werden.

N-Äthyl- α -keto- μ -thio-keto--oxazolidin, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid.

7,3 g Oxazolidinkörper, 5,5 g Benzaldehyd und 10 g Essigsäureanhydrid wurden während 16 Stunden in gelindem Sieden gehalten. Das warme Reaktionsgemisch wurde dann in Alkohol gegossen, wobei 4,5 g sehr schwach gelbliche Blättchen auskrystallisierten. Die Mutterlauge schied beim Zusatz von Wasser ein klebriges Öl aus, welches nach Schütteln mit verdünnter Natronlauge und darauffolgendem Behandeln mit kaltem Alkohol noch 0,6 g krystallisierte Substanz ergab. Durch längeres Erhitzen dürfte die Ausbeute noch verbessert werden können. Die erhaltene Substanz löste sich ziemlich schwer in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in langen, sehr schwach gelblichen, dünnen Prismen oder Nadeln vom Smp. $137,5^{\circ}$ — 138° . Auch diese Verbindung hat die Zusammensetzung und Molekulargröße eines N-Äthyl- α -keto- β -benzyliden- μ -thio-keto-oxazolidins.

0,2494 g gaben 0,5612 g CO_2 und 0,1070 g H_2O .

0,2195 g gaben 12,00 ccm N_2 bei 21° und 763 mm.

0,2582 g gaben 0,2558 g BaSO_4 .

Für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NSO}_2 = 233,2$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,75	61,37 %
H	4,75	4,80 „
N	6,02	6,22 „
S	13,75	13,60 „

Molekulargewichtsbestimmungen in Aceton:

g Lösungsmittel	g gelöste Substanz	Siedep.-Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
14,97	0,1881	0,077 °	216	233
14,97	0,2875	0,152 °	228	233

Von verdünnter Kalilauge wurde diese Verbindung allmählich gelöst, aber auch hier war es unmöglich, aus der Lösung reine Stoffe zu isolieren.

Beim Kondensieren von N-Äthyl- α -keto- μ -thio-keto-oxa-

zolidin mit Benzaldehyd erhält man also zwei isomere Verbindungen, je nachdem Piperidin oder Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel verwendet wird. Durch Impfen übersättigter Alkohollösungen lassen sich die beiden Formen nicht ineinander überführen. Auch bekommt man nicht die höher schmelzende Form durch Erhitzen der anderen in Essigsäureanhydrid. Wird die höher schmelzende Isomere mit Piperidin behandelt, so entsteht ein rotbraunes Harz, aus welchem nur ein wenig unveränderte Substanz zurückgewonnen werden konnte. Am einfachsten scheint es mir, die Verschiedenheit der beiden Formen als Cis-transisomerie anzunehmen, gemäß den Formelbildern:



Welcher Form aber die eine oder die andere Konfiguration zugehört, muß vorläufig völlig unentschieden bleiben.

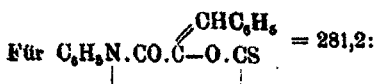
N-Phenyl- α -keto- μ -thioketo-oxazolidin, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid.

4,7 g Oxazolidinkörper, 5,5 g Benzaldehyd und 10 g Essigsäureanhydrid wurden erhitzt, wobei klare Lösung erhalten wurde. Das Gemisch wurde während 12 Stunden in gelindem Sieden gehalten und dann in Alkohol gegossen, wobei 9 g gelbe Nadeln auskrystallisierten, welche indessen mit einer kleinen Quantität prismatischer Krystalle von unverändertem Oxazolidinkörper gemischt waren. Die neue Substanz löste sich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Alkohol und leicht in heißer Essigsäure. Beim Erkalten krystallisierte sie aus beiden Lösungsmitteln in goldgelben, haarfeinen Nadeln vom Smp. 181,5° bis 182°. Darstellung und Analysen beweisen, daß die Substanz N-Phenyl- α -keto- β -benzyliden- μ -thioketo-oxazolidin war.

0,2118 g gaben 0,5286 g CO₂ und 0,0771 g H₂O.

0,2478 g gaben 11,00 ccm N₂ bei 21° und 776 mm.

0,2456 g gaben 0,2076 g BaSO₄.



	Berechnet:	Gefunden:
C	68,28	68,28 %
H	3,94	4,08 "
N	5,00	5,15 "
S	11,40	11,61 "

Auch dieses Kondensationsprodukt löste sich in verdünnter Kalilauge unter verschiedenartigen Zersetzungen, so daß keine einheitlichen Verbindungen aus der Lösung isoliert werden konnten.

IV. Zur Kenntnis der Rhodanine.

Wie aus dem eben zu beschreibenden Versuch hervorgeht, kann man auch aus dem Phenylrhodanin durch Einwirkung von Natriumalkoholat ein Äthoxymercaptopan darstellen. Somit ist es bewiesen, daß das Rhodanin eine Thiocarbonylgruppe enthält, was auch eine nicht unwillkommene Bestätigung der Thiazolidinformel der Rhodanine darstellt. Dagegen gelang es nicht, ein Piperidylmercaptopan zu fassen, wenn auch der Versuch wahrscheinlich macht, daß eine solche Additionsverbindung primär entsteht.

1. N-Phenylmercaptopan und Natriumalkoholat.

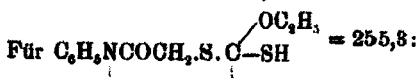
1,2 g Natrium wurden in ca. 100 g abs. Alkohol gelöst, und nach Erkalten wurden 10,5 g fein pulverisiertes Phenylrhodanin zugesetzt. Das Phenylrhodanin löste sich sehr leicht unter merkbarer Wärmeentwicklung; die Lösung wurde zuerst gelb, dann gelbbraun, graubraun, grünbraun und zum Schluß dunkelbraun. Beim längeren Stehen färbte sie sich fast schwarzbraun und schied eine amorphe, rotbraune Substanz aus, welche nicht näher untersucht wurde. Beim Eindunsten an der Luft trocknete die Lösung zu einem schwarzbraunen, klebrigen Harz ein. Eine frisch bereitete Lösung wurde mit Essigsäure versetzt, wobei nur etwas Natriumacetat abgeschieden wurde. Wasser fällte dann ein grünelbes Öl aus und in der Wasser-Alkoholphase schieden sich lange, gelbe Krystallnadeln aus, welche als regeneriertes Phenylrhodanin erkannt wurden. Das Öl erstarrte beim Waschen mit reinem Wasser zu einer

festen, gelben Masse. Diese löste sich sehr leicht in absolutem Alkohol unter Zurücklassung von etwas Phenylrhodanin. Nach freiwilligem Verdunsten des Alkohols wurde das „Phenylrhodaninalkoholat“ oder N-Phenyl- α -keto- μ -äthoxy-mercapto-thiazolidin in gelblichen Effloreszenzen erhalten. Diese Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr wenig in Wasser und Petroleumäther. Durch vorsichtiges Fällen mit Petroleumäther aus Benzollösung wird sie in farblosen, flachen, prismatischen Nadeln krystallisiert erhalten. Smp. $61,5^{\circ} - 62^{\circ}$.

0,2858 g gaben 0,5398 g CO_2 und 0,1808 g H_2O .

0,3450 g gaben 16,80 ccm N_2 bei 17° und 757 mm.

0,2634 g gaben 0,4776 g BaSO_4 .



	Berechnet:	Geunden:
C	51,71	51,51 %
H	5,13	5,12 „
N	5,50	5,60 „
S	25,12	24,90 „

Wie aus den Verhältnissen bei der Darstellung hervorgeht, spaltet das N-Phenyl- α -keto- μ -äthoxymercapto-thiazolidin leicht Alkohol wieder ab unter Regenerierung des Phenylrhodanins. Als Mercaptan löst es sich in verdünnter Kalilauge und wird wieder aus der alkalischen Lösung von Essigsäure ausgefällt. Schon ein paar Minuten nach dem Auflösen ist dies aber nicht mehr der Fall, weil unter Alkoholabspaltung und Hydrolyse Phenyldithiocarbaminglykolsäure entstanden ist.

2. N-Phenylrhodanin und Piperidin.

10 g fein pulverisiertes Phenylrhodanin wurden mit einer Lösung von 4 g Piperidin in ca. 100 g abs. Alkohol geschüttelt, wobei das Phenylrhodanin sich träge zu einer gelblich-roten Lösung teilweise löste. Am folgenden Tage war noch etwa die Hälfte der Substanz ungelöst geblieben. Die Lösung trocknete an der Luft zu einem rotbraunen Harz ein. Bei Zusatz von Wasser wurde die Lösung stark emulgiert und bald schieden sich dann farblose, flache Nadeln aus. Die erhaltene

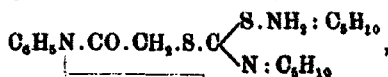
Substanz löste sich leicht in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in weißen, ziemlich dünnen Prismen, die durch den Smp. 100° — $100,5^{\circ}$ und die Analyse als Phenyl-piperidylthioharnstoff erkannt wurden.

0,2178 g gaben 24,20 ccm N_2 bei 16° und 756 mm.

Für $C_8H_8NH.CS.N; C_8H_{10} = 220,8$:

Berechnet:		Gefunden:
N	12,75	12,82 %.

Es ist am wahrscheinlichsten, daß aus dem Phenylrhodanin und dem Piperidin zuerst ein Piperidinsalz eines N-Phenyl- α -keto- μ -piperidylmercapto-thiazolidins,



entstanden und beim Behandeln mit Wasser daraus thio-glykolsaures Piperidin und Phenylpiperidylthioharnstoff gebildet worden ist.

Lund, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität,
Mai 1911.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper.

XII. Mitteilung: Über die Konstitution der
aci-Nitrokörper¹⁾;

von

Wilhelm Steinkopf und Boris Jürgens.

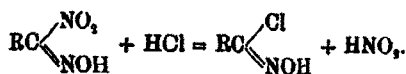
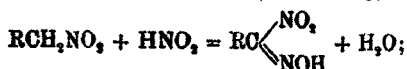
In der X. Mitteilung²⁾ über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, daß eine Reihe primärer Nitrokörper, wie Nitroessigester, Nitroacetamid, Nitroacetonitril, Nitroessigsäure und Methazonsäure in absolut ätherischer Lösung unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff bzw. Thionylchlorid in die entsprechenden

¹⁾ XI. Mitteilung, Ber. 49, 289 (1911).

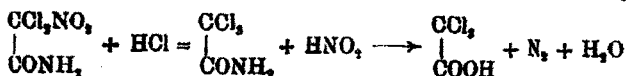
²⁾ Steinkopf u. Jürgens, dies. Journ. [2] 83, 458 (1911).

Hydroxamsäurechloride übergehen. Dieser Übergang könnte in verschiedener Weise erfolgen:

1. Es wäre denkbar, daß der Chlorwasserstoff mit der Nitrogruppe primär unter Herausnahme von salpetriger Säure reagierte. Die salpetrige Säure würde mit weiterem Nitrokörper eine Nitrolsäure bilden, die ja, wie schon bekannt¹⁾, leicht unter dem Einfluß wäßriger wie ätherischer Salzsäure Hydroxamsäurechlorid liefert:



Die Tatsache, daß beim Ansäuern von Salzen primärer Nitrokörper stets kleine Mengen salpetriger Säure entstehen²⁾, spräche ja für eine solche Annahme; bei unseren Versuchen konnten wir aber die Bildung von salpetriger Säure niemals feststellen. Indessen war es ja möglich, daß sie so rasch weiter reagierte, daß sie sich dadurch dem Nachweis entzog. Wir ließen deshalb Chlorwasserstoff auf eine ätherische Lösung von Dichlornitroacetamid mehrere Wochen lang einwirken. Aber auch hier, wo im Falle der Bildung von salpetriger Säure Trichloracetamid bzw. Trichloressigsäure nach der Gleichung



hätte entstehen müssen, erhielten wir völlig unverändertes Dichlornitroacetamid zurück. Auch die Zwischenbildung einer Nitrolsäure konnte in keinem Falle konstatiert werden, so daß die obige Annahme recht unwahrscheinlich erscheint. Allerdings haben unter analogen Verhältnissen Hantzsch und Veit³⁾ aus Natriumnitroäthan Äthylnitrolsäure erhalten; wir

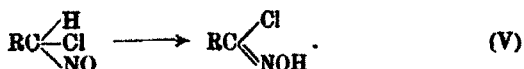
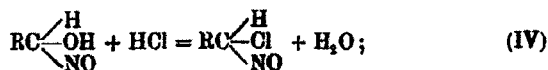
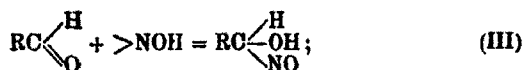
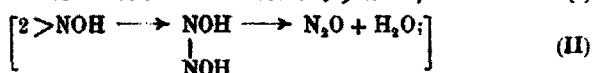
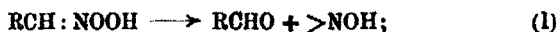
¹⁾ Siehe z. B. Werner u. Buss, Ber. 28, 1281 (1895).

²⁾ Nef, Ann. Chem. 280, 268 (1894); Hantzsch und Schultze, Ber. 29, 2251 (1896); Hantzsch u. Schultze führen übrigens die Bildung der salpetrigen Säure auf Oxydation primär entstandenen Nitrosyls (NOH) zurück.

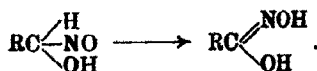
³⁾ Hantzsch u. Veit, Ber. 32, 614 (1899).

werden darauf noch einmal zu sprechen kommen und zeigen, daß darin ein Beweis für obige Auffassung nicht erblickt werden kann.

2. Der Übergang von Nitrokörpern in Hydroxamsäurechloride könnte so erfolgen, daß primär der aus den Salzen durch Chlorwasserstoff frei gewordene oder im Gleichgewicht Nitrokörper \leftrightarrow aci-Nitrokörper vorhandene aci-Nitrokörper sich spaltet in Aldehyd und Nitrosyl (I); das Nitrosyl lagert sich dann an den Aldehyd an unter Bildung eines Nitrosoalkohols (III), soweit es sich nicht zu untersalpetriger Säure polymerisiert, die sich in Stickoxydul und Wasser spaltet (II); der Nitrosoalkohol reagiert mit Chlorwasserstoff und liefert eine Chlornitrosoverbindung (IV), aus der durch intramolekulare Umlagerung das Hydroxamsäurechlorid resultiert (V):

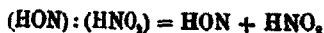


In gleicher Weise wäre dann die Tatsache zu erklären, daß beim Ansäuern von Salzen von Nitroparaffinen in kleiner Menge Hydroxamsäuren¹⁾ gebildet werden. Auch hier würde durch Addition primär entstandenen Aldehyds und Nitrosyls ein Nitrosoalkohol entstehen, der sich direkt zur Hydroxamsäure umlagern müßte:



¹⁾ Bamberger u. Rüst, Ber. 35, 45 (1902). Von ihnen wurde schon die beim Eintropfen einer alkalischen Nitroäthanlösung in kalte Salzsäure entstehende, sehr vergängliche, himmelblaue Färbung durch die Anwesenheit von Nitrosoäthylalkohol erklärt, ohne daß sie aber den Schluß zogen, daß die Bildung der Hydroxamsäuren sich über diese Nitrosoalkohole vollziehen könne.

Diese Annahme erscheint durch eine Reihe bekannter Tatsachen recht plausibel. Daß aci-Nitrokörper, wenigstens aci-Nitrokohlenwasserstoffe, sich leicht in Aldehyd und Nitrosyl, aus dem dann weiter Stickoxydul und Wasser wird, spalten, geht z. B. aus den Arbeiten von Nef¹⁾ sowie von Hantzsch und Veit²⁾ hervor. Daß andererseits durch Addition von Nitrosyl an Aldehyde Hydroxamsäuren, und zwar in recht glatter Reaktion, entstehen, zeigen die Arbeiten von Angeli und seinen Schülern³⁾, die durch Einwirkung des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure auf die verschiedensten Aldehyde Hydroxamsäuren erhalten haben, indem die Nitrohydroxylaminsäure dabei Spaltung in salpetrige Säure und Nitrosyl, entsprechend der Gleichung



erleidet. Daß aber als Zwischenstufe zwischen Aldehyd und Hydroxamsäure ein echter Nitrosokörper auftritt, beweisen die blauen bzw. grünen Färbungen, die beim Ansäuern von Salzen von Nitroparaffinen sowohl in wäßriger wie ätherischer Lösung⁴⁾ auftreten.⁵⁾ Wir haben versucht, diese bisher nicht isolierten blauen Körper bei Nitromethan, Nitroäthan und primärem Nitropropan zu fassen. Beim Nitromethan und Nitropropan erhielten wir allerdings beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Suspension ihrer Salze schöne, blaue Färbungen, die offenbar von Chlornitrosomethan



¹⁾ Nef, a. a. O.

²⁾ Hantzsch u. Veit, a. a. O.

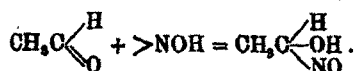
³⁾ Angeli u. Angelico, Gazz. Chim. Ital. 30, I, 598 (1900); 33, II, 239, 245 (1903); 34, I, 50 (1904); Atti R. Accad. Lincei (Roma) (5) 10, I, 164, 249 (1901); Angelico u. Fanara, Gazz. Chim. Ital. 31, II, 15 (1901). Siehe auch: Angeli, Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Samml. chem. und chem.-techn. Vortr. 1908.

⁴⁾ Nef, Ann. Chem. 280, 267 (1894); Hantzsch u. Schultze, Ber. 29, 2251 (1896); Hantzsch u. Veit, Ber. 32, 617 (1899).

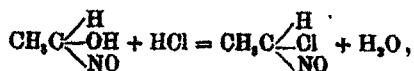
⁵⁾ Daß Angeli (a. a. O.) die Zwischenbildung von Nitrosoalkoholen bei der Einwirkung von Nitrohydroxylaminsäure auf Aldehyde nicht beobachtet hat, ist selbstverständlich, da er in wäßriger Lösung bei höherer Temperatur arbeitete, wobei natürlich die Umwandlung der Nitrosoalkohole in die isomeren Hydroxamsäuren sich äußerst schnell vollziehen mußte.

herrührten; beim Eindunsten der Lösung entstanden jedoch farblose, stechend riechende Öle, die weder für sich noch beim Versetzen mit Wasser zum Erstarren zu bringen waren. Bessere Resultate lieferte Nitroäthannatrium. Wurde mit viel Äther gearbeitet und Chlorwasserstoff längere Zeit (etwa 5 Minuten) eingeleitet, so resultierte beim Abdunsten der intensiv blauen Ätherlösung ein fast farbloses Öl, das beim Versetzen mit Wasser zu farblosen Krystallen erstarrte, die chlorhaltig waren, sich beim Lösen oder Schmelzen tiefblau färbten und ihrem Schmelzpunkt nach mit dem von Piloty und Steinbock¹⁾ aus Acetaldoxim und Chlor erhaltenen α -Chlor- α -nitrosoäthan identisch waren. Beim Arbeiten mit wenig Äther unter Vermeidung eines Chlorwasserstoffüberschusses erstarrte nach dem Abdunsten des Äthers fast die ganze Masse zu farblosen Krystallen, die, von anhaftendem, öligem Chlornitrosoäthan durch Abpressen auf Ton getrennt, Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analysenwert der Äthylnitrosäure zeigten.

Diese Befunde erhalten ihre einfachste Deutung in folgender Weise: aci-Nitroäthan spaltet sich, wie oben gesagt, zum Teil primär in Acetaldehyd und Nitrosyl; beide Komponenten addieren sich im Sinne der allgemeinen Aldehydadditionsreaktionen, allerdings nicht quantitativ, zum α -Nitrosoalkohol:



Überschüssiger Chlorwasserstoff reagiert damit unter Bildung von Chlornitrosoäthan:



das ja nachgewiesenermaßen sich leicht in Acethydroxamsäurechlorid umlagert.²⁾ Ist überschüssiger Chlorwasserstoff nur

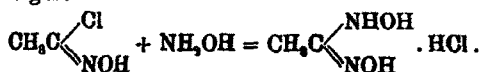
¹⁾ Piloty u. Steinbock, Ber. 35, 3113 (1902).

²⁾ Acethydroxamsäurechlorid selbst unter diesen Bedingungen in reiner Form zu fassen, dürfte bei seiner Zersetzlichkeit mit Schwierigkeiten verbunden sein. Daß es aber beim längeren Stehenlassen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten ätherischen Suspension von Natriumnitroäthan entsteht, wird dadurch so gut wie sicher, daß sich dabei im

wenig oder gar nicht vorhanden, so tritt die Bildung des Chlornitrosoäthans fast ganz oder ganz zurück. Der Nitrosoalkohol kann nun, und das scheint er wenigstens teilweise in wässriger Lösung zu tun, sich zur Hydroxamsäure umlagern; damit wäre die Bildung geringer Mengen Hydroxamsäuren beim Ansäuern wässriger Lösungen von Salzen von Nitroparaffinen zu erklären. Als recht labile Verbindung wird er sich aber zum Teil unter Abgabe von salpetriger Säure zersetzen¹⁾; diese reagiert mit noch vorhandenem Nitroäthan unter Bildung von Äthylnitrolsäure, und die Bildung von Äthylnitrolsäure kann somit kaum zur Stütze der ersten Reaktionsauffassung herangezogen werden.

Die Bildung von Hydroxamsäuren aus primären Nitrokohlenwasserstoffen dürfte demnach ziemlich sicher in der angegebenen Weise über Aldehyd und Nitrosoalkohol verlaufen. Anders liegen die Verhältnisse bei den von uns untersuchten Nitrokörpern, Nitroessigester, Nitroacetamid, Nitroacetonitril, Nitroessigsäure und Methazonsäure, die durchweg außer der Nitrogruppe eine mehr oder weniger stark negative Gruppe enthalten. Hier wurden bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Salze oder die freien Nitrokörper niemals blaue bzw. grüne Färbungen beobachtet; eine Spaltung in Aldehyd und Nitrosyl wie bei den Nitrokohlenwasserstoffen findet hier also nicht statt. Damit im Einklang steht auch die Tatsache, daß bei der Überführung der Salze derartig negativ

Äther in kleinen, zu näherer Untersuchung ungenügenden Mengen schöne, farblose Kryställchen bildeten, deren wässrige Lösung Eisenchlorid intensiv blau färbte. Diese Reaktion ist nun sehr charakteristisch für die von Wieland (Ann. Chem. 353, 86 [1907]) entdeckten Oxyamidoxime, in unserem speziellen Falle für die Anwesenheit von Acetoxyamidoxim, dessen Bildung offenbar dadurch zu erklären ist, daß das Acethydroxamsäurechlorid zum Teil durch Zersetzung salzsaures Hydroxylamin lieferte, das mit unverändertem Acethydroxamsäurechlorid das Oxyamidoxim gab:



¹⁾ Vielleicht, indem er, ähnlich den Cyanhydrinen, nur noch leichter, sich in die Komponenten — Aldehyd und Nitrosyl — spaltet, von denen das letztere durch Oxydation salpetrige Säure liefert. Vergl. Hautzsch u. Schultze a. a. O.).

substituierter Nitrokörper in die freien Nitrokörper ein Überschuß von Säure weder zur Bildung von Stickoxydul führt, noch überhaupt die Ausbeute beeinträchtigt. Es kann also der von Hantzsch und Veit¹⁾ ausgesprochene Satz, daß in Molekülen von der Form RCH_2NO_2 , zunehmende Negativität der Gruppe R die Stabilität der Isonitrokörper vergrößert, dahin erweitert werden, daß zwischen nicht und stark negativ substituierten primären aci-Nitrokörpern ein prinzipieller Unterschied besteht, derart, daß die Spaltung von stark negativ substituierten aci-Nitrokörpern in Aldehyd und Nitrosyl, die bei den nicht substituierten sehr leicht eintritt, je nach der Stärke der Substituenten nicht oder doch sehr schwer stattfindet. Wir fanden diese Tatsache des weiteren bestätigt, als wir das nach dem Verfahren von Thiele und Haeckel²⁾ dargestellte Nitroacetophenon der Einwirkung von Chlorwasserstoff unterwarfen; auch hier trat ohne die geringste Blau- oder Grünfärbung Bildung des Chloroximidoacetophenons



ein. Phenylnitromethan nahm, wie zu erwarten, infolge der nur schwach negativen Phenylgruppe eine Mittelstellung ein; während bei den Nitroparaffinen die Blaufärbung momentan eintrat, verging beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung bzw. Suspension des aci-Phenylnitromethans bzw. seines Natriumsalzes einige Zeit bis zum Beginn der Reaktion. Daß als Endprodukt das erwartete Benzhydroxamsäurechlorid entetanden war, wurde so nachgewiesen, daß die Lösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung stehen gelassen und dann mit Soda geschüttelt wurde, wobei neben etwas Benzaldehyd Diphenylfuroxan³⁾ als Umsetzungsprodukt des Benzhydroxamsäurechlorids resultierte.

3. In dem prinzipiell verschiedenen Verhalten der nicht und der negativ substituierten primären Nitrokörper liegt nun zugleich eine sehr wahrscheinliche Erklärung des Reaktionsmechanismus beim Übergang der negativ substituierten Nitro-

¹⁾ Hantzsch u. Veit, Ber. 32, 612 (1899).

²⁾ Thiele u. Haeckel, Ann. Chem. 325, 8 (1902).

³⁾ Werner u. Buss, Ber. 27, 2199 (1894).

körper in Hydroxamsäurechloride. Bei der Auffassung der aci-Nitrokörper im Sinne der Michael-Nefschens Formulierung als



ist das allerdings, wie wir noch später ausführen werden, nicht möglich, wohl aber wenn man die fast ganz verlassene Hantzschsche Formel



wieder aufgreift. Danach enthalten die aci-Nitrokörper den von Baeyer¹⁾ als Carbazoxygruppe bezeichneten Dreiring



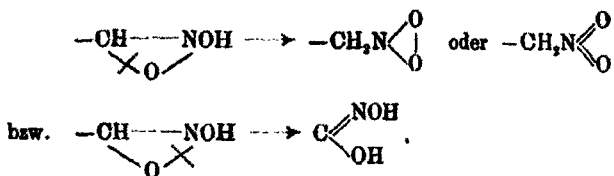
Und als Ringsystem erhält die Carbazoxygruppe wie andere Ringsysteme auch je nach der Art der mit ihr verbundenen Substituenten eine größere oder geringere Stabilität. Im Falle der Nitrokohlenwasserstoffe ist die Stabilität so gering, daß die völlige Aufspaltung im Sinne der Gleichung



sehr leicht verläuft. Enthält der Carbazoxyring aber negative Substituenten, so ist seine Stabilität so groß, daß er verhältnismäßig schwer aufspaltbar ist. Aber auch wenn eine Aufspaltung eintritt, so erfolgt sie doch nur an einer Stelle, entweder zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff oder zwischen Stickstoff und Sauerstoff unter Bildung von echten Nitrokörpern oder Hydroxamsäuren²⁾:

¹⁾ Baeyer, Ber. 16, 780 (1882).

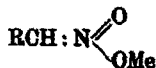
²⁾ Siehe auch Hantzsch u. Schultze, Ber. 29, 2264 (1896). — Die Annahme, daß die Bildung der Hydroxamsäurechloride, die ja nicht nur aus den Salzen, sondern auch aus den freien Nitrokörpern entstehen, über die aci-Nitrokörper geht, daß also stets ein Gleichgewicht Nitrokörper \longleftrightarrow aci-Nitrokörper vorhanden ist, erscheint berechtigt sowohl im Hinblick auf die Arbeiten Hantzschs über die Stabilität der aci-Nitroformen bei negativ substituierten Nitrokörpern, wie auch mit Rücksicht auf die Tatsache, daß z. B. freies Nitroacetonitril in alkoholischer Lösung deutliche Eisenchloridreaktion zeigt.



Durch Einwirkung überschüssigen Chlorwasserstoffes auf die Hydroxamsäuren entstehen dann die Hydroxamsäurechloride.

Die ganze Frage nach dem Reaktionsmechanismus beim Übergang von Nitrokörpern in Hydroxamsäuren hängt somit aufs innigste zusammen mit der Frage nach der Konstitution der aci-Nitroverbindungen überhaupt. Seit der Zeit, als die Michael-Nef'sche Formel der aci-Nitrogruppe aufgestellt und zu beweisen versucht wurde, sind nun außer dem Erwähnten eine ganze Reihe von Tatsachen bekannt geworden, die gegen diese und für die Hantzsch'sche Formel sprechen. Es soll daher im folgenden versucht werden, durch Zusammenfassung möglichst aller dieser Tatsachen, sowie durch eine kritische Betrachtung der von Nef für die Michaelsche Formel aufgestellten Beweise eine Entscheidung über die Formulierung der aci-Nitrogruppe herbeizuführen, soweit ein Beweis bei derartig feinen Strukturunterschieden überhaupt möglich ist.

Die von V. Meyer¹⁾ vertretene Ansicht, daß in den Salzen der Nitroparaffine das Metall sich am Kohlenstoff befindet, wurde zuerst von Michael²⁾ für unwahrscheinlich gehalten, der den Salzen von Nitrokörpern in Analogie der Verhältnisse beim Acetessigester die Formel



gab. Seiner Ansicht schloß sich Nef³⁾ an, der es nicht für richtig hielt, daß Wasserstoffatome einer Methylengruppe durch die Anwesenheit negativer Atome oder Gruppen saure Eigenschaften erhalten könnten. Aber erst durch die Auffindung isomerer Nitroverbindungen beim Phenylnitromethan und

¹⁾ V. Meyer, Ann. Chem. 171, 31 (1874); 180, 111 (1876).

²⁾ Michael, dies. Journ. [2] 37, 507 (1888); siehe auch Ber. 29, 1796 (1896), Anm.

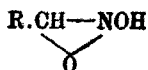
³⁾ Nef, Ann. Chem. 270, 330 (1892); 280, 263 (1894).

seinen Substitutionsderivaten durch Holleman¹⁾, Hantzsch und Schultze²⁾ und Konowalow³⁾ wurde diese Annahme, daß Salze und freie Nitrokörper nicht gleicher Konstitution seien, wenigstens für aromatisch substituierte Nitromethane zur Gewißheit; durch die Arbeiten von Hantzsch⁴⁾ über die zeitlichen Neutralisationsphänomene wurde das Gleiche für rein aliphatische Nitrokörper nachgewiesen. Seitdem besteht über die Verschiedenheit der Salze und der freien Nitrokörper wohl kaum noch ein Zweifel; dagegen ist man über die Formel der den Salzen zugrunde liegenden sogenannten Nitronsäuren oder aci-Nitrokörper noch immer nicht einig.

Der von Michael aufgestellten, von Nef eifrig verfochtenen Formel



wurde von Hantzsch, Holleman u. a. die Formel



entgegengestellt. Merkwürdigerweise hat Hantzsch diese Formel, nachdem er sie kurze Zeit verteidigt hat, ohne ersichtlichen Grund verlassen und dafür die Michael-Nefsche übernommen; so ist sie nach und nach fast ganz in Vergessenheit geraten, obwohl sie, wie wir zu zeigen versuchen wollen, den Tatsachen besser gerecht zu werden scheint, als die Formel von Michael-Nef.

Bezüglich der Bildung der Salze der Nitrokörper hält es Nef⁵⁾ für möglich, daß primär Anlagerungsverbindungen von Nitrokörper und Natronhydrat bzw. Alkoholat entstünden, aus denen durch Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol die eigentlichen Salze resultierten:

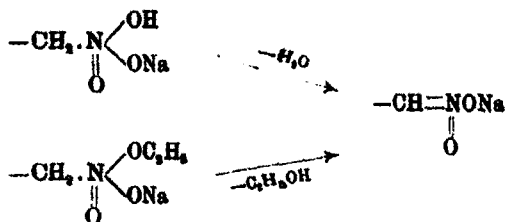
¹⁾ Holleman, Rec. chim. 14, 121 (1895); 15, 356 (1896); 16, 162 (1897).

²⁾ Hantzsch u. Schultze, Ber. 29, 699 (1896).

³⁾ Konowalow, Ber. 29, 2198 (1896).

⁴⁾ Hantzsch u. Veit, Ber. 32, 607 (1898).

⁵⁾ Nef, Ann. Chem. 280, 264 (1894).

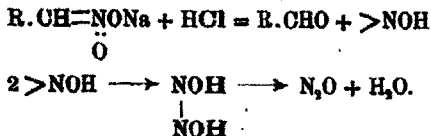


Dagegen macht mit Recht schon V. Meyer¹⁾ geltend, daß auch bei Abwesenheit von Wasser oder Alkohol, z. B. durch Einwirkung metallischen Natriums auf eine ätherische Lösung des Nitrokörpers, derartige Salze entstehen.

Den Hauptbeweis aber will Nef dadurch erbringen, daß er zu zeigen versucht, daß aci-Nitrokörper starke Oxydationsmittel sind. Alle Salze werden nach seiner Angabe durch überschüssige Säure in Aldehyd bzw. Keton und untersalpetrige Säure bzw. Stickoxydul und Wasser gespalten, entsprechend dem Schema:



und diese Spaltung deutet er als intramolekulare Oxydation. Wir haben schon oben gezeigt, daß aus der Bildung der hierbei mitentstehenden echten Nitroverbindungen der Schluß zu ziehen ist, daß die Spaltung primär so verläuft, daß Aldehyd bzw. Keton und Nitrosyl entsteht, das dann, soweit es sich nicht wieder an den Aldehyd unter Bildung einer Nitroverbindung addiert, sich zu untersalpetriger Säure polymerisiert, die weiter in Stickoxydul und Wasser zerfällt:



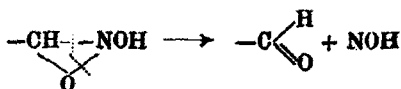
Nun könnte man ja in der Tat diesen Zerfall entsprechend obiger Gleichung als intramolekulare Oxydation auffassen wenn er nicht, wie schon oben erwähnt, bei den negativ substituierten Nitrokörpern ausbliebe. Es wäre aber doch merkwürdig, wenn die aci-Nitrogruppe ihre Fähigkeit, negativen

¹⁾ V. Meyer, Ber. 27, 3157 (1894).

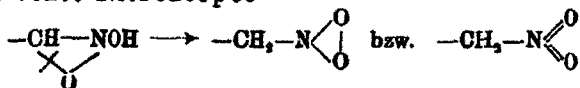
Sauerstoff intra- oder extramolekular abzuspalten, durch Einführung weiterer negativer Gruppen verlieren würde, während man doch viel eher das Gegenteil erwarten sollte. Viel wahrscheinlicher läßt sich diese Tatsache unter Zuhilfenahme der Hantzschschen Ringformel erklären: Wie bei vielen Ringverbindungen wird auch, wie schon gesagt, bei dem Carbazoxyring die an und für sich geringe Stabilität durch die Anwesenheit negativer Gruppen wesentlich erhöht; der nur durch Wasserstoff substituierte Carbazoxyring, wie er im aci-Nitromethan



vorliegt, ist am unbeständigsten (Beweis: das Verhalten des Nitromethannatriums beim Ansäuern; es erleidet Zerfall in allen möglichen Richtungen; Nitromethan selbst läßt sich nur in geringer Menge zurückgewinnen). Durch Einführung von Alkylen (Nitroäthan, Nitropropan) wird er schon beständiger, aber erst durch Einführung negativer Gruppen wie $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}:\text{NOH}$ usw. ist seine Beständigkeit so groß, daß die völlige Aufspaltung im Sinne der Gleichung



gar nicht mehr eintritt, sondern, wenn überhaupt, dann die Spaltung nur an einer Stelle einsetzt, und zwar je nach den Bedingungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff — dann entstehen echte Nitrokörper



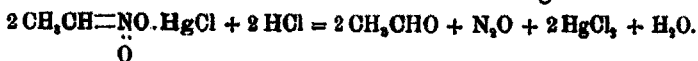
oder zwischen Stickstoff und Sauerstoff — dann entstehen Hydroxamsäuren



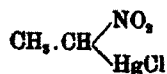
Seine Theorie der intramolekularen Oxydation sucht Nef¹⁾ weiter zu stützen durch das Verhalten des sogenannten Nitroäthanquecksilberchlorids gegen Säuren, bei dem er, entgegen

¹⁾ Nef, Ann. Chem. 230, 270 (1894).

der Angabe von V. Meyer¹⁾ kein Nitroäthan, sondern nur Acetaldehyd und Stickoxydul erhalten konnte. Nach Nef vollzieht sich die Reaktion im Sinne der Gleichung:



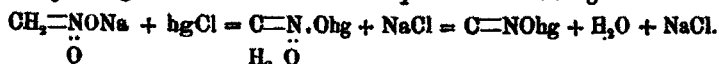
Abgesehen davon, daß diese Tatsache auch durch das oben für die Alkalisalze Gesagte erklärt werden kann, ist das Nitroäthanquecksilberchlorid für einen derartigen Beweis recht ungeeignet, da es nach den Untersuchungen von Schöll und Nyberg²⁾ gar nicht die von Nef angegebene Konstitution besitzt, sondern, wie sein Verhalten gegen Jodkalium zeigt, eine Kohlenstoff-Quecksilberverbindung wahrscheinlich von der Form



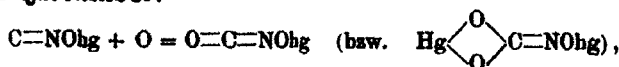
ist, so daß die Umsetzung mit Säure vermutlich gar nicht nach der Nef'schen Gleichung erfolgt.

Insbesondere aber glaubt Nef³⁾ durch die Bildung von Knallquecksilber aus Nitromethannatrium und Quecksilberchlorid einen einwandfreien Beweis für die oxydierende Wirkung der Isonitrogruppe erbringen zu können. Der Prozeß soll nach Nef in folgender Weise verlaufen:

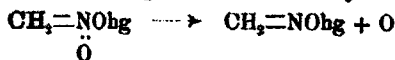
Nitromethannatrium und Quecksilberchlorid bilden Nitromethanquecksilber, das durch intramolekulare Oxydation unter Abspaltung von Wasser in Knallquecksilber übergeht:



Das Knallquecksilber nimmt in statu nascendi aus dem vorhandenen Oxydationsmittel, dem Nitromethanquecksilber, Sauerstoff auf unter Bildung von basischem Kohlendioxyd-oxim-Quecksilber:



wobei das Nitromethanquecksilber in Quecksilberformoxim



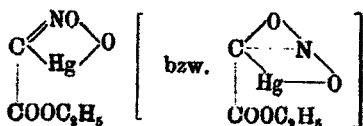
¹⁾ V. Meyer, Ann. Chem. 171, 31 (1874).

²⁾ Schöll u. Nyberg, Ber. 39, 1958 (1906).

³⁾ A. a. O.

übergeht. Die Folge davon ist, daß Knallquecksilber selbst nur in sehr geringer Menge unter besonderen Bedingungen nachzuweisen ist.

Diese Erklärung hat auf den ersten Anblick etwas bestechendes; sie ist aber doch nur hypothetisch und in keiner Weise bewiesen. Denn schon die erste Annahme, auf die sich der ganze Beweis stützt, nämlich daß der aus Nitromethanatrium und Quecksilberchlorid entstehende Körper das Quecksilbersalz des Nitromethans ist, ist nicht nur unbewiesen, sondern auch unwahrscheinlich. Denn Nitroäthannatrium bildet mit Quecksilberchlorid, wie wir oben sahen, kein Salz, sondern eine Kohlenstoffquecksilberverbindung; ähnlich verhält sich Nitroessigester¹⁾, der unter den gleichen Bedingungen statt eines Salzes Mercuri-aci-Nitroessigesteranhydrid



liefert. Es ist daher sehr wenig wahrscheinlich, daß Nitromethan unter den gleichen Verhältnissen ein normales Quecksilbersalz gibt. Ferner ist nach Nefs eigenen Worten die Konstitution des sogenannten basischen Quecksilberkohlendioxydnoxims noch keineswegs bewiesen und schließlich ist ein Nachweis für die Entstehung von Quecksilberformoxim nicht erbracht worden, so daß man diese ganzen Verhältnisse noch als nicht aufgeklärt betrachten muß. Als Beweis für die Michael-Nefsche aci-Nitroformel kann also auch die Bildung von Knallquecksilber aus Nitromethan nicht dienen.

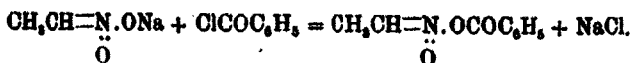
Einen weiteren Beweis seiner intramolekularen Oxydationstheorie erblickt Nef²⁾ in der von Jones untersuchten Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan, wobei als Hauptprodukt Dibenzoylacethydroxamsäure entsteht. Nach Nef verläuft die Reaktion folgendermaßen:

Zunächst tritt direkter Ersatz des Metalls durch den Benzoylrest ein:

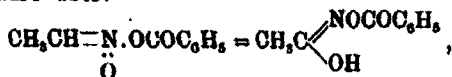
¹⁾ Scholl u. Nyberg, a. a. O.

²⁾ Nef, Ber. 29, 1218 (1896).

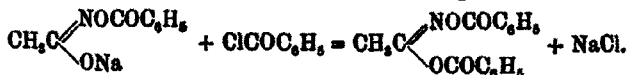
700 Steinkopf u. Jürgens: Aliphat. Nitrokörper.



Das entstandene Produkt geht als Derivat der Salpetersäure durch intramolekulare Oxydation spontan in Benzoylacethydroxamsäure über:

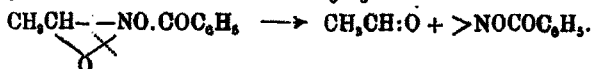


die als starke Säure mit vorhandenem Natriumnitroäthan unter Regenerierung von Nitroäthan und Bildung von benzoylacethydroxamsäurem Natrium reagiert. Dies wird durch Benzoylchlorid in Dibenzoylacethydroxamsäure übergeführt:

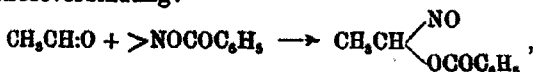


In besserer Übereinstimmung mit den bei der Reaktion beobachteten Tatsachen läßt sich die Bildung von Dibenzoylacethydroxamsäure in folgender Weise erklären:

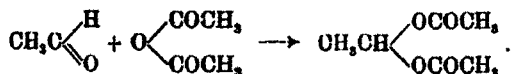
Das auch nach Nef primär entstehende Benzoylderivat des aci-Nitroäthans wird unter dem Einfluß überschüssigen Benzoylchlorids (Nef selbst gibt an, daß der Geruch nach Benzoylchlorid erst nach 2 Tagen verschwindet; also ist anfangs Benzoylchlorid im Überschuß vorhanden) aufgespalten in Acetaldehyd und den Rest $>\text{NOCOC}_6\text{H}_5$:



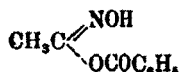
Unter Addition dieser beiden Komponenten entsteht daraus eine Nitrosoverbindung:



eine Anlagerung, die im gewissen Sinne analog wäre der Anlagerung von Säureanhydriden, z. B. von Acetanhydrid, an Aldehyde unter Acetatbildung:



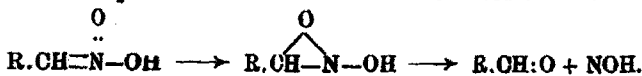
Die Nitrosoverbindung lagert sich dann in die entsprechende Hydroxamsäure



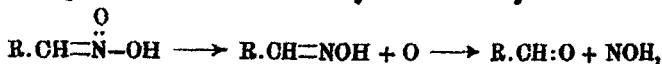
um, die schließlich mit weiterem Benzoylchlorid die Dibenzoylacethydroxamsäure $\text{CH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{NOCC}_6\text{H}_5 \\ \text{OCC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ liefert.

Für einen solchen Reaktionsverlauf spricht folgendes: Die Spaltung des Benzoyl-aci-Nitroäthans in Aldehyd und $>\text{NOCC}_6\text{H}_5$ ist vollkommen analog der Spaltung von aci-Nitroäthan in Aldehyd und $>\text{NOH}$. Die Addition der beiden Komponenten zu einem Nitrosoderivat ist ebenfalls analog der von uns festgestellten Addition von Nitrosyl an Aldehyd; als Beweis dafür dient die stets dabei entstehende grüne Farbe, für die eine Erklärung von Nef gar nicht gegeben wurde.

Selbst wenn übrigens die Spaltung von aci-Nitrokörpern in Aldehyd und Nitrosyl und die Umlagerung von Benzoyl-aci-Nitroäthan in Benzoylacethydroxamsäure, wie Nef annimmt, auf intramolekularer Oxydation beruhen würde, so müßte man doch notgedrungen annehmen, daß mindestens als Zwischenprodukte Körper von der Hantzschschen Formel entstünden:



Denn sonst müßte ja primär eine Abspaltung von Sauerstoff unter Bildung von Oximen und sekundär eine oxydative Spaltung dieser Oxime in Aldehyd und Nitrosyl eintreten:

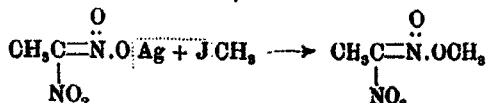


eine Annahme, die bisher wenigstens durch die an Oximen ausgeführten Oxydationen¹⁾ kaum gestützt wird. Mit der Annahme solcher Zwischenprodukte fällt aber die Behauptung Nefs, daß nur die Michaelsche Formel intramolekulare Oxydationen erklären könne, da man diese Eigenschaft dann natürlich auch diesen Zwischenprodukten zuerkennen müßte. Da aber bisher Erscheinungen nicht bekannt sind, die auf die Existenz von isomeren Zwischenkörpern hinweisen, liegt auch kein Grund zu

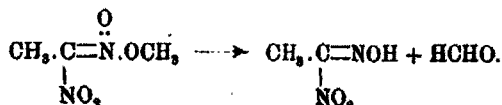
¹⁾ Die von Bamberger (siehe z. B. Ber. 33, 1731 [1900]); Ber. 34, 2023 (1901) ausgeführten Oxydationen von Oximen mit Caroscher Säure, die sehr kompliziert verlaufen und u. a. Nitrokörper, Hydroxamsäuren, Aldehyde und Säuren liefern, können zur Entscheidung der Frage kaum herangezogen werden, da die stark oxydierende Wirkung der Sulfomonopersäure mit der, wenn überhaupt, so doch sehr schwach oxydierenden Wirkung der aci-Nitrokörper nicht verglichen werden kann.

ihrer Annahme vor; dann aber wird man einfacher gleich den aci-Nitrokörpern selbst die Ringformel zuschreiben.

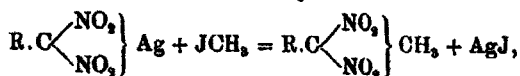
Schließlich bringt Nef¹⁾ als Beweis der Oxydationstheorie die Einwirkung von Alkyljodiden auf Dinitroäthansilber, wobei statt des erwarteten Dinitroäthanäthers in der Hauptsache Form- bzw. Acetaldehyd, Äthylnitrolsäure (und Dinitropropan) entstehen, nach Nef in der Weise, daß der zuerst entstehende Äther



als starkes Oxydationsmittel intramolekulare Oxydation in Formaldehyd und Äthylnitrolsäure erleidet:



Nun wurden jedoch Versuche dieser Art nur mit gelben Silbersalzen von Dinitrokohlenwasserstoffen ausgeführt. Aus den Arbeiten von Hantzsch²⁾ wissen wir aber, daß in den gelben Salzen der Dinitrokohlenwasserstoffe auch die zweite Nitrogruppe an der Salzbildung teilnimmt. Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf diese Silbersalze werden nun höchstwahrscheinlich analog wie bei den Silbersalzen von Nitrophenolen³⁾ zunächst die dem Silbersalz entsprechenden Äther entstehen:



die sich wahrscheinlich durch eine noch größere Zersetzlichkeit als die aci-Nitrophenoläther auszeichnen werden. In welcher Weise ihr Zerfall in Nitrolsäure und Aldehyd verläuft, darüber läßt sich, da wir ja über die Konstitution der Dinitrosalze selbst noch nicht genügend unterrichtet sind, kaum etwas sagen.

Andere Nitroäther, wie beispielsweise der von Nef selbst erwähnte Fulminursäureester

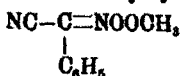


¹⁾ Nef, Ann. Chem. 280, 282 (1894).

²⁾ Hantzsch, Ber. 40, 1533 (1907).

³⁾ Hantzsch u. Gorke, Ber. 39, 1073 (1906).

sowie der aci-Nitroäther des Phenylcyanitromethans¹⁾

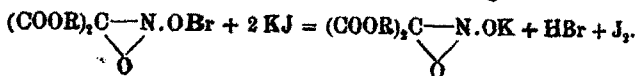


sind im Gegensatz zu den Äthern der Dinitrokohlenwasserstoffe recht beständige Körper, die erst bei höherer Temperatur, der Fulminursäureester erst beim Kochen mit Wasser, die Zersetzung in Isonitrosokörper und Aldehyd erleiden, wieder ein Zeichen dafür, daß dieser Vorgang nicht auf intramolekularer Oxydation beruhen kann, da doch sonst diese Körper infolge der Anwesenheit zweier negativen Gruppen den negativen Sauerstoff ebenso leicht wie die Dinitrokohlenwasserstoffe abgeben müßten.

Nach alledem erscheint keiner der von Nef für die Michaelsche aci-Nitroformel vorgebrachten Beweise als wirklich stichhaltig. Dagegen sprechen eine Reihe von Erscheinungen recht deutlich für die Auffassung der aci-Nitrogruppe im Sinne Hantzsch's. In Bromnitromalonsäureestern ist das Brom im Gegensatz zu anderen Bromnitroverbindungen derartig labil gebunden, daß Willstätter und Hottenroth²⁾ ihnen die Formel



zuerteilt, von denen sie Formel II für die wahrscheinlichere hielten. Daß diese Formel in der Tat die richtigere ist, zeigt das Verhalten der Ester gegen wäßrige Jodkaliumlösung, wobei ohne Zusatz von Säure Bildung von Nitromalonesterkalium unter Freiwerden von zwei Atomen Jod erfolgt:



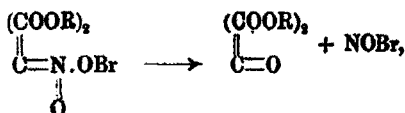
Bei weiterem Zusatz von Jodkalium wird kein Jod mehr ausgeschieden. Daraus geht hervor, daß die aci-Nitromalonester keine Oxydationsmittel sind, obwohl man bei Annahme der Nef'schen Theorie gerade bei ihnen infolge der beiden negativen Estergruppen die oxydative Abscheidung von

¹⁾ Hantzsch, Ber. 40, 1541 (1907).

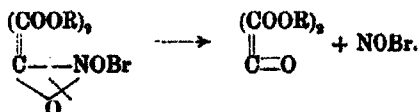
²⁾ Willstätter u. Hottenroth, Ber. 37, 1775 (1904).

704 Steinkopf u. Jürgens: Aliphat. Nitrokörper.

Jod¹⁾ erwarten sollte. Dann erklärt sich auch der Übergang der Bromnitromalonester in Mesozalsäureester durch Erhitzen nicht etwa im Sinne Nefs durch intramolekulare Oxydation:



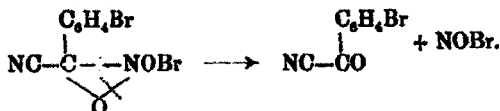
sondern es ist eine der Ringsprengung der aci-Nitrokohlenwasserstoffe in Aldehyd und Nitrosyl ganz analoge Ring-spaltung:



Ein ähnliches Verhalten zeigen übrigens auch andere mit zwei negativen Gruppen verbundene Bromnitroverbindungen, so das Bromnitrofluoren²⁾ unter Übergang in Fluorenon:

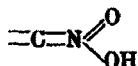


und das o-Bromphenylcyanbromnitromethan³⁾ unter Übergang in o-Brombenzoylcyanid:



Auch der nur eine negative Gruppe enthaltende Bromnitroessigester⁴⁾ spaltet beim Erhitzen NOBr ab; der erwartete Glyoxylsäureester konnte hier allerdings nicht erhalten werden.

Während übrigens die Gruppierung



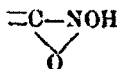
sonst in der ganzen organischen Chemie unbekannt ist, liegen für die Gruppierung

¹⁾ Nach einer freundlichen Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. J. Schmidt scheiden echte Nitrosokörper, wie α -Nitrosopropionsäureester, aus Jodkaliumlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus.

²⁾ Wislicenus u. Waldmüller, Ber. 41, 3840 (1908).

³⁾ Wislicenus u. Fischer, Ber. 43, 2239 (1910).

⁴⁾ Willstätter u. Hottenroth, a. a. O. S. 1782.



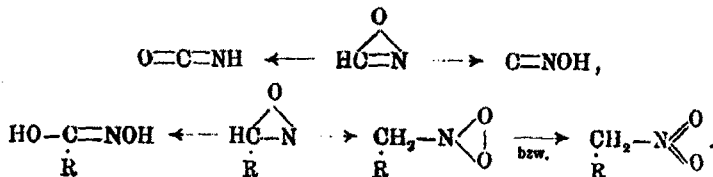
eine ganze Reihe von Analogiefällen vor. So muß den Nitriloxiden nach den Untersuchungen Wielands¹⁾ die Formel



zugeschrieben werden. Sie enthalten also ebenfalls den Dreiring



der sich aber vom Dreiring der aci-Nitrokörper durch die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff unterscheidet. Isofern ist die Analogie keine vollkommene; der Übergang aber z. B. des Formonitriloxys bzw. des Trifulmins in Cyansäure einerseits und Knallsäure andererseits zeigt doch, daß auch hier der Ring entweder zwischen Sauerstoff und Stickstoff oder zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gespalten werden kann²⁾, analog dem Übergang negativ substituierter aci-Nitrokörper in Hydroxamsäuren bzw. echte Nitrokörper:

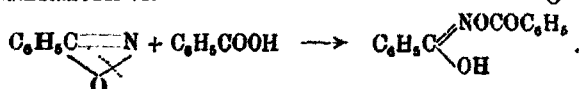


Isatogensäureester, dem nach Baeyer³⁾ die Formel

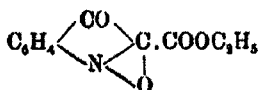
¹⁾ Wieland, Ber. 40, 1669 (1907).

²⁾ Bei der Selbstzersetzung des Benzhydroxamsäurechlorids, bei der in der Hauptsache durch Polymerisation des durch Chlorwasserstoffabspaltung intermediär gebildeten Benzonitriloxys Dibenznyloxoazoxim entsteht, erhielt Wieland (Ber. 40, 1678 [1907]) als Nebenprodukt Dibenzhydroxamsäure, die er sich erhalten denkt durch Addition von Benzoesäure an Benzonitriloxyd. Hier hätten wir also wieder, ähnlich wie bei den aci-Nitrokörpern, den Übergang des Dreirings $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C-N} \end{array}$ in ein

Hydroxamsäurederivat:



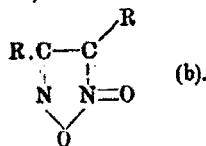
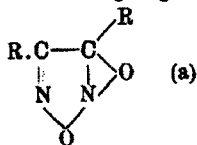
³⁾ Baeyer, Ber. 15, 780 (1882).



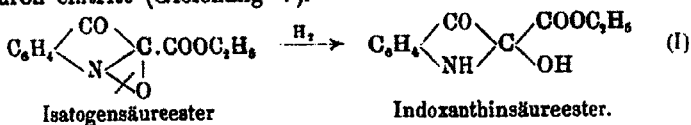
zukommt, geht durch Reduktion unter Aufspaltung des Carbazoxyringes zwischen Stickstoff und Sauerstoff und nachheriger Anlagerung von Wasserstoff in Indoxanthinsäureester über (Gleichung I). Mit Soda liefert er Isatin¹⁾ (Gleichung II).

Auch die von Niementowski²⁾ untersuchten Oxbenzimidazole enthalten den Carbazoxyring, und die Aufspaltung des einfachsten Vertreters, des Oxbenzimidazols, durch Natronlauge und Benzoylchlorid in *o*-Phenylharnstoff erinnert durchaus an die Spaltung negativ substituierter aci-Nitrokörper in Hydroxamsäuren (Gleichung III).

Die früher als Glyoximperoxyde bezeichneten Verbindungen müssen nach den Untersuchungen Wielands³⁾ heute als Furozane aufgefaßt werden, denen ein zweites Sauerstoffatom als Brücke angefügt ist (Formel a):



Daß die Körper dieser Formel und nicht etwa der Formel (b) entsprechen, geht besonders daraus hervor, daß sie weder oxydierende Eigenschaften besitzen, noch Anlagerungsreaktionen einzugehen vermögen. Diese sogenannten Furozane werden nun, sofern ein freies Wasserstoffatom vorhanden ist, durch Alkalien leicht unter Aufspaltung ihres Carbazoxyringes in Oxyfurozane übergeführt⁴⁾ (Gleichung IV). Alle diese eben genannten Ringsprengungen sind analog der Spaltung, die beim Übergang negativ substituierter aci-Nitrokörper in Hydroxamsäuren eintritt (Gleichung V).

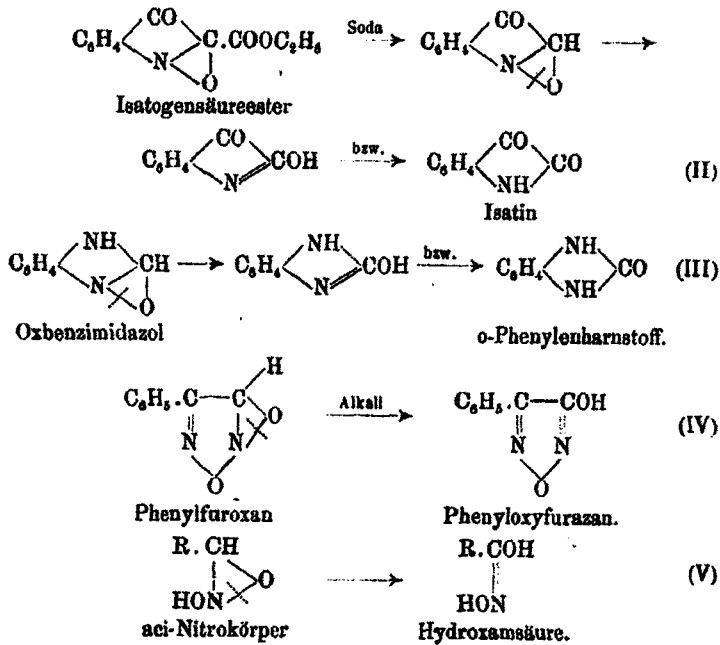


¹⁾ Baeyer, Ber. 15, 55 (1882).

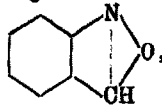
²⁾ Niementowski, Ber. 43, 3014 (1910).

³⁾ Wieland, Ber. 40, 1669 (1907).

⁴⁾ Wieland u. Semper, Ann. Chem. 358, 96 (1907).



Auch Anthranil enthält nach der Bambergerschen Formel den Carbazoxyring



der jedoch hier recht beständig ist, da er, worauf schon Bamberger aufmerksam macht, mit zwei weiteren C-Atomen zu einem Fünfring verbunden ist. Gleichwohl läßt er sich auch hier unter bestimmten Bedingungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff aufspalten; z. B. entsteht mit Hydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylaminobenzaldoxim¹⁾ und zwar nach Bamberger²⁾ unter Zwischenbildung eines Molekülfragmentes mit einwertigem Stickstoff (Gleichung VI), das natürlich leicht z. B. die Bestandteile des Wassers addiert.

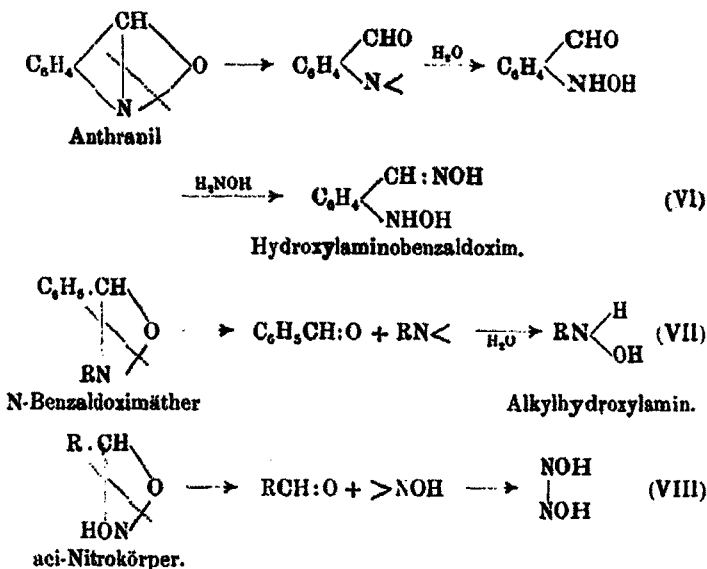
Auch die N-Benzaldoximäther³⁾ enthalten den Carbazoxyring, und ihre durch Säuren bewirkte Spaltung in Benzaldehyd

¹⁾ Bamberger, Ber. 37, 971 (1904).

²⁾ Bamberger, Ber. 42, 1656 (1909).

Goldschmidt, Ber. 24, 2552 (1891).

und Alkylhydroxylamine, die offenbar nach Gleichung (VII) verläuft, entspricht ebenso wie die Spaltung des Anthranils durch Hydroxylamin in ihrer ersten Phase dem Übergang von aci-Nitrokohlenwasserstoffen in Aldehyd und Nitrosyl (Gleichung VIII).

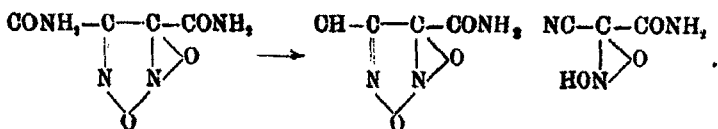


Wahrscheinlich ließen sich noch mehr derartige Analogiefälle auffinden, aber schon die angeführten zeigen deutlich das stets gleiche Verhalten der den Carbazoxyring enthaltenden Körper mit den aci-Nitrokörpern.

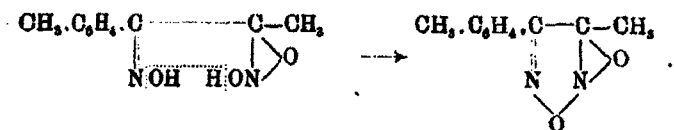
Schließlich weist auch die Bildung eines Nitrokörpers aus einem Furoxan und umgekehrt die Bildung eines Furoxans aus einem Nitrokörper deutlich auf die Ringform der aci-Nitrokörper hin.

Furoxandicarbonamid läßt sich nämlich in Fulminursäure (Cyannitroacetamid) überführen¹⁾, eine Überführung, die mit der Michaelischen Formel nur unter Zuhilfenahme einer Umlagerung, mit der Hantzschschen Formel aber ganz ungezwungen erklärt werden kann:

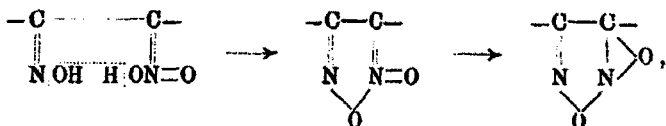
¹⁾ Wieland, Ann. Chem. 367, 87 (1909).



Und das Nitroxim des Anethols wird durch Auflösen in Alkalien unter Wasserabspaltung in das entsprechende Furoxan umgewandelt:¹⁾



Mit der Annahme der Michael-Nefschens Formel müßte aber eine Umlagerung in dem Sinne eintreten:



eine Umlagerung, die bei so gelinder Einwirkung wie Auflösung in Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur kaum wahrscheinlich wäre.

Mit den jetzigen chemischen Hilfsmitteln werden wir, wie schon anfangs gesagt, derartig feine strukturelle Unterschiede, wie sie die Michael-Nefschens bzw. die Hantzschsche Formulierung der aci-Nitrokörper zeigt, ja kaum völlig eindeutig feststellen können. Immerhin geht aus den angeführten Darlegungen hervor, daß die für die Michael-Nefschens Formel vorgebrachten Gründe vielfach durchaus nicht beweisend sind, daß vielmehr eine ganze Reihe von Tatsachen und Analogien mehr für die Richtigkeit der Ringformel von Hantzsch zu sprechen scheinen.

¹⁾ Wieland, Ann. Chem. 329, 241 (1908).

Experimentelles.

Chloroximidoaceta mid.

(Mitbearbeitet von W. Malinowski.)

Die früher¹⁾ angegebene Darstellungsmethode des Chloroximidoacetamids aus Nitroacetonitril läßt sich zweckmäßig unter Verzicht auf jede Reinigung und Isolierung des Nitrils folgendermaßen modifizieren: Methazonsäure und Thionylchlorid werden nach der früher gegebenen Vorschrift²⁾ zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe des ganzen Thionylchlorides wird die Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang im starken Sieden erhalten, bis die Schwefligsäureentwicklung ziemlich nachgelassen hat. Nach dem Abkühlen der braunen Lösung wird noch etwa das gleiche Volumen Äther zugefügt und unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, verjagt dann, ohne von etwa gebildetem Niederschlag abzufiltrieren, die Hauptmenge des Äthers durch einen trockenen Luftstrom, bringt den Rest in eine Krystallisierschale und dunstet im Schwimmsiccator über Schwefelsäure und Kali bis zur stauigen Trockene ab. Das Umkrystallisieren des Produktes geschieht zweckmäßig aus Wasser von 65° und Abkühlen des Filtrates mit Eiswasser. Man braucht für 1 Teil Rohsubstanz etwa 4 Teile Wasser. Ausbeute an reinem Produkt etwa 73% der Theorie.

Natriumnitroäthan und Chlorwasserstoff.

I. Bildung von Chlornitrosoäthan. 3 g Natriumnitroäthan, hergestellt durch Einwirkung von Natriumdraht auf eine benzolische Nitroäthanlösung, und gereinigt durch mehrfaches Digerieren mit Benzol und Äther, wurden in etwa 80 ccm absolutem Äther suspendiert; unter Schütteln und Kühlung mit einer Kältemischung wurde so lange ein rascher Strom trockenen

¹⁾ Steinkopf, dies. Journ. [2] 81, 124, 218 (1910); siehe auch Steinkopf u. Jürgens, dies. Journ. [2] 83, 465 (1911).

²⁾ Steinkopf, dies. Journ. [2] 81, 206 (1910). Man nimmt zweckmäßig auf 15 g Methazonsäure 110 ccm Äther.

Chlorwasserstoffs hindurchgeleitet (etwa 5 Minuten), bis die Lösung eine intensiv dunkelblaue Farbe angenommen hatte. Nach dem Abfiltrieren von entstandenem Kochsalz wurde der Äther schnell durch einen trockenen Luftstrom verjagt; es resultierte ein stechend riechendes Öl, das beim Übergießen mit eiskaltem Wasser nach einiger Zeit zu weißen Krystallen erstarrte. Sie waren chlorhaltig, schmolzen und lösten sich mit dunkelblauer Farbe und zeigten den Smp. 64° (Smp. des Chlornitrosoäthans angegeben zu 65°).

II. Bildung von Äthylnitrolsäure. Auf die Oberfläche einer Suspension von 3 g Natriumnitroäthan in etwa 20 ccm absolutem Äther wurde unter den gleichen Bedingungen nur so lange trockener Chlorwasserstoff geleitet, bis die Lösung eben eine dunkelblaue Farbe angenommen hatte. Nach dem Filtrieren und Verjagen des Äthers mit einem trockenen Luftstrom resultierten weiße Krystalle, denen noch ein wenig eines bläulichen Öles anhaftete, von dem sie durch Abpressen auf Ton befreit wurden. Sie schmolzen bei 85° (Smp. von Äthylnitrolsäure angegeben zu 88°) und lösten sich in Alkalien mit roter Farbe.

0,0411 g gaben 9,5 ccm N bei 19° und 768 mm.

$C_2H_5O_2N_2$. Ber. N 26,92 Gef. N 26,86 %.

III. Bildung von Acetoxyamidoxim. Durch eine Suspension von 3 g Natriumnitroäthan in 100 ccm Äther wurde unter den gleichen Bedingungen so lange trockener Chlorwasserstoff geleitet, bis die zuerst entstandene blaue Färbung ganz verschwunden war. Das Ganze wurde, verschlossen mit einem Chlorcalciumrohre, sich dann selbst überlassen. Nach etwa einer Woche schieden sich in kleiner Menge farblose Krystalle aus; dieselben gaben mit Eisenchlorid eine intensiv blaue, mit Fehlingscher Lösung eine rote Farbe; Kupferacetat fällte ein dunkelbraunes Kupfersalz. Alle diese Reaktionen sind charakteristisch für das Acetoxyamidoxim; der Schmelzpunkt wurde, da das Produkt infolge zu geringer Menge von anhaftendem Hydroxylaminchlorhydrat nicht getrennt werden konnte, allerdings zu niedrig gefunden.¹⁾

¹⁾ Die Natriumsalze des Nitromethans und primären Nitropropan lieferten beim Behandeln ihrer ätherischen Suspensionen mit Chlorwasser-

Benzhydroxamsäurechlorid aus aci-Phenylnitromethan.

Eine Lösung von 1 g aci-Phenylnitromethan in 140 ccm absolutem Äther wurde unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei nimmt die Lösung ganz allmählich eine dunkelblaue Farbe an, die nach etwa einer Stunde vollkommen verschwindet. Nachdem die Lösung über Nacht vor Feuchtigkeit geschützt stehen gelassen war, wurde der Äther durch einen trockenen Luftstrom entfernt. Es resultierte ein Öl, das in der Hauptsache aus Benzhydroxamsäure bestand, wie seine Überführung in

Diphenylfuroxan

zeigte. Dazu wurde es in etwa 50 ccm Äther gelöst und mit einer konzentrierten Sodalösung $\frac{1}{2}$ Stundelang geschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers im Vakuum blieb ein nach Benzaldehyd riechendes Öl zurück, das nach einigem Reiben mit dem Glasstabe zu einer weißen Krystallmasse erstarrte, die nach dem Umkrystallisieren den für Diphenylfuroxan angegebenen Smp. von 114° — 115° zeigte.

0,0400 g gaben 4,1 ccm N bei 20° und 762 mm.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11,76 Gef. N 11,75 %.

Chloroximidoacetophenon aus Nitroacetophenon.

In eine Suspension von 3,8 g trockenem Nitroacetophenonammoniak¹⁾ in 250 ccm absolutem Äther wurde unter Kühlung

stoff auch intensiv blau gefärbte Lösungen; beim Verdunsten des Äthers resultierten farblose, stechend riechende Öle, die auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnten.

¹⁾ Das Nitroacetophenon war nach der Vorschrift von Thiele und Häckel (Ann. Chem. 325, 8 [1902]) aus Phenylnitroäthylen über Phenyl-dibromnitroäthylen ($C_6H_5CHBrCHBrNO_2$) und Phenylbromnitroäthylen ($C_6H_5CH=CHBrNO_2$) hergestellt worden. Beim Übergang von Phenyl-dibromnitroäthylen in Phenylbromnitroäthylen, der sich durch Behandeln mit Natriumacetat vollzieht, soll nach der Vorschrift die Reaktionsmischung aufkochen. Von einem freiwilligen Aufkochen konnten wir aber, vielleicht weil wir in kleinen Mengen arbeiteten, nichts bemerken. Wir haben deshalb so gearbeitet, daß wir die konzentrierte Chloroformlösung mit der alkoholischen Lösung von einem Molekül wasserhaltigen Natriumacetats etwa 5 Minuten lang zum Sieden erhitzen. Beim Erkalten krystallisierte das Phenylbromnitroäthylen aus. Die Weiterverarbeitung geschah nach Vorschrift.

mit einer Kältemischung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Dabei wurde keine Blaufärbung beobachtet. Nach 10tägigem Stehen unter Verschluss mit einem Chlorcalciumrohre wurde vom Chlorammonium filtriert, der Äther im Schwimmesiccator abgedunstet und der Rückstand aus Benzol krystallisiert. Smp. wie angegeben = 182°. Ausbeute fast quantitativ.

0,0580 g gaben 0,0460 g AgCl.

$C_4H_6O_2NCl$ Ber. Cl 19,34 Gef. Cl 19,62%.

Karlsruhe (Baden), im Juli 1911.

Organische Verbrennungsanalyse ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers;

von

J. Marek.

Es ist bekannt, daß schon Lavoisier, Saussure und Davy organische Stoffe durch Verbrennung derselben im Sauerstoffe mit einigem Erfolge analysierten. Ebenso ist es bekannt, daß eine vollständige Verbrennung der meisten organischen Substanzen im Sauerstoffe (wenn auch unter erhöhtem Drucke) in der Berthelotschen Bombe sowie im Hempelschen Autoclaven stattfindet. Endlich lehrt uns die Erfahrung, daß man viele organische Substanzen auch an der Luft vollständig verbrennen kann. Allgemein ist man jedoch der Meinung, daß die Oxydation des Kohlenstoffes zu Kohlendioxyd niemals eine vollständige sein kann, wenn die organische Substanz im Rohre und im freien Sauerstoffe ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers verbrennt, wenn auch dabei das Verbrennungsrohr bis zur hellen Rotglut erhitzt wird.¹⁾ Es ist aber nicht leicht begreiflich, warum eine vollständige Oxydation des Kohlenstoffes zu Kohlendioxyd — unter den genannten Umständen — nicht stattfinden sollte?

¹⁾ Dennstedt, Chem. Ztg. 28, 36 (1904). Th. Weyl, Die Methoden der organischen Chemie S. 70.

Es schien mir daher der Mühe wert, einige diesbezügliche Versuche anzustellen.

Wie später gezeigt wird, ist für das sichere Gelingen der vollständigen Verbrennung bei vielen organischen Substanzen helle Rotglut erforderlich. Um diese mittels nur eines Teclubrenners (mit 6 cm langem Spaltaufsatz) zu erreichen und die Durchbiegung des dabei erweichten Jenaer Glasrohres zu verhindern, mußte dieses entsprechend montiert werden.

Zu dem Zwecke wurde das etwa 55 cm lange, mit Quecksilberschluß¹⁾ versehene Rohr (von etwa 20 mm innerem Durchmesser und 2 mm Wandstärke) mit einer passenden 13 cm langen Asbesthülse (aus 1 mm dicker Asbestpappe zu rechtgewickelt) von etwa 2—3 mm Wandstärke überschoben. Über diese Asbesthülse schiebt man eine passende, 10 cm lange, aus 0,5 mm starkem Nickelbleche geformte Hülse, deren Kanten sich entweder berühren oder übereinander zu liegen kommen und die an drei Stellen mittels 1,5 mm dickem Nickeldraht zusammengehalten wird. Nachher schiebt man über die beiden freistehenden Enden der Asbesthülse — bis an die Nickelblechhülse — die mit Asbestplatten versehenen, passend durchlochten Eisenblechschirme²⁾ I und II (Fig. 1).

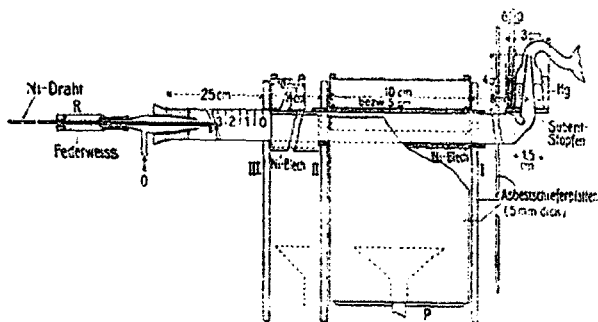


Fig. 1.

Damit man den durch diese zwei Schirme begrenzten Teil der Röhre mittels nur eines Teclubrenners (mit Spaltaufsatz) bis zur hellen Rotglut zu erhitzen vermag, steht zwischen den

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 511 (1909).

²⁾ Dies. Journ. [2] 73, 363 (1906). Außerdem eignen sich sehr gut dazu Schirme aus Asbestschiefer.

beiden Schirmen und auf beiden Seiten des Verbrennungsrohres, auf einer am Brennerrohre entsprechend horizontal befestigten Asbestplatte *P*, je eine — 10 cm breite und etwa 11—12 cm hohe — Asbestplatte, deren oberes Ende am Eisenstelle¹⁾ angelehnt ist (der untere Rand ist etwa 1,5 cm vom Brenner entfernt). Außerdem wird dieser Teil des Verbrennungsrohres noch mit einem 10 cm langen Dache (aus Eisenblech und Asbest oder aus passend gewölbter dicker Asbestplatte hergestellt) überdeckt. Auf diese Weise wird die Hitze genügend zusammengehalten, um die hier erforderliche helle Rotglut des Rohres erreichen zu können. Wenn noch der vordere Teil des Verbrennungsrohres (knapp hinter dem Quecksilberschluß) entsprechend gestützt wird, so ist dieses Rohr vor Durchbiegung bewahrt, obwohl dasselbe bei der hohen Temperatur ziemlich erweicht, krystallinisch und porzellanartig wird²⁾ (nur zwischen den Schirmen I und II).

Anstoßend an den Schirm II befindet sich eine 14 cm lange, aus 0,5 mm starkem Nickelblech geformte Rinne (von 3 cm Durchmesser), deren Kanten etwa 1,5 cm voneinander stehen. Diese Rinne ist innen der ganzen Länge nach mit einer 3 mm starken Asbestpappe ausgelegt.³⁾ Dieser Teil des Rohres wird (mittels eines Teclubrenners mit Spaltaufsatz) nur bis zur beginnenden Rotglut erhitzt⁴⁾, wodurch dasselbe hier keine Veränderung erleidet und das Einsatzrohr weder anbackt noch deformiert oder porzellanartig wird.⁵⁾ An das Verbrennungsrohr, beim Schirme III beginnend, bringt man — etwa in einer Länge von 8 cm — eine Teilung von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ cm an (mittels blauen Fettstiftes).

Die Montierung eines Quarzglasrohres würde sich selbstverständlich viel einfacher gestalten, außerdem würden hier entfallen:⁶⁾ die zwischen den beiden Schirmen II und III

¹⁾ Dies. Journ. [2] 73, 363 (1906).

²⁾ Trotzdem kann man es bei mehr als 100 Verbrennungen benutzen.

³⁾ Mit Wasser durchtränkte Asbestpappe läßt sich beliebig biegen.

⁴⁾ Das Verunennungsrohr braucht nicht vorsichtig angeheizt zu werden, sondern gleich mit vollen Flammen, so daß es schon nach etwa 10 Minuten die helle bzw. die beginnende Rotglut erreicht hat.

⁵⁾ Wie dies der Fall wäre, wenn man das Einsatzrohr in den zur hellen Rotglut erhitzten Teil des Verbrennungsrohres einführen würde.

⁶⁾ Wenn das Einsatzrohr auch aus Quarzglas ist.

liegende Rinne, der Schirm III und der zweite Brenner. In diesem Falle beginnt die zuvor erwähnte Teilung beim Schirm II, wodurch das Quarzglasrohr um 14 cm kürzer sein kann als das Jenaer Rohr.

Das hintere Ende des Rohres verschließt man mit einem einfach gebohrten Kautschukstopfen, der ein T-Rohr trägt, dessen seitlicher Ansatz zur Sauerstoff- bzw. Luftzuführung dient. Im horizontalen Schenkel läßt sich ein mit einem Haken versehener 3 mm dicker Draht¹⁾ (am besten Nickeldraht) leicht und luftdicht hin und her verschieben.²⁾

Die Substanzen wurden im Schiffchen³⁾ (ohne oder mit Benutzung der gewöhnlichen Dennstedtschen Einsatzröhren) oder — viel besser — in einem Röhrchen (aus Jenaer oder Quarzglas) — von der aus der Fig. 2 (S. 726) ersichtlichen Form — verbrannt.⁴⁾

Einige Beleganalysen.

A.

I. *α*-Amyrinbutyrat⁵⁾, C₂₄H₃₆O₂ (496,45).

1. 0,1555 g gaben 0,4686 g CO₂ und 0,1574 g H₂O.
2. 0,1080 g gaben 0,3104 g CO₂ und 0,1055 g H₂O.
3. 0,0764 g gaben 0,2302 g CO₂ und 0,0776 g H₂O.

Berechnet:	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C 82,18	82,19	82,19	82,18 %
H 11,37	11,32	11,46	11,36 „

¹⁾ Dies. Journ. [2] 73, 365 (1906) Fußnote 1.

²⁾ Um die Reibung zwischen dem Draht und dem dickwandigen Kautschukschlauch zu verringern, geht der Draht, bevor er noch in den Schlauch tritt, durch ein mit Federweiß gefülltes Röhrchen *R* (Fig. 1), dessen eine Öffnung den Schlauch genügend fest umschließt; in der anderen Öffnung befindet sich ein einfach gebohrter Korkstopfen.

³⁾ Nach Dennstedt oder Kempf: Chem. Ztg. 33, 50 (1909).

⁴⁾ Die pulverförmigen Substanzen lassen sich am bequemsten in das Schiffchen bzw. in das Röhrchen mittels eines dünnwandigen, etwa 5 mm weiten Glasrohres bringen.

⁵⁾ Isoliert aus dem Milchsafte von *Aselepias syriaca* L. Dies Journ. [2] 58 (1908). 454. IV. 12. a.

D¹⁾ = 26 bzw. 48 bzw. 11 Minuten.

G²⁾ = 71 bzw. 40 bzw. 78 ccm.

Bei Verwendung von Kupferoxyd erhielt ich seinerzeit ³⁾

C 81,91 81,99 82,00 %

H 11,28 11,21 11,26 „ .

II. Acetylsalicylsäure (Aspirin), C₉H₈O₄ (180,06).

1. 0,1810 g gaben 0,8981 g CO₂ und 0,0731 g H₂O.

2. 0,0647 g gaben 0,1423 g CO₂ und 0,0264 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C	59,98	59,99	59,98 %
H	4,48	4,52	4,57 „ .
D =		20	bzw. 15 Min.
G =		70	bzw. 67 ccm.

III. Käufliches Anthracen, C₁₄H₁₀ (178,08), wurde nur durch einmalige Sublimation gereinigt.

1. 0,1965 g gaben 0,8789 g CO₂ und 0,1000 g H₂O.

2. 0,1182 g gaben 0,4086 g CO₂ und 0,0604 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:		Differenz:	
		1.	2.	1.	2.
C	94,34	94,23	94,28	- 0,11	- 0,06 %
H	5,66	5,70	5,72	+ 0,04	+ 0,06 „ .
D =		33	bzw. 23	Min.	
G =		64	bzw. 70	ccm.	

IV. Käufliche Benzoesäure (aus Toluol), C₇H₆O₂ (124,05).

1. 0,1153 g gaben 0,2904 g CO₂ und 0,0514 g H₂O.

2. 0,1078 g gaben 0,2714 g CO₂ und 0,0481 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:		Differenz:	
		1.	2.	1.	2.
C	68,83	68,69	68,66	- 0,14	- 0,17 %
H	4,96	4,97	4,99	+ 0,01	+ 0,03 „ .
D =		10	bzw. 15	Min.	
G =		80	bzw. 74	ccm.	

Bei Verwendung von Kupferoxyd erhielt ich seinerzeit ⁴⁾

		Differenz:
C	68,61 bis 68,62	- 0,22 bis - 0,21 %
H	5,00 bis 5,06	+ 0,04 bis + 0,10 „ .

V. Krystallisierte Zitronensäure, C₆H₈O₇ + H₂O (210,08).

1. 0,1830 g gaben 0,2298 g CO₂ und 0,0789 g H₂O.

2. 0,0610 g gaben 0,0766 g CO₂ und 0,0262 g H₂O.

¹⁾ D = Dauer der eigentlichen Verbrennung.
²⁾ G = Durchschnittliche Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes (in der Minute) während der Verbrennung.

³⁾ Dies. Journ. [2] 68, 455. ⁴⁾ Dasselbst [2] 73, 367 (1906).

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
C 84,27	84,25	84,25 %
H 4,80	4,82	4,81 „ .
D =	11	bzw. 20 Min.
G =	78	bzw. 63 ccm.

VI. Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ (110,05).0,1817 g gaben 0,4956 g CO_2 und 0,0900 g H_2O .

Berechnet: C 65,43	H 5,50 %
Gefunden: C 65,38	H 5,54 „ .
D = 26 Min.	G = 71 ccm.

VII. Campher, $C_{10}H_{16}O$ (152,13).1. 0,1959 g gaben 0,3930 g CO_2 und 0,1298 g H_2O .2. 0,2038 g gaben 0,5896 g CO_2 und 0,1931 g H_2O .

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
C 78,88	78,87	78,90 %
H 10,60	10,69	10,60 „ .
D =	27	bzw. 28 Min.
G =	70	bzw. 72 ccm.

VIII. Käufliches Naphthalin, $C_{10}H_8$ (128,06).1. 0,1456 g gaben 0,4998 g CO_2 und 0,0821 g H_2O .2. 0,1997 g gaben 0,6854 g CO_2 und 0,1129 g H_2O .

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
C 93,70	93,63	93,60 %
H 6,30	6,31	6,33 „ .
D =	25	bzw. 41 Min.
G =	76	bzw. 66 ccm.

IX. Paraffin (weiß, hart).

1. 0,1068 g gaben 0,3336 g CO_2 und 0,1415 g H_2O .2. 0,0932 g gaben 0,2912 g CO_2 und 0,1235 g H_2O .3. 0,1769 g gaben 0,5526 g CO_2 und 0,2343 g H_2O .

Hieraus berechnet man:

	1.	2.	3.
C	85,19	85,21	85,19 %
H	14,82	14,82	14,82 „ .
Summe:	100,01	100,03	100,01 %
D =	21	bzw. 26	bzw. 24 Min.
G =	67	bzw. 55	bzw. 63 ccm.

X. Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (342,18).1. 0,1535 g gaben 0,2370 g CO_2 und 0,0895 g H_2O .2. 0,1713 g gaben 0,2645 g CO_2 und 0,0990 g H_2O .

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
C 42,08	42,11	42,11 %
H 6,48	6,52	6,47 „
D =	27	bzw. 47 Min.
G =	82	bzw. 53 ccm.

XI. Salicylsäure, $C_7H_6O_3$ (138,05).

0,1338 g gaben 0,2985 g CO_2 und 0,0582 g H_2O .

Berechnet:	C 60,85	H 4,38 %
Gefunden:	C 60,84	H 4,45 „
D =	25 Min.	G = 70 ccm.

XII. Krystallisierte Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ (284,29).

- 0,1064 g gaben 0,2964 g CO_2 und 0,1217 g H_2O .
- 0,0471 g gaben 0,1312 g CO_2 und 0,0540 g H_2O .
- 0,1570 g gaben 0,4374 g CO_2 und 0,1795 g H_2O .

Berechnet:	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C 75,98	75,97	75,97	75,98 %
H 12,78	12,80	12,83	12,79 „
D =	13	bzw. 11	bzw. 17 Min.
G =	70	bzw. 77	bzw. 88 ccm.

XIII. Weinsäure, $C_4H_6O_6$ (150,05).

- 0,1980 g gaben 0,2324 g CO_2 und 0,0720 g H_2O .
- 0,1038 g gaben 0,1217 g CO_2 und 0,0380 g H_2O .

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
C 31,99	32,01	31,98 %
H 4,08	4,07	4,10 „
D =	22	bzw. 14 Min.
G =	62	bzw. 68 ccm.

XIV. Antifebrin, C_9H_9ON (185,08).

0,10365 g gaben 0,2701 g CO_2 und 0,0625 g H_2O .

Berechnet:	C 71,07	H 6,72 %
Gefunden:	C 71,07	H 6,75 „
D =	21 Min.	
G =	58 ccm.	

XV. Antipyrin, $C_{11}H_{13}N_2O$ (188,11).

- 0,1305 g gaben 0,3359 g CO_2 und 0,0743 g H_2O .
- 0,1095 g gaben 0,2818 g CO_2 und 0,0628 g H_2O .
- 0,1152 g gaben 0,2964 g CO_2 und 0,0660 g H_2O .

720 Marek: Organische Verbrennungsanalyse etc.

Berechnet:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	70,17	70,20	70,19	70,17 %
H	6,48	6,37	6,42	6,41 „
	D =	30	bzw. 45	bzw. 38 Min.
	G =	86	bzw. 52	bzw. 60 ccm.

XVI. Krystallisiertes, käufliches Strychnin, $C_{21}H_{23}N_2O_2$ (334,2).

- 0,1078 g gaben 0,2981 g CO_2 und 0,0645 g H_2O .
- 0,1233 g gaben 0,3407 g CO_2 und 0,0728 g H_2O .
- 0,1810 g gaben 0,3621 g CO_2 und 0,0778 g H_2O .

Berechnet:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	75,40	75,42	75,86	75,89 %
H	6,64	6,70	6,61	6,64 „
	D =	41	bzw. 20	bzw. 27 Min.
	G =	59	bzw. 60	bzw. 65 ccm.

XVII. Chininsulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ (782,54).

- 0,1045 g gaben 0,2350 g CO_2 und 0,0656 g H_2O .
- 0,1427 g gaben 0,3210 g CO_2 und 0,0896 g H_2O .

Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.
C	61,34	61,33	61,37 %
H	6,96	7,06	6,98 „
	D =	48	bzw. 28 Min.
	G =	53	bzw. 59 ccm.

Aus diesen Daten ersieht man zur Genüge, daß auch im Verbrennungsrohre die Oxydation des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, ohne daß dabei ein Sauerstoffüberträger verwendet wird, sicher eine vollständige ist, wenn nur das Rohr entsprechend hoch erhitzt wird¹⁾ und wenn während der Verbrennung ein genügender Überschuß an Sauerstoff vorhanden ist.²⁾

B.

Daß es Substanzen gibt, für deren vollständige Verbrennung unbedingt die helle Rotglut erforderlich ist, mögen nachstehende Versuche bestätigen, bei denen der sonst

¹⁾ Im Innern des Rohres muß eine Temperatur von etwa 700° herrschen.

²⁾ Ob sich auf diese Weise auch alle anderen organischen Substanzen vollständig verbrennen lassen, steht einstweilen noch dahin.

zur hellen Rotglut erhitzte Teil des Verbrennungsrohres jetzt nur bis zur dunklen Rotglut erhitzt wurde.¹⁾

I. *α*-Myrinbutyrat (vgl. A. I.).

1. 0,1663 g gaben 0,4983 g CO₂ und 0,1680 g H₂O.
2. 0,0896 g gaben 0,2682 g CO₂ und 0,0904 g H₂O.

Wurde das Rohr bis zur kirschroten Glut erhitzt, so gaben:

3. 0,0789 g 0,2367 g CO₂ und 0,0793 g H₂O.

	Berechnet:			Gefunden:			Differenz:		
		1.	2.	3.	1.	2.	3.		
C	82,18	81,72	81,64	81,82	- 0,46	- 0,54	- 0,36	%	
H	11,37	11,30	11,29	11,24	- 0,07	- 0,08	- 0,13	„	
D =		41 bzw.	27 bzw.	12 Min.					
G =		69 bzw.	62 bzw.	75 ccm.					

II. Hydrochinon (vgl. A. VI.).

1. 0,1586 g gaben 0,3676 g CO₂ und 0,0764 g H₂O.
2. 0,1627 g gaben 0,3894 g CO₂ und 0,0806 g H₂O.

	Berechnet:		Gefunden:		Differenz:	
		1.	2.	1.	2.	
C	65,43	65,27	65,27	- 0,16	- 0,16	%
H	5,50	5,57	5,54	+ 0,07	+ 0,04	„
D =		18 bzw.	30 Min.			
G =		64 bzw.	60 ccm			

III. Paraffin (vgl. A. IX.).

1. 0,1131 g gaben 0,3508 g CO₂ und 0,1504 g H₂O.
2. 0,1425 g gaben 0,4425 g CO₂ und 0,1892 g H₂O.²⁾

	Gefunden:	
	1.	2.
C	84,59	84,68 %
H	14,88	14,86 „
Summe:	99,47	99,54 %.
D =	35 bzw.	29 Min.
G =	65 bzw.	69 ccm.

IV. Rohrzucker (vgl. A. X.).

1. 0,1498 g gaben 0,2299 g CO₂ und 0,0875 g H₂O.
2. 0,1652 g gaben 0,2540 g CO₂ und 0,0958 g H₂O.

¹⁾ Der Teil des Verbrennungsrohres zwischen den Schirmen II und III wurde wie früher nur bis zur beginnenden dunklen Rotglut erhitzt.

²⁾ Das Rohr war hier bis zur kirschroten Glut erhitzt.

722 Marek: Organische Verbrennungsanalyse etc.

Berechnet:	Gefunden:		Differenz:	
	1.	2.	1.	2.
C 42,08	41,86	41,93	- 0,22	- 0,15 %
H 6,48	6,54	6,49	+ 0,06	+ 0,01 „
D =	35 bzw. 48 Min.			
G =	58 bzw. 56 ccm.			

V. Salicylsäure (vergl. A. XI).

- 0,1717 g gaben 0,3819 g CO₂ und 0,0681 g H₂O.
Wurde das Rohr bis zur kirschroten Glut erhitzt, so gaben:
- 0,1505 g 0,3354 g CO₂ und 0,0596 g H₂O.

Berechnet:	Gefunden:		Differenz:	
	1.	2.	1.	2.
C 60,85	60,66	60,78	- 0,19	- 0,07 %
H 4,38	4,44	4,43	+ 0,06	+ 0,05 „
D =	25 bzw. 38 Min.			
G =	70 bzw. 67 ccm.			

VI. Stearinsäure (vergl. A. XII).

- 0,1139 g gaben 0,8161 g CO₂ und 0,1299 g H₂O.

Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
C 75,98	75,69	- 0,29 %
H 12,76	12,76	0,00 „
D =	26 Min.	G = 69 ccm.

VII. Weinsäure (vergl. A. XIII).

- 0,1571 g gaben 0,1838 g CO₂ und 0,0575 g H₂O.¹⁾
- 0,1249 g gaben 0,1460 g CO₂ und 0,0458 g H₂O.

Berechnet:	Gefunden:		Differenz:	
	1.	2.	1.	2.
C 31,99	31,91	31,88	- 0,08	- 0,11 %
H 4,08	4,10	4,10	+ 0,07	+ 0,07 „
D =	16 bzw. 18 Min.			
G =	78 bzw. 64 ccm.			

C.

Nun sollen nachfolgende Analysen zeigen, daß die Verbrennungsergebnisse bei dunkler Rotglut des Rohres auch bei Verwendung des Dennstedtschen Platinsterns nicht viel günstiger ausfallen wie zuvor.

I. α -Amyrinbutyrat (vergl. A. I und B. I).

0,1672 g gaben 0,5013 g CO₂ und 0,1688 g H₂O.

¹⁾ Das Rohr war hier bis zur kirschroten Glut erhitzt.

Marek: Organische Verbrennungsanalyse etc. 723

Berechnet:	Gefunden:	Differenz
C 82,18	81,77	- 0,41 %
H 11,87	11,80	- 0,07 „
D =	29 Min.	G = 71 ccm.

II. Hydrochinon (vgl. A. VI und B. II).

0,1452 g gaben 0,3474 g CO₂ und 0,0724 g H₂O.

Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
C 65,43	65,25	- 0,18 %
H 5,50	5,58	+ 0,08 „
D =	22 Min.	G = 70 ccm.

III. Paraffin (vgl. A. IX und B. IV).

0,1485 g gaben 0,4605 g CO₂ und 0,1976 g H₂O.

Gefunden: C 84,57	H 14,91	Summe: 99,48 %.
D = 35 Min.	G = 67 ccm.	

IV. Rohrzucker (vgl. A. X und B. V).

0,1756 g gaben 0,2688 g CO₂ und 0,1022 g H₂O.

Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
C 42,08	41,75	- 0,33 %
H 6,48	6,51	+ 0,03 „
D =	31 Min.	G = 67 ccm.

V. Salicylsäure (vgl. A. XI und B. VI).

0,1309 g gaben 0,2914 g CO₂ und 0,0521 g H₂O.

Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
C 60,85	60,71	- 0,14 %
H 4,38	4,45	+ 0,07 „
D =	23 Min.	G = 68 ccm.

VI. Stearinsäure (vgl. A. XII und B. VII).

0,1309 g gaben 0,3621 g CO₂ und 0,1493 g H₂O.

Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
C 75,98	75,44	- 0,54 %
H 12,76	12,81	+ 0,05 „
D =	34 Min.	G = 59 ccm.

VII. Weinsäure (vgl. A. XIII und B. VIII).

1. 0,1691 g gaben 0,1970 g CO₂ und 0,815 g H₂O.

2. 0,1611 g gaben 0,1869 g CO₂ und 0,0589 g H₂O.

Berechnet:	Gefunden:		Differenz:	
	1.	2.	1.	2.
C 31,99	31,77	31,64	- 0,22	- 0,35 %
H 4,03	4,07	4,09	+ 0,04	+ 0,06 „
D =	22 bzw. 18 Min.			
G =	59 bzw. 73 ccm.			

D.

Die nachstehenden Versuche zeigen jedoch, daß manche Substanzen auch wohl bei dunkler Rotglut des Verbrennungsrohres und ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers vollständig verbrennen können.

I. Acetylsalicylsäure (vgl. A. II).

0,1188 g gaben 0,2612 g CO_2 und 0,0485 g H_2O .

Berechnet: C 59,98 H 4,48 %

Gefunden: C 59,97 H 4,57 „ .

D = 29 Min. G = 69 ccm.

II. Anthracen (vgl. A. III).

0,1372 g gaben 0,4789 g CO_2 und 0,0705 g H_2O .

Berechnet: C 94,94 H 5,66 %

Gefunden: C 94,20 H 5,75 „ .

D = 29 Min. G = 66 ccm.

III. Benzoesäure (vgl. A. IV).

1. 0,1597 g gaben 0,4019 g CO_2 und 0,0714 g H_2O .

Bei Benutzung des Platinsterne gaben:

2. 0,1173 g gaben 0,2951 g CO_2 und 0,0525 g H_2O .

Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
------------	-----------	------------

	1.	2.	
--	----	----	--

C	68,83	68,63	68,61	fast dieselbe
---	-------	-------	-------	---------------

H	4,96	5,00	5,01	wie unter A. IV.
---	------	------	------	------------------

D = 36 bzw. 17 Min.

G = 65 bzw. 71 ccm.

IV. Zitronensäure (vgl. A. V).

0,1463 g gaben 0,1889 g CO_2 und 0,0637 g H_2O .

Berechnet: C 34,27 H 4,80 %

Gefunden: C 34,28 H 4,87 „ .

D = 22 Min. G = 70 ccm.

V. Kampfer (vgl. A. VII.)

0,1800 g gaben 0,4626 g CO_2 und 0,1529 g H_2O .

Berechnet: C 78,88 H 10,60 %

Gefunden: C 78,85 H 10,69 „ .

D = 30 Min. G = 64 ccm.

VI. Naphthalin (vgl. A. VIII).

0,1613 g gaben 0,5537 g CO_2 und 0,0915 g H_2O .

Berechnet: C 93,70 H 6,30 %

Gefunden: C 93,62 H 6,35 „ .

D = 36 Min. G = 67 ccm.

VII. Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (126,05).

0,1605 g gaben 0,1120 g CO_2 und 0,0695 g H_2O .

Berechnet: C 19,04 H 4,79 %

Gefunden: C 19,03 H 4,85 „ .

D = 19 Min. G = 64 ccm.

Außer diesen lassen sich gewiß auch viele andere organische Substanzen bei dunkler Rotglut vollständig verbrennen; demungeachtet muß man jedoch, wenn eine diesbezüglich unbekannte Substanz vorliegt — in Anbetracht des unter B und C Gesagten — das Verbrennungsrohr bis zur hellen Rotglut erhitzen, um exakte Analysenresultate zu erhalten.

E.

Bei allen bis jetzt ausgeführten Versuchen glühten etwa 10 cm des Verbrennungsrohres. Dies ist aber nicht unbedingt nötig, denn es genügt vollkommen, wenn etwa nur 5 cm des Rohres zur hellen Rotglut erhitzt werden.

Folgende Verbrennungsergebnisse beweisen, daß man auch in diesem Falle genaue Analysenresultate erhalten kann.

I. α -Myrinbutyrat (vgl. A. I).

0,1486 g gaben 0,4480 g CO_2 und 0,1510 g H_2O .

Berechnet: C 82,18 H 11,97 %

Gefunden: C 82,22 H 11,97 „ .

D = 29 Min. G = 71 ccm.

II. Anthracen (vgl. A. III).

0,1429 g gaben 0,4940 g CO_2 und 0,0737 g H_2O .

Berechnet: C 94,34 H 5,66 %

Gefunden: C 94,28 H 5,77 „ .

D = 28 Min. G = 63 ccm.

III. Hydrochinon (vgl. A. VI).

0,1597 g gaben 0,3829 g CO_2 und 0,0793 g H_2O .

Berechnet: C 65,43 H 5,50 %

Gefunden: C 65,39 H 5,56 „ .

D = 21 Min. G = 67 ccm.

IV. Paraffin (vgl. A. IX).

0,1444 g gaben 0,4512 g CO_2 und 0,1918 g H_2O .

Gefunden: C 85,22 %

H 14,87 „

Summe: 100,09 %.

D = 30 Min. G = 60 ccm.

V. Rohrzucker (vgl. A. X).

0,1260 g gaben 0,1945 g CO₂ und 0,0765 g H₂O.

Berechnet: C 42,09 H 6,48 %

Gefunden: C 42,10 H 6,58 „

D = 26 Min. G = 67 ccm.

VI. Stearinsäure (vgl. A. XIII).

0,1285 g gaben 0,8581 g CO₂ und 0,1472 g H₂O.

Berechnet: C 75,98 H 12,76 %

Gefunden: C 76,00 H 12,82 „

D = 19 Min. G = 82 ccm.

VII. Weinsäure (vgl. A. XIII).

0,1846 g gaben 0,2168 g CO₂ und 0,0678 g H₂O.

Berechnet: C 81,99 H 4,03 %

Gefunden: C 82,00 H 4,11 „

D = 15 Min. G = 77 ccm.

Anhang.

Um eine gleichmäßige und relativ schnelle Vergasung der Substanz zu erzielen, bediente ich mich meist des in der Fig. 2 abgebildeten Substanzröhrchens (aus Jenaer Glas) von etwa 15 mm äußerem Durchmesser.

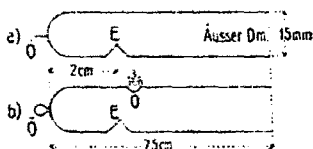


Fig. 2.

E ist eine etwa 3—4 mm tiefe Einkerbung, welche das Weiterfließen der geschmolzenen Substanz verhindert. *O* ist eine kurze Platindraht- oder Glasöse (bzw. Quarzglasöse).

Das Röhrchen *a* wird gewöhnlich nur für solche Substanzen verwendet, welche beim Erhitzen keine oder nur geringe Mengen Kohle abscheiden. Hat man jedoch Substanzen zu verbrennen, welche viel Kohle abscheiden, so wählt man das Röhrchen *b* mit der etwa 3 mm weiten seitlichen Öffnung *O* (weil im Röhrchen *a* die abgeschiedene Kohle etwas zu langsam verbrennen würde).

Das Substanzröhrchen wird, nachdem in ihm die Substanz abgewogen wurde, in das Verbrennungsrohr eingeführt und verbleibt — wenn es die Art der Substanz erlaubt — so lange beim Stopfen, bis man die Luft durch Sauerstoff verdrängt hat. Jetzt werden die Absorptionsapparate angefügt und das Substanzröhrchen nach und nach oder — wenn der Schmelz-

bzw. Siedepunkt der Substanz bekannt ist — gleich bis zu jenem Teilstrich¹⁾ geschoben, bei welchem die Substanz zu vergasen beginnt (was nach etwa 5—8 Minuten geschieht). Dies erkennt man entweder an dem im Kugelrohre des Chlorcalciumapparates sich kondensierenden Wasserdampf oder an dem im Substanzröhrchen auftretenden blauen oder leuchtenden Flämmchen.²⁾ Man überläßt jetzt die Verbrennung sich selbst und achtet nur darauf, daß der Sauerstoffstrom genügend stark bleibt (55 bis 80 ccm in der Minute) und daß das Flämmchen nicht zu groß wird (eventuell nicht aus der Mündung des Röhrchens austritt). Droht dies, so wird das Röhrchen um etwa 0,5—1 cm zurückgezogen. Erlischt dagegen das Flämmchen, so schiebt man das Substanzröhrchen um etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ cm nach vorn. — Die Substanz ist gewöhnlich vollkommen vergast, wenn das geschlossene Ende des Substanzröhrchens beim Nullpunkte der Teilung angelangt ist. Nachher wird das ganze Röhrchen in den bis zur beginnenden, nicht in den bis zur hellen Rotglut erhitzten Teil des Verbrennungsrohres geschoben, wo die eventuell abgeschiedene Kohle ziemlich schnell verbrennt.

Es ist ersichtlich, daß irgendwelche Kondensation von Dämpfen weder im hinteren Teile des Verbrennungsrohres, noch im vorderen Teile des Substanzröhrchens stattfinden kann. Eine teilweise Kondensation kann nur im kurzen Teile des Substanzröhrchens hinter der Einkerbung stattfinden, wo jedoch das Kondensat nach und nach wieder zur Vergasung kommt. Infolgedessen verläuft auch die Verbrennung regelmäßig.

Obschon — in Anbetracht der oben angeführten Analysenresultate (unter A bis E) — das Platin bei der organischen Elementaranalyse (für die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes) ganz entbehrlich wäre, benützte ich es dennoch

¹⁾ Die Temperaturgrade, welche den einzelnen Teilstrichen (am Verbrennungsrohre) entsprechen, ermittelt man ein- für allemal und notiert sich dieselben. So entsprachen z. B. den einzelnen Teilstrichen (von 0—6,5 cm) meines Verbrennungsrohres folgende Temperaturgrade (bei gleichbleibendem Gasdruck von 55 mm Wassersäule): 330, 262, 220, 193, 170, 155, 139, 123, 114, 106, 97, 92, 86 und 79 °.

²⁾ Im Röhrchen „a“ (Fig. 2) tritt dieses Flämmchen etwa 1 cm weit von der Mündung auf und im Röhrchen „b“ hinter der seitlichen Öffnung „O“.

recht oft,¹⁾ aber nicht so sehr seiner katalytischen Wirkung wegen, als vielmehr zur Verhütung von etwaigen Explosionen und als Indikator zur bequemen Beurteilung der Stärke der Vergasung.

Beiden Zwecken dient ein etwa 1 cm breiter, lose zusammengerollter Streifen von Platindrahtnetz oder dünnem Platinblech, welcher in die Mündung des Substanzröhrchens — in welchem die Substanz zuvor abgewogen wurde — eingeschoben wird. Das weitere Verfahren ist das gleiche, wie es oben beschrieben wurde. Man schiebt das Substanzröhrchen — wenn es die Natur der Substanz zuläßt — gleich so weit nach vorn, daß sich die ganze Platinrolle eben in dem bis zur beginnenden Rotglut erhitzten Teile des Verbrennungsrohres befindet. Nach etwa 5 Minuten wird das Platin genügend heiß, um die aus dem hinteren Teile des Substanzröhrchens kommenden Dämpfe (schon jetzt oder später, nachdem das Röhrchen weiter nach vorn geschoben wurde) zur Entzündung zu bringen, ohne daß dabei eine Explosion entstehen würde. Ein Flämmchen tritt nur im Röhrchen mit der seitlichen Öffnung *O* (Fig. 2b), und zwar an dieser auf.

Die Stärke der Vergasung wird nach der Stelle, an welcher die Platinrolle glüht, und nach der Intensität dieses Glühens leicht beurteilt. Bei schwacher Vergasung glüht nämlich nur das hintere Ende der Platinrolle (der übrige Teil bleibt dunkel), bei mäßiger Vergasung glüht nur der mittlere Teil, bei etwas stärkerer Vergasung glüht nur das vordere Ende (günstigster Fall), und bei übermäßiger Vergasung glüht dieser Teil der Platinrolle äußerst lebhaft, wobei — bei ungenügender Sauerstoffzufuhr — die Verbrennung unvollständig wird und eventuell Rußbildung eintreten kann. Dies ist aber leicht dadurch zu vermeiden, daß man das Substanzröhrchen noch rechtzeitig um etwa 0,5—1 cm nach rückwärts zieht. — Erlahmt die Vergasung, so zieht sich auch das Glühen des Platins immer mehr gegen dessen hinteres Ende. In diesem Falle rückt man mit dem Röhrchen um etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ cm nach vorn.

Ein solches Substanzröhrchen — mit der Platindrahtnetzrolle versehen und kombiniert mit der schon erwähnten Ein-

¹⁾ Mit Ausnahme der Versuche unter A.

richtung des Verbrennungsrohres — läßt in bezug auf Einfachheit und Sicherheit der Handhabung und tadellose Verbrennung kaum noch etwas zu wünschen übrig.

Zur Absorption des Wassers dient mir das schon früher erwähnte¹⁾ (mit der Ansatzröhre für den Quercksilberverschluß versehene) U-Rohr (A, Fig. 5), dessen beide Schenkel mit porösem, vorher erhitztem Chlorcalcium²⁾ gefüllt werden. Außerdem gebe ich einige Stückchen von diesem in die Höhlung des Glasstopfens (des dem Verbrennungsrohre zugewandten Schenkels) und verschließe diesen mittels eines kurzen, mit zwei seitlichen Rillen versehenen Kautschukstopfens (α, Fig. 5). Nach je 3—4 Analysen entferne man die schon ziemlich feuchten Stückchen Chlorcalcium und ersetze sie durch frische.³⁾ Auf diese Weise kann man mit ein und derselben Füllung der Schenkel fast unbegrenzt lange auskommen.

Zur Absorption der Hauptmenge des Kohlendioxydes verwende ich eine 50prozent. Kalilauge,⁴⁾ welche mittels einer Pipette leicht und schnell in den aus der Fig. 3 bzw. 4 ersichtlichen Apparat eingefüllt und ebenso leicht und schnell aus diesem entfernt werden kann.⁵⁾ Der Rest des Kohlendioxydes wird durch Natronkalk⁶⁾ absorbiert. (Siehe Fig. 3 S. 730).

S ist eine Flachglasspirale (Glasdicke derselben etwa 0,5 mm). An diesen Apparat schließt sich ein mit Glasstöpseln versehenes U-Rohr, welches zur Hälfte mit trockenem Natronkalk und zur Hälfte mit porösem, vorher erhitztem Chlorcalcium gefüllt wird; es soll die letzten Spuren von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit absorbieren.⁷⁾ Haben diese drei Absorptionsapparate ein möglichst gleiches Volumen, so kann bei allen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 511 (1909).

²⁾ Deunstedt: Ber. 41, 602 (1908).

³⁾ Um das event. Anbacken des feuchten Chlorcalciums an dem Glas- und Kautschukstopfen zu verhindern, werden beide mit etwas Vaseline bestrichen.

⁴⁾ 10 cem solcher Kalilauge absorbieren etwa 2,5 g CO₂.

⁵⁾ In etwa einer Minute kann man den Apparat entleeren und wieder frisch füllen.

⁶⁾ Dazu wird ein trockener Natronkalk benutzt.

⁷⁾ Eine Gewichtszunahme desselben von mehr als 0,004 g ist ein Zeichen, daß der Natronkalk des vorderen U-Rohres (Fig. 3) schon erschöpft ist, was erst nach etwa 60—70 Analysen eintritt.

dreien ein und dasselbe *U*-Rohr (mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt) als Taraapparat benutzt werden (siehe letztes Alinea).

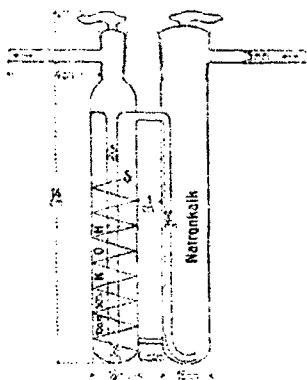


Fig. 3.

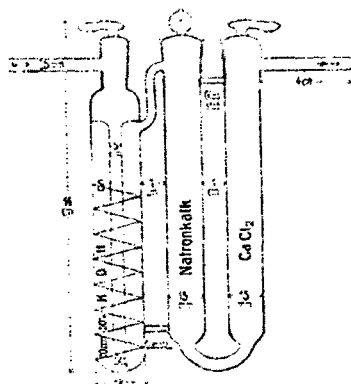


Fig. 4.

Statt ein *U*-Rohr an den Kohlendioxydabsorptionsapparat (Fig. 3) anzuschließen, kann man einen aus der Fig. 4 ersichtlichen Apparat¹⁾ benutzen, wodurch man sich zwar zwei Wägungen erspart, aber man kann in diesem Falle nicht (wie zuvor) zur rechten Zeit erkennen, wann der Natronkalk erschöpft ist.

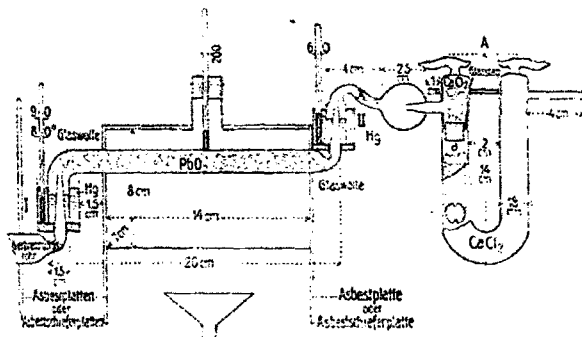


Fig. 5.

Enthält die Substanz Stickstoff, Schwefel oder Halogen, so werden entweder 8—10 cm des vorderen Teiles des Verbrennungrohres wie üblich mit granuliertem Bleisuperoxyd

¹⁾ Derselbe wiegt leer etwa 50 g, gefüllt etwa 90 g.

beschickt oder man nimmt ein besonderes, etwa 15 mm weites (eventuell aus einer gewöhnlichen Biegeglastöhre) entsprechend hergerichtete Rohr¹⁾ (Fig. 5), in welchem sich das Bleisuper-oxyd befindet. Hier soll man aber darauf achten, daß sich das Quecksilber bei I (Fig. 5) nicht zu hoch erhitzt (höchstens bis 90°).

Sollen die Analysenresultate den größten Anforderungen an Genauigkeit genügen, so müssen die üblichen Wägefehler eliminiert werden, und zwar am einfachsten dadurch, daß man als Gewichte Taraapparate nimmt, die den zu wägenden Absorptionsapparaten möglichst genau gleichen²⁾ und sich — wenigstens eine Stunde vor der ersten Wägung, dann während und nach dem Versuche — in der nächsten Nähe der letzteren befinden.

Agram, 22. Mai 1911.

Zur Kenntnis der Atrolactinsäure;

von

Lennart Smith.

(I. Mitteilung.)

Herr Prof. J. M. Lovén veranlaßte mich, das Verhalten der Mandelsäure³⁾ und der Atrolactinsäure gegen optisch aktives Phenäthylamin zu untersuchen. Die Darstellung der Atrolactinsäure gab mir Veranlassung, mich ein wenig mit der Synthese dieser Säure aus Acetophenon und Cyanwasserstoff zu beschäftigen, und da es mir gelang, die beabsichtigte Spaltung durchzuführen, wurden auch einige Untersuchungen sowohl über die aktive als über die inaktive Säure unternommen. Die Um-

¹⁾ Vorteilhaft verwendbar bei einer Verbrennungsröhre aus Quarzglas, weil diese kostspielige Röhre dann nur eine Länge von etwa 40 cm zu haben braucht.

²⁾ Richards: Ber. 40, 2774 (1907).

³⁾ Wegen der Mandelsäure siehe folgende Mitteilung S. 743.

wandlung der Atrolactinsäure in Tropa- und Hydratropasäure, welche Säuren ich in derselben Hinsicht zu studieren beabsichtige, führte mich nebenbei zur Aufklärung einiger bisher nicht völlig klargelegten Verhältnisse.

Im Laufe der Untersuchung fand ich, daß es A. Mc. Kenzie und G. Clough¹⁾ gelungen ist, die racem. Atrolactinsäure mittels Morphin- und Chininsalzen in die optisch-aktiven Komponenten zu spalten. Neuerdings ist von Staudinger und Ruzicka²⁾ die Darstellung der Atrolactinsäure untersucht worden. Indessen sind in beiden Fällen sowohl die Methoden als auch zum Teil die Ergebnisse von den meinigen abweichend, wie die folgende knappe Mitteilung zeigen wird.

Darstellung der Atrolactinsäure.

Die Atrolactinsäure ist nach verschiedenen Methoden dargestellt worden. Ich halte es für überflüssig, die diesbezügliche Literatur hier vollständig zu erwähnen. Die Methode Spiegels³⁾ ist diejenige, die am meisten verwendet wird:

Gepulvertes Cyankalium wird mit Acetophenon überschichtet und dann Salzsäure hinzugetropft. Die ölige Schicht (das „Cyanhydrin“) wird nun abgehoben und durch Auflösen in ihrem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure hydrolysiert; „nach einiger Zeit“ wird ein Luftstrom hindurchgeblasen, ein Überschuß von Natronhydrat hinzugesetzt und die Lösung bis zur neutralen Reaktion des Destillates im Sieden gehalten. Dann wird mit Äther extrahiert, danach sauer gemacht und zum Schluß die gebildete Säure mit Äther aus der Lösung ausgezogen.

Verfährt man genau auf die von Spiegel angegebene Weise, so wird die Ausbeute ziemlich klein. In einem Falle, wo ich erst das Cyanhydrin etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang sich selbst überließ und dann mit dem dreifachen Volumen Salzsäure 24 Stunden lang stehen ließ, erhielt ich ca. 10% der theoretischen Ausbeute. Bei kürzerem Stehen in saurer Lösung fällt die Ausbeute noch schlechter aus.

Staudinger und Ruzicka führen an: „In der Tat sind die Ausbeuten nach Spiegels Methode sehr gering.“ Beim Arbeiten mit größeren Quantitäten fanden sie es vorteilhaft, das Cyankalium in Wasser zu lösen und das Acetophenon in ätherischer Lösung zu verwenden. In

¹⁾ Journ. Chem. Soc. May 1910.

²⁾ Ann. Chem. 380, 275. ³⁾ Ber. 14, 1352.

diesem Falle „ist es immer notwendig, einen Überschuß von Cyankalium zu verwenden, da sonst nur wenig Nitril entsteht. Nicht notwendig ist es, nach dem Salzsäurezusatz längere Zeit stehen zu lassen, da die Ausbeute dadurch nicht erhöht wird“. Mit $2\frac{1}{2}$ Mol Cyankalium, 2 Mol konzentrierter Salzsäure auf 1 Mol Acetophenon fanden sie dann, wenn das Cyanhydrin nach einer Stunde hydrolysiert wurde (siehe unten), in einem angeführten Falle 28%, in einem anderen (bei fast gleichem Verfahren) 41% der theoretischen Menge Atrolactinsäure + Atrolactinsäureamid. Das Amid ist jedoch nach ihnen nicht völlig quantitativ in die Säure überzuführen.

Mit kleinen Quantitäten ist die Methode Spiegels mit einer geringen Veränderung ziemlich verwendbar. Ich überließ das Cyanhydringemisch $1\frac{1}{2}$ Tag sich selbst (wahrscheinlich ist diese lange Zeit nicht notwendig) und konnte dann bei äquivalenten Mengen Cyanwasserstoff und Acetophenon 28% Säure isolieren. Bei so lange dauernder Einwirkung ist es ohne Belang, ob die wäßrige Schicht Überschuß von Säure oder Cyankalium enthält.

Da bei Gegenwart von Wasser das Cyanhydrin bei längerem Stehen von Humusstoffen sehr verunreinigt wird und von der wäßrigen Schicht sehr schwer zu trennen ist, und da es mir weiter wünschenswert schien, die Gegenwart von zwei Schichten, zu vermeiden, machte ich einige Versuche, bei welchen ich statt Salzsäure mich des Eisessigs bediente, welcher meines Wissens bei derartigen Synthesen nicht häufig Verwendung findet. Man vermeidet ja hier auch die Gefahr, welche mit konzentrierter Salzsäure auch bei gutem Umschütteln denkbar ist, daß die Säure auf den freien Cyanwasserstoff einwirken kann.

Im hiesigen Laboratorium verwendet man nach Prof. J. M. Lovén die Eisessigmethode auf folgende Weise: Das Keton wird in Eisessig gelöst und dann eine konzentrierte Cyankaliumlösung hinzugefügt. Man verwendet so viel Eisessig, daß die Lösung homogen bleibt. Nun versetzt man mit Wasser, bis bei weiterem Zusatz keine Trübung mehr entsteht, nimmt das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter auf und verseift es. — Indessen verläuft die Reaktion bei Acetophenon äußerst langsam, was vielleicht (nach Lapworth¹⁾ der Gegenwart von Wasserstoffionen zuzuschreiben ist. Im Beginn (nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde) ist gar keine Säure zu bemerken, nach 2 Tagen erhält man 8%, nach 5 Tagen 18% und nach 23 Tagen 31%. Ich verwandte hier auf 1 Mol Acetophenon

¹⁾ Journ. of Chem. Soc. 2, 995 (1903).

$1\frac{1}{10}$ Mol KCN und das $2\frac{1}{2}$ fache Volumen des Ketons an Eisessig. Mit $1\frac{1}{2}$ Mol KN betrug die Ausbeute 45% nach dieser Zeit. Die Temperatur war während dieser Zeit 10° – 12° . Vielleicht ist durch gelindes Erwärmen die Geschwindigkeit zu erhöhen. Das erhaltene Produkt war beinahe farblos.

Zu Darstellung der Säure verfährt man auch zweckmäßig auf die Weise, daß man in der Methode Spiegels die Salzsäure durch 99prozent. Essigsäure ersetzt. Acetophenon und Cyankalium werden zu einem homogenen Brei ausgerührt, und dann wird die Säure zugetröpfelt. Nach einiger Zeit wird die erhaltene anscheinend feste Masse entweder mit wenig Wasser versetzt und das Cyanhydrin wie vorher mit ein wenig Äther abgeschieden, oder man extrahiert direkt mit Äther (Verseifung siehe unten). Mit 10% Überschuß von Cyanwasserstoff und etwas mehr Säure wurden erhalten: nach $\frac{1}{2}$ Stunde 19%, nach $3\frac{1}{3}$ Stunden 28% und bei längerem Stehen 38%. $1\frac{1}{2}$ Mol Cyankalium ergab nach einigen Tagen 45%.

Um das erwähnte Erstarren zu vermeiden, versuchte ich auch das Keton in Lösung zu verwenden. 1 Mol Acetophenon wurde in 100 ccm Alkohol (96prozent.) gelöst und auf $1\frac{1}{4}$ Mol gepulvertes Cyankalium geschichtet, und dann $\frac{1}{10}$ Mol Eisessig hinzugesetzt. Nach drei Stunden wurde verseift. Ausbeute: 36%. Nahm ich 500 ccm Alkohol, so wurde die Ausbeute nur 17% nach dieser Zeit, und mit 500 ccm Petroleumäther 21%. 100 ccm Äther gaben unter denselben Umständen nur 30%. Ich zog es vor, mit folgenden Proportionen zu arbeiten: 1 Mol Acetophenon, $\frac{1}{10}$ Mol Cyankalium, ca. $1\frac{1}{4}$ Mol Eisessig und 250 ccm Äther. Die Säure wird dann sehr rein. Ich ließ etwa einen Tag lang stehen. Ausbeute 30%. Mehr Äther und Wasser scheinen die Ausbeute zu erniedrigen. Bei $1\frac{1}{2}$ Mol Cyankalium: 33%.

Nachdem ich von den Untersuchungen von Staudinger und Ruzicka Kenntnis erhalten hatte, machte ich mit Äther einige Versuche, wobei größerer Überschuß von Cyankalium zur Verwendung kam. Es ist mir jedoch in diesem Falle nicht gelungen, die Ausbeute über 40% zu steigern. $2\frac{1}{2}$ Mol Cyankalium und $2\frac{1}{5}$ Mol Eisessig (100prozent. mit 10 ccm Wasser versetzt) auf 1 Mol Acetophenon ergaben in 100 ccm Äther nach 3 Stunden 40%. Mit 500 ccm Äther nur 22% nach dieser Zeit. Ein reineres Produkt in derselben Ausbeute erhält man beim Arbeiten in saurer Lösung. — Eiskühlen beim Zusatz

der Essigsäure kam in der Regel nicht zur Verwendung. Die benutzten Mengen waren $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ Mol, weshalb kleine Verluste nicht zu vermeiden waren. Einfluß der Temperatur bei längerem Stehen ist auch nicht ausgeschlossen.

Zu erwähnen ist, daß diese Einwirkung der Zeit auf die Reaktion Spiegels von Janssen¹⁾ beobachtet worden ist. Beim Darstellen des Hydratropasäurenitrils aus dem Acetophenoncyanhydrin ließ er das Gemisch 24 Stunden stehen.

Die Hydrolyse des Cyanhydrins ist auch vielfach untersucht worden. Staudinger und Ruzicka liefern auch eine Übersicht dieser Arbeiten. — Die Methode Spiegels ist ziemlich befriedigend, wenn man nur in einem geschlossenen Gefäße 1—2 Tage lang stehen läßt. Man kann zweckmäßig den Überschuß von Salzsäure im Vakuum mit festem Kali absorbieren lassen. Viel besser ist jedoch die Verwendung von Chlorwasserstoff in Gasform, wie Staudinger und Ruzicka auch fanden. Man kann sich jedoch mit dem gleichen Volumen Salzsäure begnügen. Die Stärke derselben ist ziemlich gleichgültig. Das Cyanhydrin kann auch zu seinem gleichen Volumen Wasser gesetzt werden, wonach man das Gemisch mit Salzsäuregas sättigt. Die Reaktion ist bereits nach der Sättigung beendet. Nach dem Alkalischemachen der Lösung wird das Acetophenon mit Wasserdampf überdestilliert. — Bei kleinen Mengen kann man sehr bequem die ätherische Lösung direkt zu wenig konzentrierter Salzsäure setzen und dann wie oben verfahren. Dagegen ist es von erheblichem Nachteil, wenn man, mit Eisessiglösung arbeitend, direkt in diese Chlorwasserstoff einleitet, was möglicherweise im Zusammenhang mit der Schwerlöslichkeit des Salmiaks in dieser Lösung steht.

Daß die konzentrierte Salzsäure nur zur Bildung des Amids, nicht der Säure, führt, konnte ich leicht konstatieren, da ja das Amid in der Salzsäure leicht, die Atrolactinsäure darin schwer löslich ist.

Wenn ich das Kochen mit Alkali unterließ und nur in der Kälte alkalisch machte und einige Male extrahierte, gaben nach dem Sauer machen fortgesetzte ätherische Auszüge keinen oder sehr geringen Rückstand.

¹⁾ Ann. Chem. 250, 135.

Von der Beständigkeit des Cyanhydrins überzeugte ich mich auf die folgende Weise: Von zwei parallelen Versuchen, in welchen im ersten Falle das Cyanhydrin nach einigen Stunden hydrolysiert wurde, im zweiten nach 6tägigem Stehen über Schwefelsäure — 2 Tage bei 20 mm —, ergab der erste 28% der zweite 33% der theoretischen Ausbeute. — Ein in Wasser und Äther schwer lösliches Kondensationsprodukt trat bei diesem Verfahren wie bei dem Staudingers auf, besonders bei Verwendung von größeren Mengen Cyankalium, aber stets in geringen Mengen.

Bei den mannigfaltigen Operationen bei einer Synthese dieser Art sind Fehler vielleicht nicht zu vermeiden; ich habe eben deswegen meine Versuche im allgemeinen nicht kontrollieren können, sondern mußte mich mit der relativen Übereinstimmung begnügen.

Aus dem Obenstehenden ist ersichtlich, daß die verschiedenen Hydrolysemethoden ziemlich ungleiche Resultate liefern. Die oben angeführten Prozentziffern sind jedoch unter sich vergleichbar, wovon ich mich durch Versuche stets überzeugt habe.

Die inaktive Atrolactinsäure.

Am eingehendsten ist diese von Fittig und Wurster¹⁾ studiert worden. Sie stellten die Ca-, Ba- und Zn-Salze dar. Sie behaupten, daß Krystallwasser nicht oder sehr langsam im Exsiccator entweiche. Grignard²⁾ konnte die Säure mit $\frac{1}{2}$ H₂O durch Trocknen an der Luft nicht erhalten.

Analyse: 0,4094 g luftgetrocknete Säure wurden von 22,46 ccm 0,1043 n-Barytlösung neutralisiert. 0,6524 g verloren bei 75° 0,0835 g Wasser.

	Äqu.-Gew.	H ₂ O
Gef.:	174,8	5,14%
Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₃ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O:	175,1	5,15 „.

Die reine, aus Wasser krystallisierte Säure bleibt in unserem Klima unverändert beim Liegen an der Luft. Ich habe große, wasserhelle Krystalle monatelang frei aufbewahren können, ohne daß sie an Glanz oder Durchsichtigkeit abnahmen. Im Exsiccator bei gewöhnlichem Drucke entweicht die erste Hälfte

¹⁾ Ann. Chem. 195, 153.

²⁾ Compt. rend. 135, 627.

des Wassers in einigen Wochen, die andere war nach fünf Monaten noch nicht völlig entwichen, was man durch graphische Darstellung des prozentigen Gewichtsverlustes am leichtesten wahrnimmt.

Die Löslichkeit in Wasser wurde im Thermostaten bei 18,0°, 25,0° und 30,0° bestimmt. Sie ist im Mittel 17,04 g, 21,17 g und 25,65 g pro Liter und steigt somit rasch mit der Temperatur an.

Die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens wurde bei 25,0° nach Kohlrausch-Ostwald vorgenommen. Die chloridfreie Säure, zuerst durch Tierkohle gereinigt, wurde dann unter Vermeiden von längerer Erhitzung zweimal aus Wasser umkrystallisiert und dann auf Filtrierpapier getrocknet. Sp. Leitvermögen des Wassers: 1,8.10⁻⁶. Dafür ist nicht corr. $\mu \infty = 369$ (nach Ostwald). v = Verdünnung in Litern, $\mu = \text{äqu. Leitvermögen}$.

v	μ_1	μ_2	K_1	K_2
16	28,34	26,11	0,0348	0,0337
32	36,89	36,44	0,0347	0,0338
64	50,76	50,68	0,0345	0,0340
128	69,35	69,48	0,0340	0,0340
256	93,68	94,22	0,0338	0,0341
512	124,8	125,9	0,0337	0,0345
1024	163,1		0,0342	

Im Mittel: $K_1 = 0,0342$ und $K_2 = 0,0340$,
oder: $K = 0,0341$.

Neutrale Salze.

Von neutralen Salzen stellte ich die folgenden dar:

Kaliumsalz: Leicht löslich. Krystallisiert wohl in Tafeln von beinahe rechtem Winkel.

0,3016 g verloren bei 110° 0,0448 g Wasser und gaben 0,1074 g K_2SO_4 .

	K	H ₂ O
Gef.:	15,98	14,85%
Ber. für $KC_6H_7O_3 + 2H_2O$:	16,28	14,99 „

Natriumsalz: Leicht löslich. Krystallisiert nicht besonders gut. Rechteckige Tafeln.

0,3019 g gaben bei 105° 0,0483 g Wasser und 0,0948 g Na_2SO_4 .

	H ₂ O	Na
Gef.:	16,00	10,17%
Ber. für $NaC_6H_7O_3 + 2H_2O$:	15,99	10,24 „

Magnesiumsalz: Ziemlich schwer löslich. Nadeln. Das Krystallwasser konnte nicht durch Erhitzen bestimmt werden. Im Exsiccator entweicht es sehr langsam.

738 Smith: Zur Kenntnis der Atrolactinsäure.

0,8160 g gaben 0,0876 g $MgSO_4$.

Ber. für $Mg(C_9H_7O_4)_2 + 2H_2O$:	Gef.:
Mg. 6,28	6,24%

Strontiumsalm: Nicht schwer löslich. Dicke Prismen.

0,8874 g verloren 0,0491 g Wasser bei 130° und gaben 0,1268 g $SrSO_4$.

	H_2O	Sr
Gef.:	14,64	17,85%
Ber. für $Sr(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$:	14,71	17,89 „

Saure Salze.

Die Säure bildet auch saure Salze. Untersucht ist bisher nur das saure Calciumsalz, welches ich auf die folgende Weise am besten erhielt. $\frac{1}{100}$ Mol der Säure in 50 ccm Wasser wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert und zu der noch warmen Lösung setzte ich eine ungefähr gleiche Menge der freien Säure, in wenig Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in Nadeln, die zu harten Bällen zusammenwachsen. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in warmem Wasser, und kann aus wäßrigem Alkohol oder Eisessig unverändert umkrystallisiert werden. Bleibt bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° beinahe völlig unverändert. Schmilzt bei 216° (unkorr.) unter Zersetzung.

0,7080 g luftgetrocknete Substanz wurde von 19,32 ccm 0,1042 n- $Ba(OH)_2$ neutralisiert.

(I) 0,3250 g gaben 0,0633 g $CaSO_4$ und (II) 0,3139 g gaben 0,0610 g $CaSO_4$.

	Äqu.-Gew.	Ca
Gef.:	351,7	(I) 5,71, (II) 5,72%
Ber. für $Ca(C_9H_7O_4)_2 \cdot (C_9H_7O_4)_2$:	351,2	5,69 „

Spaltung der Säure in ihre aktiven Komponenten.

17,5 g ($\frac{1}{10}$ Mol) der Säure wurden in 60 ccm Wasser gelöst und mit 12,1 g l-Phenäthylamin (aus dem sauren wein-sauren Salze)¹⁾ versetzt. Die Lösung erstarrte nach einigen Augenblicken zu einem Brei von Krystallen, die nach einigen Stunden abgesaugt wurden. Ausbeute: 13,2 g. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus dem doppelten Gewichte Wasser zeigte die bei 20° gesättigte Lösung im 1 dm-Rohr eine Drehung

¹⁾ Lovén, Dies Journ. 72. 307.

von $+2^{\circ}15'$, welche nach fortgesetztem Umkrystallisieren unverändert blieb.

Die beiden Salze scheinen gleiche Zusammensetzung zu haben. Von der reinen schwer löslichen Form konnte ich, wegen Ermangelung an Substanz, nur eine Stickstoffbestimmung machen. Vollständig analysiert wurde das aus der ersten Mutterlauge sich später abscheidende leicht lösliche Salz, das jedoch in reinem Zustande schwer zu erhalten ist.

Stickstoffbestimmung des schwerlöslichen Salzes ergab:

Gef.:	N	5,10	Ber. für $C_{17}H_{21}O_5N$:	4,88%
-------	---	------	-------------------------------	-------

Analyse des leichtlöslichen Salzes:

	C	H	N
Gef.:	71,62	7,15	5,02%
Ber. nach Obenstehendem:	71,02	7,37	4,88 „

Aus dem schwer löslichen Salze setzte ich die Säure in Freiheit mit Schwefelsäure, extrahierte mit Äther und krystallisierte das erhaltene Produkt aus kaltem Wasser um, das im Vakuumexsiccator verdunstet wurde. Die Säure wurde dann als 4—5 cm lange seidenglänzende Stäbe erhalten. Bisweilen scheiden sich dicke Prismen ab, besonders beim Impfen der Lösung. Die Säure wird nicht leicht racemisiert.

0,1079 g Säure verbrauchten 6,26 ccm 0,1036 n-Ba(OH)₂.
Äqu.-Gew. Gef.: 166,5. Ber. für $C_9H_{10}O_5$: 166,1.

Die Säure schmilzt unscharf zufolge Wasserabgabe in der Nähe des Schmelzpunktes. Bei ziemlich raschem Erhitzen fand ich $116,5^{\circ}$ — $117,0^{\circ}$.

Mc. Kenzie und Clough bestimmten die Drehung in Alkohol, Aceton und Wasser. Ich beschränkte mich auf einige Bestimmungen in Wasser, hauptsächlich bei 20° . Der Temperaturkoeffizient der Drehung ist wahrscheinlich negativ, jedenfalls sehr klein und in diesem Falle beinahe von der Größe der Versuchsfehler.

$c = g$ auf 100 ccm der Lösung. $l =$ Länge des Rohres.

$c = 1,591$;	$l = 1$;	$T = 13^{\circ}$;	$\alpha = +53,7$;	$[\alpha_D]^{18} = +56,0^{\circ}$;
„	„	$T = 20^{\circ}$;	$\alpha = +51,2$;	$[\alpha_D]^{20} = +53,5^{\circ}$;
$c = 2,078$;	$l = 2,2$;	$T = 14,5^{\circ}$;	$\alpha = +142,5'$;	$[\alpha_D]^{14,5} = +52,0^{\circ}$;
„	„	$T = 20^{\circ}$;	$\alpha = +142,5'$;	$[\alpha_D]^{20} = +52,0^{\circ}$;
$c = 2,087$;	$l = 2,2$;	$T = 14^{\circ}$;	$\alpha = +141,7'$;	$[\alpha_D]^{14} = +51,5^{\circ}$;
„	„	$T = 20^{\circ}$;	$\alpha = +140,5'$;	$[\alpha_D]^{20} = +51,0^{\circ}$;

740 Smith: Zur Kenntnis der Atrolactinsäure.

$c = 2,148$; $l = 1$; $T = 20^\circ$; $\alpha = + 67,2'$; $[\alpha_D]^{20} = + 52,0^\circ$;
 $c = 6,02$; $l = 1$; $T = 20^\circ$; $\alpha = + 180,5'$; $[\alpha_D]^{20} = + 50,0^\circ$.

Eine Probe, die zweimal aus kaltem Wasser umkrystallisiert worden war:

$c = 2,068$; $l = 2,2$; $T = 18^\circ$; $\alpha = + 140,5'$; $[\alpha_D] = + 51,5^\circ$.
 „ „ „ $T = 20^\circ$; $\alpha = + 138,0'$; $[\alpha_D] = + 50,5^\circ$.

Mc. Kenzie und G. Clough¹⁾ führen an:

$c = 1,5892$; $l = 4$; $[\alpha_D]^{13} = - 52,5^\circ$; $T = 18^\circ$.
 $c = 2,160$; $l = 2$; $[\alpha_D]^{14,5} = - 51,1^\circ$; $T = 14,5^\circ$.

Die l-Form wurde auf die folgende Weise gewonnen. Aus der ersten Mutterlauge vom Salze von l-Phenäthylamin und d-Atrolactinsäure wurde durch Schwefelsäure und Äther die Säure in Freiheit gesetzt und dann mit d-Phenäthylamin (aus dem äpfelsauren Salze) behandelt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden umkrystallisiert, bis die Drehung der bei 20° gesättigten Mutterlauge im 1-dm-Rohr — $2^\circ 17'$ betrug.

Smp. der wie vorher gereinigten und im Exsiccator getrockneten Säure: 116° .

Drehung: $c = 2,001$; $l = 2,2$; $T = 20^\circ$; $\alpha = - 137,5'$;
 $[\alpha_D]^{20} = - 52,0^\circ$.

Die Löslichkeit der reinen rechtsdrehenden Säure betrug bei $18,0^\circ$, $25,0^\circ$ und $30,0^\circ$ (im Mittel) 52,0 g, 64,3 g und 76,2 g pro Liter resp. Die zu diesen Bestimmungen benutzte Substanz wurde zuletzt regeneriert und auf ihr Drehungsvermögen geprüft: $c = 2,697$; $l = 1$; $T = 20^\circ$; $[\alpha_D]^{20} = + 50,0^\circ$.

Von der activen Säure stellte ich folgende Salze dar:

Bariumsalz: In der Kälte sehr leicht löslich, scheidet es sich beim Erwärmen seiner Lösung ab.

0,2080 g gaben 0,1013 g $BaSO_4$. 0,0959 g verloren bei 130° 0,0016 g Wasser.

	H_2O	Ba
Gef.:	1,67	28,67%
Ber. für $Ba(C_9H_9O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$:	1,89	28,88 „

Calciumsalz: Ziemlich löslich. Hexagonale Tafeln.

0,2311 g verloren bei 120° 0,0341 g Wasser und gaben 0,0721 g $CaSO_4$.

	H_2O	Ca
Gef.:	14,75	9,19%
Ber. für $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$:	14,55	9,25 „

¹⁾ a. a. O.

Kaliumsalz: Äußerst leicht löslich, bildet es seiden-glänzende, luftbeständige Nadeln.

0,2062 verloren bei 110° 0,0315 g Wasser und gaben 0,0742 g K_2SO_4 .

	H ₂ O	K
Gef.:	15,28	16,15%
Ber. für $K_2C_8H_7O_6 + 2H_2O$:	15,00	16,28 „

Atrolactinsäure und konzentrierte Salzsäure.

Die Atrolactinsäure ist leicht in Hydratropasäure über-zuführen (vgl. auch V. Meyer und Janssen, Ann. Chem. 250, 135). 30 g Atrolactinsäure und 450 g konzentrierte Salzsäure wurden nach Bougault¹⁾ $\frac{3}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde in Alkali gelöst, mit Tierkohle entfärbt und schließlich in wäßriger Lösung mit 2,5% Natriumamalgam (75prozent. Überschuß) reduziert. Die erhaltene Hydratropasäure wurde zweimal bei gewöhnlichem Druck fraktioniert; sie scheint jedoch längeres Erhitzen bei dieser Temperatur nicht ertragen zu können. Es bildet sich im Fraktionierkolben ein Rückstand von höher siedenden Pro-dukten. Ausbeute: 10,5 g, bei 258°—260° siedend.

Bei der Darstellung von Tropasäure ist es, wenn man von der freien Säure ausgeht, vorteilhaft, nach Merling²⁾ und Ladenburg³⁾ zu arbeiten. Anfänglich verfuhr ich nach Spiegel⁴⁾, der, von Acetophenoncyanhydrin ausgehend, als der erste auf diesem Wege zur Tropasäure gelangte. 20 g Atrolactinsäure und 50 g konzentrierte Salzsäure wurden in zugeschmolzenem Rohre 4 Stunden lang auf 130°—135° erhitzt. Nach Erkalten lag auf dem Boden eine braune Krystallmasse, die in kalter Sodalösung vollständig, aber äußerst langsam, in Lösung ging und beim Sauermachen ölig ausfiel. Das Öl, das nach einer Weile harzartig erstarrte, war in Äther löslich. Nach Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand mit warmem Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei ca. ein Drittel in Lösung ging. Hieraus erhielt ich hauptsächlich die charakteristischen Krystalle der α -Phenyl- β -Chlorpropionsäure (vom Smp. 87° bis 88°) und daneben eine geringe Menge einer schmierigen Masse,

¹⁾ Compt. rend. 146, 766.

²⁾ Ann. Chem. 209, 1.

³⁾ Ann. Chem. 217, 109.

⁴⁾ Ber. 14, 235.

die langsam feine Nadeln absetzte. Sie sind noch nicht untersucht worden.

Den in Schwefelkokenstoff unlöslichen Rest versuchte ich aus vielen Lösungsmitteln umzukristallisieren, konnte jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt erhalten. Ich nahm zuletzt Alkohol und Wasser zu gleichen Volumen. Aus der heiß gesättigten Lösung schieden sich in geschlossenem Gefäß langsam kleine, zu Bällen gruppierte Nadeln (6 g) aus, die den Smp. 234° — 236° zeigten und das Äqu.-Gew. 147,8 (für Isatropasäure ber. 148,1) hatten. Aus dem Filtrate wurde der Alkohol verdunstet, das abgeschiedene Öl in Ammoniak gelöst und mit Baryumchlorid ca. 1,5 g β -Isatropasäure als Baryumsalz isoliert.¹⁾ In der Lösung fand ich überwiegend α -Isatropasäure, durch ein wenig β -Säure verunreinigt.

Die Umwandlung der Atrolactinsäure durch konzentrierte Salzsäure scheint somit sich in nachstehender Reihenfolge zu vollziehen: Atrolactinsäure, Atropasäure, α -Phenyl- β -Chlorpropionsäure, Isatropasäure.

Diese Verhältnisse wurden von Kraut²⁾ beobachtet, wenn er Atropin bei 100° mit konzentrierter Salzsäure behandelte, und noch früher von Lossen.³⁾ Kraut fand dasselbe amorphe Produkt, dessen Zusammensetzung diejenige der Atropasäure war und dessen ganzes Verhalten mit obenstehendem übereinstimmt. Er erwähnt auch, daß diese Säure bei anhaltendem Kochen mit Wasser langsam zu krystallinischer Isotropasäure erstarrte, wobei auch die Löslichkeit in Äther verloren ging. Fittig⁴⁾ behauptet, das Produkt Krauts sei Atropasäure. Merling⁵⁾, welcher dasselbe aus Atropasäure und Salzsäure bei 137° bekam und den Irrtum Fittigs nachwies, glaubte, es sei mit dem Tropicid von Ladenburg⁶⁾ identisch. Dieser Körper soll sich aus Tropasäure bei 160° , mit konzentrierter Salzsäure bei 180° und nach Liebermann und Limpach⁷⁾ durch längere Behandlung mit Salzsäure bei 100° ergeben. Die Übereinstimmung des Verhaltens dieser beiden Körper ist in der Tat auffallend. Wahrscheinlich ist das Tropicid, welches ja niemals in krystallisiertem Zustande erhalten worden ist, je nach der Art und der Dauer der Behandlung ein Gemisch verschiedener Säuren, wie Tropa-, Atropa-, α -Phenyl- β -chlorpropionsäure, Isatropasäuren und anderen, unter welchen vielleicht zuweilen die genannte Substanz sich befindet. Es ist

¹⁾ Fittig, Ann. Chem. 195, 150.

²⁾ Ann. Chem. 148, 241. ³⁾ Das. 138, 232.

⁴⁾ Das. 195, 150. ⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ Ber. 12, 947. ⁷⁾ Ber. 26, 927.

ja auch schwer zu verstehen, warum Tropasäure, die mit Salzsäure bei 180° Isatropasäure gibt, bei 180° mit dieser Tropic geben sollte.

Um wenigstens einen Fall zu untersuchen, erhitzte ich reine Tropasäure (Smp. 117°—118°) 4 Stunden lang auf 170° bis 180°. Die entstandene glasartige Masse ging durch gelindes Erwärmen mit 2 Prozent Ammoniak auf dem Wasserbade beinahe vollständig in Lösung. Diese gab mit Bariumchlorid eine kleine Fällung von β -isatropasäurem Baryt. Nach dem Sauer machen konnte ich die in warmem Wasser lösliche Tropasäure (Smp. 115°—116°) und Atropasäure (Smp. 105°) in ungefähr gleichen Mengen isolieren. Hauptsächlich war hier Atropasäure neben geringeren Mengen α - und β -Isatropasäure gebildet worden.

Ich beabsichtige, die Untersuchung betreffs einiger Punkte noch zu vervollständigen.

Lund, Universitätslaboratorium, Juli 1911.

Spaltung der Mandelsäure durch Phenäthylamin in ihre aktiven Komponenten;

von

Lennart Smith.

(II. Mitteilung.)

Die Säure, in ihrem vierfachen Gewichte Wasser gelöst, wurde mit l-Phenäthylamin¹⁾ neutralisiert. Die übersättigte Lösung schied nach einigen Minuten etwas mehr als die Hälfte des gelösten Salzes ab. Dieses wurde dann dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Drehung der bei 20° gesättigten Mutterlauge war dann konstant. Mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert, zeigte der im Exsiccator getrocknete Rückstand folgende Drehung:

l = Länge des Rohres. c = Substanz auf 100 g der Lösung.
 $c = 2,925$; $l = 1$; $T = 20^\circ$; $\alpha_D = +4,57^\circ$.

¹⁾ J. Lovén, Dies. Journ. 72, 307.

744 Smith: Über α -Phenyl- α -äthylglykolsäure.

Lewkowitsch fand: ¹⁾

$$c = 2,928; \quad l = 1; \quad T = 20^\circ; \quad \alpha_D = -4,61^\circ.$$

Analyse des schwerlöslichen Salzes:

	C	H	N
Gef. I	69,80	7,06	
II	69,69	6,98	5,80%
Ber. für $C_{16}H_{19}O_4N$:	70,29	7,01	5,18 „ .

Aus der Mutterlauge der d-Krystalle wurde die l-Säure isoliert und das d-Phenäthylaminsalz derselben gebildet. Nach zweimaliger Umkrystallisation war die Drehung konstant. Die l-Säure ergab:

$$c = 2,928; \quad l = 1; \quad T = 20^\circ; \quad \alpha_D = -4,57^\circ.$$

Somit war die Spaltung vollständig.

Lund, Universitätslaboratorium, Juli 1911.

Über α -Phenyl- α -äthylglykolsäure;

von

Lennart Smith.

(III. Mitteilung.)

Diese Säure wurde bisher nur nach einer von Grignard²⁾ angegebenen Methode dargestellt. Ich verfuhr wie bei Atrolactinsäure³⁾ mit gutem Resultat auf folgende Weise: 1 Mol Propiophenon, welches sehr vorteilhaft nach Pampel und Schmidt⁴⁾ zu erhalten ist, wird auf $1\frac{1}{10}$ Mol Cyankalium geschichtet und $1\frac{1}{4}$ Mol Eisessig von 99% unter Umschütteln und Kühlen mit Wasser hinzugesetzt. Nach zwei Tagen wurde mit Salzsäuregas in Ätherlösung und durch nachheriges Kochen mit Überschuß von Natronhydrat hydrolysiert. — Die Salzsäure führt, wie bei der Atrolactinsäure, nur zur Bildung des

¹⁾ Ber. 16, 1566.

²⁾ Compt. rend. 135, 627.

³⁾ Siehe die I. Mitteilung.

⁴⁾ Ber. 19, 2896.

Amids. — Die Säure fällt, wenn man sauer macht, größtenteils aus und der Rest wird mit Äther extrahiert. Ausbeute: 49% der theoretischen.

Die rohe Säure, die sehr rein ist, wurde in Soda in der Kälte gelöst, die Lösung filtriert und nach dem Sauermachen heiß mit Tierkohle entfärbt. Aus wässriger Lösung scheidet sich die Säure in Nadeln aus. Sie ist schwerer löslich als die Atrolactinsäure: Ein Liter löst etwa 6 g bei Zimmertemperatur. Den Schmelzpunkt fand ich zu $132,5^{\circ}$ und nach nochmaligem Umkrystallisieren zu $132,0^{\circ}$ (korr.). Grignard gibt 126° an.

0,8699 g luftgetrocknete Substanz verbrauchten 19,65 cem 0,1043 n-Ba(OH)₂.

Gef.:	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :
Äqu.-Gew. 180,8	180,1%.

Zur Zerlegung der Säure in die optisch-aktiven Komponenten bereitete ich das Salz mit d-Phenäthylamin¹⁾, welches dann sechsmal aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Man nimmt zweckmäßig ca. das 6fache Gewicht Wasser. Das reine Salz bildet dünne Tafeln. Aus diesem setzte ich die Säure durch Schwefelsäure und Äther in Freiheit. Der Rückstand der Ätherlösung gab in wässriger Lösung nach Trocknen im Vakuum folgende Drehung:

$$T = 18^{\circ}; \quad l = 2,2; \quad c = 0,7032; \quad \alpha = -13,0'; \quad [\alpha_D]^{18} = -14^{\circ}.$$

Die Löslichkeit der aktiven Säure ist sehr wenig größer als die der inaktiven. — Ich hoffe hierüber bald Näheres berichten zu können.

Lund, Universitätslaboratorium, Juli 1911.

¹⁾ Lovén, Dies. Journ. [2] 72, 307.

Über die Verwandlungen der Thio- und Selenphosphorsäureester;

von

P. Pistschimuka.

Bekanntlich gibt es zwei Reihen isomerer Ester der Thio- kohlensäure-, Thiokohlen- $[\text{SC}(\text{OR})_2]$ und Carbothion- $[\text{OC}(\text{OR})(\text{SR})]$ -Ester. Man sollte auch für die Thiophosphorsäureester die Existenz zweier Isomerenreihen, z. B. $\text{SP}(\text{OR})_3$ und $\text{OP}(\text{SR})(\text{OR})_2$ u. a. erwarten. Doch konnte L. Carius¹⁾, der einzige Erforscher der Reaktionen und Verwandlungen der Thiophosphorsäureester, keine Isomerie bei diesen Verbindungen entdecken und erhielt bei allen möglichen Reaktionen nur Derivate des Esters $\text{SP}(\text{OR})_3$.

Das genauere Studium der Cariusschen Arbeit ließ vermuten, daß durch Anwendung vollkommener Methoden beide Isomerenreihen erhalten werden können. In der Tat ist es mir gelungen, nicht nur beide Reihen der isomeren Ester darzustellen, sondern auch die Ester der einen Reihe in diejenigen der andern zu verwandeln und die Mechanik dieser Verwandlung durch die Erforschung von Komplexverbindungen der erhaltenen Ester mit verschiedenen Substanzen aufzuklären.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Komplexverbindungen sich unter Bildung von mit den Estern isomeren Säuren zersetzen können, d. h. daß die Zersetzung von Komplexverbindungen von einer intramolekularen Umlagerung begleitet wird. Weiter wurde festgestellt, daß Alkalien, Alkoholate, Jodüre und Ammoniak zur Bildung von ebenfalls isomeren Salzen und Estern führen, obgleich in diesem Falle keine Komplexverbindungen konstatiert werden konnten. Die vollkommene Analogie im Bau der Spaltungsprodukte läßt aber vermuten, daß auch diese Substanzen (NH_3 , RJ u. a.) unbeständige Komplexverbindungen als Zwischenprodukte bilden,

¹⁾ L. Carius, „Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren“. Heidelberg 1861.

welche dann unter Entstehung von isomer gebauten Salzen zerfallen.

Da alle diese Reaktionen den Estern der Phosphorsäure gar nicht zukommen, so kann man den Grund dieser Erscheinungen im Vorhandensein eines Schwefelatoms im Estermolekül suchen. Dieses Schwefelatom ist zudem an den Phosphor doppelt gebunden, da nur Ester vom Typus $SP(XR)_2OR$ ($X = O$ oder S) zu den erwähnten Verwandlungen befähigt sind. Möglicherweise steigert sich die Valenz des Schwefels von zwei auf sechs, wodurch die Bildung verschiedener Stoffe und die Entstehung verschiedener Komplexverbindungen, Derivaten des vier- und sechswertigen Schwefels, möglich werden. Beim Erhitzen zerfallen diese Komplexverbindungen unter Abspaltung eines Teils der Komplexverbindung und Bildung eines nichtflüchtigen Salzes, wobei die Valenz des Schwefels wieder sinkt. Auf diese Weise wird eine intramolekulare Umlagerung erzielt, da der Auf- und Abbau in verschiedenen Richtungen erfolgt.

Die Selenphosphorsäureester besitzen alle Eigenschaften der Thiophosphorsäureester.

I. Die Chloranhydride der Thiophosphorsäure.

Im Gegensatz zu den Behauptungen von L. Carius¹⁾, daß die Ester der Monothiophosphorsäure unmittelbar aus $PSCl_3$ und Alkoholen gebildet werden, fand ich, daß unter diesen Bedingungen ausschließlich Chloranhydride von der Formel $SP(OB)Cl_2$ in einer Menge von 44—77% gebildet werden. Diese Verbindungen sind genauer in den Ber. 1908, S. 3854 beschrieben.

II. Ester der Thiophosphorsäuren.

Die Ester der Monothiophosphorsäure erhielt ich nach der Methode von Chevrier.²⁾ Die Methode besteht darin, daß man $PSCl_3$ auf Natriumalkoholat, im entsprechenden Alkohol gelöst, einwirken läßt. Nach Ablauf der Reaktion werden Alkohol und $NaCl$ mit Wasser ausgewaschen, und der entstandene Ester durch Destillation unter 20 mm Druck gereinigt.

¹⁾ Carius, a. a. O., S. 16.

²⁾ Chevrier, Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 413.

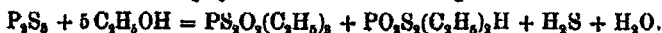
748 Pistschimuka: Verwandlungen der Thio- etc.

Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Ester sind in folgender Tabelle angeführt:

	Druck	Sdp.	Spez. Gew. d_4^{20} =
$SP(OCH_3)_3$	20 mm	82°	1,2192
$SP(OC_2H_5)_3$	20 mm	106°	1,0944
$SP(OC_2H_5)_3$ n	20 mm	133°—134°	1,0409
$SP(OC_4H_9)_3$ iso	20 mm	155°	0,9907.

Die Ester werden bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser nicht zersetzt. Durch Einwirkung von konz. HNO_3 entsteht H_2SO_4 und Phosphorsäureester, durch Einwirkung von metallischem Natrium-Ester der phosphorigen Säure.

Nach Carius entsteht der Ester der Dithiophosphorsäure aus Alkohol und P_2S_5 nach der Gleichung:



Faktisch wird der neutrale Ester gar nicht gebildet; es entsteht nur Dithionphosphorsäure, deren Bleisalz aus heißem Äther gut krystallisiert. Bei den Einwirken von C_2H_5J auf dieses Salz bildet sich der Ester $PS_2O_2(C_2H_5)_3$ von unbekannter Konstitution. Der Sdp. ist 130° bei 20 mm; $d_4^{20} = 1,1340$. Der Ester $SP(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2$ wurde von mir auf folgende Weise erhalten: Aus PCl_3 und C_2H_5HS entsteht das von Michaelis entdeckte Chloranhydrid $P(SC_2H_5)Cl_2$. Durch Anlagern eines Schwefelatoms (Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr) erhielt ich daraus das Chloranhydrid $SP(SC_2H_5)Cl_2$, eine Substanz mit Sdp. 92° bei 10 mm, $d_4^{20} = 1,4453$. Durch Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat auf dieses Chloranhydrid entsteht der Ester $SP(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2$, welcher mit dem aus dem obenerwähnten Bleisalz erhaltenen identisch ist. Die Eigenschaften des von Carius erhaltenen Esters stimmen mit denen des meinigen nicht überein, da er kein reines Präparat besaß. Bei längerer Einwirkung des Wassers wird dieser Ester unter Ausscheidung von Äthylmercaptan verseift.

Der Äthylester der Trithiophosphorsäure wurde von mir aus dem oben beschriebenen Chloranhydrid $SP(OC_2H_5)Cl_2$ und 2 Mol. C_2H_5SNa dargestellt. Es entsteht dabei eine Flüssigkeit von $d_4^{20} = 1,1716$ und Sdp. 155° bei 20 mm. An der Luft ist dieser Ester unbeständig.

III. Verbindungen der Thiophosphorsäureester mit Metallsalzen.

L. Carius¹⁾, welcher einige Verbindungen der Ester mit Metallsalzen erhalten hatte [beschrieben ist nur die Verbindung $SP(OC_2H_5)_3.HgJ(?)$] fand, daß diese Verbindungen denjenigen der Salze mit ihrem Krystallisationswasser vollkommen ähnlich sind und unter dem Einfluß physikalischer Agentien in ihre Komponenten zerfallen. Das entspricht aber durchaus nicht der Wirklichkeit.

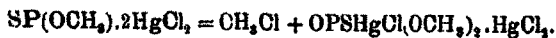
Komplexverbindungen mit den Thioestern vom Typus $SP(XR)_2(OR)$ ($X = O$ oder S) bilden Salze = $HgCl_2$, HgJ_2 , $FeCl_3$, $FeBr_3$, $PtCl_4$, $AuCl_3$, $AgNO_3$ und $AgNO_2$. Oxydulsalze bilden keine Komplexverbindungen.

Die erste Erscheinung, welche bei der näheren Untersuchung dieser Verbindungen auffiel, war folgende: In einigen Fällen bleiben die Komponenten bei der Synthese der Komplexverbindung unverändert, so daß das Resultat eine Summe der Komponenten ist; in den anderen Fällen ist diese Synthese von einem partiellen Zerfall dieser Komplexe begleitet, wobei Verbindungen entstehen, welche eine geringere Zahl a) von zum Ester gehörenden Kohlenwasserstoffradikalen, b) von Haloidatomen (wenn die Verbindung mit einem Haloidsalz gebildet war) enthalten.

Weiter zeigte sich, daß alle Komplexverbindungen bei einer gewissen Temperatur (welche für jede Verbindung bestimmt ist) den Ester derjenigen Säure abspalten, an welche das Metallsalz gebunden war. Dabei entsteht das Salz der Thiophosphorsäure allein oder auch dasjenige der Komplexsäure (z. B. Salzsäure).

Die Verbindungen der Ester mit $HgCl_2$.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. $HgCl_2$ auf eine Lösung des Esters $SP(OCH_3)_3$ in Methylalkohol entsteht die Verbindung $SP(OCH_3)_3 \cdot 2HgCl_2$, welche in durchsichtigen Nadeln vom Smp. 102° krystallisiert. Schon beim Schmelzen zersetzt sich diese Verbindung unter Wärmeausscheidung, wobei sich 1 Mol. CH_3Cl abspaltet.



¹⁾ Dissertation, S. 14--15.

750 Pistschimuka: Verwandlungen der Thio- etc.

Beim Erhitzen auf 150° wird ein zweites Mol. CH_3Cl unter Bildung des Salzes $\text{OP}(\text{SHgCl})(\text{OCH}_3)(\text{OHgCl})$ abspalten.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. HgCl_2 auf eine Lösung des Esters $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in gewöhnlichem Äther bildet sich die Verbindung $\text{OP}(\text{SHgCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HgCl}_2$, d. h. 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ scheidet sich schon bei der Verbindung der Komponenten aus. Die entstandenen durchsichtigen dicken Prismen schmelzen bei 66° ; beim Erhitzen auf 85° spalten sie noch 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ab:|



n-Propyl- und Isobutylester bilden mit HgCl_2 nicht krystallisierbare Verbindungen. Das sind durchsichtige ölartige Flüssigkeiten von der Zusammensetzung $\text{SP}(\text{OR})_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$. Die erste spaltet 1 Mol. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ bei 80° ab, die zweite 1 Mol. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ bei 92° .

Der Äthylester der Dithiophosphorsäure bildet ebenfalls keine krystallisierbare Verbindung; das ölartige Produkt spaltet 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bei 70° ab. Der Äthylester der Trithiophosphorsäure liefert mit HgCl_2 eine Verbindung $\text{SP}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot 2\text{HgCl}_2$, die aus Alkohol in weißen Nadeln vom Smp. 81° krystallisiert. Bei 82° wird 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ abgespaltet.

Der Äthylester der Tetrathiophosphorsäure liefert mit HgCl_2 eine krystallinische Verbindung $\text{SP}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ vom Smp. 84° . Dieselbe scheidet kein $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ aus, beim Sieden in Ligroin zerfällt sie in ihre Komponenten. Wie weiter gezeigt werden soll, ist zum Abspalten des Mol. RCl die Anwesenheit der an Phosphor gebundenen Gruppe OR notwendig. Falls eine solche Gruppe in der Komplexverbindung fehlt, so findet keine Abspaltung von RCl (und auch keine damit verbundene molekulare Umsetzung) statt.

Alle Komplexverbindungen vom Typus $\text{SP}(\text{OR})(\text{XR})_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$ spalten also bei einer bestimmten, verhältnismäßig niedrigen Temperatur 1 Mol. RCl ab unter Wärmeabgabe. Beim weiteren Erhitzen werden auch mehr Mole RCl abgespalten, doch ist eine genaue Abhängigkeit von der Temperatur nicht vorhanden.

Verbindungen der Ester mit FeCl_3 und FeBr_3 .

Der Methylester der Thiophosphorsäure bildet mit FeCl_3 eine Verbindung $3 \text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2 \text{FeCl}_3$, die aus Alkohol in gelben großen Prismen vom Smp. 125° krystallisiert. Bei stärkerem Erhitzen bis 126° zerfällt diese Verbindung unter Abspaltung von 3 Mol. CH_3Cl .



Ganz analog ist die Bildungsweise der Verbindung $3 \text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2 \text{FeCl}_3$, gelbe, stark hyposkopische Krystalle. Beim Erhitzen auf 90° werden unter starker Wärmeabgabe 3 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ abgespalten.

Die Propyl- und Isobutylester, und auch die Äthylester der Di- und Trithiophosphorsäure bilden Verbindungen von derselben Zusammensetzung. Sie krystallisieren aber nicht. Bei einer bestimmten Temperatur verlieren sie alle 3 Mol. RCl .

Alle Ester bilden auch Verbindungen mit FeBr_3 , von denen nur die Verbindung $3 \text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2 \text{FeBr}_3$ krystallisierbar ist. Sie bildet rote Krystalle, Smp. 99° . Auf 120° erwärmt, spaltet sie 3 Mol. CH_3Br ab.

Mit PtCl_4 bildet der Äthylester der Monothiophosphorsäure die Verbindung $3 \text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2 \text{PtCl}_4$ — orangegelbe Nadeln, Smp. 103° .

Der Methylester der Monothiophosphorsäure liefert mit AuCl_3 eine krystallinische Verbindung vom Smp. 110° . Die Ausbeute der beiden letzten Substanzen ist so gering, daß ihre Zersetzungsweise nicht studiert werden konnte.

Verbindungen der Ester mit AgNO_3 .

Die Verbindungen der Ester mit AgNO_3 sind die wichtigsten unter den Komplexverbindungen, da bei ihrer Zersetzung nicht, wie in allen obenerwähnten Fällen, Salze der Komplexsäuren, sondern Silbersalze der den Ausgangsprodukten oder ihren Isomeren entsprechenden Säuren entstehen müssen. Dieser Umstand erlaubt einerseits die Konstitution dieser Salze festzustellen, und andererseits einige Betrachtungen über die Struktur der Komplexverbindungen anzustellen.

Das feste AgNO_3 löst sich im Ester $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$ unter Bildung des Salzes $\text{OP}(\text{SAg})(\text{OCH}_3)_3$ und des Esters CH_3NO_3 .

Eine intermediäre Komplexverbindung konnte nicht konstatiert werden.

Der Äthylester $SP(OC_2H_5)_3$ löst 1 Mol. $AgNO_3$ unter Bildung einer öligen Komplexverbindung $SP(OC_2H_5)_3AgNO_3$, welche bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, beim Erhitzen schneller in $C_2H_5NO_3$ und das Salz $OPSAg(OC_2H_5)_2$ vom Smp. 82° zerfällt.

Ebensolche Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften bilden Propyl- und Isobutylester.

Der Phenylester reagiert mit $AgNO_3$ unter Bildung des Salzes $OP(SAg)(OC_6H_5)_2$ und des Orthonitrophenols; letzteres erscheint als das Isomerisationsprodukt des hypothetischen Phenylnitrats, das beim Zerfall der Komplexverbindung entstand: $SP(OC_6H_5)_3 \cdot AgNO_3 \rightarrow OP(SAg)(OC_6H_5)_2 + C_6H_5NO_3 \rightarrow C_6H_5OHNO_2(:o)$.

$AgNO_2$ reagiert mit den Estern der Thiophosphorsäure ganz ebenso wie $AgNO_3$. Bei der Zersetzung der ölartigen Komplexverbindung bildet sich ein Silbersalz von derselben Konstitution wie oben und Ester der salpetrigen Säure, z. B. Äthylnitrit ($C_2H_5NO_2$).

Verbindungen der Ester mit HgJ_2 .

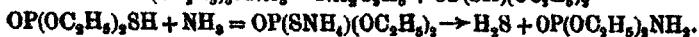
Die Verbindungen der Ester mit HgJ_2 unterscheiden sich scharf von den oben beschriebenen Komplexverbindungen. Sie entstehen nicht beim gleichzeitigen Lösen der Komponenten. Beim Kochen der fertigen Verbindungen zerfallen sie restlos in ihre Komponenten; beim Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen zersetzen sie sich vollständig, ohne aber, ähnlich den anderen Komplexverbindungen, RJ auszuscheiden.

Der Grund dieser Erscheinung besteht darin, daß diese Verbindungen eine ganz andere Struktur, als alle anderen oben beschriebenen Verbindungen besitzen. So findet beim Erhitzen von 1 Mol. $SP(OC_2H_5)_3$ mit 2 Mol. HgS_2 bis auf 180° wahrscheinlich eine Verbindung dieser beiden Substanzen statt, dann eine sofortige Spaltung in das Komplexsalz $OP(SHgJ)(OC_2H_5)_3$, HgJ_2 und C_2H_5J , endlich eine neue Reaktion zwischen diesen beiden Substanzen, die zur Bildung der Verbindung $OP(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2 \cdot 2HgJ_2$ führt. In der Tat entsteht eine solche Verbindung leicht aus den Komponenten. Beim Besprechen der Selenphosphorsäureester wird bewiesen werden, daß die Reaktion gerade so verläuft.

Ganz ähnliche Verbindungen bilden die Ester der Di- und Trithiophosphorsäure.

Die Reaktion mit NH_3 .

Trockenes NH_3 , in wasserfreiem Äthylalkohol gelöst, liefert beim Erhitzen auf 120° im zugeschmolzenen Rohr während 3 Tagen mit dem Ester $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ die Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ und $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ (letztere als Zersetzungsprodukt des Salzes $\text{OP}(\text{SNH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ unter Ausscheidung von H_2S). Man darf annehmen, daß NH_3 mit $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ eine unbeständige intermediäre Komplexverbindung bildet, welche nach der allgemeinen Regel in $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (die Verbindungen mit HgCl_2 spalten auf ähnliche Weise RCl ab) und die Säure $\text{OP}(\text{SH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ zerfällt. Letztere liefert mit überschüssigem Ammoniak ein Ammonsalz, aus welchem durch Abspaltung von H_2S $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ entsteht.



Auf ganz ähnliche Weise bildet Isobutylester Isobutylamin.

IV. Die Verseifung der Thiophosphorsäureester.

Bei der Einwirkung von PSCl_3 auf eine Alkoholatlösung entsteht außer neutralem Ester immer eine gewisse Menge Natriumsalz. Wenn man aus letzterem auf übliche Weise das Silbersalz darstellt, so bildet sich dasselbe Salz, welches auch beim Zerfall der entsprechenden Komplexverbindung $\text{SP}(\text{OR})_3\text{AgNO}_3$ entsteht.

Folglich reagieren die Alkoholate mit den Estern $\text{SP}(\text{OR})_3$ unter Bildung des Natriumsalzes und letzteres ist ebenso wie das Silbersalz konstituiert. Weiter unten wird aber gezeigt, daß letzteres isomer, entsprechend der Formel $\text{OP}(\text{SAg})(\text{OR})_2$, gebaut ist. Die Wirkung der Alkoholate ist also derjenigen der Metallsalze analog. Man kann also annehmen, daß die Ester mit den Alkoholaten unbeständige Komplexverbindungen von derselben Art wie z. B. mit AgNO_3 bilden. Solche Verbindungen zerfallen, wie schon erwähnt wurde, in Ester und isomere Salze.

Ganz ebenso wie die Alkoholate, reagieren auch mit den Estern NaOH , NaSC_2H_5 und Na in alkoholischer Lösung. In allen Fällen erhält man Salze von der Formel $\text{OP}(\text{SNa})(\text{OR})_2$.

Gewöhnlich sind diese Salze in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich.

Durch Einwirkung von NaOH und NaOR auf die Ester der Di-, Tri- und Tetrathio-phosphorsäure wird Mercaptan oder Sulfid abgespalten, und es entsteht ein Natriumsalz mit geringerem Schwefelgehalt im Estermolekül. Äthylmercaptid führt dagegen zur Bildung der Salze $OP(SNa)(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ und $OP(SC_2H_5)_2(SNa)$ (ein Salz von ähnlichem Bau entsteht auch durch Einwirkung von $NaOC_2H_5$ auf den Ester $SP(SC_2H_5)_3$). $NaSC_2H_5$ verwandelt also diese Ester in Salze der isomeren Säuren.

Die Einwirkung einer wäßrigen NH_3 -Lösung auf die Ester ist derjenigen der Alkalien vollkommen gleich, da auch hier isomere Salze gebildet werden. Diese liefern beim Erhitzen mit trockenem Äther und Alkohol Amide der Orthophosphorsäure unter Abspaltung von H_2S .

V. Darstellung der isomeren Ester der Thio-phosphorsäuren.

Daß in allen oben beschriebenen Fällen eine intramolekulare Umlagerung stattfindet, wird durch den Übergang von den Salzen zu den entsprechenden Estern (durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze) erwiesen. Die Reaktion zwischen Salzen und Jodüren verläuft in alkoholischer Lösung sehr glatt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Außerdem wurde festgestellt, daß die Jodide auf die Ester der Thiophosphorsäuren unter diesen Bedingungen praktisch nicht einwirken.

Auf diese Weise wurden isomere Ester erhalten, deren Eigenschaften in der Tabelle angeführt sind.

	Sdp. bei 20 mm	d ₄ ²⁰		Sdp. bei 20 mm	d ₄ ²⁰
$SP(OCH_3)_3$	82°	1,2192	$OP(SCH_3)(OCH_3)_2$	107°	1,2685
$SP(OC_2H_5)_3$	106°	1,0944	$OP(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2$	122°	1,1245
$SP(OC_2H_5)_3$ n	183,5°	1,0409	$OP(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2$	156°	1,0582
$SP(OC_2H_5)_3$ iso	155°	0,9907	$OP(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2$ iso	170°	1,0102

Die Isoverbindungen haben ein höheres spez. Gew. und einen höheren Siedepunkt. Durch Wasser werden sie langsam unter Abspaltung von Mercaptan zersetzt. Die Isomeren sind unfähig, Komplexverbindungen der oben beschriebenen Art zu

bilden. Mit HgJ_2 liefern sie alle die oben erwähnten Verbindungen.

VI. Ester der Selenphosphorsäure.

Die Ester der Selenphosphorsäure werden durch Anlagerung von molekularem Selen an die entsprechenden Estern der phosphorigen Säure dargestellt, wobei sehr viel Wärme frei wird.

$\text{SeP}(\text{OCH}_3)_3$ ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 95° siedet; $d_4^{20} = 1,5387$. $\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ siedet unter 20 mm Druck bei 117° ; $d_4^{20} = 1,3189$. Die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind denjenigen der analogen Schwefelverbindungen ganz ähnlich.

Mit HgCl_2 bilden diese Verbindungen öartige Körper $\text{SeP}(\text{OR})_3 \cdot \text{HgCl}_2$. $\text{SeP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{HgCl}_2$ spaltet 1 Mol. CH_3Cl bei 50° , $\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgCl}_2$ bei 54° ab.

Im Gegensatz zu den Thiophosphorsäureestern liefern diese Ester leicht Komplexverbindungen mit HgJ_2 . $\text{SeP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{HgJ}_2$ hat den Smp. 66° . Bei dieser Temperatur findet auch Isomerisation dieser Verbindung unter Bildung des Körpers $\text{OP}(\text{SeCH}_3)(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{HgJ}_2$ statt.

$\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgJ}_2$ bildet gelbe große Prismen vom Smp. 32° . Bei 78° findet eine Isomerisation dieser Verbindung in $\text{OP}(\text{SeC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HgJ}_2$ statt: eine Substanz vom Smp. 95° , welche auch aus ihren Komponenten leicht zu erhalten ist.

An dieser Verbindung gelang es den Mechanismus der Isomerisation der Komplexverbindungen aufzuklären. Wenn man die Verbindung $\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgJ}_2$ im Vakuum erwärmt, so erhält man außer dem Isomeren noch ein Salz von der Zusammensetzung $\text{OP}(\text{SeHgJ})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, und ein Teil von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ verflüchtigt sich. Bei der Einwirkung von Äthyljodid auf das entstandene Salz entsteht die theoretische Menge der Komplexverbindung $\text{OP}(\text{SeC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HgJ}_2$.

Die Isomerisation der Komplexverbindung durchläuft also folgende Phasen: 1. Beim Erhitzen zerfällt die Komplexverbindung in ein Salz und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (auf ähnliche Weise, wie die Komplexverbindungen mit HgCl_2 , RCl abspalten). 2. Das abgespaltene $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ reagiert von neuem mit dem Salz und bildet einen isomeren Ester und HgJ_2 , und 3. verbinden sich diese

Substanzen von neuem, unter Bildung des oben erwähnten Isomeren.

$\text{SeP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ bildet unter Einwirkung von NaSC_2H_5 das Salz $\text{OP}(\text{SeNa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ vom Smp. 196° . Das Bleisalz dieser Säure ist wenig beständig, aber mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bildet es den Ester $\text{OP}(\text{SeC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, eine Flüssigkeit von $d_4^{20} = 1,3593$, welche unter 20 mm Druck bei 140° siedet.

VII. Isomerisation der Ester vom Typus $\text{SP}(\text{OR})(\text{XR})_2$.

Zwischen den Jodwasserstoffsalzen und den Alkyljodiden existiert bekanntlich eine weitgehende Analogie. Überträgt man die Analogie zwischen der Wirkung des HgJ_2 auf Thiophosphorsäureester auf die Jodüre, so hat man die Aussicht, Komplexverbindungen der Ester mit Jodüren und bei der Zersetzung solcher Verbindungen freie isomere Ester zu erhalten. Für Thiophosphine wurden solche Verbindungen schon von Hantzsch¹⁾ dargestellt, z. B. SPR_3JR .

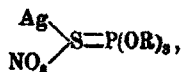
Für Thiophosphorsäureester lassen sich dergleichen Verbindungen nicht darstellen; es konnte aber gezeigt werden, daß nach längerer Zeit und bei erhöhter Temperatur die Jodüre eine Isomerisation der Thiophosphorsäureester hervorrufen. Dieser Vorgang wird jedoch durch eine sekundäre Reaktion zwischen dem entstandenen Isomeren und dem Jodür kompliziert, wobei Jodsulfine und freie Säuren von isomerem Bau entstehen. Da letztere Reaktion langsamer, als der Isomerisationsprozeß verläuft, so kann man immer eine mehr oder weniger beträchtliche Menge des isomerisierten Esters erhalten. $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$ wird durch einen starken Überschuß von CH_3J im zugeschmolzenen Glasrohr bei 100° schon nach 24 Stunden isomerisiert; 1 Gewichtsteil $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wird bei derselben Temperatur durch 5 Teile $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ nach 48 Stunden isomerisiert. Überhaupt, je höher das Gewicht des Kohlenwasserstoffradikals im Ester ist, desto langsamer und bei desto höherer Temperatur geht die Isomerisation vor sich. Die Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen isomeren Ester sind mit denjenigen der synthetisch aus den entsprechenden Salzen gewonnenen vollkommen identisch.

¹⁾ Ber. 40, 1515.

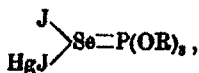
Wenn man $SP(OC_2H_5)_2$ mit viel C_4H_9J 7 Tage lang auf 120° erhitzt, so entsteht 1 Mol. C_2H_5J und der Ester $OP(SC_2H_5)(OC_2H_5)_2$. Man darf annehmen, daß Isobutyljodid (und auch andere Jodüre) sich mit dem Äthylester verbindet, wobei als unbeständiges Zwischenprodukt eine Komplexverbindung entsteht, die nach der allgemeinen Regel in C_2H_5J und den oben genannten Ester zerfällt.

VIII. Schlußbetrachtungen.

Da die für die Thiophosphorsäureester charakteristischen Reaktionen den Orthophosphorsäureestern gar nicht eigentümlich sind, so darf man den Grund dieser Differenz im Vorhandensein eines Atoms des zweiwertigen, an den Phosphor doppelt gebundenen Schwefels erblicken. Bekanntlich kann der Schwefel seine Valenz leicht erhöhen, sei es durch Anlagerung oder durch Isomerisation (Ester der schwefeligen Säure). Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß die Komplexverbindungen durch Sättigung einer oder 2 Paare freier Affinitäten des Schwefels (und auch des Selens) der Thio- und Selenphosphorsäureester gebildet werden. Andererseits verbinden sich mit den Estern solche Substanzen, welche leicht in zwei ionenartige Teile dissoziieren, wobei jeder Teil für sich eine Affinität des Schwefels sättigt. Die Verbindung der Ester mit $AgNO_3$ kann also folgende Konstitution haben:



die Verbindung des Selenphosphorsäureesters mit HgJ_2



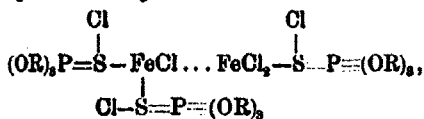
die Verbindung des Thiophosphorsäureesters mit $HgCl_2$



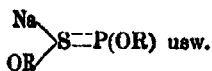
die Verbindung mit NH_3



die Verbindung mit FeCl_3



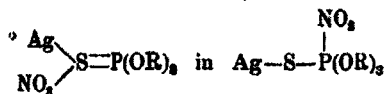
die Verbindung mit NaOR



Daß die Dissoziation der Salze und ihre Bindung mit dem Schwefel des Esters in der Tat auf diese Weise verläuft, das wird durch die Zusammensetzung und die Natur der Zersetzungsprodukte dieser Komplexverbindungen bewiesen.

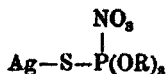
So wird bei der Zersetzung der ersten Verbindung 1 Mol RNO_3 , bei der zweiten 1 Mol RJ , bei der dritten RCl , bei der vierten RNH_2 , bei der fünften 3 Mol RCl , bei der sechsten 1 Mol R_2O usw. leicht abgespalten. Das Metall, der Wasserstoff, der Salzrest (z. B. HgCl , FeCl_2 usw.) und andere, den Kationen entsprechende Salzteile bleiben immer an den Schwefel des Esters gebunden; die den Anionen entsprechenden Teile aber werden als einfache und zusammengesetzte Ester und auch als Amine abgespalten.

Einige Tatsachen weisen darauf hin, daß diese Abspaltung nicht direkt erfolgt, sondern daß bei einer bestimmten Temperatur alle Komplexverbindungen in eine tautomere Form übergehen, wobei der dem Anion entsprechende angelagerte Teil sich unmittelbar mit dem Phosphor verbindet; so geht z. B.



über.

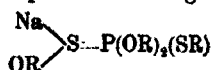
Alle Derivate des fünfwertigen Phosphors, dessen sämtliche 5 Affinitäten durch fünf komplizierte Gruppen gesättigt sind, sind nicht existenzfähig und bilden durch Abspaltung eines bestimmten Teils Verbindungen mit doppelter Bindung, indem sie nur vier Gruppen beibehalten. Die Verbindung



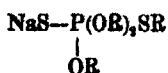
spaltet also 1 Mol RNO_3 ab (wobei R immer sich vom O trennt) und geht in das Salz der isomeren Säure $(\text{AgS})\text{PO}(\text{OR})_2$

über, da in diesem Falle der Sauerstoff durch beide Affinitäten an den Phosphor gebunden wird.

Ganz analog reagieren auch die anderen Verbindungen desselben Typus. Wie schon erwähnt wurde, entsteht beim Einwirken des Natriumäthylats auf den Äthylester der Dithiophosphorsäure das Salz $OP(SNa)(OC_2H_5)_2$, und $(C_2H_5)_2S$ wird abgespalten. Es ist möglich, daß das Äthylat mit dem Ester eine unbeständige Komplexverbindung

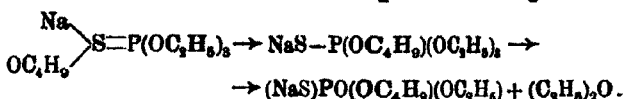


bildet, welche sofort in die tautomere Form



übergeht. Da die Gruppe SR nicht so fest wie OR an den P gebunden ist, so liefert sie auch das Material für das sich abspaltende R_2S , wodurch eine intramolekulare Umlagerung zustande kommt.

Erscheinungen derselben Art finden bei der Einwirkung von Alkoholaten verschiedener Zusammensetzung auf die Ester der Thiophosphorsäure statt. So liefert der Ester $SP(OC_2H_5)_3$ mit $NaOC_4H_9$ ein Salz $OP(SNa)(OC_2H_5)(OC_4H_9)$ als Zerstellungsprodukt der intermediären Komplexverbindung



Andererseits bildet sich durch Einwirkung von $NaOC_2H_5$ auf den Ester $SP(OC_4H_9)_3$ das Salz $NaSPO(OC_4H_9)_2$, da das Radikal C_4H_9O durch Phosphor fester als C_2H_5O gebunden ist, wodurch letzterer sowohl im ersten als auch im zweiten Falle abgespalten wird.

Die Reaktionseigentümlichkeiten der Thio- und Selenphosphorester erklären sich also folgendermaßen. Die mit diesen Estern reagierenden Körper dissoziieren und verbinden sich zuerst mit den Estern unter Sättigung der freien Affinitäten des Schwefels; dann gehen diese Komplexverbindungen bei bestimmten Temperaturverhältnissen in tautomere Formen über infolge der Eigentümlichkeit des fünfwertigen Phosphors, nur vier Gruppen fest zu binden (wovon eine durch doppelte Bin-

760 Tschitschibabin: Trinaphthylmethanverbindungen.

ung festgehalten wird); eine Gruppe wird ganz und die andere zum Teil abgespalten, wobei letztere immer vom Sauerstoff abfällt, welcher mit dem Phosphor eine doppelte Bindung eingeht. Darin besteht der Bildungsmechanismus der isomeren Verbindungen.

Es ist sehr möglich, daß die Eigentümlichkeiten der Reaktionen der Thiokohlensäureester von denselben Ursachen abhängen und auf dieselbe Weise erklärt werden können. (Die Untersuchung wird in dieser Richtung fortgesetzt.)¹⁾

Nowoalexandria (Gouv. Lublin), Chemisches Laboratorium des landwirtschaftl. Instituts.

Untersuchungen auf dem Gebiete der Trinaphthylmethanverbindungen;

von

A. E. Tschitschibabin.

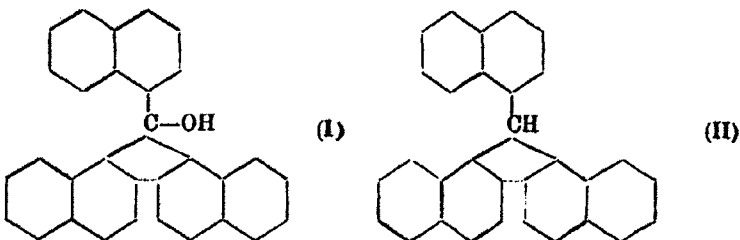
Vor kurzem wurde von mir die Reduktion des Carbinols beschrieben, dem Schmidlin und Massini, Forscher, welche es zuerst dargestellt hatten²⁾, die Struktur des α, α, α -Trinaphthylcarbinols zugeschrieben. Da die Analysenresultate des Kohlenwasserstoffs, welcher sich bei der Reduktion des Carbinols bildete, ziemlich gut mit der Zusammensetzung des Trinaphthylmethans stimmten, so wurde von mir der Kohlenwasserstoff als das α, α, α -Trinaphthylmethan beschrieben.³⁾ Doch richteten die sonderbaren Erscheinungen, welche bei der Darstellung des Carbinols beobachtet wurden, meine Aufmerksamkeit auf die Frage über seine Zusammensetzung und Strukturformel. Jetzt kam ich zur Überzeugung, daß das Carbinol und der Kohlenwasserstoff andere Struktur und Zusammensetzung haben, als diejenige, welche die genannten Forscher dem Carbinol zugeschrieben und namentlich, daß die beiden Substanzen zwei Wasserstoffatome weniger, als das Trinaphthylcarbinol und das Trinaphthylmethan, enthalten.

¹⁾ Auszug aus der russischen Abhandlung in den „Memoires de l'Institut agronomique et forestier à Nowo Alexandria“. 1911, S. 1–148.

²⁾ Ber. 42, 2392 (1909).

³⁾ Ber. 44, 1105 (1911); Journ. russ.-chem. Ges. 43, 574 (1910).

Ohne Zweifel stellen sie den α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohol (I) und das α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluoren (II) vor.



Die erwähnten sonderbaren Erscheinungen bei der Darstellung des Carbinols wurden zum Teil schon von Schmidlin und Massini beobachtet, doch von ihnen völlig unrichtig gedeutet. Schmidlin und Massini erhielten das Carbinol durch die Einwirkung des α -Naphthyl-magnesiumbromids auf das α -Naphthoylechlorid. Die Beschreibung der von ihnen beobachteten bemerkenswerten Erscheinungen mag wörtlich angeführt werden.

„Man beobachtet nun die höchst merkwürdige Erscheinung, daß je nachdem man die Zersetzung mit Wasser bei der Siedetemperatur des Äthers oder unter Eiskühlung vornimmt, zwei verschiedene Substanzen entstehen, und zwar erhält man in der Hitze reines Trinaphthylcarbinol, während in der Kälte der Ätherkomplex nicht losgelöst wird, sondern mit dem Carbinol verbunden bleibt. Werden die anderthalb Moleküle Krystalläther, die ziemlich fest haften und im Vakuum erst nach 2 Monaten völlig entfernt sind, durch Erwärmen ausgetrieben, so ist das zurückbleibende Carbinol nicht mehr befähigt Krystalläther aufzunehmen.“¹⁾

Durch Umkrystallisieren der Ätherverbindung aus Benzol haben Schmidlin und Massini eine Verbindung des Carbinols mit Benzol erhalten, welche nach den Verfassern eben so schwer das Benzol verliert und nach dessen Verlust das Carbinol gibt, welches sich nicht mehr mit Äther oder Benzol verbindet. Dementsprechend wird hier nach Schmidlin und Massini eine besondere Isomerieart beobachtet, welche weder vom Standpunkt der Strukturtheorie noch von stereochemischen Theorien vorausgesehen werden kann. Die Erklärung dieser

¹⁾ A. a. O. S. 2393.

Isomerie, welche die Verfasser geben, ist so eigenartig, daß ich sie in ihren eigenen Worten anführe.

„Es scheint aus den vorliegenden Beobachtungen hervorzugehen, daß dem α, α, α -Trinaphthylcarbinol zwei Modifikationen zugrunde liegen, deren eine, sagen wir, durch eine Nebenvalenz befähigt ist Krystalllösungsmittel zu binden, während die andere Modifikation durch das Erhitzen diese Fähigkeit eingebüßt hat. Diejenige Form also, welche der Krystallätherverbindung zugrunde liegt, erscheint daher als die weniger stabile, und sie kann offenbar als ein Zwischenprodukt, als ein noch nicht ganz fertiges Trinaphthylcarbinol aufgefaßt werden.

„Noch leichter verständlich werden diese Ergebnisse, bei der Überlegung, ... daß das bei unserer Reaktion verwendete α -Naphthylmagnesiumbromid in Form einer komplexen Ätherverbindung vorhanden ist $C_{10}H_7MgBr \dots [(C_2H_5)_2O]_x$. Wir haben nun allen Grund anzunehmen, daß sich dieser Ätherkomplex bei der Reaktion mit α -Naphthoesäurechlorid auf die entstehende komplexe Magnesiumverbindung des Trinaphthylcarbinols überträgt $(C_{10}H_7)_3COMgBr \dots [(C_2H_5)_2O]_x$.

„Es ist leicht verständlich, daß es durch möglichst gelinde Einwirkung von Wasser und verdünnter Salzsäure, also bei Eiskälte, gelingt, das Magnesium aus dem Komplex herauszuschälen, ohne die Nebenvalenzbindung des Äthers zu verletzen; man erhält so die Krystallätherverbindung des Trinaphthylcarbinols $[(C_{10}H_7)_3COH]_2 \dots [(C_2H_5)_2O]_3$, das Nebenvalenzen betätigt. Diese labile Zwischenform wird jedoch beim Erhitzen zerstört, und man erhält das stabile Trinaphthylcarbinol, welchem keine Affinitätsbeträge mehr für die Bildung von Additionsverbindungen verbleiben“.¹⁾

Nach den Beobachtungsergebnissen von Schmidlin und Massini „Das Trinaphthylcarbinol und ebenso die Krystalläther- und die Krystallbenzolverbindung unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit nicht voneinander“.²⁾ Durch Erwärmen der Äther- und Benzolverbindung auf 160° erhielten Schmidlin und Massini das stabile Carbinol, welches aber einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, als das reine beständige Carbinol, hatte. Doch behaupten die Verfasser, daß, „ab-

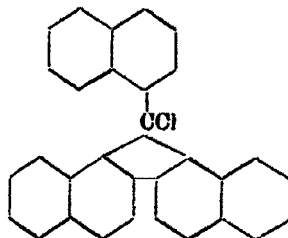
¹⁾ A. s. O. S. 2394.

²⁾ A. s. O. S. 2395.

gesehen vom Schmelzpunkt, das durch Zerlegung der Äther- und Benzolverbindung gewonnene Produkt in allen übrigen Eigenschaften identisch mit dem reinen Carbinol ist.¹⁾

Das Trinaphthylcarbinol von Schmidlin und Massini (aus dem unten gesagten ist es klar, daß für die Reaktionen nur die „beständige Form“ gebraucht wurde) enthält nach den Verfassern ein sehr schwer bewegliches Hydroxyl. So reagiert das Carbinol mit dem Chlorwasserstoff und dem Acetylchlorid überhaupt nicht; bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid bleibt das Hydroxyl intakt und das Carbinol bindet nur zwei Chlortome. Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure oder Salzsäure, wie auch mit Natrium in wasserhaltigem Äther oder Benzol bleibt das Carbinol unverändert; bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei Wasserbadtemperatur bleibt das Hydroxyl unverändert, aber das Carbinol bindet zwei Wasserstoffatome.

Nur bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Phosphoroxchlorid, welches etwas Feuchtigkeit angezogen hat, gelang es den Verfassern, das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, dabei hat aber nach den Verfassern die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen statt. Dem dabei entstehenden Chlorid schreiben Schmidlin und Massini die Struktur des α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylchlorids



zu. Diese Substanz ist sehr bemerkenswert in der Hinsicht, daß sie eine intensiv zitronengelbe Farbe besitzt. Die Verfasser behaupten mit Bestimmtheit, daß sie davon fern sind, diese Färbung durch irgend eine chinoide Struktur zu erklären, oder überhaupt sie mit den Färbungen der organischen Farbstoffe zu vergleichen; sie sind aber geneigt, die Färbung, gemäß

¹⁾ A. a. O. S. 2400.

der Theorie von Hartley¹⁾, durch Anhäufung der Naphthalinkerne zu erklären. Das gelbe Chlorid kann aus dem Carbinol nach Schmidlin und Massini nur unter ganz bestimmten Reaktionsbedingungen erhalten werden, aber auch dann führen nur 10% der Versuche zum gewünschten Erfolg.

Von mir wurden die Ergebnisse der Versuche von Schmidlin und Massini einer Nachprüfung unterworfen, doch wurde das Trinaphthylcarbinol selbst nicht gemäß den Vorschriften von Schmidlin und Massini, sondern durch die Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid auf das α, α -Dinaphthylketon erhalten, da die Reaktion der Ketone mit metallorganischen Verbindungen einfacher ist, meistens viel glatter, als mit Haloidanhydriden verläuft und kleinere Mengen von Nebenprodukten erwarten läßt. Das α, α -Dinaphthylketon wurde von mir durch Oxydation des α, α -Dinaphthylcarbinols²⁾ mit Chromschwefelsäure dargestellt.

Schon die ersten Darstellungsversuche des labilen Trinaphthylcarbinols führten mich auf eine überraschende Tatsache, welche der Aufmerksamkeit von Schmidlin und Massini völlig entgangen ist: die Substanz in feuchtem Zustande oder in Lösungen absorbiert den Luftsauerstoff, wobei das beständige Carbinol von Schmidlin und Massini sich nur als ein Oxydationsprodukt und dabei nicht als ausschließliches Oxydationsprodukt bildet.

Das durch Luftsauerstoff oxydable Carbinol bleibt in einer Kohlendioxidatmosphäre auch in feuchtem Zustande ganz beständig. Die trockene Benzolverbindung oxydiert sich nur äußerst langsam. Die Substanz gibt mit Magnesiummethyljodid keine Hydroxylreaktion nach Tschugaeff-Zerewitinoff. Dieser äußerst bemerkenswerte Umstand im Zusammenhange mit der Oxydierbarkeit mit Luftsauerstoff führte mich dazu, in der Substanz eine dem Triphenylmethyl ähnliche Substanz, also das Trinaphthylmethyl, oder Hexanaphthyläthan vorzusetzen. Doch eine zahlreiche Reihe von Analysen der Benzol-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 39, 153 (1881).

²⁾ Schmidlin u. Massini, Ber. 42, 2877. Tschitschibabin, Ber. 44, 443 (1911). Journ. russ. chem. Ges. 43, 149 (1911).

verbindung nach dem Trocknen bei 160°, oder nur im Exsiccator, überzeugte mich, daß ich das echte Trinaphthylcarbinol in den Händen habe. Diesen Schluß bestätigten auch seine Reaktionen: durch Einwirkung von Bromwasserstoff bildet sich äußerst leicht ein Bromid, mit Jodwasserstoff ein Jodid. Bei stärkerer Einwirkung von Jodwasserstoff scheint ein Kohlenwasserstoff (Trinaphthylmethan) zu resultieren, welcher, wie das Carbinol selbst, eine ziemlich unbeständige Substanz ist. Entgegen der Behauptung von Schmidlin und Massini, haben die Reaktionen dieses Carbinols mit denen des „beständigen Trinaphthylcarbinols“ von Schmidlin und Massini nichts Gemeinsames. Auch das Erwärmen auf 160° in einer Wasserstoffatmosphäre gibt kein beständiges Carbinol, da beim Umkrystallisieren des geschmolzenen Carbinols aus Benzol die ursprüngliche Verbindung erhalten wird. Die Schlußfolgerung, daß das Carbinol das echte Trinaphthylcarbinol ist, wird auch durch die vortrefflichen Ausbeuten bestätigt, mit welchen die Ätherverbindung erhalten wird, wenn die Zersetzung des Reaktionsproduktes des α -Naphthylmagnesiumbromids mit dem α, α -Dinaphthylketon mit Wasser und Säure in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt wird. Dabei konnte ich nicht bemerkbare Mengen von dem beständigen Carbinol nachweisen, gleichgültig, ob die Zersetzung bei Eiskühlung, oder bei energischem Sieden des Äthers ausgeführt wurde. Der Satz von Schmidlin und Massini, daß in letzterem Falle das beständige Carbinol sich bildet, ist falsch. Das letztere wird nur als ein Oxydationsprodukt des unbeständigen Carbinols erhalten.

Die Oxydation des unbeständigen Carbinols mit dem Luft-sauerstoff führt zur Bildung des Hydroperoxyds, welches durch Jodabscheidung aus dem Kaliumjodid und durch andere Reaktionen nachgewiesen werden konnte. Wie es scheint, geht die Reaktion nach der Gleichung¹⁾: $C_{31}H_{22}O + O_2 = C_{31}H_{20}O + H_2O_2$. Doch das gebildete Wasserstoffhydroperoxyd wird zum Teil zu einer weiter gehenden Oxydation des Trinaphthylcarbinols verbraucht, als deren Produkt bis jetzt nicht näher untersuchte

¹⁾ Es kann sein, daß als erstes Produkt sich eine peroxydartige organische Substanz bildet.

Harze entstehen. Die Oxydation des unbeständigen Carbinols mit Chamäleon in neutraler Lösung in der Kälte gibt das beständige Carbinol mit guter Ausbeute.

Was die Zusammensetzung des beständigen Carbinols betrifft, so bedingt zwar der Unterschied von zwei Wasserstoffatomen pro Molekül nur einen kleineren Unterschied als 0,5%, doch spricht ein stets zu beobachtender kleiner Überschuß an Kohlenstoff im Vergleiche mit dem Trinaphthylcarbinol ebenfalls zugunsten der Voraussetzung, daß das beständige Carbinol α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohol ist.

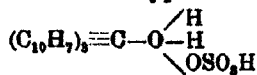
Als besonders interessant erscheint die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das Carbinol. Wie ich schon erwähnt habe, gelang es Schmidlin und Massini nur zuweilen, durch die Einwirkung von Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid auf das Carbinol ein gelbes Chlorid darzustellen, dem sie die Zusammensetzung und Struktur des α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylchlorids zuschrieben, wobei sie voraussetzten, daß die Abspaltung des Wasserstoffs von dem Trinaphthylcarbinol namentlich bei dieser Reaktion stattfindet. Deswegen überaschte es mich, als ich durch die Einwirkung der gesättigten Bromwasserstoffeisessiglösung auf das Carbinol unter Erwärmen ganz glatt ein gelbes Bromid erhielt, welches sich, wie das Chlorid von Schmidlin und Massini, in Schwefelsäure unter äußerst intensiver Blaufärbung auflöste. In der Voraussetzung, daß der Wasserstoffverlust durch die Oxydation mit Luftsauerstoff hervorgebracht sei, führte ich die Reaktion in einer Kohlendioxydatmosphäre aus, doch wurden hierbei dieselben Resultate erhalten, wobei die Ausbeuten an gelbem Bromid meistens nahe den theoretischen waren.

Die gelbe Farbe des Bromids und besonders der Umstand, daß das Bromid in Schwefelsäure sich mit blauer Farbe auflöst, während das Carbinol in ihr mit orangeroter Färbung löslich ist, erlaubte mir nicht schon vom Anfange an, in dem Bromid ein Derivat des α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohols zu sehen. Doch zeigte die nachfolgende Untersuchung, daß 1. durch die Reduktion des gelben Bromids mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung derselbe Kohlenwasserstoff (Naphthylidinaphthofluoren) mit guten Ausbeuten erhalten wird, welcher bei gleichen Reaktionsbedingungen auch bei der Reduktion des Carbinols selbst

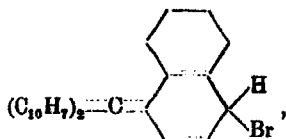
Tschitschibabin: Trinaphthylmethanverbindungen. 767

erhalten wurde, und 2. die roten Lösungen des Carbinols in Schwefelsäure verändern beim Erwärmen ihre Farbe in eine intensiv blaue, die von der Farbe der Lösungen des gelben Bromids nicht zu unterscheiden ist. Vorläufige Versuche lassen voraussetzen, daß sich auch beim rückwärtigen Ersatz des Broms durch Hydroxyl das Carbinol mit den Eigenschaften des Ausgangscarbinols bildet.

Auf diese Weise wird unzweifelhaft ein enger Zusammenhang zwischen dem Carbinol und dem Bromid festgestellt. Das Verhältnis des gelben Bromids zum Carbinol erinnert im höchsten Grade an die Beziehungen der Triphenylmethanfarbstoffe zu den ihnen entsprechenden Carbinolen (nach Hantzsch Pseudobasen). Entgegen der Meinung von Schmidlin und Massini glaube ich, daß zur Erklärung der Eigenschaften des gelben Bromids und seiner Beziehung zum Carbinol die Theorie der chinoiden Struktur in demselben Maße in Erwägung gezogen werden muß, in welchem sie zur Erklärung der Struktur der organischen Farbstoffe und der ihnen entsprechenden „Pseudobasen“ angewendet wird. Da ich die Frage nach der Struktur dieser Verbindungen noch keineswegs für gelöst halte, lasse ich neben der Theorie der chinoiden tautomeren Umwandlung noch eine andere Erklärung zu. Die rote Färbung der Lösungen des Carbinols kann nämlich durch die Bildung der Anlagerungsprodukte vom Typus der Oxoniumverbindungen, z. B.



hervorgerufen werden, die Bildung der blauen Lösungen vielleicht von der Abspaltung der Wassermolekel und der Bildung von Carboniumsalzen, z. B. $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{C}-\text{OSO}_3\text{H}$, oder, was noch wahrscheinlicher ist, der komplexen Verbindungen von diesen letzteren $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{C}-\text{OSO}_3\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_x$ begleitet werden. Von den chinoiden Formeln ist am wahrscheinlichsten die parachinoide Formel



die der Kehrmannschen Formel für die Grundsubstanz der gefärbten Lösungen von Triphenylchloromethan analog ist.

Jedenfalls beansprucht die Untersuchung dieser in der Hinsicht einfachsten gefärbten Substanz, daß sie keine „auxochrome“ Gruppen enthält und das nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Radikal besitzt, großes Interesse und verspricht, auf die Struktur der organischen Farbstoffe neues Licht zu werfen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des α,α -Dinaphthylketons.

Zu einer Lösung von 50 g Kaliumbichromat und 44 g konzentrierter Schwefelsäure in 250 ccm Wasser wurden 48,5 g des gepulverten α,α -Dinaphthylcarbinols vom Smp. 146° und 200 ccm Benzol zugegeben, und das Gemisch unter heftigem Umrühren und Abkühlen mit Wasser, so daß die Temperatur nicht höher als 22° war, 8 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit gab die helle benzolische Lösung mit der Schwefelsäure nur eine dem Dinaphthylketon eigene rote Färbung, während das Carbinol mit ihr eine intensive blaugrüne Färbung liefert. Die benzolische Lösung wurde abgetrennt, einige Male mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und durch Abdestillieren auf einem Wasserbade eingeeengt; dann wurde sie in eine Glasschale eingegossen und auf einem Wasserbade abgedampft. Der Rest wurde aus einer möglichst kleinen Menge kochenden Eisessigs umkrystallisiert, wobei das Keton sich in ziemlich großen, etwas gelb gefärbten Prismen (30 g) ausschied, welche bei 98° schmolzen und in Schwefelsäure sich mit roter Farbe auflösten. Der Schmelzpunkt des Ketons und seine Farbe änderten sich nicht bei folgenden Krystallisationen aus heißem Eisessig, während Schmidlin und Massini es als eine ungefärbte Substanz beschreiben und einen höheren Smp., 102° — 104° (korr. 105° — 107°), angeben. Die anderen Eigenschaften unterscheiden sich nicht von den von Schmidlin und Massini beschriebenen. Es ist möglich, daß es sich hier um Dimorphismus des Ketons handelt.

Darstellung des α, α, α -Trinaphthylcarbinols.

Die Darstellung des Carbinols aus dem α, α -Dinaphthylketon und α -Naphthylmagnesiumbromid wurde mehrmals unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Doch wenn man bei der Darstellung des Carbinols den Luftzutritt sorgfältig vermeidet, wird kein großer Unterschied in den Ausbeuten des Carbinols beobachtet. Ein einziger Unterschied in den Resultaten bestand darin, daß bei kleineren Mengen von Äther und bei längerem Kochen sich ein Niederschlag bildete, während bei größeren Äthermengen und vorsichtigem Kochen das Produkt in Lösung blieb und die Ätherverbindung des Carbinols nur nach dem Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Säure (Essigsäure) auskrystallisierte. Wie ich schon erwähnt habe, spielt die Temperatur bei dem Zerlegen mit Wasser keine Rolle, wenn nur der Luftzutritt völlig ausgeschlossen wird. Ausführlicher beschreibe ich nur einen Versuch.

Aus 25 g α -Bromnaphthalin mit dem dreifachen Volum absoluten Äthers und 3 g schwach geglühtem Magnesiumpulver wurde auf übliche Weise die magnesiumorganische Verbindung dargestellt. Dann wurden portionsweise 29 g des fein gepulverten α, α -Dinaphthylketons zugesetzt, Die Reaktion geht unter gelindem Erwärmen vor sich. Nach dem Zusatz der ganzen Menge des Ketons wurde das Gemisch noch eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Alles wandelte sich zu einem krystallinischen Brei um. Die Zerlegung mit Wasser und Säure wurde so ausgeführt, daß der Kolben mit Kohlendioxyd gefüllt und Wasser und verdünnte Essigsäure in kleinen Portionen unter starkem Umschütteln in stetigem Strome des Kohlendioxyds zugesetzt wurde. Das ausgeschiedene krystallinische Pulver wurde durch einen großen Trichter im starken Strome des Kohlendioxyds abgesaugt, mit ein wenig Wasser und Äther gewaschen und in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach zwei Tagen wurden 44,8 g Pulver erhalten, das noch nach Äther roch. Das Pulver wurde in einer kleinen Menge heißem Benzol aufgelöst und durch Zusatz von Petroleumäther ausgefällt. Auf diese Weise wurden 28,3 g der reinen Benzolverbindung erhalten.

Wenn das Keton in der absolu. ätherischen Lösung zugesetzt wurde, so schied die Lösung auch nach dem Kochen keinen Niederschlag ab. In diesen Fällen wurde sie in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Scheidetrichter eingegossen, welcher schon verdünnte Essigsäure enthielt. Nach dem Schütteln der ätherischen Lösung mit Essigsäure fing die ätherische Schicht gewöhnlich nur langsam an, Krystalle der Ätherverbindung auszuscheiden, so daß die wäßrige Schicht leicht von der ätherischen ab-

770 Tschitschibabin: Trinaphthylmethanverbindungen.

getrennt werden konnte. Nach einer Stunde wandelte sich die ganze ätherische Schicht zu einem dicken Krystallbrei um. Die Ausbeute an Krystallen ist in diesem Falle etwas kleiner, doch sind sie nach dem Absaugen und Trocknen schon ziemlich rein.

Der Beschreibung der Krystallverbindungen des Trinaphthylcarbinols von Schmidlin und Massini kann ich nur wenig beifügen. Die Ätherverbindung besitzt, wie es scheint, eine viel größere Neigung zur Oxydation mit Luftsauerstoff, als die Benzolverbindung, wobei sich seine weißen Krystalle ziemlich bald in ein bräunliches Pulver umwandeln, und im verschlossenen Gefäß entwickeln sich Dämpfe, die einen scharfen Geruch haben und stark bleichend wirken.

Die Benzolverbindung besitzt in völlig trockenem Zustande eine größere Beständigkeit: nach dem Stehen während einer Woche auf einem Uhrglas im Exsiccator veränderte sich ihr Gewicht nicht und erst nach längerem Stehen zeigte sie eine schwache gelbliche Färbung. In einer Kohlendioxydatmosphäre beim absoluten Vermeiden des Luftzutritts können die beiden Substanzen beliebig lange Zeit aufbewahrt werden. Sie lösen sich in Schwefelsäure schwieriger, als das „beständige Carbinol“, und anfänglich haben ihre Lösungen eine schwach gelbe Färbung, während das beständige (Fluoren-)Carbinol sich leicht löst und dabei sofort eine intensiv rote Lösung gibt.

Da ich anfänglich angenommen habe, daß ich mit dem Kohlenwasserstoff zu tun habe, so wählte ich zur Analyse die Benzolverbindung in der Voraussetzung, daß sie keinen Sauerstoff enthält. Von mir wurde eine große Reihe von Analysen ausgeführt, wozu die Substanz mehrmals in einer Kohlendioxydatmosphäre aus Benzol durch Erkalten der heißen Lösungen, oder durch Fällen mit Petroläther umkrystallisiert wurde. Die Trocknung wurde durch Überstreichen von trockenem Kohlendioxyd über die in Schmidlins Apparate¹⁾ abfiltrierten Krystalle, oder im Vakuumexsiccator in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt. Analyse VI wurde mit Bleichromat bewerkstelligt, wobei die Substanz bei 60° im Kohlendioxydstrom getrocknet wurde.

I. 0,2184 g gaben 0,7143 g CO₂ und 0,1094 g H₂O.

II. 0,1844 g gaben 0,6151 g CO₂ und 0,0989 g H₂O.

¹⁾ Ber. 41, 423 (1908).

Tschitschibabin: Trinaphthylmethanverbindungen. 771

- III. 0,1978 g gaben 0,6609 g CO₂ und 0,0948 g H₂O.
 IV. 0,2494 g gaben 0,8306 g CO₂ und 0,1806 g H₂O.
 V. 0,2247 g gaben 0,7484 g CO₂ und 0,1168 g H₂O.
 VI. 0,2060 g gaben 0,6859 g CO₂ und 0,0995 g H₂O.

C ₃₁ H ₂₃ O.	Ber.:	C	90,78	H	5,87 %
C ₃₁ H ₂₃ O. 1/3 C ₆ H ₆ .	"	C	90,88	H	5,50 "
C ₃₁ H ₂₃ O. 1/2 C ₆ H ₆ .	"	C	90,97	H	5,57 "
C ₃₁ H ₂₃ O. C ₆ H ₆ .	"	C	90,98	H	5,78 "
	Gef.:	I	C 91,29	H	5,70 "
	"	II	C 90,98	H	5,89 "
	"	III	C 91,18	H	5,29 "
	"	IV	C 90,83	H	5,86 "
	"	V	C 90,84	H	5,75 "
	"	VI	C 90,85	H	5,82 "

Die Mittelwerte der Analysenresultate (C—90,99, H—5,64) stimmen ganz gut mit der Zusammensetzung C₃₁H₂₃O.C₆H₆ überein. Freilich ermöglichen sie nicht die Auswahl zwischen den Formeln mit verschiedenen Benzolmengen, doch ist es möglich, daß die Formel von Schmidlin und Massini mit 1/3 Molekül Benzol nicht der wahren Zusammensetzung der Substanz entspricht, da in ihren Versuchen gleichzeitig mit Benzolverlust auch Oxydation der Substanz stattfand. Das bezieht sich auch auf die Ätherverbindung.

Eine Analyse der Substanz, welche zuerst in einem Strome des durch geglähte Kupferspäne durchgelassenen und getrockneten Wasserstoffs bei 160° getrocknet wurde, gab Resultate, die der Formel des Trinaphthylcarbinols entsprechen. Der Verlust an Benzol entspricht etwa einer halben Molekel Benzol, doch wurde die Substanz schon früher im Kohlendioxydstrome bei 60° getrocknet.

0,2282 g gaben 0,7040 g CO₂ und 0,1108 g H₂O.

C ₃₁ H ₂₃ O.	Ber.:	C	90,78	H	5,87 %
	Gef.:	C	90,85	H	5,79 "

Beim Umkrystallisieren der Ätherverbindung aus Essigester durch Fällung mit Petroleumäther in einer Kohlendioxydatmosphäre schied sich langsam das Carbinol, welches schon kein Krystalllösungsmittel enthielt, in schönen Drusen aus, die aus ziemlich großen prismatischen Krystallen zusammengesetzt waren. Doch hatten diese Krystalle keinen scharfen Schmelzpunkt und beim Erwärmen nicht nur in offener, sondern auch in geschlossener und mit Kohlendioxyd gefüllter Kapillare schmolzen sie unscharf zwischen 140°—160°. Die Substanz scheint bei dieser Temperatur schon etwas zersetzt zu werden.

772 Tschitschibabin: Trinaphthylmethanverbindungen.

Beim Umkrystallisieren der geschmolzenen Substanz aus heißem Benzol wurde aber die reine Benzolverbindung zurückerhalten.

Die Analyse I wurde mit der nur im Exsiccator getrockneten Substanz ausgeführt. Zu den Analysen II und III wurde die Substanz bei 140° – 160° im Wasserstoffstrome getrocknet, wobei ein kleiner Verlust (kleiner als 1%) beobachtet wurde, der wahrscheinlich durch die eingeschlossene Mutterlauge hervorgerufen war.

I 0,2201 g gaben 0,7304 g CO_2 und 0,1077 g H_2O .

II 0,3162 g gaben 0,7165 g CO_2 und 0,1084 g H_2O .

III 0,2296 g gaben 0,7593 g CO_2 und 0,1077 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}$.	Ber.:	C	90,73	H	5,37 %
	Gef.:	I C	90,50	H	5,44 „
		„ II C	90,88	H	5,92 „
		„ III C	90,63	H	5,21 „

Das Hydroxyl des Trinaphthylcarbinols wird sehr leicht durch Halogene ersetzt. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffeisessiglösung auf die Carbinoleisessiglösungen in der Kälte — mit schwächeren Jodwasserstofflösungen auch beim Erwärmen — fällt ein in Eisessig schwer lösliches Pulver des Jodids aus. Die abgesaugte, mit Eisessig gewaschene und getrocknete Substanz stellt ein bräunliches Pulver vor, das in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Äther, Aceton Essigester, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich ist. Trinaphthyljodmethan (C_{10}H_7)₃CJ ist eine ziemlich unbeständige Substanz. Beim Kochen seiner Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln erleidet es eine um so mehr bemerkbare Zersetzung unter Jodabscheidung, je höher die Siedetemperatur des Lösungsmittels ist. Nichtsdestoweniger ist es bedeutend beständiger, als das Triphenyljodmethan und kann, wenn auch unter großem Verlust, aus heißem Benzol umkrystallisiert werden, in welchem es sich viel besser auflöst, als in kaltem. Dabei scheidet es sich in feinen weißen Nadelchen aus, die bei 159° sich unter Aufschäumen und Schwarzwerden zersetzen. Beim Erwärmen im Probierrglase zersetzt sich das Jodid unter reichlicher Joddampf- und dann Jodwasserstoffentwicklung.

0,2003 g gaben 0,1053 g AgJ oder % J — 24,11.

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{J}$. Ber.: % J — 24,42.

Die Leichtigkeit der Bildung des Jodids aus dem Carbinol wird auch durch den Umstand bewiesen, daß dasselbe Jodid

sich auch bei der Einwirkung des Jods auf benzolische Lösungen des Carbinols bildet, wobei die Jodlösung sich ohne Jodwasserstoffentwicklung entfärbt. Der Jodwasserstoff scheint zur Bildung des Jodids verbraucht zu werden.

Bei der Einwirkung der Bromwasserstoffeisessiglösung auf die Carbinoleisessiglösungen scheidet sich ein schwer lösliches Pulver des Bromids aus, welches nach den Löslichkeitsverhältnissen und nach der Krystallisation dem Jodid ganz ähnlich ist. Das aus Benzol umkrystallisierte Bromid stellt feine weiße Nadelchen vor, die bei 178° unter Zersetzung schmelzen. Eine energischere Reduktion mit starker Jodwasserstoffeisessiglösung ohne Luftzutritt führt zur Bildung eines anderen Produktes, das ebenfalls in Eisessig schwer löslich ist und beim Erkalten des heißen Reaktionsproduktes sich als eine feste Substanz ausscheidet. Die rasch im Kohlendioxydstrom abgesaugte Substanz stellt ein festes Pulver vor, welches an der Luft sich bald in eine harzartige Masse verwandelt. Versuche, die Substanz in reinem Zustande durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln auszuscheiden, führten nicht zum gewünschten Resultate. Im Gegensatz zum Jodid löst sich die Substanz äußerst leicht in Benzol, Äther, Essigester und Schwefelkohlenstoff, doch beim Verdunsten der Lösungsmittel scheidet sie sich als ein Harz aus. Die Substanz scheint das echte α, α, α -Trinaphthylmethan darzustellen, welches wie das Carbinol durch den Luftsauerstoff oxydiert wird.

Vorläufige Versuche, die Menge des absorbierten Sauerstoffs zu bestimmen, wurden im Englerschen Apparate ausgeführt. Wie es scheint, hängen die Resultate von der Temperatur des Versuchs ab. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden etwa 85% der der Gleichung:



entsprechenden Menge des Sauerstoffs absorbiert. Gegen Ende der Reaktion wird die Lösung gelb und es scheiden sich wasserartige Tropfen aus. Nach dem Behandeln des Produktes mit Wasser scheidet die wäßrige Lösung das Jod aus Jodkaliumlösung ab, entfärbt Chamäleonlösung und gibt mit Chromsäure die Überchromsäure, wodurch die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds bewiesen wird.

Die verdunstete benzolische Lösung hinterläßt Krystalle, welche mit einem Harz getränkt sind. Beim Behandeln des Rückstandes mit wenig Eisessig löst sich das Harz, der größte Teil von Krystallen bleibt dabei ungelöst. Die abgesaugten, mit einer kleinen Menge Eisessig gewaschenen und getrockneten Krystalle stellen das fast reine „beständige Trinaphthylcarbinol“ von Schmidlin und Massini, d. h. α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohol vor. Dieser Alkohol vom Smp. 165° wurde in der Menge von 50—60% von der durch obige Gleichung verlangten Menge erhalten. Die Eisessiglösung hinterläßt ein Harz, welches bis jetzt nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Mit besserer Ausbeute wurde der Naphthyldinaphthofluorylalkohol bei der Oxydation des Trinaphthylcarbinols mit neutraler Chamäleonlösung erhalten: Zu 5 g der in Benzol aufgelösten Trinaphthylcarbinolbenzolverbindung wurde allmählich eine zweiprozentige Chamäleonlösung im Überschusse von 10—20% gegen die Menge, welche zur Oxydation von zwei Wasserstoffatomen erforderlich ist, zugegeben. Beim Schütteln entfärbte sich rasch die Chamäleonlösung unter Bildung von Mangandioxyd. Die benzolische Lösung wurde abgetrennt und abgedampft, wobei ein krystallinischer Niederschlag zurückblieb. Beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Eisessig wurden 3,5 g reiner Naphthyldinaphthofluorylalkohol erhalten. Nach dem Abdampfen des Eisessigs blieb eine kleine Menge Krystalle, welche nur mit ein wenig Harz verunreinigt waren.

α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohol.

Die Eigenschaften dieses Carbinols wurden von Schmidlin und Massini beschrieben. Ich kann nur bemerken, daß ich es im völlig ungefärbten Zustande nicht erhalten konnte. Nach vielen Krystallisationen behielt die Substanz eine schwache gelbliche Färbung. Ein bequemes Krystallisationsmittel ist Eisessig, worin sie in der Kälte schwer, und beim Erwärmen ziemlich leicht löslich ist. Beim langsamen Umkrystallisieren aus heißem Eisessig wird sie in nicht großen prismatischen Krystallen erhalten. Das Carbinol löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe auf, die beim Erwärmen sich in eine äußerst intensive blaue umwandelt. Auch dieses Carbinol gibt keine

Tschitschibabin: Trinaphthylmethanverbindungen. 775

Hydroxylreaktion nach Tschugaeff-Zerewitinoff, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 80°.¹)

Die Analysen der vielfach umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Substanz gaben Zahlen, die zugunsten meiner Voraussetzung sprechen.

I 0,2105 g gaben 0,7011 g CO₂ und 0,0988 g H₂O.

II 0,2106 g gaben 0,7086 g CO₂ und 0,0949 g H₂O.

C₃₁H₂₃O Ber.: C 90,73 H 5,87 %

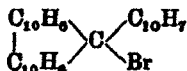
C₃₁H₂₀O „ C 91,17 H 4,90 „

Gef.: I C 90,84 H 4,95 „

„ II C 90,90 H 4,96 „

Wie schon aus den Versuchen von Schmidlin und Massini hervorgeht, ist das Hydroxyl dieses Carbinols schwer beweglich, was auch zugunsten der von mir angenommenen Struktur spricht, da Phenylfluorylcarbinol nach Kliegl²⁾ ebenfalls schwerer, als das Triphenylcarbinol, sein Hydroxyl umsetzt.

Das Bromid



wurde durch Einwirkung des Bromwasserstoffsäure auf das Carbinol erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion äußerst langsam oder gar nicht vor sich. Nach kurzem Kochen der Carbinoleisessiglösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäurelösung schied sie nach dem Erkalten Krystalle von unverändertem Carbinol aus. Die abfiltrierte Mutterlösung schied nach einem Tage das gelbe Pulver des Bromids aus. — Doch bei höherer Temperatur und höheren Bromwasserstoffkonzentrationen verläuft die Umwandlung des Carbinols zum Bromid ganz leicht und glatt.

1 g Carbinol wurde in heißem Eisessig aufgelöst und mit einem dreifachen bis vierfachen Volum der gesättigten Bromwasserstoffsäurelösung versetzt. Das Probierglas wurde dann zugeschmolzen und in ein kochendes Wasserbad gestellt. Nach 1—2 Minuten fing eine reichliche Abscheidung des gelben Pulvers von Bromid an, welches in Eisessig schwer löslich ist. Nach 10 Minuten wurde das Probierglas herausgenommen und

¹) Nach Mitteilung von Hrn. Th. Zerewitinoff, für welche ich demselben hier meinen besten Dank ausspreche.

²) Ber. 38, 284 (1905).

776 Tschitschibabin: Trinaphthylmethanverbindungen.

abgekühlt, nach dem Öffnen das Pulver abgesaugt, mit ein wenig Eisessig gewaschen und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Es wurden etwa 1,1 g Bromid erhalten, welches in den meisten Fällen schon ziemlich rein ist und in Schwefelsäure sich mit äußerst intensiver blauer Färbung auflöst. Beim Erwärmen in einer Kapillare zersetzt es sich etwa bei 215°—218° unter Aufschäumen.

Um die Voraussetzung auszuschließen, daß bei der Bildung des Bromids die Oxydation durch den Luftsauerstoff stattfinden kann, wurde die Reaktion in einer Kohlendioxidatmosphäre mit demselben Ergebnis ausgeführt. Das Bromid kann, jedenfalls mit großem Verlust, aus heißem Benzol umkrystallisiert werden. Dabei fällt es als ein krystallinisches, intensiv zitronengelbes Pulver aus, welches sich bei derselben Temperatur zersetzt, wie das rohe Produkt.

0,2020 g gaben 0,0782 g AgBr.

$C_{11}H_{19}Br$	Ber.	Br 16,99 %
	Gef.	Br 16,47 „

1 g des gelben Bromides, das die oben beschriebenen Eigenschaften hatte, wurde in kochendem Eisessig aufgelöst und durch Versetzen mit gesättigter Jodwasserstoffsäurelösung und Kochen während 5 Minuten reduziert. Das Produkt wurde in bisulfithaltiges Wasser eingegossen und mit Benzol ausgelaugt. Die benzolische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und durch Abdestillieren im Wasserbade eingeeengt. Nach dem Abdampfen des Restes in einer Glasschale auf dem Wasserbade hinterblieb ein krystallinisches Produkt, das mit Schwefelsäure eine rote Färbung gab. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester wurden 0,6 g Kohlenwasserstoff erhalten, der schon keine Färbung mit der Schwefelsäure gab und welcher den Smp. 191° und andere Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs hatte, welcher von mir schon früher unter dem Namen des α, α, α -Trinaphthylmethans beschrieben wurde, d. h. es war das α -Naphthyl-di- α, α -naphthofluoren. Eine Mischprobe der beiden Muster (aus Alkohol und aus Bromid) zeigte unveränderten Schmelzpunkt.

Der Rückstand nach dem Abdampfen der Essiglösung wurde in Benzol aufgelöst und mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die rote Schwefelsäurelösung wurde sofort in kaltes Wasser eingegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung ließ nach dem Verdunsten einen Rückstand zurück, der nach dem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig etwa 0,1 g Krystalle gab, welche alle Eigenschaften des Naphthyl-dinaphthofluorylalkohols besaßen. Die Reinheit des reduzierten Bromids läßt den Schluß zu, daß das Carbinol durch die Einwirkung des Wassers auf das unveränderte Bromid gebildet wurde.

α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluoren. Dieser Kohlenwasserstoff wurde von mir von neuem aus dem Carbinol nach dem von mir früher beschriebenen Verfahren dargestellt.

Zur früheren Beschreibung kann ich nur hinzufügen, daß der von mir früher angegebene bläuliche Stich der Kohlenwasserstoffkrystalle durch eine schwer zu beseitigende Verunreinigung hervorgerufen zu werden scheint, da es mir durch Krystallisation aus Benzol gelang, schöne große Krystalle des Kohlenwasserstoffs zu erhalten, welche nur einen äußerst schwachen gelblichen Stich in durchfallendem Licht hatten.

In Anbetracht der von mir angegebenen leichten Veränderlichkeit des Kohlenwasserstoffs wurde von mir zu den erneuerten Analysen der frisch dargestellte Kohlenwasserstoff gebraucht, welcher sorgfältigst im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

I 0,2074 g gaben 0,7195 g CO_2 und 0,0962 g H_2O .

II 0,1796 g gaben 0,6197 g CO_2 und 0,0841 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}$	Ber.:	C 94,89	H 5,61 %
$\text{C}_{31}\text{H}_{20}$	„	C 94,90	H 5,10 „
	Gef.:	I C 94,61	H 5,15 „
	„	II C 94,63	H 5,23 „

Der beobachtete Überschuß am Kohlenstoff und Mangel am Wasserstoff im Vergleiche mit der Formel des Trinaphthylmethans sprechen zugunsten der Formel $\text{C}_{31}\text{H}_{20}$.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Moskau, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Mitteilungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

I. Über Bornylen aus β -Jodhydrobornylenearbonsäure, über Dibrombornylenearbonsäure und Dihydrobornylen- earbonsäure;

von

J. Bredt und W. Hilbing.

Bornylenearbonsäure.

Zur Darstellung der Bornylenearbonsäure wurde das von Bredt und Sandkuhl¹⁾ angegebene Verfahren benutzt. Bemerket sei dazu folgendes: Die beiden isomeren, bei der Elektroreduktion der Camphocarbonsäure²⁾ erhaltenen Borneolcarbonsäuren wurden nicht getrennt, sondern ohne weiteres mit einem Überschuß von Acetylchlorid behandelt. Die Acetylborneolcarbonsäure und die verschiedenen Anhydride, welche daneben entstehen, lassen sich leicht, wie in der angeführten Arbeit beschrieben, durch Destillation in Bornylenearbonsäure überführen. Die Ausbeuten sind bei diesen Umsetzungen sehr gute. Es wurden im ganzen sechs Portionen Camphocarbonsäure von je 100 g verarbeitet und daraus ca. 350–370 g Bornylenearbonsäure, ca. 60 g reines Bornylenearbonsäureanhydrid vom Smp. 97° und etwa 25 g Äthylester der Säure erhalten; letzterer war als Nebenprodukt beim Umkrystallisieren des Anhydrids aus Äthylalkohol entstanden.

Die Bornylenearbonsäure wurde zum Teil nur durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt, teilweise durch darauf folgende Krystallisation aus Aceton. Unter Anwendung dieses Lösungsmittels gelingt es, die Säure in prachtvollen großen, glasklaren Krystallen zu erhalten, jedoch sind die Reste von Aceton schwierig daraus zu entfernen. Es empfiehlt sich daher für manche Verwendungen, die Säure nur durch Destil-

¹⁾ Ann. Chem. 366, 1 (1909).

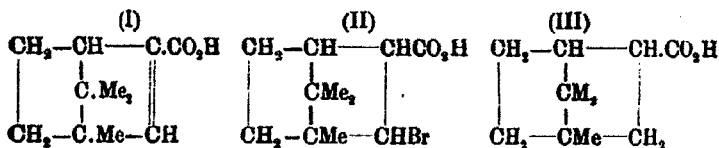
²⁾ Für die Elektroreduktion der Camphocarbonsäure kam neuerdings der in nachfolgender Abhandlung beschriebene, S. 792 abgebildete Apparat zur Anwendung.

lation zu reinigen. Die fraktionierte Destillation der festen Säure läßt sich in dem von Bredt und van der Maaren¹⁾ angegebenen Destillierapparat mit elektrisch heizbarer Abflußvorrichtung gut ausführen. Die Säure siedet bei 156°—157° (13 mm). Auch das Anhydrid der Säure wurde in derselben Weise destilliert, es siedet bei 236° (21—22 mm). Das Anhydrid hinterläßt stets einen geringen kohligen Rückstand und das Destillat ist gelb bis rot gefärbt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol wurde es in großen weißen Krystallen vom Smp. 96°—97° erhalten. Die Krystallisation aus Alkohol ist mit Verlusten verbunden, da das Anhydrid dadurch zum Teil esterifiziert wird. Der gebildete Bornylen-carbonsäureäthylester zeigte den Sdp. 121°—122° (16 mm).

Zur Gewinnung der Bornylen-carbonsäure aus dem Anhydrid ist es, wie früher²⁾ bereits angegeben, nicht erforderlich, letzteres durch Destillation oder Krystallisation zu reinigen, da die Bornylen-carbonsäure, welche beim Verseifen mit alkoholischem Kali aus dem Rohprodukt entsteht, nach einmaliger Destillation im Vakuum den richtigen Schmelzpunkt hat.

β -Jodhydrobornylen-carbonsäure.

Von Bredt und Sandkuhl³⁾ sind die Anlagerungsprodukte von Chlorwasserstoff und besonders von Bromwasserstoff an Bornylen-carbonsäure eingehend beschrieben worden. Dabei wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß sich Bromwasserstoff mit Bornylen-carbonsäure zu verschiedenartigen Produkten verbindet, je nachdem man in wäßriger oder in wasserfreier Lösung arbeitet. In wasserfreien Lösungsmitteln, z. B. Eisessig oder Ligroin, nimmt die Reaktion größtenteils einen normalen Verlauf, so daß aus Bornylen-carbonsäure (I) die β -Bromhydrobornylen-carbonsäure (II) entsteht:



¹⁾ Ann. Chem. 367, 354 (1909).

²⁾ Ann. Chem. 366, 34 (1909).

³⁾ Das. 39 (1909).

Mit wäßriger Bromwasserstoffsäure vereinigt sich dagegen Bornylencarbonsäure in Hauptmenge zu einem anderen Hydrobromid, dessen Bildung unter molekularer Umlagerung des Camphocantringes erfolgt sein muß, denn, wie wir gezeigt haben¹⁾, entsteht durch Wasserstoffreduktion aus diesem Bromid nicht die Hydrobornylencarbonsäure (III) vom Smp. 90°—91° welche wir durch Reduktion des Bromids (II) erhalten und als ortho-Camphancarbonsäure bezeichnet haben, sondern eine Isocamphancarbonsäure vom Smp. 209°. Die durch Umlagerung gebildete Bromisocamphancarbonsäure, welche früher von uns α -Bromcamphancarbonsäure genannt wurde, spaltet leicht Bromwasserstoff ab und geht in eine Camphancarbonsäure über, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind.

Da die früheren Versuche gezeigt hatten, daß sich Bromwasserstoff weit leichter als Chlorwasserstoff an Bornylencarbonsäure anlagert, so sollte nach allgemeinen Regeln die Addition von Jodwasserstoff an die Doppelbindung noch leichter erfolgen, eine Annahme, die das Experiment bestätigt hat. Da zu erwarten stand, daß hinsichtlich der Natur der entstehenden Produkte und deren Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei der Addition von Jodwasserstoff ähnliche Verhältnisse wie die vorher für Chlor- und Bromwasserstoff erwähnten eintreten würden, so haben wir, um zur normalen β -Jodcarbonsäure zu gelangen gleich mit Eisessiglösung gearbeitet.

20 g durch Destillation gereinigte, fein gepulverte Bornylencarbonsäure wurde in 20 g Eisessig gelöst und diese Lösung unter Kühlung mit Jodwasserstoffgas gesättigt. Es tritt eine Scheidung in zwei Schichten ein, unten eine gelb gefärbte des abgeschiedenen Produktes, darüber die rot gefärbte Eisessigmutterlauge. Nach längerem Stehenlassen erstarrt die untere Schicht zu einem festen Kuchen schön ausgebildeter Krystalle. Man gießt die Mutterlauge ab, spült mit verdünnter Essigsäure nach, zerreibt die Krystalle fein im Mörser, saugt sie auf der Filternutsche ab und wäscht zuerst mit verdünnter Essigsäure (1:1), sodann wiederholt mit Wasser, um alle Essigsäure und anhängende Jodwasserstoffsäure zu entfernen. (Reste von Jodwasserstoff bewirken bald eine Gelbfärbung der getrockneten

¹⁾ Ann. Chem. 366, 1 (1909).

Substanz.) Aus der Essigmutterlauge scheidet sich beim Abkühlen noch eine weitere Menge aus. Die so gewonnene erste Ausbeute betrug 24 g. Die Essigmutterlauge wurde unter Umrühren auf klein gestoßenes Eis gegossen, wobei sich noch beträchtliche Mengen von Jodhydrobornylen-carbonsäure abschieden, zunächst als klebrige Masse, die jedoch nach einigem Stehen zu festen Stücken erstarrte. Man pulverisiert sie, saugt ab und wäscht gut aus. Auch dieses Produkt — 7,5 g — war fast rein und nur schwach gefärbt. Die Gesamtausbeute betrug damit 31,5 g = ca. 92% der Theorie.

Zur Reinigung des Jodwasserstoffadditionsproduktes diene, ebenso wie bei der β -Chlor- und β -Bromhydrobornylen-carbonsäure beschrieben wurde,¹⁾ das aus Sodalösung leicht krystallisierbare Natriumsalz. Man bereitet sich eine Lösung von 450 g Kry-stallsoda in 1 l Wasser. Davon nimmt man so viel, um das fein gepulverte Hydrojodid beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung zu bringen. Das Erwärmen muß vorsichtig unter Umschütteln geschehen, damit keine Zersetzung unter Abspaltung von Jodnatrium eintritt. Ist alles gelöst, so filtriert man durch ein Schnellfilter und läßt langsam erkalten. Beim Einimpfen eines Krystalles wächst das Salz in prachtvoll strahligen Gebilden heraus, bis schließlich die ganze Masse zu einem breiigen Kuchen erstarrt. Man saugt scharf ab¹⁾ und trocknet das Salz. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Aus der wäßrigen Lösung dieses Natriumsalzes scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die freie β -Jodhydrobornylen-carbonsäure ab. Aus verdünnter Essigsäure läßt sie sich in schönen nadelförmigen, einheitlichen Krystallen ohne

¹⁾ Aus den Mutterlaugen des Natriumsalzes der β -Chlor- und β -Bromhydrobornylen-carbonsäure wurde, wie früher (Ann. Chem. 366, 41 (1909)) beschrieben, eine Oxysäure, $C_{11}H_{18}O_2$ Smp. 169°, in kleinen Mengen gewonnen. Dieselbe Oxysäure ließ sich bei der Darstellung des Hydrojodids aus den Mutterlaugen des Natriumsalzes durch Ansäuern zur Abscheidung bringen. Sie ist unlöslich in Äther, durch Auskochen damit und darauffolgende Krystallisation aus Toluol läßt sie sich reinigen, Smp. 171° (corr.).

Obgleich diese Säure denselben Schmelzpunkt wie die cis-trans-Borneol-carbonsäure [Ann. Chem. 366, 21 (1909)] besitzt, so ist sie doch davon verschieden, denn das Gemenge beider zeigt eine Schmelzpunktsdepression bis auf 135°.

großen Verlust herauskristallisieren. Sie zeigt getrocknet den Smp. 129° – 130° und bleibt beim Liegen an der Luft und am Licht gänzlich unverändert.

0,2106 g gaben 0,1599 g AgJ. Gef.: $C_{11}H_{11}O_2J$ f. J. (41,21) – 0,20%.

Zusammenfassend bemerken wir, daß die einander entsprechenden Halogenwasserstoffadditionsprodukte der Bornylen-carbonsäure folgende Schmelzpunkte besitzen:

1. β -Chlorhydrobornylen-carbonsäure, Smp. 84° – 85° .
2. β -Bromhydrobornylen-carbonsäure, Smp. 90° – 91° .
3. β -Jodhydrobornylen-carbonsäure, Smp. 129° – 130° .

Bornylen aus β -Jodhydrobornylen-carbonsäure.

Wir haben sehr zahlreiche Versuche angestellt, um aus Bornylen-carbonsäure oder aus ihren Salzen unmittelbar Kohlen-säure abzuspalten und so das Bornylen zu gewinnen, aber bis-her leider ohne Erfolg.

Dagegen gelingt es unschwer, aus den Alkalisalzen obiger Halogenwasserstoffadditionsprodukte der Bornylen-carbonsäure indirekt kleine Mengen von Bornylen darzustellen. Bredt und Sandkuhl¹⁾ haben auf diese Weise zum erstenmal chemisch reines Bornylen aus der gechlorten und gebromten Säure erhalten. Daneben wurde zurückgebildete Bornylen-carbonsäure und außerdem ein Lacton gewonnen, welches durch Umlagerung entstanden ist und der Camphenreihe angehört. Beim Hydro-bromid war es gelungen, die Arbeitsweise durch überschüssiges Alkali so zu modifizieren, daß die Lactonbildung wesentlich zurücktrat zugunsten der Wiedergewinnung von Bornylen-carbon-säure; die Ausbeute an Bornylen blieb aber in allen Fällen annähernd dieselbe und war verhältnismäßig gering.

Zur Kontrolle haben wir nun auch die β -Jodhydrobornylen-carbonsäure der gleichen Behandlung unterworfen und sind dabei zu genau denselben Resultaten gekommen. Um möglichst viel Bornylen-carbonsäure wieder zu gewinnen, haben wir von vornherein in stark alkalischer Lösung gearbeitet.

Es wurden jedesmal 20 g β -jodhydrobornylen-carbonsäures Natron und 25 g NaOH in wenig Wasser gelöst und durch Kochen an einem weiten Rückflußkühler zersetzt. Das gebil-

¹⁾ Ann. Chem. 366, 52 (1909).

dete Bornylen sublimiert zum großen Teil in den Kühler. Nach 1—1½ stündigem Kochen läßt man erkalten und nimmt das Bornylen aus dem Kühler und der alkalischen Lösung mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird mit CaCl_2 getrocknet und das erhaltene Bornylen durch Abdestillieren in einem kleinen Säbelkölbchen gesammelt. Der abdestillierte Äther enthält bedeutende Mengen des äußerst leicht flüchtigen Bornylens und wird daher immer wieder zum Extrahieren neuer Mengen benutzt.

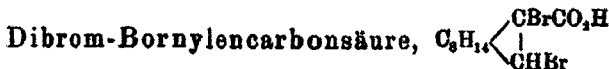
Insgesamt wurden 280 g Natriumsalz zersetzt und schließlich 7 g völlig reines Bornylen erhalten. Das Bornylen siedet unter 745,5 mm ganz konstant bei 146° . Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 113° . Diese Zahlen stimmen mit unseren früheren Befunden überein. $[\alpha]_D^{20}$ wurde in Toluollösung = $-23,68^\circ$ gefunden, $c = 7,73$. Die Zahl liegt etwas höher als die früher ermittelte = $-21,69^\circ$, $c = 10,45$. Da der hierzu benutzte Wildsche Polarisationsapparat älterer Konstruktion keine sehr genaue Ablesung zuließ, so daß die obige Differenz innerhalb der Fehlergrenzen des Apparates lag, so haben wir die Bestimmung der Drehung des reinen Bornylens nochmals mit einem Lippichschen Halbschattenpolarimeter mit dreiteiligem Gesichtsfeld (Ablesungsgenauigkeit $0,01^\circ$), und zwar in Benzollösung ausgeführt. Gefunden wurde $[\alpha]_D^{19} = -23,94^\circ$, $c = 8,23$.

Anlagerung von Essigsäure an Bornylen.¹⁾

3 g reines Bornylen wurden unter gelindem Erwärmen in 75 g Eisessig gelöst (in der Kälte kristallisiert Bornylen daraus aus) und die Lösung mit 4 g einer 50 prozent. Schwefelsäure versetzt. Dabei tritt unter teilweiser Abscheidung des Bornylens Rotfärbung der Lösung auf, die jedoch beim Erhitzen wieder verschwindet. Es wurde nun im geschlossenen Rohr 16 Stunden lang auf 70° erwärmt. Dann wurde auf Eis gegossen, wobei sich das Acetat ölförmig abschied. Die eiskalte Flüssigkeit wurde vorsichtig mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Acetat mit Äther aufgenommen. Von der mit Natriumsulfat getrockneten und abfiltrierten Lösung wurde der Äther ab-

¹⁾ Vgl. Wagner und Brykner, Chem. Ztg. 1903, S. 721. Ber. 36, 4602 (1903).

destilliert und das zurückbleibende Acetat im Vakuum destilliert. Es siedet konstant bei 103° — 104° bei 14 mm und erinnert im Geruch an das Isobornylacetat. Ausbeute $3,7 \text{ g} = 86\%$ der Theorie. Durch Verseifen des Acetats mit alkoholischem Kali wurde ein Körper von deutlichem Borneolgeruch erhalten, welcher bei 175° — 178° schmolz. Er wurde dreimal aus niedrigsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg dabei fortwährend, wurde aber nicht ganz scharf, woraus die uneinheitliche Natur des Borneols hervorgeht. Etwas schärfer war der Erstarrungspunkt zu ermitteln. Nach einmaligem Umkrystallisieren lag derselbe bei 178° , nach dem darauf folgenden bei 184° und nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 187° .



10 g Bornylencarbonsäure wurden in 20 g trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, gut mit Eis gekühlt und schnell mit $8,88 \text{ g} = 2,80 \text{ ccm}$, Brom versetzt. Es trat plötzlich Entfärbung ein. Nach und nach wurden noch einige Tropfen Brom zugesetzt, doch hörte die Entfärbung bald auf. Nach längerem Stehenlassen unter Chlorcalciumverschluß schied sich ein Teil des Reaktionsproduktes in schönen großen Krystallen ab. Sie wurden abfiltriert, nach dem Trocknen gepulvert, mit niedrig siedendem Ligroin ausgekocht und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 150° — 158° . Dies zeigte, daß die Verbindung noch nicht rein war. Dieses Dibromid läßt sich aus konzentrierter Natriumcarbonatlösung ebenso reinigen wie die vorher beschriebenen Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte der Bornylencarbonsäure. Wird die Säure aus der wäßrigen Lösung des Natronsalzes mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, so erhält man sie in schönen einheitlichen Nadeln, welche nach dem Trocknen den Smp. 159° bis 160° zeigen.

0,2294 g gaben 0,2559 g AgBr.

Gef.: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$ f. Br (47,06) + 0,41%.

Hydrobornylenearbonsäure, $C_8H_{14} \begin{cases} OH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \end{cases}$

Die Reduktion der β -Jodhydrobornylenearbonsäure wurde in derselben Weise ausgeführt, wie früher¹⁾ für die β -Bromhydrobornylenearbonsäure angegeben wurde. Die Ausbeute ist infolge von Rückbildung von etwas Bornylenearbonsäure hier nicht so gut und der Schmelzpunkt weniger scharf (86° — 89°); der Siedepunkt wurde zu 171° bei 22 mm gefunden.

0,1948 g gaben 0,1715 g H_2O und 0,5186 g CO_2 .

Gef.: $C_{11}H_{18}O_2$, f. H (9,98) — 0,11 %, f. C (72,47) — 0,14 %.

Da uns größere Mengen der Hydrobornylenearbonsäure zur Verfügung standen, so haben wir einige ihrer Derivate dargestellt.

Hydrobornylenearbonsäurechlorid: 82 g $POCl_3$ (10% Überschuß) wurden mit 125 ccm Ligroin (Sdp. 35° — 60°) übergossen und nach und nach 26 g Säure zugegeben. Es erfolgte energische Reaktion, so daß zeitweise gekühlt werden mußte. Zum Schluß wurde noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Vertreiben des Ligroins wurde das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Das Chlorid wurde sodann durch Rektifizieren im Vakuum von überschüssigem Phosphorpentachlorid getrennt. Sdp. 114° — 115° bei 14 mm. Ausbeute 26,5 g = 98% der Theorie.

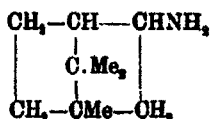
Hydrobornylenearbonsäureamid wird erhalten, wenn man das Chlorid in überschüssige, bei 0° gesättigte, eiskalte wäßrige Ammoniaklösung einfließen läßt. Es tritt lebhaft Reaktion ein, man verreibt im Mörser mit dem Ammoniak, filtriert ab und krystallisiert aus wäßrigem Alkohol um. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Schmelzpunkt liegt bei 166° — 167° .

0,2246 g gaben 16,2 ccm N bei 17° und 744 mm.

Gef.: $C_{10}H_{17}CONH_2$, f. N (7,73) + 0,48 %.

Aus dem Säureamid wurde nach der A. W. Hofmannschen Reaktion das Amin

¹⁾ Ann. Chem. 366, 60 (1909).



in geringer Ausbeute gewonnen.

Besseren Erfolg hatten wir bei der Zersetzung des entsprechenden Säurehydrazids nach dem Curtius'schen Verfahren. Über diese Verbindung soll später ausführlich berichtet werden.

II. Über die Elektroreduktion der Camphononsäure zu eis- und cis-trans-Camphonolsäure und über Camphonololacton;

von

J. Bredt.

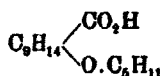
Entsprechend der Lävulinsäure (I) ist auch die Camphononsäure (II) eine γ -Ketonsäure:



Wie die Lävulinsäure¹⁾ das erste typische Beispiel für die Reduktion von γ -Ketonsäuren mittels Natriumamalgam zu Lactonen war, so ließ sich das gleiche Verhalten für die Camphononsäure voraussehen. Aber das Gegenteil trat hier zunächst ein; denn selbst bei Anwendung eines so stark wirkenden Reduktionsmittels, wie Natrium in kochender alkoholischer Lösung, blieb die erwartete Wasserstoffanlagerung aus. Lapworth und Lenton²⁾ sagen darüber: „The camphononic

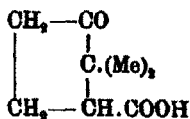
¹⁾ Ann. Chem. 208, 104 (1881).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 1287 (1901). Herr Kollege W. A. Noyes teilt mir brieflich mit, daß er auf diesem Wege einen Amylester



erhalten habe. Wir werden am Schlusse dieser Abhandlung (Seite 797) zeigen, daß durch sehr lange fortgesetzte Behandlung mit Natriumamalgam in der Hitze doch eine Reduktion, auch in wässriger Lösung, erzielt wird.

acid cannot be reduced by such energetic treatment as with sodium and boiling amyl alkohol.“ Ein ähnliches Verhalten zeigt nach Perkin¹⁾ die nächst niedere Homologe der Camphononsäure, die Ketodimethylpentamethylencarbonsäure:



Selbst durch Kochen mit einem großen Überschuß von Natriumamalgam ließ sie sich nicht reduzieren. Dagegen gelang ihm die Reduktion durch Eintragen von Natrium in die kochende alkoholische Lösung der Säure. Perkin sucht den Grund für die träge Reaktion der Ketongruppe darin, daß sich in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft die Gruppe $\text{C}(\text{Me})_2$ befindet. Da es mir nun früher²⁾ in Gemeinschaft mit Burckheiser und Sandkuhl gelungen war, zu zeigen, daß die einer Reduktion auf gewöhnlichem Wege unzugängliche Camphocarbonsäure sich durch elektrolytisch erzeugten Wasserstoff im Zustande der Überspannung zu Borneolcarbonsäure hydrieren läßt, so wurde der gleiche Versuch mit Camphononsäure angestellt.³⁾ So erhielten wir glatt die um zwei Wasserstoffatome reichere Camphonolsäure in einer cis- und einer cistrans-Verbindung.

Die Konstitution der Camphononsäure wurde aus ihren genetischen Beziehungen zu Camphersäure und Homocamphersäure, ferner aus ihrer Oxydation zu Camphoronsäure und auf Grund ihrer Synthese aus Homocamphoronsäure erschlossen.

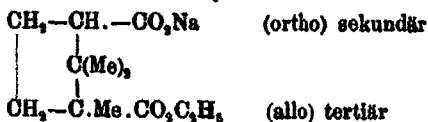
Die Camphononsäure wurde zuerst von Walker und

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 85, 130 (1904).

²⁾ Ann. Chem. 348, 200 (1906); 366, 1 (1909).

³⁾ Da bei unseren Versuchen die Reduktion an Amalgamkathoden in einer Lösung von kohlen-saurem Alkali vorgenommen wurde, so gestaltete sich die Apparatur auch in größerem Maßstabe verhältnismäßig einfach. Die Alkali-amalgamkathode wurde zuerst von Elbe (Chem. Ztg. 1893, S. 209, vgl. Orbig, Dissertation, Gießen 1906) in Anwendung gebracht, um die elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen zu bewirken.

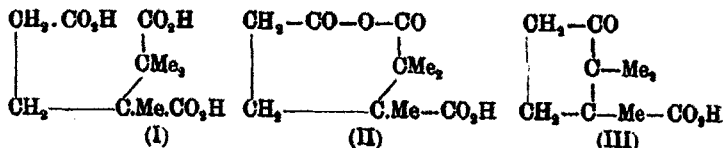
Henderson¹⁾ bei der Elektrolyse von alloäthylcamphersäurem Natrium (camphor-tert.-sek.-äthylestersäurem Natrium)²⁾



als Nebenprodukt erhalten, aber in ihrer Konstitution noch nicht erkannt, da die Autoren ihren Betrachtungen eine unrichtige Camphersäureformel zugrunde legten.

Lapworth und Chapman³⁾ erhielten dieselbe Säure in folgender Weise:

α -Dibromcampher wurde bei Gegenwart von Silbernitrat mit verdünnter Salpetersäure oxydiert. Dabei entstand als Zwischenprodukt die Bromcamphorensäure und weiter eine dreibasische Säure, welche als Homocamphoronsäure (I) erkannt wurde. Diese Säure (I) ging durch Wasserverlust leicht in ein Anhydrid (II) über; bei höherem Erhitzen auf 200° bis 260° entstand daraus unter Kohlendioxydabspaltung die Camphononsäure (III):



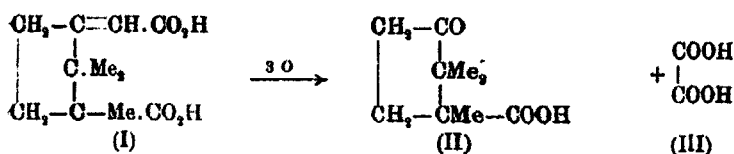
Einen weiteren Konstitutionsbeweis lieferte Lapworth⁴⁾ dadurch, daß er die Dehydrohomocamphersäure (I) oxydierte und dadurch in Camphononsäure (II) und Oxalsäure (III) aufspaltete:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 755 (1896).

²⁾ Ich folge hier einem von W. A. Noyes brieflich gemachten Vorschlage, die beiden Carboxyle der Camphersäure entsprechend ihrem chemischen Charakter (vergl. J. Bredt, Chem.-Zeitg. 20, 848 [1896]) durch die Bezeichnungen „sekundär“ und „tertiär“ zu unterscheiden. Die Unstimmigkeiten, welche bei der Anwendung der Buchstaben „ α “ und „ β “ (vergl. dies. Journ. 83, 399 [1911]) eingetreten sind, und die Zweideutigkeiten des Brühlischen Präfixes „ortho“ (vergl. Anschütz, Ber. 30, 2654 [1897]) fallen damit fort.

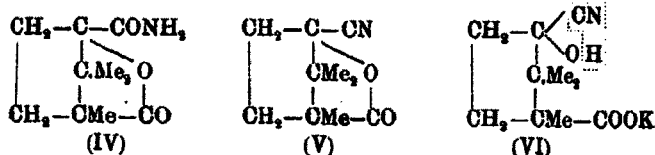
³⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 986 (1899); Chem. Centralbl. 1899², 253. 1900¹, 198.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 1070 (1900).

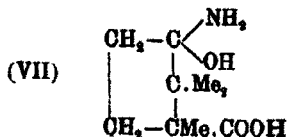


Endlich haben Lapworth und Lenton noch zwei neue Methoden zur Darstellung der Camphononsäure angegeben. In beiden Fällen gehen sie von Camphansäureamid aus.

Nach der ersten Methode wird das Amid (IV) durch eine Mischung von Phosphortri- und pentachlorid in das Nitril (V) verwandelt und dieses mit starkem Alkali behandelt, wodurch zunächst die Oxynitrilsäure (VI) entsteht, welche unter Abspaltung von Blausäure in Camphononsäure (II) übergeht.



In dem zweiten Verfahren „benutzten wir — sagen Lapworth und Lenton — den Umstand, daß die Ammoniakadditionsprodukte der Aldehyde und Ketone sich leicht unter der Einwirkung von Alkalien oder Säuren zersetzen. Um die betreffende Verbindung zu erhalten, wurde Camphansäureamid (IV) mit Brom und überschüssiger Natronlauge behandelt. Es wurde erwartet, daß der —CONH₂-Rest, wie gewöhnlich, dabei in die NH₂-Gruppe übergehen würde, unter Bildung einer unbeständigen Aminohydroxysäure (VII)



die sich sofort in Ammoniak und Camphononsäure (II) spalten würde. In der Tat können in dieser Weise reichliche Mengen der Ketonensäure hergestellt werden und in kürzerer Zeit, als durch irgendeine der bisher bekannten Methoden“.

Experimenteller Teil.

(Mitarbeitet von Wilhelm Lund und August Amann.)

Darstellung der Camphononsäure.

Wir haben das letzterwähnte Verfahren von Lapworth und Lenton, welches auch Noyes und Warren¹⁾ in modifizierter Weise zur Anwendung brachten, nach zahlreichen Versuchen dahin abgeändert, daß wir zunächst aus dem Camphansäureamid die freie Oxycampheraminsäure²⁾ vom Smp. 155° bis 156° darstellten, und das Natronsalz dieser Säure mit genau bestimmten Mengen von Brom und Alkali der Hofmannschen Reaktion unterwarfen.

Wir erreichten dadurch, daß die Umsetzung stets gleichmäßig verlief und durchschnittlich 67—69% der Theorie an reiner Camphononsäure lieferte. — Lapworth und Lenton erhielten aus 55 g Camphansäureamid, indem sie das zurückgewonnene Amid wiederholt demselben Prozeß unterwarfen, schließlich 17 g Camphononsäure = 35% Ausbeute. Noyes und Warren sagen von ihrer Methode: „the yield is poor.“

Nach unserem Verfahren wurden je 15 g Camphansäureamid möglichst schnell unter Aufkochen in 75 ccm einer 10prozent. Natronlauge gelöst und durch Ansäuern der eiskalten Lösung mit einem Überschuß von Salzsäure die freie Oxycampheraminsäure ausgefällt. Diese wurde abfiltriert, einmal mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Oxycampheraminsäure enthält nach Lapworth 1 Mol. Krystallwasser.

Wir bereiteten eine Lösung (I) von 16,5 g dieser Oxysäure in 90 ccm einer 10prozent. Natronlauge, andererseits wurden 4,1 ccm Brom in 90 ccm einer 10prozent. Natronlauge eingetragen (Lösung II). Beide Lösungen wurden auf 4°—5° abgekühlt und dann Lösung II zur Lösung I in der Zeit von 15—20 Minuten zutropfen gelassen. Dabei stieg die Temperatur auf 30°—33°. Die so erhaltene farblose Mischung wurde auf siedendem Wasserbade eine halbe Stunde lang er-

¹⁾ Am. Chem. Journ. 28, 488 (1902).²⁾ Auwers u. Schnell, Ber. 26, 1528 (1893).

wärmt, wodurch sie sich schwach gelb färbte. Unter Eiskühlung säuerten wir dann mit 75 ccm einer annähernd 25 procent. Salzsäure an. Die ausgefällte, schneeweiße Camphononsäure wurde abgenutzt, einmal mit Wasser ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Aus 140 g Camphonsäureamid gewannen wir so 59,6 g reiner Camphononsäure vom Smp. 228,5°—229,5°. Die gesamten Mutterlaugen wurden ausgeäthert und der Rückstand der ätherischen Lösung 2 mal aus heißem Wasser umkrystallisiert; dadurch erhielten wir weitere 21,8 g Camphononsäure vom Smp. 228°—230°. Die Gesamtausbeute an reiner Camphononsäure betrug demnach 81,4 g = 67,4% der Theorie. In der letzten Mutterlauge bleibt noch etwas einer weniger reinen Camphononsäure gelöst.

Elektroreduktion der Camphononsäure.

In einer vorläufigen Notiz¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, daß durch elektrolytische Reduktion der Camphononsäure an Quecksilberkathoden zwei stereoisomere Oxysäuren entstehen: die cis-Camphonolsäure, und die cis-trans-Camphonolsäure, Smp. 248°—249°. Die cis-Säure geht beim Erhitzen in das Camphonololacton, Smp. 161°, über.

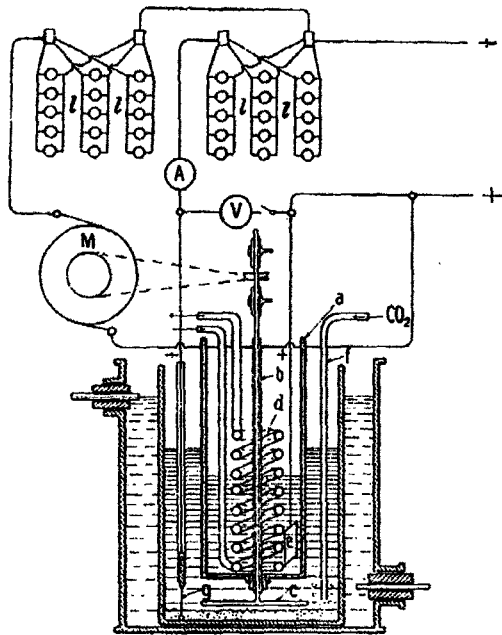
Die Apparatur zur Elektroreduktion in alkalischer Lösung haben wir, gegenüber der früher von Bredt und Sandkuhl²⁾ für die Elektroreduktion der Camphocarbonsäure beschriebenen, an einigen Stellen wesentlich verbessert. Das in die Tonzelle zentrisch eingesetzte Tonrohr, in dem der Rührer sich frei drehen konnte, hat sich als sehr zerbrechlich herausgestellt. Wir haben dafür ein kreisrundes, von einem Wulst umgebenes Loch im Boden der Tonzelle anbringen lassen; darin wird durch einen Korkstopfen das Glasrohr *b* und mit ihm der davon umschlossene Rührer *c* befestigt. Ein guter Korkstopfen hält gegen kohlenensaures Alkali mehrere Tage lang stand, ehe er ausgewechselt werden muß. Um die Diffusion der Flüssigkeit zwischen Anoden- und Kathodenraum möglichst zu vermindern, haben wir die Tonzellen mit Ausnahme des Bodens innen und außen von der Berliner

¹⁾ Dies. Journ. [2] 83, 404 (1911).

²⁾ Ann. Chem. 366, 19 (1909).

Porzellan-Manufaktur glasieren lassen. Bisher war es nur möglich, eine niedrig schmelzende Bleiglasur anzubringen, die wohl gegen Alkali, nicht aber gegen Säure widerstandsfähig ist. Wir haben damit erreicht, daß der früher angebrachte etwas komplizierte, automatisch arbeitende Apparat für den Zufluß von Flüssigkeit in den Anodenraum weggelassen wurde.

Folgende Abbildung zeigt die Apparatur, welche Tag und Nacht in Betrieb gehalten wurde, ohne dabei einer allzuhäufigen Kontrolle zu bedürfen.



Der Anodenraum ist vom Kathodenraum durch die eben besprochene Tonzelle *a*, welche eine Höhe von ca. 24 cm hat, getrennt. Der Kathodenraum ist von einem weiteren Glasgefäß umgeben, welches zur Kühlung dient und von Wasser durchflossen wird.

Auf dem Boden des Kathodenraumes, einem zylindrischen Gefäß von 4 Liter Inhalt, befindet sich eine etwa 1 cm hohe Schicht von elektrolytisch erzeugtem Kaliumamalgam. Das Amalgam ist durch einen, in ein Glasrohr eingeschmolzenen

Platindraht *g* mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden; *f* ist ein Rohr zum Einleiten von Kohlensäure in die Kathodenflüssigkeit. Der Anodenraum wird durch die Kühlschlange *d* kalt gehalten, *e* ist die Anode aus Platinblech von etwa 50 qcm Oberfläche (einfach). Der Rührer *c*, welcher vom Motor *M* angetrieben wird, darf nicht zu dicht an das Amalgam heranreichen, da dieses während der Reduktion an Volum zunimmt. *A* ist das Ampèremeter, *V* das Voltmeter, letzteres kann durch den nebenliegenden Stromunterbrecher ausgeschaltet werden; *l* sind Lampenwiderstände.

Zur Ausführung der Elektroreduktion wurde in diesem Apparat zunächst das Kaliumamalgam hergestellt; 1000 g Quecksilber wurden im Kathodenraum mit einer Lösung von 450 g Kaliumcarbonat in 1000 ccm Wasser überschichtet. Eine ebenso starke Carbonatlösung wurde in die Tonzelle gefüllt und der Strom durchgeleitet. Das Amalgam ist fertig, wenn die Masse fest und körnig geworden ist. Elektrolysiert man mit einem Strom von 6 Amp. und 12 Volt, so ist solches nach 4–5 Stunden der Fall.

Von dem Amalgam wurde die Carbonatlösung abgehebert und dafür eine Lösung von Camphononsäure in Kaliumcarbonat eingefüllt. Man arbeitet am besten mit Mengen von 10–12 g Camphononsäure, welche in 1000 ccm Wasser mit 25 g Kaliumcarbonat zur Lösung gebracht werden. Die Reduktion verläuft dann mit einer Stromstärke von 8–10 Amp. und einer Spannung von 16–20 Volt in ca. 7 Stunden. Nach dieser Zeit wurde die Kathodenflüssigkeit abgehebert und der Apparat mit einer neuen Menge von Camphononsäure beschickt; auch die Kaliumcarbonatlösung im Anodenraum muß erneuert werden.

Das Reduktionsprodukt wird etwas eingedampft, dann unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert und 5–6 mal ausgeäthert. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand ließ sich aus Wasser umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt der Krystallisation lag zunächst zwischen 196°–208° und stellte sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 199° scharf ein.

0,2573 g gaben 0,5940 g CO₂ und 0,2197 g H₂O.

Gef. C₉H₁₆O₂ f. C (62,79) + 0,17 H (9,30) + 0,19 %.

Es schien also eine einheitliche Dihydrocamphononsäure (Camphonolsäure) vorzuliegen. Die Fortsetzung der Untersuchung ergab aber, daß hier ein Gemisch zweier Säuren entstanden ist, von denen die eine beim Destillieren leicht Wasser verliert und das Camphonololacton bildet, die andere dagegen in der Hauptmenge als Oxysäure übergeht.

Camphonololacton, $C_9H_{14}O_3$.

Das Reduktionsprodukt der Camphononsäure wurde in einem S**ä**belkolben **über** kleiner Flamme langsam destilliert. Dabei spalteten sich im Anfang reichliche Mengen von Wasser ab, welche m**ö**glichst entfernt wurden. Das zur**ü**ckbleibende Gemisch von Lacton und Säure ging zwischen 240° — 300° unzersetzt **ü**ber. Um die Wasserabspaltung vollst**ä**ndig zu machen, lie**ß**en wir das geschmolzene Destillat in den Kolben zur**ü**ckflie**ß**en und destillierten noch**m**als. Es wurden zwei getrennte Fraktionen aufgefangen, die eine von 240° — 250° , die andere von 250° — 290° . In der niedrig siedenden Fraktion war, wie eine besondere Pr**ü**fung ergab, haupts**ä**chlich Lacton und wenig Säure, in der h**ö**her siedenden Fraktion dagegen in Hauptmenge Säure und nur wenig Lacton enthalten.

Um das Lacton herauszuarbeiten und von der Säure zu trennen, wurde das Gesamtdestillat in **Ä**ther (I) gel**ö**st und wiederholt mit kleinen Mengen einer w**ä**ßrigen Natriumcarbonatl**ö**sung ausgeschüttelt. Die vereinigten Natriumcarbonatl**ö**sungen wurden zum Schlu**ß** mehr**m**als mit kleinen Mengen **Ä**ther (II) gewaschen und die **ä**therischen L**ö**sungen (I + II) mit gegl**ü**htem Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des **Ä**thers wurde das Lacton aus einem S**ä**belk**ö**lbchen destilliert. Der Siedepunkt lag scharf bei $239,2^{\circ}$ und der Smp. bei 160° — 161° . Durch Umkrystallisieren aus Ligroin oder aus verd**ü**nn**t**em Alkohol ver**ä**nderte sich der Smp. nicht, der Erstarrungspunkt lag bei 160° . Auch das aus der γ -Bromcamphonansäure wiedergewonnene Camphonololacton (vgl. S. 798) zeigte den Smp. 161° . $[\alpha]_D^{20}$ wurde in absolut alkoholischer L**ö**sung = $-16,2^{\circ}$ gefunden. $C = 6,40$.

0,2410 g, 0,2523 g, 0,2038 g, 0,2022 g Subst. ¹⁾

¹⁾ Die Analyse 3 wurde von Dr. Ing. Sandkuhl, die Analyse 4 von Dr. Ing. Hallmann ausgef**ü**hrt.

0,6185 g, 0,6494 g, 0,5259 g, 0,5214 g CO₂; 0,1940 g, 0,2085 g, 0,1707 g, 0,1666 g H₂O.

Gef. C₁₉H₁₄O₂ f. C (70,18) — 0,14, + 0,07, + 0,24, + 0,19 %
 H (9,10) — 0,18, + 0,08, + 0,20, + 0,11 „.

Aus 10 g Camphononsäure wurden an Rohprodukt der Reduktion 9 g gewonnen und daraus 4,5 g reines Lacton. Der Rest bestand aus cis-trans-Camphonolsäure und unveränderter Camphononsäure.

cis-Camphonolsäure.

A. cis-camphonolsaures Barium wurde aus dem Lacton durch Kochen mit einer wäßrigen Barythydratlösung dargestellt, welche die 1 $\frac{1}{2}$ —2fache berechnete Menge an reinem umkrystallisierten Barythydrat enthielt. Nach 4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler wurde in der Kälte Kohlensäure eingeleitet. Dann ließ man aufkochen und filtrierte den kohlensauren Baryt ab. Um das Baryumsalz in trockenem Zustand zu gewinnen, mußte die wäßrige Lösung im Vakuum unter Abschluß der Kohlensäure der Luft eingedampft werden, da sonst eine fortgesetzte Abscheidung von kohlensaurem Baryt unter Rückbildung des Lactons erfolgte.

Das in dieser Weise vollständig zur Trockene gebrachte Baryumsalz wurde analysiert:

0,3256 g, 0,2417 g, bei 100°—105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gaben 0,1087 g, 0,1164 g BaSO₄.

Gef.: C₁₆H₁₀O₆Ba f. Ba (28,67) — 0,31, — 0,32 %.

B. Freie Oxysäure aus camphonolsaurem Baryum.

Das Baryumsalz wurde mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure unter Eiskühlung angesäuert. Dann wurde oft wiederholt ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers verblieb ein weißer Rückstand, welcher aus heißem Wasser schnell und mit allen Vorichtsmaßregeln zur Verhütung von Lactonbildung krystallisiert wurde.

0,1854 g, 0,2290 g¹⁾ gaben 0,4254 g, 0,5261 g CO₂ und 0,1573 g, 0,1900 g H₂O.

Gef.: C₉H₁₄O₂ f. C (62,79) — 0,21, — 0,14, f. H (9,30) + 0,18, — 0,08 %.

¹⁾ Analyse 2 wurde von Dr. Ing. Sandkuhl ausgeführt.

Um festzustellen, ob die cis-Camphonolsäure beim Kochen mit Mineralsäuren Wasser abspalte, wurde eine wäßrige Lösung der Oxysäure mit einigen Tropfen Schwefelsäure gekocht und dann mit Wasserdämpfen destilliert. Der ätherische Auszug des Destillates hinterließ beim Verdunsten die charakteristischen langen Nadeln des Camphonolactons vom Smp. 161°. Dies zeigt, daß ein Überschuß von Mineralsäure bei der Abscheidung der cis-Camphonolsäure aus ihren Salzen vermieden werden muß. Infolge der leichten Wasserabspaltung unter Rückbildung des Lactons wird der Smp. der cis-Camphonolsäure je nach der Schnelligkeit des Erhitzens höher oder tiefer gefunden. Früher [Ann. Chem. 366, 2 (1909)] hatten wir bei schnellem Erhitzen den Smp. 197°—198° beobachtet. Bei langsamem Erhitzen im Anschütz-Schultzsehen Schmelzpunktapparat sinkt derselbe bis auf 189°, vgl. Ann. Chem. 292, 78 und 118 (1896). — $[\alpha]_D^{20}$ wurde für die absolut alkoholische Lösung der cis-Camphonolsäure = +33,4°, gefunden $\sigma = 10,4^\circ$. Die alkoholische Lösung zeigte auch nach mehrtägigem Stehen noch dieselbe Drehung, ein Zeichen, daß keine Esterifikation erfolgt war.

cis-trans-Camphonolsäure.

Die Reduktionsprodukte der Camphononsäure waren, wie vorstehend beschrieben, der trockenen Destillation unterworfen und dann zur Trennung von Lacton und Säure mit Natriumcarbonat behandelt worden. Die Natriumcarbonatlösung enthielt die Salze der Säuren, welche bei der Destillation unverändert geblieben waren. Diese Säuren wurden durch Abscheidung mit Mineralsäure und Ausäthern gewonnen. Da dieses Säuregemisch mehr oder weniger Camphononsäure, welche der Reduktion entgangen ist, enthält und diese unveränderte Säure sich nur schwer von cis-trans-Camphonolsäure trennen läßt, so haben wir mehrere Portionen dieses Säuregemenges zusammenkommen lassen und nochmals elektroreduziert. Die weitere Behandlung erfolgte dann in der angegebenen Weise. So wurden noch kleine Mengen von Lacton¹⁾

¹⁾ Dazu muß bemerkt werden, daß cis-trans-Camphonolsäure bei längerem Erhitzen auf ihren Siedepunkt auch Camphonolacton bildet, allerdings weit schwieriger als die cis-Verbindung.

Bredt: Üb. die Elektroreduktion der Camphononsäure. 797

und als Hauptprodukt eine Säure erhalten, welche nicht mehr mit Phenylhydrazin reagierte. Die reine Säure ließ sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser in schönen Krystallbündeln vom Smp. 249° — 250° abscheiden. Es ist zu bemerken, daß die anfänglichen Krystallisationen niedriger schmelzende waren, erst aus den Mutterlauge wurden bei längerem Stehenlassen im Eisschrank, nach Einimpfen eines Krystalles, die glänzenden Aggregate der cis-trans-Camphonolsäure gewonnen, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren den konstant bleibenden Smp. 249° — 250° zeigten.

0,1726 g gaben 0,8970 g CO_2 und 0,1465 g H_2O .

Gef. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$: f. C (62,79) — 0,06, f. H (9,30) + 0,18%.

Reduktion der Camphononsäure mit Kaliumamalgam ohne elektrischen Strom.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß durch Elektroreduktion 10 g Camphononsäure in ca. 7 Stunden reduziert werden können. Sehr viel langwieriger und umständlicher ist das Verfahren mit Kaliumamalgam allein. Das erforderliche Amalgam wurde elektrolytisch in der vorher beschriebenen Weise dargestellt. Die wäßrige Camphononsäurelösung wurde in einem großen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure mit Amalgam behandelt. Bei Anwendung von 5 g Camphononsäure war die Reduktion einigermaßen beendet, wenn die Säure zwei Tage lang mit 1500 g Amalgam erwärmt worden war. Mit 30 g Säure dauerte die Reaktion über 50 Stunden, wobei das Amalgam in Mengen von 1000 g 7mal erneuert wurde.

Das Reaktionsprodukt verhielt sich ebenso wie das durch Elektroreduktion gewonnene. Die beiden stereoisomeren Camphonolsäuren und das Camphonololacton wurden daraus in der angegebenen Weise erhalten.

Anlagerung von Bromwasserstoff an Camphonololacton: γ -Bromcamphononsäure.

7,7 g fein gepulvertes Lacton wurden mit so viel bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure geschüttelt, daß eben vollkommene Lösung stattfand. Nach ca. 24 Stunden trat in der Flüssigkeit Krystallbildung ein, welche nach 48 Stunden beendet war.

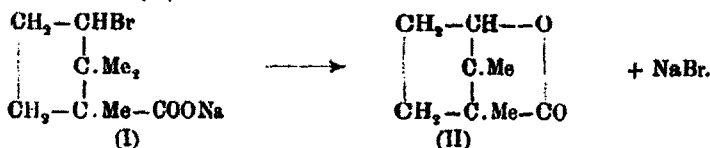
798 Bredt: Ü. die Elektroreduktion der Camphononsäure.

Die Krystallmasse haben wir auf einem trockenen Asbestfilter abgesaugt, ohne nachzuwaschen auf einem Tonteller im Exsiccator über Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet und dann aus niedrig siedendem Ligroin, Sdp. 35°—50°, umkrystallisiert. Es bildeten sich derbe Drusen großer, gut ausgebildeter Krystalle mit dem Smp. 146°—147°.

0,2016 g, 0,2390 g gaben 0,1680 g, 0,1902 g AgBr.

Gef. C₉H₁₆O₂Br: f. Br (84,01) + 0,4, - 0,14%.

Die Bromwasserstoffsäuremutterlauge wurde auf Eis gegossen, es fiel ein weißer Niederschlag aus, der ein Gemenge von Bromid und unverändertem Lacton war. Die Masse wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand wiederum in rauchender Bromwasserstoffsäure gelöst, wodurch weitere Mengen der schön krystallisierenden γ -Bromcamphononsäure entstanden. Wird γ -Bromcamphononsäure (I) mit einer Lösung von kohlen saurem Natron versetzt, so löst sie sich klar auf. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und es entsteht unter Bildung von Bromnatrium das Camphonolacton (II).



Oxydation des Camphonolactons¹⁾ und der cis-trans-Camphonolsäure zu Camphoronsäure.

1 g Lacton wurde mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) und 10 ccm Wasser in einem Gefäß ganz aus Glas mit Rückflußkühler oxydiert. Schön in der Kälte ging das Lacton in ein farbloses Öl über, welches sich schnell löste. Dann wurde 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich rote Dämpfe von Stickoxyden entwickelten. Der Inhalt des Kolbens wurde in einer Glasschale auf dem Wasserbade eingedampft unter wiederholter Zugabe von kleinen Mengen Wasser, bis alle Salpetersäure entfernt war. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher durch Reiben mit einem Glas-

¹⁾ Vgl. J. Bredt: Über die Konstitution der Dihydro-lauro lactone (Campholactone). Dies. Journ. [2] 83, 408 (1911).!

stabe nach kurzer Zeit zu einer weißen Masse erstarrte. Diese wurde mit Wasser aufgenommen und mit einer kalt gesättigten wäßrigen Baryhydratlösung genau neutralisiert. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entstand ein sandiger Niederschlag von dem Aussehen des camphoronsauren Baryts. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit heißem Wasser etwas nachgewaschen und analysiert.

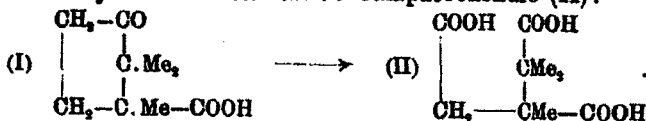
0,8565 g, bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gaben 0,2963 g BaSO₄. Gef.: (C₉H₁₁O₆)₂Ba₂, f. Ba (48,94) — 0,02 %.

Wird die neutrale Lösung, aus der das camphoronsaure Barium abgeschieden war, nochmals in der Hitze mit Baryhydrat versetzt, so fallen weitere Mengen von camphoronsaurem Barium aus. Diese sind aber mit kohlen-saurem Barium verunreinigt.

In derselben Weise wurde die cis-trans-Camphonolsäure mit Salpetersäure oxydiert und wie vorstehend beschrieben weiter behandelt. Die ganze Menge fiel als camphoronsaures Barium aus.

0,1479 g, 0,2894 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,1221 g, 0,2884 g BaSO₄. Gef.: (C₉H₁₁O₆)₂Ba₂, f. Ba (48,94) — 0,85, — 0,45 %.

Nach den Beobachtungen von Lapworth sowie Lapworth und Chapman¹⁾ liefert auch die Camphonolsäure (I) bei der Oxydation ausschließlich Camphoronsäure (II):



Die Camphononsäure ist somit das Zwischenprodukt bei der Oxydation der Camphonolsäure und des Camphonololactons zur Camphoronsäure.

Da nun die Camphononsäure, wie in der Einleitung dargelegt wurde (S. 789), in engster genetischer Beziehung zur Camphansäure steht und die Camphansäure, wie Bredt²⁾ zuerst gezeigt hat, ebenfalls zu Camphoronsäure oxydiert wird, so ist dadurch die Konstitution der hier besprochenen Verbindungen eindeutig festgelegt.

Die Untersuchung über die Reduktionsprodukte der Camphononsäure wird von Herrn Dipl.-Ing. A mann fortgesetzt und nach verschiedenen Richtungen hin weiter verfolgt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 936 (1899); 77, 1053 (1900).

²⁾ Ann. Chem. 292, 58 (1896).

Zur Frage über die Entstehung der Naphtha;

von

W. Ipatiew.

[Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]

Die mineralische Hypothese der Entstehung der Naphtha, von Berthelot ausgesprochen und besonders durch D. J. Mendelejew entwickelt, besaß eine Zeit lang große Verbreitung und wurde von vielen Chemikern wie auch Geologen anerkannt. Den Grund dazu muß man darin suchen, daß die Untersuchungen von Hahn¹⁾ und Cloëz²⁾ gezeigt haben, daß bei der Bearbeitung einiger Sorten Gußeisen mit verdünnten Säuren und auch mit Meerwasser, außer gasförmigen Kohlenwasserstoffen, ein Gemenge flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} , die in weiten Grenzen sieden, erhalten wird; diese Kohlenwasserstoffe konnten auch als Material zur Bildung der Naphtha angesehen werden.

Nach der Mendelejewschen Hypothese bildet sich die Naphtha unterhalb der Sedimentgesteine durch Einwirkung des Wassers auf Eisencarbide und muß aus den Tiefen der Erde in die oberen sedimentären Schichten übergehen, wo sie sich dann folglich in sekundärer Lagerung befindet. Deswegen führt die mineralische Hypothese zur Annahme einer Emanationshypothese und einer Beständigkeit der Naphthalager an vielen Orten.

In letzter Zeit erhielt große Anerkennung eine andere, sogenannte organische Hypothese der Naphthaentstehung, die hauptsächlich durch C. Engler entwickelt worden ist, welcher seit dem Jahre 1888 eine ganze Reihe interessanter Untersuchungen über Zersetzung von Fetten und Mollusken bei hohen Temperaturen und Drucken ausgeführt hat. In den Versuchen Englers erreichte die Temperatur 400° und der Druck 25 Atm.

¹⁾ Ann. Chem. 129, 57.²⁾ Compt. rend. 78, 1565.

Bei der Zersetzung von Fetten werden verschiedene Klassen Kohlenwasserstoffe erhalten: gesättigte, in bedeutenden Mengen Äthylen, in verhältnismäßig kleinen Mengen Polymethylenkohlenwasserstoffe, in den Gasen ist viel Wasserstoff (80 %) und ebenso viel Kohlenoxyd, Äthylen und Kohlensäureanhydrid enthalten. Die Quantität und Qualität der aus Fetten erhaltenen Produkte hängt, wie Engler selbst betont, in hohem Grade von den Bedingungen des Versuches ab. Die Abwesenheit des Stickstoffs in den Naphthagasen erklärt Engler durch schnelles Faulen der Eiweißstoffe der Organismen, wobei der Stickstoff sich entweder in reinem Zustande, oder in Form von Ammoniak oder anderer komplizierterer Stickstoffverbindungen, von denen unbedeutende Mengen in der Naphtha bleiben können, ausscheidet. Gleich nach Veröffentlichung der Versuche Englers eroberte sich die organische Hypothese schnell viele Anhänger, und jetzt erscheint sie sozusagen als dominierende Hypothese der Naphthaentstehung.

Interessant erscheint es, hier den Grund festzustellen, weswegen die organische Hypothese so schnell die mineralische verdrängte. Beide Hypothesen gründeten sich auf chemische Untersuchungen, welche die wesentlichen Ideen beider Hypothesen gut bestätigten. Wenden wir uns zuerst der organischen Hypothese Englers zu und analysieren wir alle experimentellen Daten, die zu ihrer Annahme dienten! Die Versuche Englers prüfend, finden wir ernste Widersprüche im Bestand der Naphthaprodukte im Vergleich zu den von ihm durch Zersetzung der Fette erhaltenen Stoffen. So z. B. rief die Bildung bedeutender Mengen Kohlenoxyd, wie auch Wasserstoff, Einwendungen von Seiten Fr. Philips u. a. hervor, weil in den gasförmigen Produkten, die den Naphthaquellen entweichen, eine unbedeutende Menge dieser Gase enthalten ist. Diese und manche andere Einwendungen verhinderten trotzdem nicht die organische Hypothese, die mineralische zu übertrumpfen, und den Grund dafür müssen wir ausschließlich in dem Umstande suchen, daß sie vom geologischen Standpunkte aus viel wahrscheinlicher ist, als die mineralische Emanationshypothese.

Man erinnere sich, daß die organische Hypothese auch

vor den Versuchen Englers von vielen Geologen geteilt wurde und nur die Chemiker sich zur Mendelejewischen Hypothese neigten. Aber nach den Arbeiten Englers, Geisslers, Aschans u. a. und nach Entdeckung des optischen Drehvermögens der Naphtha (L. Tschugaeff, P. Walden, Rakusin) sprach sich der größte Teil der Chemiker zu Gunsten derselben aus.

Die Einwendungen, die jetzt vom chemischen Standpunkte aus gemacht werden könnten, haben nicht mehr ihre frühere Bedeutung. So zeigte sich, ungefähr vor 8 Jahren, in meinen ersten pyrogenetischen Zersetzungen organischer Substanzen, daß diejenigen organischen Substanzen, welche Sauerstoff enthalten, z. B. Alkohole, Aldehyde, bei hohen Temperaturen und Drucken sich hauptsächlich in Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Wasser, etwas Kohlensäure und Äthylen zersetzen; Kohlenoxyd und Wasserstoff bilden sich in geringen Mengen. Je höher der Druck, desto weniger Kohlenoxyd und Wasserstoff und desto mehr Grenzkohlenwasserstoffe werden gebildet. Was das Äthylen anlangt, so unterwirft es sich sofort im Moment seiner Entstehung einer Polymerisation zu einer ganzen Reihe Kohlenwasserstoffe, deren Charakter in einer früheren Arbeit durch mich völlig aufgeklärt worden ist. Noch muß darauf hingewiesen werden, daß sich beim Zersetzen organischer Substanzen unter hohem Drucke kein kohlenhaltiger Rückstand bildet, was stets beim Zersetzen unter gewöhnlichem Drucke beobachtet wird.

Um auf den ähnlichen Charakter der Zusammensetzung der beim Zersetzen unter Druck organischer Substanzen, die Sauerstoff enthalten, erhaltenen Gase und diejenigen, welche aus den Naphthaquellen entweichen, hinzuweisen, führe ich die Analysen der Gase an, welche beim Zersetzen des Äthylalkohols¹⁾ erhalten worden sind, und die Analysen des Gases, welches den Naphthaquellen²⁾ von Surachan entweichen.

	CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	C _n H _{2n}
Gase aus Alkohol	6,2	4,0	13,2	71,0	5,6
Gase aus Naphtha	4,5	2,2	—	92,3	0,9

¹⁾ J. Russ. Chem. Ges. 36, 786 (1904).

²⁾ Chem. Laborat. Gebr. Nobel in Baku.

Somit kann durch Einfluß von Temperatur, Druck, Zeit, außerdem von Katalysatoren, die, wie meine Versuche es zeigen, eine große Rolle bei pyrogenetischen Zersetzungen organischer Substanzen spielen, wie das Vorfinden verschiedener Produkte in Naphtha, so auch der ungleiche Charakter verschiedener Naphtha leicht erklärt werden;

Daraus ist zu ersehen, daß die chemischen Untersuchungen Englers u. a. zur Zeit die Grundideen der organischen Naphthaentstehung genügend unterstützen, und deswegen sollten die weiteren Studien auf eine ausführlichere Erläuterung solcher Fragen, wie das Alter dieser oder jener Naphtha, der Übergang des einen Naphthatypus in den anderen u. s. f. gerichtet sein.

Wenn wir uns zu der mineralischen Hypothese Mendelejews wenden, so müssen wir darauf hinweisen, daß sie auf alten Studien von Hahn und Cloëz beruht, die zu der Zeit ausgeführt waren, als viele Arten der Kohlenwasserstoffe noch unbekannt waren. Um sich zu überzeugen, wie weit die Untersuchungen von Cloëz als Grund zur Annahme der mineralischen Hypothese der Naphthaentstehung vom chemischen Standpunkte aus dienen können, beschloß ich, die Arbeit von Cloëz zu wiederholen und die Produkte der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf verschiedene Sorten Gußeisen zu untersuchen.

Zu den Versuchen wurde Mangangußeisen mit 5 Prozent Kohlenstoff, weißes Gußeisen (Gießerei von Graf Stroganow) mit folgendem Gehalt: C — 4,5%, Si — 0,81%, Mn — 0,43%, S — 0%, P — 0,027% und gewöhnliches graues Gußeisen genommen. In einen großen Rundkolben wurden 600 g in kleine Stücke zermalmtes Gußeisen gebracht und Salzsäure (vom spez. Gew. 1,19 mit 2 Vol. Wasser verdünnt) in bedeutendem Überschuße hinzugegossen; die Reaktion wurde auf dem Wasserbade bei 80°—90° ausgeführt und die Produkte aus dem Kolben traten in einen Kühler, dann in zwei Flaschen mit kaltem Wasser, in eine Drehschiffle mit Kupfersulfatlösung und endlich in zwei Flaschen mit Brom. Die Reaktion wurde ununterbrochen während des Jahres geführt und im ganzen gegen 60—70 kg Gußeisen, davon 50 kg Mangangußeisen, aufgelöst. Die sich in den Flaschen mit Wasser ansammelnde Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit abgegossen und das Wasser durch frisches ersetzt. Je nach Entfärbung des

Broms wurden die erhaltenen Bromüre aus den Drechselflaschen ausgegossen und die Flaschen von neuem mit Brom gefüllt. Aus dem Mangangußeisen wurden gegen 180 g flüssige Kohlenwasserstoffe und über 1 kg Bromüre erhalten. Aus weißem Gußeisen ist die Ausbeute geringer als aus Mangangußeisen, auch macht sich eine mindere Schnelligkeit seiner Auflösung in Säure merkbar. Was das graue Gußeisen anbetrifft, so muß bemerkt werden, daß bei seiner Bearbeitung mit Salzsäure geringe Mengen flüssiger Produkte erhalten werden, weshalb sie nicht einzeln untersucht wurden. Eine ähnliche Beobachtung ist auch von Oloëz gemacht worden in betreff des grauen Gußeisens. Bromüre werden aus grauem weniger als aus weißem Gußeisen erhalten, aber wie aus dem weißen, so auch aus dem Mangangußeisen sieden sie vollständig gleich. Die beim Auflösen des Gußeisens erhaltenen Gase wurden nach Durchleiten durch Wasser analysiert und im Mittel besaßen sie: $C_nH_{2n} - 4\%$, $H_2 - 83,6\%$, $C_nH_{2n+2} - 11,6\%$. Die aus allen Sorten Gußeisen erhaltenen Bromüre wurden einer fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem und vermindertem Drucke unterworfen, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

- I. 129°—132°; II. 140°—142°; III. 151°—154° (gew. Druck);
 IV. 80°—100°; V. 100°—130°; VI. 130°—160°; VII. > 180°
 (vermind. Druck).

Für die Bromüre der ersten drei Fraktionen wurde der Bromgehalt bestimmt:

I. 0,6301 g gaben 1,2372 g AgBr.		
$C_2H_4Br_2$.	Ber. Br — 85,11	Gef. Br — 83,85%.
II. 0,3540 g gaben — 1,5690 g AgBr.		
$C_3H_6Br_2$.	Ber. Br — 79,1	Gef. Br — 78,27%.
III. 0,9632 g gaben 1,6988 g AgBr.		
$C_4H_8Br_2$.	Ber. Br — 74,06	Gef. Br — 74,65%.

Auf Grund der Analyse und der Eigenschaften der erhaltenen Bromüre kann man folgern, daß sie aus den Kohlenwasserstoffen Äthylen, Propylen und Butylen, die sich in den bei Lösung des Gußeisens in Säure erhaltenen Gasen befinden, entstanden sind.

Aus der IV. Fraktion wurde die Fraktion 150°—160° (gew. Druck) ausgesondert und diese mit Zinkstaub und Alkohol bearbeitet. Der entstandene gasförmige Kohlenwasser-

stoff erwies sich nach der Untersuchung als Butylen, welches kein Isobutylen enthielt, denn es gab mit Nitrosochlorür kein für denselben charakteristisches krystallinisches Nitrosochlorid.

Der übrige Teil der Bromüre der IV. Fraktion wurde auch mit Zinkstaub und Alkohol am Rückflußkühler bearbeitet. In der mit Kältegemisch gekühlten Vorlage wurde eine Flüssigkeit gesammelt, die ein Kohlenwasserstoffgemisch mit Sdp. 24° bis 84° darstellte, aus welchem ausgesondert wurden die Fraktionen: 1. 33°—45° (21 g) und 2. 45°—80° (20 g).

Fraktion 33°—45° stellt ein Gemisch einiger isomeren Amylene dar; löst sich ohne Rest in starker Schwefelsäure.

Fraktion 45°—80° stellt auf Grund der Analyse und der Eigenschaften ein Gemisch von Hexylenen und Heptylenen dar.

$$d_{20} = 0,6849; n_D = 1,37887.$$

0,1586 g gaben 0,4820 g CO₂ und 0,1940 g H₂O.

C ₆ H ₁₂	Ber.	C 85,71	H 14,29%
	Gef.	C 85,58	H 14,03 "

Die Fraktion der Bromüre vom Sdp. 100°—130° (30 mm) gab bei der Bearbeitung mit Zinkstaub und Alkohol ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vom Sdp. 84°—114°, in welchem sich Oktylene befinden müssen, wie das die Analyse und die Eigenschaften bezeugen.

$$d_{20} = 0,7143; n_D = 1,39028.$$

0,1282 g gaben 0,4012 g CO₂ und 0,1622 g H₂O.

C ₇ H ₁₄	Ber.	C 85,71	H 14,29%
	Gef.	C 85,38	H 14,05 "

Bei Bearbeitung mit Schwefelsäure (1,84) löst sich diese Fraktion vollständig.

Die höheren Destillate der Bromüre wurden nicht mit Zinkstaub und Alkohol bearbeitet, weil sie Tri- und Tetra-bromide der niedrigeren Kohlenwasserstoffe aus Gußeisen welche sich aus denselben durch Bromieren bei Überschuß von Brom bilden konnten, enthielten.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus Mangangußeisen, die sich in den ersten Flaschen mit Wasser gesammelt hatten, wurden mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Aus 100 g Flüssigkeit wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. 75°—120° 6 g.	III. 160°—200° 40 g.
II. 120°—160° 30 g.	IV. 200°—215° 18 g.

806 Ipatiew: Zur Frage über die Entstehung der Naphtha.

Alle Fraktionen stellten eine durchsichtige Flüssigkeit vom Geruche höherer Olefine, die beim Stehen gelb wird, dar.

Fraktion 120°—160°. $d_{20} = 0,7510$; $n_D = 1,41148$.

0,1921 g gaben 0,8020 g CO₂ und 0,2454 g H₂O.

C _n H _{2n} .	Ber. C	85,71	H	14,29%
	Gef. C	85,21	H	14,16 „

Fraktion 145°—150°. $d_{20} = 0,7800$; $n_D = 1,39411$.

0,1424 g gaben 0,4478 g CO₂ und 0,1814 g H₂O.

C _n H _{2n} .	Ber. C	85,71	H	14,29%
	Gef. C	85,76	H	14,15 „

Fraktion 160°—200°. $d_{20} = 0,7781$; $n_D = 1,42259$.

0,1906 g gaben 0,5980 g CO₂ und 0,2422 g H₂O.

C _n H _{2n} .	Ber. C	85,71	H	14,29%
	Gef. C	85,57	H	14,21 „

Fraktion 200°—215°. $d_{20} = 0,7958$; $n_D = 1,43348$.

0,2052 g gaben 0,6460 g CO₂ und 0,2492 g H₂O.

C _n H _{2n} .	Ber. C	85,71	H	14,29%
	Gef. C	85,85	H	13,89 „

Aus den Analysen ist zu ersehen, daß die flüssigen, aus Mangangußisen erhaltenen Produkte genau den Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n} entsprechen, und auf Grund ihrer Eigenschaften muß man sie als Gemisch von Olefinen ansehen.

Alle Fraktionen entfärben Kaliumpermanganat, reagieren stark mit Nitriergemisch und lösen sich beinahe vollständig in Schwefelsäure (1,84). Nur in den höchsten Fraktionen sind außer Äthylenkohlenwasserstoffen unbedeutende Mengen anderer Kohlenwasserstoffe enthalten. So wurden bei der Bearbeitung von 20 ccm Fraktion 160°—200° erst mit konz. Schwefelsäure, dann mit rauchender, gegen 2 ccm eines unlöslichen Öles erhalten, welches bei 170°—190° übergang; es entfärbte nicht Kaliumpermanganat und gab eine sehr schwache Reaktion mit Nitriergemisch.

0,1454 g gaben 0,4542 g CO₂ und 0,1928 g H₂O.

C _n H _{2n} .	Ber. C	85,71	H	14,29%
	Gef. C	85,19	H	14,78 „

Der erhaltene Kohlenwasserstoff entspricht der Formel C_nH_{2n}, und wegen des Ausbleibens der Äthylenbindungsreaktion müssen wir annehmen, daß er einen Polymethylenring besitzt.

Der Charakter der bei der Bearbeitung weißen Gußeisens

mit Salzsäure erhaltenen Produkte ist völlig gleich dem derjenigen, die aus Mangangußbeisen erhalten werden.

Wenn wir nun alle bei der Lösung des Gußeisens in verdünnter Salzsäure erhaltenen Produkte betrachten, so sehen wir, daß die Gase außer Wasserstoff eine bedeutende Menge Grenzkohlenwasserstoffe und wenig Olefine enthalten. Die aus den Bromüren ausgesonderten oder direkt als Kondensat gesammelten flüssigen Produkte enthalten gar keine Grenzkohlenwasserstoffe und bestehen nur aus Äthylenkohlenwasserstoffen mit geringer Beimischung, wahrscheinlich von Polymethylenkohlenwasserstoffen in ihren höheren Fraktionen. Es fragt sich nun, ob man diese chemischen Untersuchungen als genügend betrachten kann, um die Hypothese der Naphthaentstehung aus verschiedenen Carbiden durch Zersetzung mit Meerwasser damit zu bestätigen. Wir müssen anerkennen, daß die Untersuchungen von Hahn und Oloëz, bei gewöhnlichem Drucke ausgeführt, allein selbstverständlich nicht genügen, um die mineralische Hypothese vom chemischen Standpunkte aus zu erklären, da bei Zersetzung des Gußeisens beinahe ausschließlich nur Äthylenkohlenwasserstoffe erhalten werden. Aber da wir jetzt wissen, daß das Äthylen¹⁾ und die anderen Äthylenkohlenwasserstoffe unter Einfluß von Hitze und Druck fähig sind, sich zu polymerisieren, dabei auch Polymethylenkohlenwasserstoffe zu geben, so können diese chemischen Untersuchungen die mineralische Hypothese bestätigen. Wenn man auch die katalytischen Einwirkungen bei sekundären Prozessen, die die Naphtha erleidet, in Betracht zieht, so kann man die gegen die mineralische Hypothese gestellten Einwände widerlegen.

Die Untersuchungen über Zersetzung verschiedener organischer Verbindungen und über Polymerisation der einfachsten organischen Verbindungen, die bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen vor sich geht, erklären uns genügend gut die organische wie auch die anorganische Hypothese der Naphthaentstehung. Aber dessen ungeachtet, daß die chemischen Untersuchungen genügend den mineralischen Prozeß der Naphthabildung in der Natur erklären, geben wir doch den

¹⁾ Ber. 44, 2978 (1911).

Vorzug der organischen Hypothese. Ihre endgültige Bestätigung muß durch geologische Untersuchungen erbracht werden. Alle erhaltenen geologischen Daten bezeugen, daß Naphtha sich in primärer Lagerung nur da befindet, wo einst Leben vorhanden war, daß die Emanation der Naphtha nur dann Platz findet, wenn für Naphtha durchdringbare Gesteine vorhanden sind; so entstanden die sekundären Naphthalager. Die gemeinsamen Untersuchungen der Geologen und Biologen, die den Massenuntergang der Tiere an den Meer- und Ozeanküsten annehmen lassen, welcher Untergang noch vor unseren Augen in der Bucht von Karabugas und im Roten Meere stattfindet, ebenso die interessanten Beobachtungen Andreessows über die Bildung von Schwefelwasserstoff im Schwarzen Meere in Folge des Massenunterganges der Tiere geben uns ein Bild der Naphthabildung in der Natur und zwingen uns, ihre Entstehung aus Tieren anzunehmen.

Es ist verständlich, daß Beobachter, die einfache Synthesen von Repräsentanten verschiedener Klassen Kohlenwasserstoffe entdecken, den Wunsch hegen, eine neue Hypothese der Naphthaentwicklung aus diesen einfachsten organischen Verbindungen auszusprechen. Dahin geht der Versuch von Sabatier, die Entstehung der Naphtha aus Acetylen zu erklären, auch der von Leo Vignon¹⁾, der durch Einwirkung des Wasserdampfes auf Kohle in Gegenwart von Kalk die Bildung von Methan und Äthylen gezeigt hat. Eine solche Entstehung des Methans erklärt das Vorkommen des Sumpfgases in der Natur, läßt auch im Hinblick auf meine Arbeiten über Kondensation des Äthylens²⁾ die Möglichkeit zu, daß unter diesen Bedingungen Naphtha entstehen könnte.

Aber wir müssen, wie schon gesagt, mit den geologischen Untersuchungen der Naphthalager rechnen, und nur mit deren Hilfe können wir eine neue Hypothese ihrer Entstehung aufstellen.

¹⁾ Compt. rend. 152, 871 (1911).

²⁾ Ber. 44, 2978 (1911).

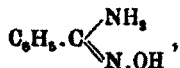
Die Einwirkung von Semicarbazid auf Hydroxamsäuren;

von

H. Rupe und F. Fiedler.

Rupe und Kessler¹⁾ konnten vor einiger Zeit mitteilen, daß bei der Einwirkung einer heißen Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid auf ein Mol. Gew. eines aliphatischen Isonitrosoketones nicht nur das normale Semicarbazon entsteht, sondern daß auch die Gruppe =N.OH als Hydroxylamin verdrängt und durch den Semicarbazidrest :N.NH-CO.NH_2 ersetzt wird. Es entstanden auf solche Weise Semicarbazone von Ketoaldehyden oder von Diketonen. Unsere Absicht ist, diese Reaktion, also die Verdrängung der Isonitrosogruppe durch den Semicarbazidrest, auch auf andere Verbindungen auszudehnen. Gegenwärtig sind Arbeiten im Gange, welche die Einwirkung von Semicarbazid (HCl-Salz und freie Base) auf cyclische Nitrosite und Nitroschloride zum Zwecke haben; über die Wechselwirkung zwischen salzsaurem Semicarbazid und Limonen- und Terpeneol-Nitroschlorid wurde schon vor kurzem von Dr. H. Altenburg²⁾ eine Mitteilung gebracht.

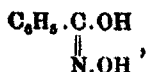
Wir führten zuerst einige orientierende Versuche mit Benzamidoxim,



aus, es zeigte sich aber bald, daß ein Umtausch der Gruppe =NOH gegen Semicarbazid hier nicht zu erreichen war, weder mit der freien Base noch mit dem Salze. Dagegen zeigte es sich, daß in der Benzhydroxamsäure.

¹⁾ Rupe u. Kessler, Ber. 42, 4718 (1909).

²⁾ Rupe u. Altenburg, Ber. 43, 3471 (1910). Neuerdings berichten Forster u. van Gelderen in einer interessanten Arbeit, daß es ihnen gelungen ist, die Gruppe -O.NO_2 im Isoamylennitrosat beim Behandeln mit Natriumazid durch die Gruppe N_3 zu ersetzen. (Journ. chem. soc. 99, 239 (1911).



die Isonitrosogruppe durch den Rest $\text{=N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ersetzt werden kann. Unsere Erwartung, daß dies eine allgemeine Reaktion der Hydroxamsäuren sei, hat sich aber nicht erfüllt. Im Gegenteil, es stellte sich heraus, daß nur wenige aromatische Hydroxamsäuren in diesem Sinne reagieren. Diese Umsetzung gelang nur schwierig und unvollkommen mit der Phenyllessighydroxamsäure und gar nicht mit der Salicyl- und Zimthydroxamsäure. Dagegen gelang die Reaktion mit der Acethydroxamsäure.

Benzhydroxamsäure und Semicarbazid.

Brenzhydroxamsäure stellten wir nach Jeanrenaud¹⁾ aus Benzoesäureester und salzsaurem Hydroxylamin dar. Wir zogen es jedoch vor, die Säure nicht durch das Natrium-, sondern durch das Kupfersalz zu reinigen; das letztere wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Hydroxamsäure wurde sogleich rein und in guter Ausbente erhalten.

5 g Hydroxamsäure und 6,5 g salzsaures Semicarbazid wurden in wäßriger Lösung zuerst 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich noch eine halbe Stunde lang gekocht, dann wurde auf dem Wasserbade eingeeengt. Nach dem Erkalten wurde von dem krystallinischen Niederschlage abgesaugt, die Substanz zur Reinigung in verdünnter Natronlauge kalt gelöst und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrate fällte Mineralsäure den Körper krystallinisch aus. Zur letzten Reinigung wird in kochendem Wasser suspendiert und Eisessig tropfenweise bis zur Lösung zugegeben. Nach dem Erkalten erhält man feine weiße Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 215° liegt. Unter dem Mikroskop erkennt man breite, wohl ausgebildete, etwas lange Tafeln.

0,1244 g gaben 0,2453 g CO₂ und 0,0587 g H₂O.

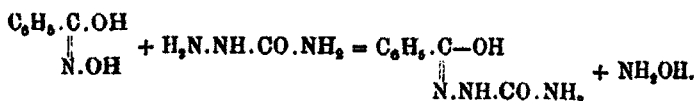
0,1011 g gaben 21,1 ccm N bei 14° und 736,5 mm.

C ₈ H ₉ O ₂ N ₃ .	Ber. C 53,57	H 5,06	N 23,51 %
	Gef. C 53,77	H 5,27	N 23,64 „

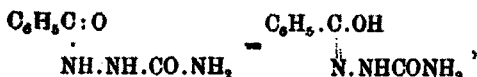
¹⁾ Jeanrenaud, Ber. 22, 1272 (1889).

Die Substanz ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel sehr schwer löslich. Dagegen ist sie schon in der Kälte löslich in verdünnten Alkalilaugen, in Ammoniak und in Barytwasser; in Alkalicarbonaten löst sie sich erst beim Erwärmen.

Die Entstehung dieser Verbindung läßt sich durch die Formeln wiedergeben:



Beim Betrachten dieser Formel sieht man, daß der Körper nichts anderes ist, als die tautomere Form des Benzoylsemicarbazides:



es mußte deswegen zuerst festgestellt werden, ob der von uns erhaltene Körper mit jenem identisch ist oder nicht.

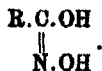
Benzoylsemicarbazid wurde von Widmann und Cleve¹⁾ aus Benzoesäureanhydrid und freiem Semicarbazid dargestellt. Sie geben den Smp. 225° an, sonst findet sich fast nichts über die Eigenschaften des Körpers mitgeteilt, vor allem vermißten wir eine Angabe über seine Alkalilöslichkeit. Wir stellten deshalb das Semicarbazid nach den Angaben der Autoren dar; es zeigte sich, daß der hohe Schmelzpunkt von einer Verunreinigung mit Hydrazodicarbonamid²⁾ herrührte (Smp. 243°—246°). Denn als wir die Substanz in verdünntem Alkali lösten und vom ungelösten Hydrazodicarbonamid abfiltrierten, konnten wir beim Ansäuern des Filtrates eine Verbindung ausfällen, deren Eigenschaften mit denen der von uns aus Benzhydroxamsäure gewonnenen vollkommen übereinstimmten. Der Schmelzpunkt lag bei 215°, der Schmelzpunkt des Gemisches war der gleiche. Auf dem Filter blieb etwas Hydrazodicarbonamid zurück.

Für die Hydroxylaminderivate der Säuren ist seinerzeit,

¹⁾ Widmann u. Cleve, Ber. 31, 381 (1898).

²⁾ Die Bildung dieser Verbindung ist kaum zu vermeiden, sobald mit Semicarbazid bei höherer Temperatur gearbeitet wird.

hauptsächlich auf den Vorschlag A. Werners, die Oxim- oder Oxamsäureformel allgemein angenommen worden:



Es liegt nun nahe, auch für die Semicarbazide der Säuren eine analoge Konstitution zu befürworten, man hätte dann nicht „Benzoylsemicarbazid“, sondern „Benzosemicarbazonsäure“. Indessen tragen wir doch Bedenken, diese Auffassung zur allgemeinen Annahme zu empfehlen, denn das vorliegende experimentelle Material ist noch sehr unvollständig, vor allem aber fällt ins Gewicht, daß diese Körper sehr schwache Säuren sind, jedenfalls schwächere Säuren, als die Hydroxamsäuren. Diese letzteren bilden mit den Alkalimetallen vorwiegend saure Salze, mit den Erden auch neutrale. Versucht man, unsere Benzosemicarbazonsäure mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein zu titrieren, so wird viel zu wenig Alkali verbraucht. Bei Anwendung von 0,2592 g Substanz trat die Rotfärbung nach Verbrauch von 2,2 ccm auf (Ber. für das neutrale Salz: 14,46 ccm). Auch wird der Körper aus der Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure zum größten Teile ausgefällt, von 1 g konnten auf diese Weise 0,85 g zurückgewonnen werden. Aus diesen Gründen scheint es uns doch verfrüht zu sein, diese Verbindungen als „Semicarbazonsäuren“ zu bezeichnen.

Acetylderivat. Das Semicarbazid der Benzoesäure wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang gekocht, das Anhydrid im Vakuum abdestilliert und der schmierige Rückstand auf dem Wasserbade zur Verjagung der letzten Reste des Säureanhydrids öfters mit Alkohol abgedampft. Aus der konzentrierten Lösung in Alkohol fällt Äther das Acetylderivat in Form weißer, seidenglänzender Blättchen (unter dem Mikroskop kantige Stäbchen) vom Smp. 174°.

0,1064 g gaben 17,2 ccm N (18°, 750 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. N 19,04 Gef. 18,82%.

Schüttelt man das Acetylderivat mit kalter, verdünnter Natronlauge, so löst es sich augenblicklich darin auf; beim

Ansäuern fällt das Semicarbazid aus, die Verseifung findet augenscheinlich hier schon in der Kälte statt.

In sehr geringer Menge bildet sich das Benzoesäuresemicarbazid auch bei der Einwirkung von Benzoesäureester auf Semicarbazid. 6 g salzsaures Semicarbazid in Alkohol wurden mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in Alkohol und 8 g Benzoesäureester 8 Tage lang auf dem kochenden Wasserbade digeriert. Nach längerem Stehen schied sich dann eine weiße, aus Benzoesäure, Hydrazodicarbonamid und Benzoesäuresemicarbazid bestehende Masse ab. Durch Behandeln mit kalter Sodalösung wird die Benzoesäure entfernt, durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Filtrieren das Hydrazodicarbonamid. Aus dem Filtrat konnte in sehr kleiner Menge Benzoesäuresemicarbazid vom richtigen Schmelzpunkt gefällt werden.

Semicarbazid der Salicylsäure. Wie schon oben bemerkt wurde, gelang es nicht, aus Salicylhydroxamsäure und Semicarbazid (HCl-Salz oder freie Base) die gewünschte Verbindung darzustellen.

Semicarbazid der Zimtsäure. Auch durch Einwirkung von Semicarbazid auf Zimthydroxamsäure konnte der Hydroxylaminrest nicht durch den des Semicarbazides ersetzt werden. Da uns aber die Eigenschaften des Zimtsäuresemicarbazides von Interesse zu sein schienen, so stellten wir den gesuchten Körper aus Zimtsäureanhydrid und Semicarbazid dar.

In 5 g Zimtsäureanhydrid¹⁾, das zum Schmelzen erhitzt wurde, trug man allmählich unter Rühren 3 g fein gepulvertes Semicarbazid (Base) ein und hielt die Temperatur der Schmelze noch kurze Zeit auf 180°. Dann wurde, um Zimtsäure zu entfernen, mehrfach mit kalter Sodalösung gewaschen, darauf in verdünnter Natronlauge gelöst, vom Hydrazodicarbonamid abfiltriert und mit Salzsäure gefällt. Der Körper kann aus kochendem Wasser oder aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert werden. Ausbeute: 3,5 g. Warzen (unter dem Mikroskop), aus Nadeln bestehend.

¹⁾ Dargestellt nach Wedekind, Ber. 34, 2074 (1901).

814 Rupe u. Fiedler: Einwirkung von Semicarbazid etc.

0,1057 g gaben 0,2275 g CO₂ und 0,0499 g H₂O.

0,0957 g gaben 17 ccm (18°, 741,5 mm).

C₁₀H₁₁O₃N₃. Ber. C 58,48 H 5,40 N 20,54 %
Gef. C 58,70 H 5,28 N 20,38 „.

Die krystallisierte Verbindung löst sich nicht leicht in kalten verdünnten Alkalien, erst beim Erwärmen auf ca. 40°, dagegen kann man die frisch ausgefällte, gallertartige Substanz auch in kaltem Alkali leicht lösen. Versetzt man eine solche Lösung mit einem Tropfen Phenolphthalein und säuert an, so fällt das Semicarbazid schon lange aus, bevor die rote Farbe verschwunden ist. In Ammoniak ist der Körper in der Kälte leicht löslich, ziemlich leicht in Barytwasser; Soda löst erst beim Erwärmen, doch beruht dies wohl nur darauf, daß die Verbindung auch in heißem Wasser ziemlich leicht löslich ist, denn beim Erkalten findet Ausscheidung statt. Die Verbindung hat also entschieden weniger sauren Charakter als das Benzoesäuresemicarbazid.

Acetylderivat. 3 g des Zimtsäuresemicarbazides wurden mit Essigsäureanhydrid während drei Minuten gekocht. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei dem oben beschriebenen Acetylderivat. Der Körper wurde mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Äther umgelöst. Weiße, sehr feine Nadeln, Smp. 177°—178°. Leicht in Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Benzol löslich. Unlöslich in kalten Alkalilangen.

0,0930 g gaben 14,2 ccm N (21°, 730 mm).

C₁₀H₁₁O₃N₃. Ber. N 17,04 Gef. 16,61.

Semicarbazid der Phenyllessigsäure.

Um diesen Körper genau kennen zu lernen, stellten wir ihn zunächst aus Phenyllessigsäureanhydrid und Semicarbazid direkt dar.

Phenyllessigsäureanhydrid. 10,5 g gut getrocknetes und zerriebenes phenyllessigsäures Blei, 8 g Phenyllessigsäurechlorid und einige Kubikzentimeter Äther wurden im Rohr drei Stunden lang auf 100° erhitzt, das entstandene Anhydrid kochte man mit Äther aus. Es wurden 7,9 g (ber. 8 g) reines Anhydrid gewonnen, das alle Eigenschaften des von Anschütz¹⁾ zuerst aus dem Silbersalz dargestellten Körpers besaß.

¹⁾ Anschütz, Ber. 20, 1391 (1887).

8 g Anhydrid und 5 g freies Semicarbazid, innig zerrieben, wurden unter Rühren auf dem Wasserbade einige Zeit (etwa 6 Minuten lang) zum Schmelzen erwärmt. Nach dem Erkalten wusch man mehrmals mit Sodalösung, nahm in kalter verdünnter Natronlauge auf und filtrierte vom Hydrazodicarbonamid ab. Aus dem Filtrat fällte Mineralsäure die neue Verbindung fein krystallinisch aus, aus heißem Wasser umkrystallisiert erhält man feine Nadeln, die bei 167°—168° schmelzen.

0,1125 g gaben 0,2300 g CO₂ und 0,0564 g H₂O.

0,1039 g gaben 20,48 ccm N (21°, 740 mm).

C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₃ .	Ber. C	55,90	H	5,61	N	21,80%
	Gef. C	55,76	H	5,74	N	21,72 „

Der Körper ist leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich. Er hat bedeutend weniger saure Natur als die vorher beschriebenen Verbindungen; in verdünnter Natronlauge ist er zwar in der Kälte löslich, unlöslich dagegen auch in warmem Ammoniak; in Sodalösung und in Barytwasser löst er sich auch beim Kochen nur wenig und kommt beim Erkalten heraus.

Dieses Semicarbazid kann auch mit Phenyllessigsäurechlorid dargestellt werden: 11 g Chlorid und 5 g Semicarbazid werden auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Salzsäureentwicklung erwärmt; ist diese beendet, so erwärmt man eine halbe Stunde lang weiter. Die übrige Verarbeitung ist die oben beschriebene.

Schließlich gelang es auch, die gesuchte Verbindung aus der Phenyllessighydroxamsäure zu erhalten, die Reaktion ist allerdings, wie schon oben bemerkt, eine sehr unvollkommene. — Phenyllessighydroxamsäure wurde nach Thiele und Pickard¹⁾ dargestellt. Die Autoren geben den Smp. 122° an, wir fanden 142°. 2 g Hydroxamsäure und 8 g salzsaures Semicarbazid (mit der freien Base war keine Umsetzung zu erzielen) wurden in wäßriger Lösung 6—7 Stunden lang auf dem Wasserbade und dann noch kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Hydrazodicarbonamid abfiltriert, das Filtrat zur Trockene verdampft und der Rückstand auf Ton gestrichen. Man zog ihn dann mit absolutem Alkohol aus; die nach dem Verjagen des Alkohols gewonnene krystalline Masse konnte aus Wasser umkrystallisiert werden. Die

¹⁾ Thiele und Pickard, Ann. Chem. 309, 201.

Ausbeute war nur sehr klein, 0,14 g, der Körper erwies sich aber als ganz identisch mit dem Phenylessigsäuresemicarbazid.

Acethydroxamsäure und Semicarbazid.

Acethydroxamsäure wurde nach Miolati¹⁾ aus salzsaurem Hydroxylamin und Essigsäureanhydrid, jedoch mit einigen kleinen Änderungen des Verfahrens, dargestellt. Es wurde, nachdem alles Hydroxylaminsalz sich gelöst hatte, der Überschuß des Essigsäureanhydrids im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Methylalkohol gelöst und mit Äther gefällt.

2 g Acethydroxamsäure und 3 g freies Semicarbazid erwärmte man vorsichtig mit etwas Wasser auf dem Wasserbade bis zur Lösung, das Wasser verjagte man sodann unter vermindertem Drucke bei Zimmertemperatur, nahm den Rückstand in Holzgeist auf, filtrierte vom ungelösten Hydrazodicarbonamid ab und fällte mit Äther. Der so erhaltene Körper vom Smp. 164°—165° war durchaus identisch mit einem von uns zum Vergleiche nach Widmann und Cleve²⁾ hergestellten Präparate von Acetylsemicarbazid. Das letztere zeigte den Smp. 165°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Körper ergab keine Erniedrigung. Das Semicarbazid der Essigsäure ist eine sehr schwache Säure, löst man es in Wasser (leicht darin löslich) und gibt einen Tropfen Phenolphthalein hinzu, so wird durch den ersten Tropfen verdünnter Natronlauge schon eine intensive Rotfärbung hervorgerufen.

Man kann also sagen, daß in der Acidität dieser Säuresemicarbazide ungefähr derselbe stufenweise Unterschied besteht, wie zwischen den zugehörigen freien Säuren selbst; das Benzoessäurederivat ist das am stärksten saure.

Basel, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Miolati, Ber. 25, 699 (1892).

²⁾ Widmann und Cleve, Ber. 31, 381 (1898).

Über cyclische Ammoniumbasen.

Erwiderung auf die unter diesem Titel im Journal für praktische Chemie erschienene Abhandlung der Herren Hermann Decker und Adolf Kaufmann;

von

J. Gadamer.

Durch das Referat des chemischen Zentralblattes bin ich auf die in der Überschrift genannte Abhandlung der Herren Hermann Decker und Adolf Kaufmann¹⁾ aufmerksam gemacht worden. Soweit diese Abhandlung meine Anschauungen über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen berührt, kann ich sie nicht unwidersprochen lassen, da sie den tatsächlichen Verhältnissen nicht gerecht wird.

Die Herren Autoren schreiben: „Wenn also die Öffnung des Ringes unter verschiedenen Bedingungen als sicher festgestellt ist, so wird die Ansicht, den Carbinolbasen selbst komme in allen Fällen die offene Formel zu, — gegenwärtig nur noch von Gadamer vertreten“ (S. 229).

Demgegenüber stelle ich folgendes fest. Die Veranlassung, daß ich mich überhaupt mit der Konstitution der Pseudoammoniumbasen beschäftigte, waren meine Beobachtungen über das Verhalten des Berberins. Diese führten mich zur Aufstellung der jetzt allgemein anerkannten quartären Ammoniumbasenformel und der Aldehydaminformel für deren Pseudoform.²⁾ Aber schon in einer zweiten Notiz³⁾ habe ich neben der Aldehydformel auch die Deckersche Carbinolformel als möglich bezeichnet. Weitere Studien, deren Ergebnisse im Archiv der Pharmazie⁴⁾ niedergelegt sind, haben die Ansicht in mir gebildet, „daß es sich bei den ψ -Ammoniumbasen um eine eigenartige Tautomerie handelt, die drei Isomere ermöglicht,⁵⁾ daß aber bisweilen ein Isomeres wegen zu geringer Beständigkeit keine Derivate liefert“. Wie aus der Abhandlung mit

¹⁾ Dies Journ. 84, 219 (1911).

²⁾ Chem.-Ztg. 1902, S. 291.

³⁾ Chem.-Ztg. 1902, S. 385.

⁴⁾ Bd. 243, 12 ff. (1905).

⁵⁾ Nämlich Ammonium-, Carbinol- und Aldehydbase.

Sicherheit hervorgeht, ist mit dem Nachsatz die Aldehydformel gemeint. Ich erkenne also bereits in dieser Abhandlung die Carbinolformel als die allgemeiner gültige an und nehme nur an, daß für die unzweifelhaften Aldehydderivate auch die Aldehydformel zugrunde gelegt werden muß.

In einer zweiten Mitteilung über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen¹⁾ schreibe ich: „Die Ergebnisse, auf die Pseudoammoniumbasen übertragen, scheinen mir mit Sicherheit zu beweisen, daß die große Reaktionsfähigkeit des Cotarnins, Berberins usw. nur durch die Aldehydform zu erklären ist. Allerdings möchte ich meine in dem gleichen Sinne bereits früher ausgesprochene Meinung dahin modifizieren, daß ich dem Cotarnin usw. selbst²⁾ zwar die von Decker, Roser, Dobbie, Lauder und Tinkler befürwortete Carbinolform zuschreibe, aber annehme, daß dieses Carbinol stets bis zu einem gewissen, vielleicht geringen Anteil, nämlich bis zum Gleichgewichtszustand, der von der Natur des Lösungsmittels abhängig sein wird, in die Aldehyd- oder Ketonform übergegangen ist, genau wie das Chloralhydrat, das ja als Carbinolform des Trichloracetaldehyds aufgefaßt werden muß.“

Wie bei dieser Sachlage die Herren Decker und Kaufmann schreiben können, ich wäre der Ansicht, „den Carbinolbasen selbst komme in allen Fällen die offene Formel zu“, ist nicht einzusehen. Noch viel weniger aber ist zu verstehen, welchen Zweck Deckers deductio ad absurdum (S. 232) haben soll. Sage ich doch schon in meiner ersten Abhandlung (1905) an mehreren Stellen und noch einmal ausdrücklich in der Zusammenfassung: „Die Triphenylmethanfarbstoffe bilden eine besondere Gruppe von ψ -Basen, bei denen aus strukturellen Gründen die Aldehyd-(resp. Keton-)form ausgeschlossen ist.“

Im übrigen war und bin ich weit davon entfernt, auf Grund des bisher von mir veröffentlichten experimentellen Materials ein abschließendes Urteil zu bilden. Nur beim Cotarnin und Hydrastinin, bei denen sowohl die Aldehyd- als auch die Imidgruppe nachgewiesen sind, bin ich meiner Sache sicher. Schon beim Berberin, bei dem mir der Nachweis der Imidgruppe nicht gelungen ist, bin ich sehr bald zweifelhaft ge-

¹⁾ Arch. Pharm. 246, 89 (1908).

²⁾ D. h. im festen Zustande.

worden, ob die Oxim- und Dimethylamidoanilidbildung als vollgültiger Beweis für die Aldehydgruppe angesehen werden durfte. Noch mehr war das der Fall bei den Phenylacridinderivaten. Die von Herrn Decker (S. 231) jetzt vorgeschlagene Synthese des Methylanilidobenzophenons mußte darüber entscheiden.

Herr Dr. Gaebel hat daher im Jahre 1905 auf meine Veranlassung das Kondensationsprodukt des N-Methylphenylacridanols mit Dimethylamidoanilin studiert und gefunden, daß es sehr leicht unter dem Einfluß von Reagenzien zerfällt, wie ich dies auch für das Berberinaloxim konstatiert habe. Des weiteren hat 1906 Herr Dr. Claasz Versuche zur Synthese des Methylanilidobenzophenons unternommen. Die von Decker jetzt vorgeschlagene Einwirkung von Methylanilin auf o-Chlorbenzophenon erschien wenig aussichtsvoll, weil in letzterem das Chlor zu fest sitzt.¹⁾ Durch Einführung einer Nitrogruppe wird das Chlor beweglicher, wie aus den wichtigen Untersuchungen von Ullmann und Ernst (a. a. O.) hervorgeht. In der Tat gelang Herrn Claasz die Kondensation des 2-Chlor-5-Nitrobenzophenons mit Methylanilin durch Erhitzen bei Gegenwart von Kaliumcarbonat. Hätte in dem Kondensationsprodukt das 2-Nitro-N-methylphenylacridanol vorgelegen, so hätte es beim Zusammentreffen mit Salzsäure in das 2-Nitrophenylacridinmethylchlorid übergehen müssen. Dies war nicht der Fall. Nun bestand aber noch die Möglichkeit, daß der Ringschluß zum Salz der echten Base durch die elektronegative Nitrogruppe verhindert wurde. Infolgedessen habe ich diesen Versuch noch nicht für entscheidend gehalten. Es sollte erst noch festgestellt werden, wie sich die Verbindung nach Entfernung der Nitrogruppe verhalten würde. Leider blieben beide Arbeiten, sowohl die des Herrn Gaebel wie die des Herrn Claasz unvollendet, weil beide Herren in die Praxis übergingen und mir selbst es an Zeit fehlte, die Fortsetzung der Arbeit zu übernehmen. Herr Gaebel ist jedoch inzwischen wieder an mein Institut zurückgekehrt und hat sich bereit erklärt, die noch fehlenden Experimente auszuführen. Ich werde

¹⁾ C. Graebe und F. Keller, Ber. 32, 1638 (1899); Fritz Ullmann und Hans W. Ernst, Ber. 39, 299 (1906).

daher in einiger Zeit in der Lage sein, über das Ergebnis zu berichten.

Mögen sie aber ausfallen wie sie wollen, so scheint mir doch festzustehen, daß bei cyclischen Ammoniumbasen, wie die Erfahrungen am Cotarnin und Hydrastinin lehren, neben der Carbinolform bis zum Gleichgewichtszustande die Aldehydform auftreten kann, wenn sie auch nicht bei allen beobachtet werden wird. Die von mir dargestellten Kondensationsprodukte von Pseudobasen mit Hydroxylamin, Dimethylamidoanilin und Aceton erinnern sehr an die von Fosse realisierten Kondensationen der Xanthanole mit analogen Verbindungen, und es ist sehr wohl möglich, daß für ihr Zustandekommen „die aldehydische Funktion der Carbinolbase“, wie Decker diese Eigenschaft des Hydroxyls genannt hat, verantwortlich gemacht werden muß. Hingegen ist es mir sehr zweifelhaft, ob die von Decker am Schluß seiner Abhandlung ausgesprochene Ansicht, wonach „der basische Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff den Angelpunkt abgeben, mit dem die negativen Gruppen kuppeln“, zu Recht besteht. Mir erscheint es wahrscheinlicher, daß der amphotere Charakter der Carbinolhydroxylgruppe der Angelpunkt ist, der es ermöglicht, daß ähnlich wie bei Alkoholen überhaupt die Hydroxylgruppe bald als solche, bald nur mit ihrem Wasserstoff in Reaktion tritt. In letzterem Falle würde die Carbinolbase gleichsam als schwache Säure aufzufassen sein, und es wäre dann leicht verständlich, daß sie mit Alkoholen dissoziierende Ester bildet, die bei der Behandlung mit anderen Alkoholen infolge Massenwirkung das Alkoholradikal auszutauschen vermögen. Bei dieser Anschauung finden die von Herrn F. Kuntze¹⁾ unter meiner Leitung ausgeführten Versuche eine befriedigende Deutung, während ich die Auffassung Deckers bezüglich der Überführung eines Alkoholates in ein anderes nach wie vor nicht für haltbar erachte. Wohl aber ermöglicht meine jetzige Anschauung der amphoteren Natur der Carbinolbasen ohne weiteres das Verständnis der aldehydischen Funktion des Hydroxyls und des Überganges des Carbinols in einen echten Aldehyd.

¹⁾ Über Chloralkoholate. Ihre Beziehungen zur Konstitution der Pseudoammoniumbasen, Arch. Pharm. 246, 91 (1908).

Über Cyananilin-o-carbonsäureester;¹⁾

von

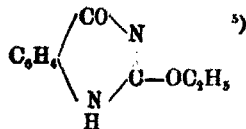
Ralph H. Mc Kee.

Vor einiger Zeit haben Finger und Zeh²⁾ über Substanzen der Formel: $CN-NH.C_6H_4.COOR$ berichtet. Die Eigenschaften dieser Verbindungen schienen dem Verfasser weniger auf Cyanamidderivate hinzudeuten, als vielmehr auf Sauerstoffäther von Isoharnstoffen, mit deren Studium er sich während mehrerer Jahre befaßt hat.³⁾

Im Hinblick auf diese Vermutung wurde die Arbeit von Finger und Zeh wiederholt und erweitert, wobei sich tatsächlich die Schlußfolgerungen der genannten Forscher als unzutreffend erwiesen.

Es wurden nämlich die wahren Cyanamidderivate obiger Formel nach Methoden dargestellt, die keinen Zweifel über ihre Struktur lassen, und hierbei ergab sich, daß sie mit den früher, unter derselben Bezeichnung beschriebenen Substanzen nicht identisch sind.

Ferner war vorauszusehen, daß die von den genannten Autoren dargestellten Verbindungen, wenn sie wirklich die Konstitution $CN.NH.C_6H_4.COOR$ besäßen, als Cyanamidderivate in verdünnten Säuren fast unlöslich sein müßten, während im Gegenteil eine leichte Löslichkeit sowohl in verdünnten Alkalien, wie in verdünnten Säuren⁴⁾ konstatiert werden müßte, wenn ihnen die Struktur von Isoharnstoffäthern im Sinne folgenden Formelbildes:



¹⁾ Der Sommerversammlung der American Chemical Society vorgelegt 1911. Vgl. Science 34, 288 (1911).

²⁾ Finger u. Zeh: dies. Journ. [2] 81, 466 (1910).

³⁾ Am. Chem. Journ. 26, 209 (1901); 36, 209 (1906); 42, 1 (1909).

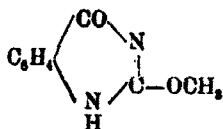
⁴⁾ Bruce: Journ. Am. Chem. 26, 434 (1904).

⁵⁾ oder die tautomere Formel:

zukäme. Es wurde nun tatsächlich leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien festgestellt. Allerdings ist hierbei zu bemerken, daß für diese Versuche eine besonders gereinigte Substanzprobe verwendet wurde, die durch Auflösen einer bestimmten Krystallfraktion in verdünntem Alkali und Wiederausfällen mit Säure erhalten worden war. Sie besaß den Smp. 178,5° (korr.), der höher ist als derjenige, den die Verbindung nach bloßem einfachem Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln zeigt.¹⁾

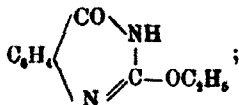
Zur weiteren Begründung der Isoharnstoffstruktur läßt sich folgendes anführen:

Cyanimidokohlensäuremethylester, $\text{CN} \cdot \text{COCH}_3 : \text{NH}$, müßte mit Anthranilsäureester eine andere Verbindung ergeben, als der entsprechende Äthylester, wenn die gebildete Substanz ein Isoharnstoff ist. Wenn dagegen die Reaktion nach der von Finger und Zeh gegebenen Interpretation verlaufen würde, dann müßte ein und dasselbe Cyanamidderivat resultieren. Tatsächlich entsteht nun eine neue Verbindung, die demnach nur als Methylisobenzoylharnstoff²⁾:



aufgefaßt werden kann.

Der zur Darstellung dieser Substanz nötige, bisher noch unbekannte Cyanimidokohlensäuremethylester wurde durch Um-



vgl. Mc Kee: Am. Chem. Journ. 26, 214 u. 231 ff.; ferner Finger, dies. Journ [2] 81, 470 (1910), wo ein Harnstoff beschrieben wird, welcher die Methylgruppe an dem zwischen den beiden Carbonylen stehenden N-Atom trägt; er wurde durch Methylierung mit Dimethylsulfat und nachfolgende Abspaltung der Äthylgruppe mit Salzsäure erhalten.

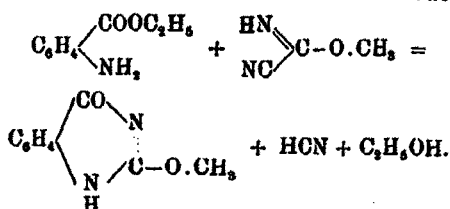
¹⁾ Griess: Ber. 2, 416 (1869) gibt den Smp. 173° an, Finger u. Zeh: a. a. O., den Smp. 176°.

²⁾ Andere Bezeichnungen sind: Imino-o-benzoylcarbamimide-methylester, Methoxycyanimidobenzoyl, 2-Methyläther-2,4-diketotetrahydrochinoxalin und β -Methylbenzoylharnstoff.

setzung von verdünntem Methylalkohol mit Cyankalium und Chlorgas dargestellt, also nach einer Methode, die der von Nef¹⁾ für den entsprechenden Äthyläther angegebenen völlig analog ist. Die Ausbeute war allerdings nur gering, da aus 50 g Cyankalium nur 8 g reine Substanz erhalten werden konnte. Der Ester bildet ein farbloses Öl, das bei ungefähr 115° (760 mm) siedet und nach Mäuseexkrementen riecht.

Darstellung des Methylisobenzoylenharnstoffs.

Mehrere Gramm des nach obigen Angaben dargestellten Cyaniminokohlensäuremethylesters wurden mit der dreifachen Menge Anthranilsäureester und etwas Kupferchlorür auf 80° erhitzt, wobei die Reaktionsmasse bald fest wurde.



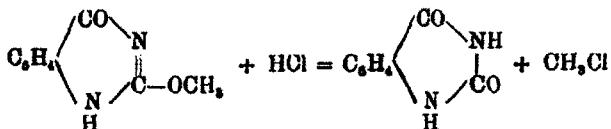
Der überschüssige Anthranilsäureester wurde mit etwas Äther herausgewaschen, und der feste Rückstand in 5 prozent. Ammoniak gelöst. Dann wurde mit Salzsäure wieder gefällt. Es entstanden farblose, neutral reagierende, in verdünnten Säuren und Alkalien lösliche Krystalle, die unter dem Mikroskop die Gestalt von Weizengarben zeigten. Die Substanz schmilzt bei 231°—232° (korr.). Hierbei erfolgt Zersetzung unter Bildung einer höher schmelzenden Substanz (Benzoylenharnstoff).

Daß diese Zersetzung ziemlich glatt, nämlich bereits bei 100°, vor sich geht, wurde durch einen besonderen Versuch erwiesen, bei welchem der Benzoylenharnstoff bestimmt erkannt wurde. Daß der Methyläther ca. 53° höher schmilzt als der Äthyläther, war in Analogie zu den früher beschriebenen Sauerstoffäthern²⁾ von Isoharnstoffen von vorn herein zu er-

¹⁾ Ann. Chem. 287, 296 (1895).

²⁾ Methylisophenylharnstoff schmilzt bei 46,5°, während der entsprechende Äthyläther nicht einmal bei - 15° fest wird. McKee: An. Chem. Journ. 26, 216 u. 229 (1901).

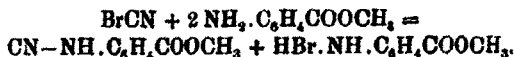
warten gewesen. Die neue Verbindung gibt bei 10 Minuten langem Erhitzen mit Salzsäure auf dem Dampfbade einen festen, nach dem Auswaschen mit Wasser bei 356° schmelzenden Stoff. Durch Auflösen desselben in heißem Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure konnte sein Schmelzpunkt auf 357° (korr.) hinaufgedrückt werden. Da dieser höher ist als der in der Literatur¹⁾ für Benzoylenharnstoff angegebene, dessen Bildung nach folgender Gleichung:



vorauszusehen war, so wurde zur Kontrolle Benzoylenharnstoff nach den Angaben von Griess²⁾ dargestellt. Er wurde durch Ausfällen seiner alkalischen Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt und zeigte dann den Smp. 355° (korr.), der durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöht werden konnte. Daß trotzdem die beiden Verbindungen identisch sind, zeigte sich bei der Mischprobe, die den gemeinsamen Smp. 356° (korr.) ergab.

Carboxymethylphenylcyanamid (Cyananilin-o-carbonsäuremethylester).

Als weiterer Beweis wurden die wahren Carboxymethyl- und Carboxäthylcyanamide dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Bromcyan auf den Methyl- und den Äthylester der Anthranilsäure, analog der wohlbekannteren Umsetzung von Chlorocyan und Bromcyan mit Aminen:³⁾



¹⁾ Griess: Ber. 2, 416 (1869): 344°; Finger u. Zeh: a. a. O.: 348°.

²⁾ Griess: a. a. O.

³⁾ Anthranilsäuremethylester und -äthylester lassen sich am besten als Pikrate charakterisieren. Das Pikrat des ersteren scheidet sich in Form tiefgelber, mikroskopischer, bei 106° (korr.) schmelzender Nadeln aus. Ein Teil löst sich in 330 Teilen Wasser von 21°. Die Löslichkeit sinkt bei Anwesenheit überschüssiger Pikrinsäure. Anthranilsäureäthylesterpikrat schmilzt bei 116° (korr.). Analysiert wurden die beiden Verbindungen durch Titrieren mit 0,1 n-Natronlauge unter Benutzung von

Die Ingredienzen wurden mit dem gleichen Volumen trockenen Äthers, der als Verdünnungsmittel diente, gemischt. Durch Eintauchen des Kolbens in ein mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Becherglas konnte die Umsetzungsgeschwindigkeit gemäßigt werden. Nachdem der Kolbeninhalt die Temperatur des Kühlwassers angenommen hatte, was erst nach mehreren Stunden der Fall war, wurde das Ganze mit mehr Äther verrieben und die feste Substanz abfiltriert. Die ätherische Lösung wurde so lange mit verdünnter Ammoniaklösung ausgezogen, bis beim Neutralisieren der so erhaltenen wäßrigen Lösung mit Essigsäure kein Niederschlag mehr ausfiel.

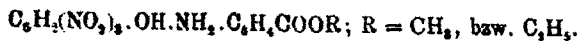
Die Krystalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf porösen Tontellern getrocknet. Das so erhaltene Cyanamid-derivat ist leicht löslich in Alkohol, verdünnten Alkalien und starker Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung fällt es beim Verdünnen mit Wasser wieder aus, d. h. es ist kaum löslich in verdünnten Säuren. In Wasser und Pentan ist es ebenfalls nur wenig löslich. Die Krystalle bestehen aus Nadeln, die bei 105° (korr.) schmelzen.

Die N-Bestimmung (nach Kjeldahl) ergab $15,5\%$, während sich für $C_9H_8N_2O_2$ $15,9\%$ berechnen.

Tricarboxymethylphenylmelamin, $(C_9H_8N_2O_2)_3$.

Von einem substituierten Cyanamid $CN.NH.C_6H_4.COOCH_3$ konnte man erwarten, daß es sich beim Erhitzen zu einem Melamin polymerisieren würde. In der Tat entstand beim Erwärmen auf 100° neben einem Sublimat dünner, vierseitiger, zentimeterlanger Prismen des unveränderten Cyanamids ein bei ungefähr 160° schmelzender fester Stoff, der unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren und Alkohol war und selbst bei andauerndem Erhitzen auf 100° nicht sublimierte. Dies alles sind Eigenschaften, wie sie von einem Melamin erwartet werden konnten, weshalb eine Analyse als unnötig betrachtet wurde.

Phenolphthalein als Indikator. Die Zusammensetzung entsprach der Formel:



Carboxäthylphenylcyanamid (Cyananilin-o-carbonsäureäthylester), $\text{CN.NH.C}_6\text{H}_4.\text{COO.C}_2\text{H}_5$,

wurde ähnlich wie der Äthylester dargestellt, durch Umsetzung von Bromcyan mit Anthranilsäureäthylester. Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie bei der Methylverbindung.

Smp. $93^\circ\text{--}94^\circ$. Eine Molekulargewichtsbestimmung mit Phenol als Lösungsmittel ergab 183; für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ berechnet sich 190. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab $14,8\%$ N. Berechnet: $14,7\%$ N.

Tricarboxäthylphenylmelamin, $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3$.

Wurde das nach obigen Angaben dargestellte Cyanamid auf 100° erwärmt, so sublimierte ein Teil desselben in langen, dünnen, vierseitigen, bei $93^\circ\text{--}94^\circ$ schmelzenden Prismen, während sich der Rest zu dem erwarteten Melamin polymerisierte. Zur Beendigung der Umsetzung war zehntägiges Erhitzen auf 100° notwendig. Im Schmelzpunktröhrchen wurde das Produkt nach vorherigem Sintern bei 190° flüssig. Wie alle Melamine mit hohem Molekulargewicht ist es löslich in Alkohol und Säuren, aber unlöslich in Wasser und Alkalien.

University of Maine, Orono, Maine, Juli 1911.

Nachschrift: Seit der Abfassung obiger Arbeit gelangte ein Artikel neuesten Datums von Finger und Günzler¹⁾ zu meiner Kenntnis, in welchem auch sie sich für die Isoharnstoffstruktur an Stelle der von ihnen früher vorgeschlagenen Cyanamidstruktur der oben besprochenen Verbindungen entscheiden.

¹⁾ Dies. Journ. 53, 198 (1911).

Das photochemische Verhalten des Nitroterephthalaldehyds;

von

Hermann Suida.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

Die Arbeiten von Ciamician und Silber¹⁾, sowie die späteren von F. Sachs und seinen Mitarbeitern²⁾ haben erwiesen, daß alle o-Nitroaldehyde einer Umlagerung im Lichte zu o-Nitrosocarbonsäuren fähig sind. Im Laufe einer Untersuchung über nitrierte Terephthalkörper fand ich im Nitroterephthalaldehyd, $C_6H_3(CHO)_2NO_2$, einen Körper, der ganz außerordentlich lichtempfindlich ist, und es erscheint berechtigt, dieses Beispiel hervorzuheben, zumal es sich für Demonstrationen zwecks besonders eignet, wie ich erprobt habe. Daß diese Eigenschaft nicht gleichmäßig allen Dialdehyden zukommt, beweist ein vorläufiger Versuch mit dem 1-Nitro-2,3-phthalaldehyd, der sich als kaum merkbar lichtempfindlich erwies. Soviel sich aus der Literatur entnehmen läßt, kommt nur der p-Chloro-o-nitrobenzaldehyd³⁾ dem Nitroterephthalaldehyd in der Lichtempfindlichkeit der Reaktion nahe.

Der Nitroterephthalaldehyd wurde nach den Angaben von Loew⁴⁾ hergestellt.

Die Umlagerung des Nitroterephthalaldehyds im direkten Sonnenlichte.

Löst man Nitroterephthalaldehyd in kaltem Xylol auf und setzt man die klare, weingelbe Lösung den direkten Sonnenstrahlen aus, so tritt nach wenigen Augenblicken eine Trübung auf und es beginnt von der Flüssigkeitsoberfläche ein wahrer Regen von gelben festen Teilchen in das Innere der Flüssigkeitssäule zu fallen. Die ausgeschiedene Substanz setzt sich alsbald zu Boden, ein Teil haftet an der sonnseitigen Gefäß-

¹⁾ Ber. 84, 2040.

²⁾ Ber. 85, 2707, 2716; 36, 962, 3302, 4973; 37, 1861, 3425.

³⁾ Ber. 36, 3299.

⁴⁾ Ann. Chem. 231, 363.

wand. Eine Lösung von 0,2 g Nitroterephthalaldehyd in 30 ccm Xylol hatte nach vier Stunden 0,09 g feste Substanz ausgeschieden; es waren also 45% umgesetzt worden; eine Lösung von 1 g Nitroterephthalaldehyd hatte in acht mittleren Sonnentagen 0,8 g feste Substanz ausgeschieden. Die Reaktion kommt offenbar bald zum Stillstand, da die an den Gefäßwänden haftenden Teile des Umwandlungsproduktes die Lichtzufuhr hemmen.

Die neue Substanz ist unzweifelhaft als Nitrosoterephthalaldehydsäure anzusprechen.

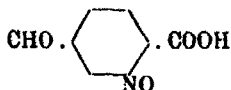
Die an den Gefäßwänden haftenden Teile lassen sich nach dem Entfernen des Xylols durch Erwärmen auf 100° durch Sodalösung leicht auflösen und aus dieser Lösung durch Schwefelsäure wieder ausfällen. Die Säure stellt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser, Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Chloroform und Alkohol auch in der Hitze nahezu unlöslich ist. In heißem Eisessig löst sich die Säure mit gelbgrüner Farbe, in allen kohlen-sauren und Ätzalkalien, sowie in Ammoniak sehr leicht und wird durch Mineralsäuren aus diesen Lösungen gefällt. Die alkalische Lösung der Säure ist schwach gelbgrün gefärbt. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit einem Körnchen Phenol in der Kälte eine smaragdgrüne, in der Wärme eine tiefbraunschwarze Färbung. Verdünnt man mit Wasser und übersättigt mit Kali, so zeigt sich nur eine schwache rotgelbe Farbe (der Nitroterephthalaldehyd färbt konzentrierte Schwefelsäure in Gegenwart von Phenol dauernd orangerot).

Die Nitrosoterephthalaldehydsäure bleibt bis 250° im Kapillarröhrchen unverändert; dann verkohlt sie allmählich bis 300°; in ein auf 300° vorgewärmtes Bad gebracht schmilzt sie sofort unter heftiger Zersetzung.

0,2239 g gaben 0,4445 g CO₂ und 0,0584 g H₂O.

		In 100 Teilen
gefunden:		berechnet für C ₈ H ₅ O ₄ N:
C	54,14	C 53,62 %
H	2,91	H 2,81 „

Diese Befunde lassen es nach den Erfahrungen von F. Sachs als unzweifelhaft erscheinen, daß dem Umwandlungsprodukte des Nitroterephthalaldehyds die Konstitution



zukommt.

Ich versuchte auch Nitroterephthalaldehyd in Methylalkohol gelöst dem Lichte auszusetzen in der Erwartung, direkt den Methylester der Säure zu erhalten. Die gewünschte Reaktion tritt auch jedenfalls ein; denn die Lösung färbte sich in kurzer Zeit smaragdgrün, dann im Verlaufe von acht Tagen immer mehr tief weingelb. Feste Substanz schied sich nicht aus. Die Lösung entwickelt mit Phenylhydrazin sofort heftig Stickstoff und es scheidet sich eine gelbe, krystallisierte Substanz aus.

Ich behalte mir weitere Mitteilungen hierüber vor.

Die Lichtreaktion des Nitroterephthalaldehyds als Vorlesungsversuch.

Der Nitroterephthalaldehyd eignet sich vorzüglich zur Vorführung einer Lichtreaktion vor dem Projektionsapparate, da die Strahlen des elektrischen Bogenlichtes zur Reaktion völlig ausreichen. Der Versuch wird wie folgt ausgeführt:

In eine schmale Küvette (von etwa 8 mm innerer Lichte) bringt man eine klare Lösung von einigen Zentigrammen Nitroterephthalaldehyd in Xylol und einen Glasstab, stellt das Gefäß am Beginne der Vorlesung zwischen Geberlinse und Sammelobjektiv eines Skioptikons (220 Volt, 15 Amp.) und stellt am Schirm auf den Glasstab scharf ein; ferner befestigt man auf der Küvette lose einen Buchstaben aus schwarzem Papier an der Seite der Lichtquelle. Nach kurzer Zeit wird die anfangs helle Scheibe am Schirm immer dunkler und nach 20 Minuten verschwimmen die Umrissse des Buchstabens, der Glasstab ist nicht mehr sichtbar. Entfernt man nach etwa 30 Minuten den Buchstaben, so zeigt sich sein umgekehrtes, weißes Bild auf dunklem Grunde fixiert, was sich durch Verschieben der Küvette zeigen läßt; hierbei erscheint die ursprüngliche Lichtscheibe jetzt als dunkle Scheibe auf hellem Grunde befestigt. In dem hellen, bisher unbestrahlten Teile der Küvette sieht man jetzt am Schirm neben dem Glasstab dunkle Flecken in lebhafter Bewegung und am Boden eine leichte Ablagerung

von fester Substanz, die am Ende der Vorlesung schon ganz erheblich ist. Ein Kratzen mit dem Stabe an der dunklen Gefäßwand erzeugt weiße Striche. Im auffallenden Lichte sieht man auf der Lichtseite der Küvette eine hellgelbe, undurchsichtige Scheibe, die Flüssigkeit ist völlig trüb. Der Niederschlag läßt sich am Ende der Vorlesung auf einem kleinen Saugfilterchen sammeln und genügt, um die Reaktionen der entstandenen Nitrosoterephthalaldehydsäure zu demonstrieren. Die Löslichkeit in Alkalien und Wiederfällbarkeit durch Säuren läßt sich mit den an den Wänden haftenden Anteilen genügend zeigen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. R. Wegscheider für sein freundliches Entgegenkommen wärmstens zu danken. — Die chemische Fabrik Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz hat freundlichst zugesagt, die Herstellung und den Verkauf des Nitroterephthalaldehyds zu übernehmen. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Wien, im Oktober 1911.

Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz;

von

M. v. Schmidt.

[Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.]

Unter diesem Titel veröffentlicht S. Zeisel¹⁾ eine „Kritik“ meiner dritten Mitteilung über denselben Gegenstand, zu der ihn, wie eine Fußnote bemerkt, der Umstand veranlaßt, „daß dieser Arbeit auch von ernst zu nehmender Seite bei weitem mehr Gewicht beigelegt wird, als ihr bei genauer Prüfung zugebilligt werden kann“.

Ich nehme die hiermit konstatierte Beachtung meiner Arbeit mit lebhafter Befriedigung zur Kenntnis, hoffe aber im folgenden nachzuweisen, daß sie auch einer genaueren Prüfung standhält.

Wenn ich die nicht eben glücklich formulierte Argumen-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 84, 317.

tation des Herrn Kritikers richtig interpretiere, so ist sein Gedankengang dieser:

v. Schmidt behauptet, daß die unlösliche Korksubstanz aus ursprünglich vorhandenen Glyceriden hervorgegangen ist. Wäre dies der Fall, so müßte sich im Chloroformextrakt des Korkes nicht nur Phellonsäure vorfinden, sondern auch Suberinsäure; denn es ist unwahrscheinlich, daß die letztere vollständig in unlösliche Formen übergeht, die erstere aber nur partiell. Da nun die Suberinsäure tatsächlich nicht in Lösung geht, so ist die Glyceridhypothese falsch. — Dies scheint, in klarem Deutsch ausgedrückt, der Kern seiner Kritik zu sein.

Zeisel fühlt das Gewagte dieser Schlußfolgerung und beilegt sich, den Gegeneinwand zu antizipieren, allerdings nur, um ihn damit abzutun, daß er seine Berechtigung nicht anerkennt. Ich kann ihm aber nicht helfen. Über die Art und Weise, wie die Umwandlung der löslichen Fettsäuren in unlösliche verläuft, vermag niemand Bestimmtes mitzuteilen. Experimentell wurde sie durch Erhitzen vollzogen, in der Natur geschieht dies auf anderem Wege. Nur die erste Reaktion ist der Beobachtung zugänglich, und diese spricht für mich. Denn die Unlöslichkeit des „Erhitzungsproduktes der rohen Fettsäuren des Korkes“ ist eine Tatsache, die nicht im geringsten dadurch erschüttert wird, daß Zeisel sie bezweifelt. Wenn er dazu bemerkt, daß er sich deutlich an die Umstände erinnert, unter welchen die Prüfung der Unlöslichkeit vorgenommen wurde, so kann ich ihm den Vorwurf der Voreiligkeit nicht ersparen. Er war wohl Zeuge eines im Jahre 1903 angestellten Vorversuches, hat aber nicht die geringste Kenntnis von der einige Jahre später unter Beobachtung aller nötigen Kautelen vorgenommenen Wiederholung desselben.

Einen weiteren Einwand gegen das eigentliche Thema meiner Arbeit vermag der Herr Kritiker nicht zu finden; wohl aber „andere, nebenher laufende Mängel“.

So z. B. scheint es ihm unzulässig, schlechtweg von Polymerisation einer Carbonsäure zu sprechen, wenn das Umwandlungsprodukt den Säurecharakter nicht mehr zeigt, wie dies bei der Suberinsäure der Fall ist. Ich wüßte aber nicht, wie ich mich, ohne langatmig zu werden, allgemein anders ausdrücken sollte, um die Umwandlung einer Säure zu bezeichnen,

über welche außer einer noch nicht einmal sichergestellten empirischen Formel nichts weiter bekannt ist. Wenn Zeisel bemängelt, daß hierbei die Eläomargarinsäure zum Vergleich herangezogen wurde, so verdreht er den Sinn meiner Worte, denn dieser trifft für jeden, der lesen kann, doch nur die Tatsache, daß hier wie dort keine Änderung der Zusammensetzung erfolgt. Da diese Belehrung sich auch an die Adressen von Gilson und Ozapek richtet, so muß ich es diesen Forschern überlassen, sich mit ihr abzufinden.

In ähnlicher Weise behauptet Zeisel, ich hätte eine Analogie zwischen der „Entstehung“ unlöslicher Produkte durch Erhitzen der Säuren bei Luftabschluß mit der Erhärtung trocknender Öle gefunden. In Wahrheit habe ich durch den Vergleich nur die Tatsache verständlich gemacht, daß das in Chloroform leicht lösliche Anhydrid der Phellonsäure nicht unmittelbar aus Kork extrahiert werden kann, „wie denn z. B. auch eingetrocknetes Leinöl an Lösungsmittel nichts abgibt, trotzdem lösliche Fettsäuren darin enthalten sind“. Wo bleibt hier die untergeschobene Analogie der Entstehung und wie soll man diese Art von Kritik bezeichnen?

Daß die Glyceride der Korkfettsäuren in ihrer Gesamtheit eine krystallinische Beschaffenheit aufweisen, findet Zeisel „befremdlich“. Ich würde es befremdlich finden, wenn dies nicht der Fall wäre, da doch das Säuregemisch, woraus sie erzeugt wurden, diese Eigenschaft in weit höherem Grade aufweist.

Diese wenigen Zeilen werden genügen, um darzutun, daß für eine sachliche Widerlegung der genannten Kritik so ziemlich das Substrat fehlt. Eine einzige halbwegs ernst zu nehmende Bemängelung betrifft die Unterlassungssünde, daß ich verabsäumte, den Glyceridcharakter der veresterten Säuren analytisch nachzuweisen. Es ist aber nicht anzunehmen, daß irgendein unbefangener Leser ihn deshalb bezweifelt. Nichtsdestoweniger wird diese Lücke, wie so manche andere, in einer meiner nächsten Mitteilungen ausgefüllt werden.

Ich war im Vorstehenden bemüht, die Ausfälle des Herrn Kritikers so sachgemäß zu beantworten, als ihre Qualität es zuläßt. Die versteckten persönlichen Angriffe, sowie die Genesis dieser „Kritik“ sollen vor einem anderen Forum erörtert werden.¹⁾

Ton und Inhalt der hier besprochenen Kritik bestimmen mich zu erklären, daß ich eine etwaige Gegenäußerung unbeantwortet lassen werde.

¹⁾ Nichtsdestoweniger bin ich genötigt, auch an dieser Stelle auszusprechen, daß die Untersuchung der Korksubstanz nicht auf Veranlassung Zeisels vorgenommen wurde und daß seine „Leitung“ eben nur darin bestand, daß er zu jener Zeit Vorstand des Laboratoriums war.





Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1911.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 83 und 84.

Autorenregister.

- Alabjew, P., s. J. Ostromisslensky u. P. Alabjew.
- Albert, B., s. C. Willgerodt u. B. Albert.
- Auwers, K., und F. Eisenlohr, spektrochem. Untersuchungen. 2. Mitt. 84, 1; 3. Mitt. 84, 37.
- Bayer, R., s. W. König und R. Bayer.
- Becker, A., s. B. Rassow und A. Becker.
- Benrath, A., über die Oxydationswirkung verdünnter Salpetersäure im Sonnenlicht 84, 324.
- Berger, K., s. B. Rassow u. K. Berger.
- Blümner, E., s. W. Steinkopf u. E. Blümner.
- Böcker, E., u. A. Hahn, ein neuer Bestandteil des ätherischen Angelikawurzelöls 83, 248; zur Kenntnis des Latschenkieferöls 83, 489.
- Bredt, J., über Lauronolsäure u. Allocampholytsäure 83, 395; über die Konstitution der Woringerischen Lauronolsäure, der Bihydro-laurolactone (Campholactone) u. des Laurolens 83, 400; über die Elektroreduktion der Camphononsäure zu cis- u. cis-trans-Camphonolsäure u. über Camphonolactone 84, 786.
- Bredt, J., u. W. Hilbing, über Bornylen aus β -Jodhydrobornylen-carbonsäure, über Dibrombornylen-carbonsäure u. Dihydrobornylen-carbonsäure 84, 778.
- Breuning, W., s. F. Reitzenstein u. W. Breuning.
- Burmeister, F., s. B. Rassow u. F. Burmeister.
- Busch, M., Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen 83, 201, 208, 425; 84, 293, 369, 507.
- Busch, M., u. G. Hefele, über die Hydrazone der Phenacylamins 83, 425.
- Busch, M., und W. Kögel, zur Kenntnis des Pikrylpyridiniumchlorids 84, 507.
- Busch, M., u. H. Krapf, isomere Hydrazone von Dithiokohlensäureestern 84, 293.
- Bygdén, A., über die Darstellung von Brommethyl 83, 421.
- Cohn, G., zur Kenntnis des o-Oxychinolins 83, 498; Berichtigung

- 84, 248; zur Kenntnis der Biguanide 84, 394.
- Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 83, 215, 249, 279, 323, 518; 84, 122, 278.
- Curtius, Th., und H. Gockel, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monobrombernsteinsäureester 83, 279.
- Curtius, Th., und L. Hussong, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester 83, 249.
- Curtius, Th., und R. Kastner, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone 83, 215.
- Decker, H., u. A. Kaufmann, über cyclische Ammoniumbasen 84, 219, 425.
- Deussen, E., über das Humulen des Hopfenblütenöls 83, 483.
- Egger, F., s. H. Franzen und F. Egger.
- Eibs, K., zur Kenntnis der Lactylverbindungen primärer aromatischer Amine (I. Mitt.) 83, 1.
- Falco, F., s. O. Fischer, F. Falco u. H. Gross.
- Fiedler, F., s. H. Rupe und F. Fiedler.
- Finger, H., u. H. Günzler, Berichtigung 83, 193.
- Fischer, O., F. Falco und H. Gross, Beitrag zur Kenntnis der Chrysophansäure 83, 208.
- Fischer, O., u. H. Gross, zur Kenntnis der Chrysophansäure, des Frangula-Emodins u. einiger Oxoniumverbindungen von Anthracenderivaten 84, 369.
- Fischer, O., u. A. Sapper, über α -Methylanthracen 83, 201.
- Flury, F., s. A. Gutbier und F. Flury.
- Franzen, H., u. E. Egger, zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure 83, 323.
- Franzen, H., u. F. Kraft, zur Kenntnis der n-amidierten heterocyclischen Verbindungen. 3. Abh. 84, 122.
- Gadamer, J., über cyclische Ammoniumbasen 84, 817.
- Gebhard, K., Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit u. Konstitution von Farbstoffen. Ein Beitrag zur Theorie der Valenz u. der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbstoffcharakter einer Verbindung 84, 561; zur Theorie der Küpenfärbungen 825.
- Gockel, H., s. Th. Curtius und H. Gockel.
- Gross, H., s. O. Fischer u. H. Gross. S. a. O. Fischer, F. Falco u. H. Gross.
- Günzler, H., s. H. Finger u. H. Günzler.
- Gutbier, A. u. F. Flury, zur Kenntnis des Tellurs 83, 145.
- Habermann, H., s. A. Kurtenacker u. H. Habermann.
- Hahn, A., s. E. Böcker und A. Hahn.
- Hartmann, E., spektralphotographische Untersuchung der Gutzzeitischen Cyclobutanerivate 83, 190.
- Hefeke, G., s. M. Busch und G. Hefeke.
- Heiduschka, A., u. O. Rothacker, über das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. über das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon 84, 533.
- Herschel, P., über Kondensationen von Phenoxylessigester mit Cyaniden 83, 173.
- Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandteile 83, 22.
- Hilbing, W., s. J. Bredt u. W. Hilbing.
- Hinsberg, O., über ionogene Atomgruppen u. Atome 84, 169.
- Holmberg, B., zur Kenntnis der stereoisomeren Dihalogenbernsteinsäuren 84, 145; Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren 84, 634.
- Hussong, L., s. Th. Curtius u. L. Hussong.
- Ipatiew, W., zur Frage über die Entstehung der Naphtha 84, 800.

- Jolles, A.**, über den Zerfall der Zuckerarten in verdünnten alkoholischen Lösungen 83, 131.
- Jürgens, B.**, s. W. Steinkopf u. B. Jürgens.
- Kastner, R.**, s. Th. Curtius u. R. Kastner.
- Kaufmann, A.**, s. H. Decker u. A. Kaufmann.
- Kempf, B.**, elektrolytische Oxydation von p-Benzochinon 83, 329.
- Kögel, W.**, s. M. Busch und W. Kögel.
- König, W.**, über Pseudobasen der Pyridinreihe 83, 406; Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in β -Stellung nicht substituierten Pyrrolrings 84, 194; über die Umsetzung von Rhodaniden mit Brom in wässriger Lösung 84, 558.
- König, W.**, u. R. Bayer, über die Aufspaltung des Pyridins (vorläufige Mitt.) 83, 325.
- Krapf, H.**, s. M. Busch und H. Krapf.
- Kurtenacker, A.**, u. H. Habermann, Beiträge zur Kenntnis des Essigäthers 83, 541.
- Litter, H.**, über Abkömmlinge der Phenoxylessigsäure 83, 171.
- Luc, A. de.**, s. Fr. Reverdin u. A. de Luc.
- McCee, R. H.**, über Cyananilin-o-carbonsäureester 84, 321.
- Maackenzie, J. E.**, über Methyläthylammoniumchloride 84, 549.
- Marek, J.**, organische Verbrennungsanalysen ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers 84, 713.
- Mauthner, F.**, die Synthese der Glucosamininsäure u. der Glucoparaoxybenzoesäure 83, 556; die Synthese des Pentamethylgallussäuremethylesters 84, 140.
- Meyer, E. von.** Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 83, 171, 406; 84, 194, 558.
- Meyer, E. von.** die Karlsruher Chemikerversammlung im Jahre 1860 83, 132.
- Muckermann, E.**, Bildung von 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon aus Zimtsäurehydrazid 83, 513; Bildung von 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon aus Crotonsäurehydrazid 84, 273.
- Müller, E.**, Berlinerblau u. Turnbullsblau III 84, 353.
- Naumann, A.**, zur Karlsruher Chemikerversammlung 1860 83, 419.
- Nicodemus, O.**, die pyrogenetische Zersetzung von s-Tetrachloräthan u. Trichloräthylen 83, 312.
- Obermüller, Jul.**, die Reaktionsfähigkeit der Benzolsubstituenten sowie die Acidität aromatischer Säuren in ihrer Abhängigkeit von herrschenden orientierenden Einflüssen: Ein Beitrag zur Struktur des Benzols 84, 449.
- Ostromisslensky, J.**, über eine neue sehr empfindliche Farbenreaktion auf Äthylbindungen, bzw. auf tautomere Formen 84, 489; über die Nitroalkylate 495.
- Ostromisslensky, J.**, und P. Alabjew, über den Mechanismus der Halogenabspaltung mittels aromatischer Amine 83, 506.
- Petrenko-Kritschenko, P.**, über die sterische Hinderung 84, 143.
- Pistchimuka, P.**, über die Verwandlungen der Thio- u. Selenphosphorsäureester 84, 746.
- Posner, Th.**, über die Konstitution der Thiophanochinone u. den Mechanismus der Chinonreaktionen 83, 471.
- Rassow, B.**, Studien über Hydrazoverbindungen. V. Mitt. 84, 249; VI. Mitt. 260; VII. Mitt. 329; VIII. Mitt. 473.
- Rassow, B.**, u. A. Becker, über Methylhydrazotoluol, Methyltolidin u. Äthylbenzidin 84, 329.
- Rassow, B.**, u. K. Berger, über Methylhydrazobenzol und Monomethylbenzidin 84, 280.
- Rassow, B.**, u. F. Burmeister, über die Reaktion des Hydrazobenzols mit gemischten Aldehyden

- 84, 249; über β -Phenyl- α -chlor-
milchsäure u. Phenylacetaldehyd
84, 478.
- Reitzenstein, Fr., u. W. Breun-
ning, über die Aufspaltung des
Pyridins 83, 97.
- Reverdin, Fr., Einwirkung kon-
zentriert. Schwefelsäure auf einige
aromatische Nitramine. 2. Mitt.:
Derivate des Methylanilins, p-Di-
methylanisidins u. Dimethyltolui-
dins 83, 163.
- Reverdin, Fr., u. A. de Luc,
Konstitution des Monomethyl-
äthers des Dinitrohydrochinons
von Weselsky u. Benedikt.
Darstellung einiger Methylderivate
der Dinitro-p-anisidine 84, 554.
- Rothacker, O., s. A. Heiduschka
u. O. Rothacker.
- Rupe, H., u. F. Fiedler, die Ein-
wirkung von Semicarbazid auf
Hydroxaminsäuren 84, 809.
- Sapper, A., s. O. Fischer u. A.
Sapper.
- Schmidt, M. von, zur Kenntnis
der Entstehung der Korksubstanz
84, 830.
- Siegmund, W., zur Kenntnis der
Chinhydrone 83, 558.
- Skworzow, V., zur Methodik der
Hydrierung von hydroaromati-
schen Verbindungen 84, 422.
- Smith, L., zur Kenntnis der Atro-
lactinsäure 84, 731; Spaltung der
Mandelsäure durch Phenäthylamin
in ihre aktiven Komponenten 743;
über α -Phenyl- α -äthylglykolsäure
744.
- Steinkopf, W., u. E. Blümner,
über einige Äther des Cholesterins
84, 460.
- Steinkopf, W., u. B. Jürgens,
zur Kenntnis aliphatischer Nitro-
körper. X. Mitteilung: Über Hydro-
xamsäurechlorid 83, 453; XI. Mitt.:
Über die Konstitution der aci-
Nitrokörper 84, 686.
- Stewart, A. W., über die Carbo-
nylgruppe in statu nascendi 83,
194.
- Stollé, R., über die Einwirkung
von Hydrazinhydrat auf Natrium-
amid 83, 200.
- Suida, W., zur Kenntnis der Salz-
bildung bei Aminophenolen 83,
238.
- Suida, H., das photochemische
Verhalten des Nitroterephthal-
aldehyds 84, 827.
- Thomae, C., zur Kenntnis der
Apfelbestandteile 84, 247.
- Thomsen, Th. Sv., über einige
Doppelsalze von Antimonpenta-
chlorid mit den Chlorhydraten
einiger Alkaloide 84, 410.
- Tschitschibabin, A. E., Unter-
suchungen auf dem Gebiete der
Trinaphthylmethanverbindungen
84, 760.
- Ujedinoff, M. N., s. N. D. Ze-
linsky u. M. N. Ujedinoff.
- Vanino, L., u. E. Zumbusch,
über die Bologneser Leuchtsteine.
3. Mitt. 84, 305.
- Walter, R. von, Kondensation
von Alkyloxysäureestern mit Cy-
aniden u. Ketonen 83, 171.
- Willgerodt, C., u. B. Albert,
über acylierte Phenanthrene und
einige Derivate derselben 84, 833.
- Woroshtzow, N. N., über Bisulfit-
verbindungen von Azofarbstoffen
84, 514; eine neue Synthese des
o-Oxyazobenzols 529.
- Zeisel, S., zur Kenntnis der Ent-
stehung der Korksubstanz 84, 817.
- Zelinsky, N. D., u. M. N. Uje-
dinoff, über 1,2-Dimethyltri-
methylen 84, 543.
- Zumbusch, E., s. L. Vanino u.
E. Zumbusch.





Sachregister.

- Acanthellin (O. Hesse) 83, 78.
 p-Acetaminophenol $C_8H_9O_2N$.
 Acethydroxamsäure $C_2H_5O_2N$.
 Acetophenon C_8H_8O .
 Acetoxamidoxim $C_8H_9O_2N_2$.
 Acetylphenanthren $C_{16}H_{13}O$.
 α -Acetylphenylhydrazin $C_8H_9ON_2$.
 Acidifizierung, die A. des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs (O. Hinsberg) 84, 176.
- Acidität aromatischer Säuren s. Benzol.
- α -Acidylhydrazine, über Eigenschaften der α -A. (H. Franzen u. F. Kraft) 84, 122.
- Aldehyde, Refraktion u. Dispersion von A.n (K. Auwers u. F. Eisenlohr) 84, 13, 64; über die Reaktion des Hydrazobenzols mit gemischten A.n (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 249. S. a. Phenylacetaldehyd.
- Alkaloide, über einige Doppelsalze von Antimonpentachlorid mit den Chlorhydraten einiger A. (Th. Sv. Thomsen) 84, 410.
- Alkoholsäuren, Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen A. 5. Mitt. (B. Holmberg) 84, 684.
- Alkyloxyssäureester, Kondensation von A. mit Cyaniden u. Ketonen (B. von Walthor) 83, 171.
- Allocampolytsäure, A. nicht identisch mit γ -Lauronolsäure (J. Bredt) 83, 400.
- Ameisensäure CH_2O_2 .
- Amidoazobenzol $C_{15}H_{11}N_2$.
- 1-n-Amido-2, 5-Dibenzyl-3, 4-Triazol $C_{18}H_{15}N_4$.
- 1-n-Amido-2, 5-Diphenyl-3, 4-Triazol $C_{17}H_{13}N_4$.
- Amidogruppe s. Azofarbstoffe.
- Amine, zur Kenntnis der Lactylverbindungen primärer aromatischer A. (K. Elbs) 83, 1; Prüfung von Pyridinchlorderivaten auf ihr Verhalten gegen aromatische A. (F. Reitzenstein u. W. Breuning) 83, 124; über den Mechanismus der Halogenabspaltung mittels aromatischer A. (J. Ostromisslensky u. P. Alabjew) 83, 506; die Nitroalkylate der A. (J. Ostromisslensky) 84, 502.
- Aminobenzoessäure $C_7H_7O_2N$.
- Aminophenole, zur Kenntnis der Salzbildung bei A.n (W. Suida) 83, 233; Anthranilsäure u. A. 234; m-Aminobenzoessäure u. A. 235; Benzoessäure u. A. 237; Phenyl-essigsäure u. A. 238; Sulfanilsäure u. A. 238.
- Ammoniumbasen, über cyclische A. (H. Decker u. A. Kaufmann).
 1. Allgemeines 84, 219; 2. Versuche in der Isochinolinreihe 425; 3. Versuche in der Pyridinreihe 432; 4. Versuche mit Amino-Nitroderivaten des Chinolins 441; Erwiderung auf diese Abhandlung (J. Gadamer) 84, 317.
- Angelikawurzelöl, ein neuer Bestandteil des ätherischen A.s (E. Böcker u. A. Hahn) 83, 243.
- Anilin C_6H_7N .
- Anisaldehyd $C_8H_7O_2$.
- Anisidin C_7H_7ON .
- Anodengase, die A. der elektrolytischen Oxydation von p-Benzochinon (R. Kempf) 83, 372.
- Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$.
- Anthracenderivate, zur Kenntnis einiger Oxoniumverbindungen von A.n (O. Fischer u. H. Gross) 84, 369, 377.
- Anthrachinoncarbonsäure $C_{18}H_8O_4$.
- Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$.
- Antimonpentachlorid, über einige Doppelsalze von A. mit den Chlorhydraten einiger Alkaloide (Th. Sv. Thomsen) 84, 410.

Äpfelbestandteile, zur Kenntnis der
A. (C. Thomae) 84, 247.

Arabinose s. Zuckerarten.

Äthoxyphenylenharnstoff
 $C_9H_{10}O_2N_2$.

Äthylenbindungen, über eine neue
sehr empfindliche Farbenreaktion
auf A. (J. Ostromisslensky)
84, 489.

Äthylnitrolsäure $C_8H_8O_2N_2$.

Atomgewichtskommission, Jahres-
bericht der internationalen A. 1911
83, 141.

Atomgruppen, über ionogene A. u.
Atome (O. Hinsberg) 84, 169.

Ätrolactinsäure $C_9H_{10}O_3$.

Azofarbstoffe, über Bisulfidverbin-
dungen von A. (N. N. Worosh-
tzow) 84, 514; Zusammenhang
zwischen Lichtempfindlichkeit u.
Konstitution von A.n (K. Geb-
hard) 84, 598; Einfluß der Ami-
do-, Hydroxyl-, Sulfonyl-, Carb-
oxyl- u. Nitrogruppe auf die Licht-
echtheit der A. 598.

Azolactophenin s. Lactophenin.

Azo-p-tollil s. p-Tollil.

Azoxy lactotoluid s. Lactotoluid.

Benzalacethydrasid $C_9H_{10}ON_2$.

Benzanilidimidchlorid $C_{10}H_{10}NCl$.

Benzhydroxamsäure $C_7H_8O_2N$.

Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$.

Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

p-Benzochinon $C_6H_4O_2$.

Benzoessäure $C_7H_6O_2$.

Benzol C_6H_6 .

Benzolazonaphthol $C_{16}H_{12}ON_2$.

Benzolkern s. Valenz.

Benzoylharnstoff $C_8H_8O_2N_2$.

Benzoylsemicarbazid $C_8H_8O_2N_3$.

Berichtigung, Cyananilid-o-carbon-
säureäthylester betr. (H. Finger
u. H. Günzler) 83, 198; B.,
o-Oxychinolin betr. (G. Cohn)
84, 248.

Berlinerblau u. Turnbullsblau III.
(E. Müller) 84, 353, 356.

Bernsteinsäure $C_4H_4O_4$.

Biguanid $C_4H_7N_5$.

Bihydrolauro lacton $C_9H_{14}O_2$.

Bisbenzylketazin $C_{18}H_{20}O_2N_2$.

Bis-p-tolilketazin $C_{18}H_{22}O_2N_2$.

Bisulfidverbindungen, über B. von

Azofarbstoffen (N. N. Worosh-
tzow) 84, 514; Veresterung von
Oxyazo-, Aminoazo- u. Acetoxy-
azoverbindungen unter Einwir-
kung des Bisulfits 521; Versuche
zur Überführung von Oxyazo- in
Aminoazoverbindungen über
Schwefligsäureester 528.

Bornylen $C_{10}H_{16}$.

Bornylencarbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$.

Brombernsteinsäureester

$C_8H_{12}O_4Br$.

Bromessigester $C_4H_7O_2Br$.

Brommethyl CH_2Br .

Camphonansäure $C_8H_{10}O_3$.

Camphonolacton $C_8H_{10}O_2$.

Camphonolensäure $C_9H_{10}O_3$.

Camphononsäure $C_9H_{10}O_3$.

Camphoronsäure $C_9H_{10}O_3$.

Carbinolbasen, Konstitution der C.

(H. Decker u. A. Kaufmann)

84, 230; über aldehydische Funk-
tion der C. 241; Ursache ders.

244; Versuche zur quantitativen

Bestimmung der durch Alkali-

lösung von verschiedener Kon-

zentration aus einer Isochinolin-

methylatlösung sich abscheidenden

C. 427.

Carbodiphenylimid $C_{15}H_{10}O_2$.

Carbonylgruppe, über die C. in statu

nascendi (A. W. Stewart) 83,

194.

Carboxylgruppe s. Azofarbstoffe.

Chinhydrone, zur Kenntnis der Ch.

(W. Siegmund) 83, 553.

Chinidin s. Alkaloide.

Chinin s. Alkaloide.

Chinolanol C_9H_9ON .

Chinolin C_9H_7N .

Chinon $C_6H_4O_2$.

Chinonreaktionen, über die Kon-

stitution der Thiophenchinone u.

den Mechanismus der Ch. (Th.

Posner) 83, 471.

Chloressigester $C_2H_3O_2Cl$.

Chloroximidoacetamid $C_2H_3O_2NCl$.

Chloroximidoessigsäure $C_2H_3O_2NCl$.

3-Chlorphenylamino-(1)-Phenyl-

hydrazido-(5)-piperiden

$C_{17}H_{19}N_3Cl$.

α -p-Chlorphenyl- γ -phenyloxylacet-

essigsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_4Cl$.

α -p-Chlorphenyl- γ -phenyloxylacet-

essigsäurenitril $C_{16}H_{15}O_2NCl$.

- α -p-Chlorphenyl- γ -phenoxyacet-
essigsäurephenylhydrazid
 $C_{22}H_{19}O_3N_2Cl$.
- m-Chlorphenylpyridiniumbromid
 $C_{11}H_9NClBr$.
- Cholesterin $C_{27}H_{46}O$.
- Chrysarobin s. Chrysophansäure.
- Chrysozin $C_{14}H_8O_4$.
- Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$.
- Cinchonidin s. Alkaloide.
- Cinchonin s. Alkaloide.
- Cladestin (O. Hesse) 83, 65.
- Cladestinsäure (O. Hesse) 83, 66.
- Cocain s. Alkaloide.
- Codein s. Alkaloide.
- Coffein s. Alkaloide.
- Crotonsäurehydrazid $C_8H_8ON_2$.
- Cyananilin-o-carbonsäureester, über
C. (R. H. Mac Kee) 84, 821.
- Cyanide, Kondensation von Alkyl-
oxysäureestern mit C.n u. Ketonen
(R. von Walther) 83, 171, 173.
- Cyanimidokohlensäuremethylester
 $C_3H_4ON_2$.
- Cyanine, Konstitution der C. (H.
Decker u. A. Kaufmann) 84,
235; Konstitution der Apo-C. 239.
- Cyclaminanole s. Oxydihydrobasen.
- Cyclobutanoderivate, spektralphoto-
graphische Untersuchung der
Guthzeitschen C. (E. Hart-
mann) 83, 190.
- Desoxy-p-toluoin $C_{10}H_{10}O$.
- Destriktasäure (O. Hesse) 83, 64.
- Destriktinsäure (O. Hesse) 83, 68.
- Dextrose s. Zuckerarten.
- Dibenzalthiodiglykolsäure
 $C_{18}H_{14}O_4S$.
- α, β -Dibenzyl-Phenylhydrazin
 $C_{20}H_{18}N_2$.
- Dibrompentan $C_5H_{10}Br_2$.
- o-Diketone, Einwirkung von Hydr-
azinhydrat auf o-D. (Th. Curtius
u. R. Kastner) 83, 215.
- Dimethyltrimethylen C_8H_{10} .
- Dinaphthylaminindisazobenzol
 $C_{24}H_{18}N_2$.
- Dinaphthylketon $C_{21}H_{14}O$.
- Dinitrohydrochinon s. Hydrochinon.
- Dioxynaphthalin $C_{10}H_8O_2$.
- 1,2-Diphenyl-3-äthoxy- α -phenyl-
äthylhydrazimethylen
 $C_{22}H_{24}ON_2$.
- α, β -Diphenyldiamido- α, β -dioximid-
äthan $C_{14}H_{14}O_2N_4$.
- Diphenylfurozan $C_{14}H_{10}O_2N_2$.
- Diphenylin $C_{13}H_{12}N_2$.
- Diphenylmethylenhydrazin
 $C_{13}H_{12}N_2$.
- 1,4-Diphenyl-3-phenoxyethyl-5-
iminopyrazolon $C_{27}H_{19}ON_3$.
- 2,4-Diphenyl-3-phenoxyethylpyra-
zol $C_{22}H_{18}ON_2$.
- 2,5-Diphenyl-3-phenoxyethyl-5-
pyrazolon $C_{22}H_{18}O_2N_2$.
- Diphenylpseudocumyldihydroosotri-
azol $C_{23}H_{22}N_2$.
- Diphenyl-p-tolyldihydroosotriazol
 $C_{21}H_{19}N_2$.
- Diphenyltriazol $C_{14}H_{11}N_3$.
- Dispersion s. Spektrochemische Un-
tersuchungen.
- Dithiocarbonyldiglykolsäure
 $C_6H_6O_2S_2$.
- Dithiokohlensäureester, isomere
Hydrazone von D.n (M. Busch u.
H. Krapf) 84, 293; Phenylhydra-
zone 295; p-Tolyldihydrazone 296;
p-Bromphenylhydrazone 301; Ben-
zoylphenylhydrazone 303.
- Di-o-tolyloxalmonimidchloridpyridi-
niumchlorid $C_{21}H_{19}N_3Cl_2$.
- Divaricatsäure (O. Hesse) 83, 33.
- Divaricatsäure (O. Hesse) 83, 28.
- Divarin (O. Hesse) 83, 39.
- Divarsäure (O. Hesse) 83, 38.
- Doppelbindungen, konjugierte, s.
Spektrochem. Untersuchungen.
- Elektroreduktion, über die E. der
Camphonensäure zu cis- u. cis-
trans-Camphonolsäure und über
Camphonololaktan (J. Bredt) 84,
786. S. u. Reduktion.
- Elektrolytische Oxydation s. Oxy-
dation.
- Emodin $C_{15}H_{10}O_5$.
- Emodinsäure $C_{16}H_8O_7$.
- Essigäther $C_4H_8O_2$.
- Ester, Refraktion u. Dispersion von
En (K. Auwers u. F. Eisen-
lohr) 84, 28, 88.
- Estersäuren, E. von schwefelsubsti-
tuierter Kohlensäure mit alpha-
tischen Alkoholsäuren. 5. Mitt.
(B. Holmberg) 84, 634.
- Evernursäure (O. Hesse) 83, 45.

- Farbstoffe, Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit u. Konstitution von F.n (K. Gebhard) 84, 561; Allgemeines über die Farbstoffnatur von Verbindungen 582; Untersuchungsmethode 591; über Ago-F. 598.**
- Flechten, Beitrag zur Kenntnis der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandteile (O. Hesse) 83, 22.**
- Fluoren $C_{10}H_{10}$.**
- Formylchloridoxim CH_2ONCl .**
- Furoxandicarbonsäure s. Chloroximidoessigsäure.**
- Galaktose s. Zuckerarten.**
- Glucoparaoxybenzoesäure $C_{12}H_{16}O_8$.**
- Glucovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_8$.**
- Glykolsäure $C_2H_4O_3$.**
- Glyoxim $C_2H_2O_2N_2$.**
- Halogenabspaltung, über den Mechanismus der H. mittels aromatischer Amine (J. Ostromisslensky u. P. Alabjew) 83, 506.**
- Heterocyclische Verbindungen, zur Kenntnis der n-amidierten h. V. (H. Franzen u. F. Kraft). 3. Abh.: Über Eigenschaften der α -Acidylhydrazine, des 1-n-Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazols u. 1-n-Amido-2,5-Dibenzyl-3,4-Triazols 84, 122.**
- Hopfenblütenöl, über das Humulen des H.s (E. Dönnson) 83, 488.**
- Humlen $C_{10}H_{14}$.**
- Hydracetylaceton $C_8H_{10}O_2$.**
- Hydrazine, über Eigenschaften der α -Acidyl-H. (H. Franzen u. F. Kraft) 84 122.**
- Hydrazinhydrat, über die Einwirkung von H. auf Natriumamid (R. Stollé) 83, 200; Einwirkung von H. auf o-Diketone (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 215; Einwirkung von H. auf Monochloroessigester (Th. Curtius u. L. Hussong) 83, 249; auf Monochloracetamid, Monobromessigester, Monojodessigester u. Dijodacetamid 278; Einwirkung von H. auf Monobrombernsteinsäureester (Th. Curtius u. H. Goekel) 83, 279.**
- Hydrazinoacetylhydrazid $C_4H_8ON_4$.**
- Hydrazinodiäcetylhydrazid $C_4H_{10}O_2N_4$.**
- Hydrazinodiessigsäure $C_4H_8O_4N_2$.**
- Hydrazil-p-tollil s. p-Tollil.**
- Hydrazobenzol $C_{11}H_{11}N_2$.**
- Hydrazone, über die H. der Phenacylamine (M. Busch und G. Hefele) 83, 425; isomere H. von Dithiokohlensäureestern (M. Busch u. H. Krapf) 84, 298; Phenyl-H. 295; p-Tolyl-H. 296; p-Bromphenyl-H. 301; Benzoylphenyl-H. 303.**
- Hydrazotoluol $C_{11}H_{11}N_2$.**
- Hydrazoverbindungen, Studien über H. (B. Rassow). V. über die Reaktion des Hydrazobenzols mit gemischten Aldehyden (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 249; VI. über Methylhydrazobenzol und Monomethylbenzidin (B. Rassow u. K. Berger) 280; VII. über Methylhydrazotoluol, Methyltollidin u. Athylbenzidin (B. Rassow u. A. Becker) 84, 829.**
- Hydrierung, zur Methodik der H. von hydroaromatischen Verbindungen (V. Skworzow) 84, 422.**
- Hydroaromatische Verbindungen, zur Methodik der Hydrierung h. V. (V. Skworzow) 84, 422.**
- Hydrobornylencarbonsäure $C_{11}H_{15}O_3$.**
- Hydrochinon $C_6H_4O_2$.**
- Hydroxamsäurechloride, über H. (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 83, 453; 84, 712.**
- Hydroxamsäuren, die Einwirkung von Semicarbazid auf H. (H. Rupe u. F. Fiedler) 84, 809.**
- Hydroxylgruppe s. Azofarbstoffe.**
- Indol C_8H_7N .**
- Indyl-Indolidenmethan $C_{10}H_{13}N_2$.**
- Invertzucker s. Zuckerarten.**
- Ionisierend wirkende Kräfte, über i. w. K. (K. Gebhard) 84, 578**
- Ionogene Atomgruppen, über i. A. u. Atome (O. Hinsberg) 84, 169.**
- Isochinolin C_9H_7N .**
- Isochinolon C_9H_7ON .**
- Jodessigester $C_4H_7O_2Cl$.**
- Jodoximidoessigester $C_4H_7O_2NJ$.**

- Karlsruher Chemiker-Versammlung im Jahre 1860 (E. von Meyer) 83, 182; (A. Naumann) 418.
- Ketone, Kondensation von Alkyl-oxysäureestern mit Cyaniden u. K.n (R. von Walther) 83, 171; Refraktion u. Dispersion von K.n (K. Auwers u. F. Eisenlohr) 84, 17, 64.
- α -Keto- μ -thioketo-oxazolidin $C_3H_3O_2NS$.
- Kohlenwasserstoffe, Refraktion und Dispersion von K.n (K. Auwers u. F. Eisenlohr) 84, 3, 39.
- Kommütierende Radikale s. Atomgruppen.
- Konjugationen s. Spektrochemische Untersuchungen.
- Korksubstanz, zur Kenntnis der Entstehung der K. (S. Zeisel) 84, 317; Erwiderung auf diese Abhandlung (M. v. Schmidt) 84, 830.
- Küpenfärbungen, zur Theorie der K. (K. Gebhard) 84, 825.
- Lactophenin $C_{11}H_{15}O_2N$.
- Lactotoluid $C_{10}H_{13}O_2N$.
- Lactylverbindungen, zur Kenntnis der L. primärer aromatischer Amine (K. Eibs) 83, 1.
- Latschenkieferröl, zur Kenntnis des L.s (E. Böcker u. A. Hahn) 83, 489.
- Laurolen C_9H_{14} .
- Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$.
- Lävulose s. Zuckerarten.
- Leuchtsteine, über die Bologneser L. (L. Vanino u. E. Zumbusch) 84, 305.
- Lichtempfindlichkeit, Zusammenhang zwischen L. u. Konstitution von Farbstoffen (K. Gebhard) 84, 561; Allgemeines über die Untersuchungsmethode 591.
- Lichtreaktionen s. Sonnenlicht sowie Photochemisches Verhalten.
- Loretin, zur Kenntnis des L.s (G. Cohn) 83, 502.
- Maltose s. Zuckerarten.
- Mandelsäure $C_8H_8O_2$.
- Melamin $C_3H_3N_3$.
- Methylanilin C_6H_7N .
- α -Methylantracene $C_{14}H_{12}$.
- α -Methylantrachinon $C_{15}H_{10}O_2$.
- Methyläthylammoniumchloride, über M. (J. E. Mackenzie) 84, 549.
- Methylbenzidin $C_{13}H_{14}N_2$.
- 3-Methyl-4-brom-5-pyrazolon $C_7H_8ON_2Br$.
- Methyltolidin $C_{15}H_{18}N_2$.
- Methyl o-tolidinazodimethylanilin $C_{23}H_{26}N_4$.
- Methyl-o-tolidinazo- β -Naphthol $C_{23}H_{22}N_2O$.
- Milchsäure $C_3H_5O_3$.
- Milchzucker s. Zuckerarten.
- Morphin s. Alkaloide.
- Naphtha, zur Frage über die Entstehung der N. (W. Ipatiew) 84, 800.
- Naphthalinkern s. Valenz.
- α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluoren $C_{31}H_{20}$.
- α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohol $C_{31}H_{20}O$.
- Natriumamid, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf N. (E. Stollé) 83, 200.
- Nicotin s. Alkaloide.
- Nitramine, Einwirkung konz. Schwefelsäure auf einige aromatische N. (E. Reverdin) 2. Mitt. 83, 163.
- Nitroalkylate, über die N. (J. Ostromisslensky) 84, 495.
- Nitroäthan $C_2H_5O_2N$.
- Nitrobenzaldehyde, Kondensationsprodukte von N.n mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 84, 585.
- Nitrogruppe s. Azofarbstoffe.
- Nitrokörper, zur Kenntnis aliphatischer N. 10. Mitt.: Über Hydroxamsäurechloride (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 83, 453; 11. Mitt.: Über die Konstitution der aci-N. 84, 686.
- Nitrosäuren s. Äthylnitrosäuren.
- Nitrosoäthan C_2H_5ON .
- 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon $C_6H_7O_2N_2$.

- 1-Nitroso-5-phenyl-8-pyrazolidon
 $C_9H_9O_2N_3$
 Nitroterephthalaldehyde $C_7N_5O_4N$
- Olivetrol (O. Hesse) 83, 55.
 Olivetersäure (O. Hesse) 83, 49.
 Orientierende Einflüsse s. Benzol.
 Oxalanilidmonimidchloridpyperidin-
 umchlorid $C_{19}H_{15}N_4Cl_2$
 Oxazolidine s. α -Keto- μ -thioke-
 to-oxazolidin.
 α -Oximido- α -phenylamidoacetonitril
 $C_8H_7ON_3$
 α -Oximido- α -phenylamidoessigester
 $C_{10}H_{12}O_3N_3$
 Oxyanthrachinonäther, Verhalten
 verschiedener O. gegen Brom-
 wasserstoff bzw. konzentr. Über-
 chlorsäure (O. Fischer und H.
 Gross) 84, 878.
 Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}ON_2$
 Oxybenzaldehyd $C_7H_6O_2$
 o-Oxychinolin C_8H_7ON
 Oxydation, elektrolytische O. von
 p-Benzochinon (R. Kempf) 83,
 329.
 Oxydationsmittel, das Tetranitro-
 methan als O. (J. Ostromiss-
 lensky) 84, 494.
 Oxydihydrobasen (Oyclaminanole),
 über O. (H. Decker u. A. Kauf-
 mann) 84, 220.
 Oxyhydrochinon $C_6H_6O_2$
- Partialvalenzen s. Valenz.
 Pentamethylidgalussäuremethyl-
 ester $C_{20}H_{24}O_6$
 Pentandiol $C_5H_{12}O_2$
 Phenacylamin C_8H_9ON
 Phenacylanilid $C_{14}H_{15}ON$
 Phenacylanisidin $C_{15}H_{17}ON$
 Phenacylbenzylamin $C_{15}H_{17}ON$
 Phenacyl-p-chloranilin $C_{14}H_{13}ONCl$
 Phenacylidibenzylamin $C_{22}H_{23}ON$
 Phenacylmethylamin $C_8H_{11}ON$
 Phenacylphenyläthylamin
 $C_{16}H_{17}ON$
 Phenacylphenylmethylamin
 $C_{15}H_{17}ON$
 Phenacylpseudocumidin $C_{17}H_{19}ON$
 Phenacyl-p-toluidin $C_{15}H_{15}ON$
 Phenanthren $C_{14}H_{10}$
 Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$
 Phenanthrendiketodicarbonsäure
 $C_{13}H_{10}O_6$
- Phenanthrenessigsäure $C_{16}H_{14}O_2$
 Phenanthrylendimethyldicarbinol
 $C_{18}H_{18}O_2$
 Phenanthrylmethylcarbinol
 $C_{16}H_{14}O$
 Phenäthylamin C_8H_9N
 Phenetidin $C_8H_{11}ON$
- Phenolsulfonsäuren, Haftfestigkeits-
 bestimmung der Sulfoxyde der Ph.
 (J. Obermüller) 84, 458; Hydro-
 lyse der Magnesiumsalze der Ph.
 458; Messung der Wasserstoff-
 ionenkonzentration bei den mono-
 Natriumsalzen der Ph. 459.
- Phenoxyacetylacetophenon
 $C_{16}H_{14}O_3$
 Phenoxylessigsäure $C_8H_8O_3$
 γ -Phenoxy-methyl- β -p-chlorphenyl- α -
 isoxazoloniimid $C_{16}H_{13}O_3N_2Cl$
 γ -Phenoxy-methyl- β -phenyl- α -isox-
 azolon $C_{16}H_{13}O_3N$
 Phenylacetaldehyd C_8H_8O
 α -Phenyl- β -amino- γ -phenoxyeroton-
 säurenitril $C_{16}H_{14}ON_2$
 α -Phenyl- β -äthylglykolsäure s. Gly-
 kolsäure.
 Phenyläthylidenbishydrazobenzol
 $C_{22}H_{20}N_4$
 Phenylchlorformilsäure $C_6H_5O_2Cl$
 2-Phenyl-4-p-chlorphenyl-3-phen-
 oxymethyl-5-pyrazolon
 $C_{22}H_{17}O_2N_2Cl$
- 1-Phenyl-4-p-chlorphenyl-3-phen-
 oxymethyl-5-iminopyrazolon
 $C_{21}H_{16}ON_2Cl$
 Phenylcyanamid $C_7H_8N_2$
 3-Phenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon
 $C_8H_6ON_2Br_2$
 Phenoxylessigsäure $C_8H_8O_3$
 Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$
 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon
 $C_{10}H_{10}ON_2$
 α -Phenyl- γ -phenoxyacetessigsäure-
 amid $C_{16}H_{13}O_3N$
 α -Phenyl- γ -phenoxylicyanacetone
 $C_{16}H_{13}O_3N$
 γ -Phenyl- α -Phenoxy-methylisoxazol
 $C_{16}H_{13}O_2N$
 5-Phenyl-3-Phenoxy-methylpyrazol
 $C_{15}H_{14}ON_2$
 Phloroglucin $C_6H_6O_3$
 Photochemisches Verhalten, das ph.
 V. des Nitroterephthalaldehyds
 (H. Suida) 84, 827.
 Pikrylpyridiniumchlorid
 $C_{11}H_7O_6N_4Cl$

- Piperonal $C_8H_8O_3$.
 Pseudobasen, über Pa. der Pyridinreihe (W. König) 83, 406.
 Pumilon $C_8H_{14}O$.
 Pyrazolidon s. 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon.
 5-Pyrazolon-3-carbaminsäure $C_8H_8O_4N_2$.
 5-Pyrazolon-3-carbonsäure $C_8H_8O_4N_2$.
 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid $C_8H_8O_4N_2$.
 Pyridin C_5H_5N .
 Pyridinfarbstoff $C_{10}H_{21}ON_2Cl_2Br$.
 Pyridinreihe, über Pseudobasen der P. (W. König) 83, 406; cyclische Ammoniumbasen der P. (H. Decker u. A. Kaufmann) 84, 432.
 Pyridon C_5H_5ON .
 Pyrogallol $C_6H_3O_3$.
 Pyrogenetische Zersetzung, die p. Z. von α -Tetrachloräthan u. Trichloräthylen (O. Nicodemus) 83, 312.
 Pyrrolring, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in β -Stellung nicht substituierten P.s (W. König) 84, 194, 216.
- Radikale s. Atomgruppen.
 Reduktion, elektrochemische R. des Nitro-p-Lactolids (K. Elbs) 83, 13; des Nitrolactophenins 18.
 Refraktion s. Spektrochemische Untersuchungen.
 Rhamnose s. Zuckerarten.
 Rhein $C_{15}H_{16}O_6$.
 Rhodanide, über die Umsetzung von Rh.n mit Brom in wäßriger Lösung (W. König) 84, 558.
 Rhodanine, zur Kenntnis der Rh. (B. Holmberg) 84, 634.
 Rhodocladonsäure (O. Hesse) 83, 59.
- Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$.
 Salpetersäure, die Oxydationswirkung verdünnter S. im Sonnenlicht (A. Benrath) 84, 324.
 Säuren, Refraktion u. Dispersion von S. (K. Auwers u. F. Eisenlohr) 84, 22.
 Schwefligsäureester s. Bisulfitverbindungen.
- Selenphosphorsäureester, über die Verwandlungen der S. (P. Pist-schimuka) 84, 746; Darstellung der S. 755; Komplexverbindungen der S. 755.
 Semicarbazid CH_5ON_3 .
 Sonnenlicht, die Oxydationswirkung verdünnter Salpetersäure im S. (A. Benrath) 84, 324.
 Spektrochemische Untersuchungen (K. Auwers u. F. Eisenlohr). 2. Mitt.: über Refraktion u. Dispersion von Substanzen mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen 84, 1; 3. Mitt.: über Refraktion u. Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Säuren u. Estern mit mehrfachen zusammenhängenden Konjugationen 87.
 Squamatensäure (O. Hesse) 83, 64.
 Stereoisomerie s. Bernsteinsäure.
 Sterische Hinderung, über die st. H. (P. Petrenko-Kritschenko) 84, 143; st. H. bei der Zerstörung der Farbstoffe im Licht (K. Gebhard) 84, 602.
 Stickstoff, die negativen Eigenschaften des im aromatischen Ringe stehenden St.s (H. Decker u. A. Kaufmann) 84, 288.
 Strychnin s. Alkaloide.
 Stuppeensäure (O. Hesse) 83, 75.
 Sulfanilsäure $C_6H_7O_2NS$.
 Sulfonylgruppe s. Azofarbstoffe.
 Sulfoxyle s. Phenolsulfonsäuren.
 Syringasäure $C_9H_{10}O_6$.
 Tautomere Formen, über eine neue sehr empfindliche Farbenreaktion auf t. F. (J. Ostromisslensky) 84, 489.
- Tellur, zur Kenntnis des T.s (A. Gutbier u. F. Flury) 83, 145; Chlorosalze des T.s 152; Bromosalze 159.
 Terrestrin (O. Hesse) 83, 72.
 Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$.
 Tetranitromethan CO_2N_4 .
 Tetra-p-tolylpyrazin $C_{22}H_{22}N_2$.
 Thiocarbaminglykolsäure $C_3H_5O_3NS$.
 Thiocarbonglykolsäure $C_3H_5O_3S$.
 Thiophenichinone, über die Konstitution der Th. u. den Mecha-

- nismus der Chinonreaktionen (Th. Posner) 83, 471.
- Thiophosphorsäureester, über die Verwandlungen der Th. (P. Pistchimak) 84, 746; Darstellung der Th. mit Metallsalzen 749; Verseifung der Th. 753; isomere Th. 754.
- Tolan $C_{14}H_{19}$.
- Tolandichlorid $C_{11}H_{10}Cl_2$.
- Tolidin $C_{14}H_{16}N_2$.
- Tolidinfarbstoffe, Ausfärbungen mit wasserlöslichen T.n (B. Rassow u. A. Becker) 84, 348.
- p-Tolil $C_{10}H_{14}O_2$.
- Toluidin C_7H_9O .
- p-Toluoinhydrazin $C_{12}H_{18}ON_2$.
- Toluylenharnstoff $C_8H_8ON_2$.
- Traubensäure $C_6H_8O_6$.
- Tribenzalhydrazinoacetylhydrazid s. Hydrazinoacetylhydrazid.
- Tribenzalhydrazinodiacetylhydrazid s. Hydrazinodiacetylhydrazid.
- Tribenzylhydrazin $C_{21}H_{28}N_2$.
- Tribrom-m-chlorphenylpyridiniumbromid $C_{11}H_8NClBr_3$.
- Trichloräthylen C_2HCl_3 .
- Trihydrazinbiodhydrat, Darstellung des T.s (Th. Curtius und L. Hussong) 83, 278.
- Trinethylgallussäure $C_{10}H_{15}O_6$.
- Trinaphthylcarbinol $C_{31}H_{33}O$.
- Trinaphthylmethan - Verbindungen, Untersuchungen auf dem Gebiete der Tr. (A. C. Tschitschibabin) 84, 760.
- Triphenylldihydroosotriazol $C_{18}H_{17}N_3$.
- Trithiocarbondiglykoläsure $C_4H_4O_2S_3$.
- Turbullsblau, Berlinerblau u. T. III. (E. Müller) 84, 353, 361.
- Urninsäure (O. Hesse) 83, 68.
- Valenz, über das Wesen u. die Reaktionsfähigkeit der V.en (K. Gebhard) 84, 563; Verteilung u. Reaktionsfähigkeit der V.en im Benzol- bzw. Naphthalinkern 568.
- Vanillin $C_8H_8O_3$.
- Verbrennungsanalyse, organische V. ohne Verwendung eines Sauerstoffüberträgers (J. Marek) 84, 713.
- Vinylengruppe s. Atomgruppen.
- Zimtaldehyd C_9H_8O .
- Zimtsäure $C_9H_8O_2$.
- Zimtsäurehydrazid $C_9H_{10}ON_2$.
- Zuckerarten, über den Zerfall der Z. in verdünnten alkalischen Lösungen (A. Jolles) 83, 131.

Formelregister.

C₁-Gruppe.

- OH₂O, Ameisensäure, zur quantitativen Bestimmung der A. (H. Franzen u. F. Egger) 83, 323; A. als Oxydationsprodukt der elektrolytischen Zersetzung v. p-Benzochinon (R. Kempf) 83, 378.
- OH₂Br Brommethyl, über die Darstellung von Br. (A. Bygdén) 83, 421.
- CO₂N, Tetranitromethan, das T. als empfindliches Reagens auf Äthylverbindungen, bzw. auf tautomere Formen (J. Ostromisslensky) 84, 489; das T. als Oxydationsmittel 494.

— 1 III —

- OH₂ON, Semicarbazid, die Einwirkung von S. auf Hydroxamsäuren (H. Rupe u. J. Fiedler) 84, 809; Benzoyl-S. 811; Zimtsäure-S. 813; Phenyllessigsäure-S. 814.
- CH₂O₂N, Acetoxamidoxim, Bildung von A. (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 84, 711.

— 1 IV —

- OH₂ONCl Formylchloridoxim, über die Einwirkung von F. auf Indole (W. König) 84, 201.

C₂-Gruppe.

- C₂HCl₂, Trichloräthylen, die pyrogenetische Zersetzung von Tr. (O. Nicodemus) 83, 312.
- C₂H₂Cl₂, Tetrachloräthan, die pyrogenetische Zersetzung von e-T. (O. Nicodemus) 83, 312.
- C₂H₂O₂, Glykolsäure, über α-Phenyl-α-äthyl-Gl. (L. Smith) 84, 744.
- C₂H₂N₂, Biguanid, zur Kenntnis der B.e (G. Cohn) 84, 394; Phenyl-B. 896; m-Nitro-B. 397; p-Oxyphenyl-B. 896; p-Phenetyl-B. 400; p-Carbonsäureäthylester des Phenyl-B.s 403; α-Naphthyl-B. 404; m-Phenylen-di-B. 405; Aminodiphenyl-B. 406; Phenyl-B.-o-carbonsäureanhydrid 407; Phenylmethyl-B. 408.

— 2 III —

- C₂H₂O₂N, Glyoxim, Antidichlor-Gl. (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 83, 467; Dibenzoyldichlor-Gl. 468; Anilinverbindung des Antichloramphi-Gl. 469; Jodanti-Gl. 470; Antidiod-Gl. 470.
- C₂H₂O₂N, Äthylnitrosäure, Bildung von Ä. (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 84, 711.
- C₂H₂ON Nitrosoäthan, Bildung von Chlor-N. (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 84, 710.
- C₂H₂O₂N Nitroäthan, Natrium-N. u. Chlorwasserstoff (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 84, 710.
- C₂H₂ON Acethydroxamsäure, Semicarbazid der A. (H. Rupe u. F. Fiedler) 84, 816.
- C₂H₂ON, Hydrazinoacethydrizid, Tribenzal-H. (Th. Curtius u. L. Hussong) 83, 256; Dibenzal-H. 260.

— 2 IV —

- $C_2H_3O_2NCl$ Chloroximidoesigsäure (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 83, 466; Äthylester der Chl. 468; Überführung des Esters in Furoxandicarbonsäureester 464; Furoxandicarbonamid aus dem Amid der Chl. 464; Nitril der Chl. 465; Verseifung des Nitrils 466.
- $C_2H_3O_2N_2Cl$ Chloroximidoacetamid, Darstell. von Chl. (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 84, 710.

 C_2 -Gruppe.

- $C_2H_3O_2$ Milchsäure, Darstellung u. Eigenschaften der β -Phenyl- α -Chlormilchsäure (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 491.
- $C_2H_3N_3$ Melamin, Tricarboxymethylphenyl-M. (R. H. Mc Kee) 84, 825; Tricarboxäthylphenyl-M. 826.

— 3 III —

- $C_2H_3ON_2$ Cyanimidokohlensäuremethylester, Darstell. des C.s (R. H. Mc Kee) 84, 822.
- $C_2H_3O_2S$ Thiocarbonylglykolsäure, Einwirkung von Stickstoffbasen auf Th.n (B. Holmberg) 84, 687; Versuche mit Äthyl- β -Th. 698; mit Äthyl- Δ, β -di-Th. 698; mit Äthyl- α, Δ -di-Th. 640; mit Äthyltri-Th. 652.

— 3 IV —

- $C_2H_3O_2NS$ α -Keto- μ -thioketo-oxazolidin, über α -K.e (B. Holmberg) 84, 686; Oxydation des N-Phenyl- α -K.s mit Brom 687; Einwirk. von Natriumalkoholat auf α -K.e 683; Einwirkung von Piperidin auf α -K. 676; Kondensationen von α -K. mit Benzaldehyd 678.
- $C_2H_3O_2NS$ Thiocarbaminglykolsäure, Einwirkung von Stickstoffbasen auf Th. (B. Holmberg) 84, 658; auf Äthyl-Th. 654; auf Diäthyl-Th. 658; auf Phenyl-Th. 660.

 C_1 -Gruppe.

- $C_1H_1O_2$ Maleinsäure, M. als Oxydationsprodukt der elektrolytischen Oxydation von p-Benzochinon (R. Kempf) 83, 380.
- $C_1H_1O_2$ Maleinglycidsäure, M. als Oxydationsprodukt der elektrolytischen Oxydation von p-Benzochinon (R. Kempf) 83, 387.
- $C_1H_1O_2$ Bernsteinsäure, zur Kenntnis der stereoisomeren Dihalogen-B.n (B. Holmberg) 84, 145; Zersetzungsgeschwindigkeiten der Dihalogen-B.n 149; Einw. von Sulfosalzen auf Salze der Dihalogen-B.n 154; Affinitätskonstanten der α, β -Dihalogen-B.n 156; elektrisches Leitvermögen 158 ff.
- $C_1H_1O_2$ Traubensäure, Tr. als Oxydationsprodukt der elektrolytischen Oxydation von p-Benzochinon (R. Kempf) 83, 393.
- $C_1H_1O_2$ Essigäther, Beiträge zur Darstellung u. Kenntnis des E.s (A. Kurtzenacker u. H. Habermann). 2. Mitt. 83, 541.

— 4 III —

- $C_1H_1O_2N_2$ 5-Pyrazolon-3-carbonsäure, Darstell. der 5-P. (Th. Curtius u. H. Gockel) 83, 292; Äthylester der 5-P. 294; 4-Isonitroso-5-P. 294; Benzalhydrazid der 5-P. 295; Acetessigesterderivat des Hydrazids der 5-P. 296; Benzoylhydrazid der 5-P. 297; 4-Isonitrosoderivat des Azids der 5-P. 298;

- des Amids u. Anilids 301; Anilinsalz des Anilids 302; p-Toluid der 4-Isonitroso-5-P. 308.
- $C_5H_5O_2N$, 5-Pyrazolon-3-carbaminsäure, Methylester der Isonitroso-5-P. (Th. Curtius u. H. Gockel) 83, 304; Äthylester 305; Zersetzung des Methylesters durch verdünnte Salzsäure 308.
- $C_5H_5O_2N$, 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid, Darstellung von 5-Ph. (Th. Curtius u. H. Gockel) 83, 287; salzsaures 5-P. 291; Diammoniumsals des 5-P. 291.
- $C_5H_5O_2N$, 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon, Bildung von 1-N. aus Crotonsäurehydrazid (E. Muckermann) 84, 278, 285; Salze des 1-N.s 266 ff.; Äthylderivat des 1-N.s 288; Pikrinsäureverbindung 289.
- $C_5H_5O_2Cl$ Monochloressigester, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf M. (Th. Curtius u. L. Hussong) 83, 249.
- $C_5H_5O_2Br$ Monobromessigester, M. u. Hydrazinhydrat (Th. Curtius u. L. Hussong) 83, 278.
- $C_5H_5O_2J$ Monojodessigester, Darstellung von M. (Th. Curtius u. L. Hussong) 83, 277; M. u. Hydrazinhydrat 278.
- C_5H_5ON , Crotonsäurehydrazid, Darstellung von Cr. (E. Muckermann) 84, 281; salzsaures Cr. 282; Benzal-Cr. 282; o-Oxybenzal-Cr. 283; p-Methoxybenzal-Cr. 283; Semicarbazid 284; Versuche zur Darst. von Crotonsäureazid 284.
- $C_5H_5O_2N$, Hydrazinodiessigsäure, Darstell. der H. aus Tribenzalhydrazinodiacethydrasid (Th. Curtius u. L. Hussong) 83, 270; aus Monochloressigsäure u. Hydrazinhydrat 271; Verhalten der H. beim Erhitzen mit Säuren 278; gegen Oxydationsmittel 278; gegen Natriumnitrit, rauchende Salpetersäure, Aldehyde 274; Silbersalz u. Ester der H. 275.
- $C_5H_5O_2N$, Hydrazinodiacethydrasid, Tribenzal-H. (Th. Curtius u. L. Hussong) 83, 261, 267; salzsaures H. 265; Tri-m-nitrobenzal-H. 268; Tri-m-chlorbenzal-H. 269; Darstell. des Tribenzal-H.s aus Hydrazinodiessigsäure 276.

— 4 IV —

- $C_5H_5ON_2Br$ 3-Methyl-4-brom-5-pyrazolon, Darst. von 3-M. (E. Muckermann) 84, 289; Dibromverbindung 291.
- $C_5H_5O_2NJ$ Jodoximidoessigester (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 83, 469; Amid 470.

 C_5 -Gruppe.

- C_5H_{10} , Dimethyltrimethylen, über 1,2-D. (N. D. Zelinsky u. M. N. Ujedinnoff) 84, 548.

— 5 II —

- C_5H_5N Pyridin, über die Aufspaltung des P.s (F. Reitzenstein u. W. Breuning) 83, 97; Tolandichlorid u. P. 115; Benzimidimidchlorid u. P. 116; Carbodiphenylimid, salz. P. u. p-Toluidin 118; P., Phosphorpentachlorid u. Anilin 118; P.-bromid u. Anilin 119; Chlorierung von verdünntem P. 120; salzsaures Dichlor-P. 121; Quecksilbersalz des verd. chlorierten P.s 122; Chlorierung von unverd. P. 122; Prüfung von Chlorderivaten des P.s auf ihr Verhalten gegen aromatische Amine 124; über die Aufspaltung des P.s (W. König u. R. Bayer), vorl. Mitt. 83, 325; über die Einwirkung des Pikrylchlorids auf P. (M. Busch u. W. Kögel) 84, 507.

- $C_5H_{10}O_2$ Hydracetylaceton, Darstellung des H.s (M. D. Zelinsky u. M. N. Ujedinnoff) 84, 543; Reduktion des H. zu dem entsprechenden Glykol 545.
- $C_5H_{10}Br_2$ Dibrompentan, Darstellung des 2,4-D.s (N. D. Zelinsky u. M. N. Ujedinnoff) 84, 546; Überführung des 2,4-D.s in 1,2-Dimethyltrimethylen 547.
- $C_5H_{12}O_2$ Pentandiol, Darstellung des 2,4-P.s (N. D. Zelinsky und M. N. Ujedinnoff) 84, 545.

- 5 III -

- C_5H_7ON Pyridon, Darst. von Alkyl-P.en (H. Decker u. A. Kaufmann) 84, 435; N-Propyl- α -P. 437; N-Isobutyl-P. 437; N-Isoamyl- α -P. 438; 3,5-Dibrommethyl-P. 439.
- $C_5H_7O_2S_3$ Trithiocarbondiglykolsäure, Einwirkung von Stickstoffbasen auf Tr. (B. Holmberg) 84, 650.
- $C_5H_7O_2S_2$ Dithiocarbondiglykolsäure, Einwirkung von Stickstoffbasen auf α , β -D. (B. Holmberg) 84, 641; Versuche mit α , β -D. 649.

 C_6 -Gruppe.

- C_6H_6 Benzol, die Reaktionsfähigkeit der B.-Substituenten, sowie die Acidität aromatischer Säuren, in ihrer Abhängigkeit von herrschenden, orientierenden Einflüssen: Ein Beitrag zur Struktur des B.s (J. Obermiller) 84, 449.

- 6 II -

- C_6H_4O Chinon, Verbindung des Ch.s mit Pyrogallol (W. Siegmund) 83, 554; mit Oxyhydrochinon 555; mit Phloroglucin 555; mit 2,3-Dioxynaphthalin 555; elektrolytische Oxydation von p-Benzo-Ch. (R. Kempf) 83, 329.
- $C_6H_4O_2$ Hydrochinon, Konstitution des Monomethyläthers des Dinitro-H. (F. Reverdin u. A. de Luc) 84, 554.
- $C_6H_4O_3$ Pyrogallol, Verbindung des Chinons mit P. (W. Siegmund) 83, 554.
Oxyhydrochinon, Verbindung des Chinons mit O. (W. Siegmund) 83, 555.
Phloroglucin, Verbindung des Chinons mit Ph. (W. Siegmund) 83, 555.
- C_6H_5N Anilin, Lactylierung von A. (K. Elbs) 83, 2; Derivate des Methyl-A.s (F. Reverdin) 83, 163; 1,3-Dinitrobenzenat des A.s (J. Ostromisslensky) 84, 500; p-Oxynitrobenzenat des A.s 501; Nitrobenzenat des A.s 502.
- $C_6H_5N_2$ Phenylhydrazin, 1,3,5-Trinitrobenzenat des Ph.s (J. Ostromisslensky) 83, 500.
- C_6H_5N Methylanilin, Derivate des M.s (F. Reverdin) 83, 163; Nitrosamine des Trinitro-M.s 164.

- 6 IV -

- $C_6H_4O_3NS$ Sulfanilsäure, S. u. Aminophenole (W. Suida) 83, 236.

 C_7 -Gruppe.

- C_7H_6O Oxybenzaldehyd, salzsaures 4-Amino-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. o. O. (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 84, 539.
Salicylaldehyd, S. u. Hydrazobenzol (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 259; S. u. Methylidiphenylen (B. Rassow u. K. Berger) 84, 274; Kondensation von Methylolidin mit S. (B. Rassow u. A. Becker) 84, 339.

- C₇H₅O₂** Benzoesäure, B. u. Aminophenole (W. Suida) 83, 237.
Phenylcyanamid, Carboxymethyl-Ph. (R. H. Mc Kee) 84, 824; Carboxäthyl-Ph. 826.
- C₇H₇N** Toluidin, Lactylierung von o- u. p-T. (K. Elbs) 83, 2; Azoxy-Derivat 15; Derivate des Dimethyl-T.s (F. Reverdin) 83, 163; Dinitronitrosomonomethyl-o-T. 169.

— 7 III —

- C₇H₅O₂N** Anthranilsäure, A. u. Aminophenole (W. Suida) 83, 234; 1,3,5-Trinitrobenzenat der A. (J. Ostromisslensky) 84, 500.
Aminobenzoesäure, m-A. u. Aminophenole (W. Suida) 83, 235; p-A. u. Aminophenole 236.
Benzhydroxamsäure, B. u. Semicarbasid (H. Rupe u. F. Fiedler) 84, 810.
- C₇H₇ON** Anisidin, Derivate des p-Dimethyl-A.s (F. Reverdin) 83, 163; Nitrosamin u. Nitramine eines Dinitro-p-monomethyl-A.s 165. Darstellung einiger Methylderivate der Dinitro-p-A.e (F. Reverdin u. A. de Luc) 84, 554.

C₈-Gruppe.

- C₈H₁₄** Laurolen, über die Konstitution des L.s (J. Bredt) 83, 400, 404.

— 8 II —

- C₈H₅O₂** Piperonal, salzsaures 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon u. p. (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 84, 541.
- C₈H₇N** Indol, über die Einwirkung von Formylchloridoxim auf l.e (W. König) 84, 201; Bildung von Indyl-Indolidenmethan 211; über die Einwirkung von o-Ameisenester auf l.e 216.
- C₈H₇O** Acetophenon, Chloroximido-A. aus Nitro-A. (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 84, 712; Kondensationsprodukt aus A. u. 1-Phenyl-3-methyl-3-pyrazolon (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 84, 537.
Phenylacetaldehyd, Ph. u. Hydrazobenzol (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 253; über β -Phenyl- α -chlormilchsäure u. Ph. (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 473; Darstellung u. Elementaranalyse des Ph.s 487.
- C₈H₅O₂** Anisaldehyd, salzs. 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon u. A. (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 84, 542.
Phenyllessigsäure, Ph. u. Aminophenole (W. Suida) 83, 238; Semicarbasid der Ph. (H. Rupe u. F. Fiedler) 84, 814.
- C₈H₇O₂** Mandelsäure, Spaltung der M. durch Phenäthylamin in ihre aktiven Komponenten (L. Smith) 84, 743.
Phenoxylessigsäure, über Abkömmlinge der Ph. (R. von Walther u. H. Litter) 83, 171; Kondensationen von Ph-ester mit Cyaniden (R. von Walther u. P. Herschel) 173; mit p-Chlorbenzylcyanid 178.
Vanillin, salzsaures 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon u. V. (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 84, 540.
- C₈H₁₁N** Phenäthylamin, Spaltung der Mandelsäure durch Ph. in ihre aktiven Komponenten (L. Smith) 84, 743.
- C₈H₁₁O** Pumilon, P. ein Bestandteil des Latschenkieferöls (E. Böcker u. A. Hahn) 83, 497.

— 8 III —

- C₈H₅O₂N** Nitroterephthalaldehyd, das photochemische Verhalten des N.s (H. Suida) 84, 827; Umlagerung des N.s in Nitroso-

- terephthalaldehydsäure 828; die Lichtreaktion des N.s als Vorlesungsversuch 829.
- $C_6H_7ON_2$ α -Oximido- α -phenylamidoacetonitril (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 83, 466.
- $C_6H_7ON_2$ Toluylenharnstoff, Darstell. von T. durch elektrochemische Reduktion des Nitro-p-Lactotoluids (K. Elbs) 83, 17; Diacetyl-T. 18.
- C_6H_7ON Phenacylamin, über die Hydrazone der Ph.e (M. Busch u. G. Hefele) 83, 425.
- $C_6H_7O_2N$ p-Acetaminophenol, Überführung des p-A.s in m-Acetaminoo-Oxyazobenzol (N. N. Woroshtzow) 84, 581.
- $C_6H_7O_2N_2$ Benzoylsemicarbazid, Darstellung des B.s (H. Rupe u. F. Fiedler) 84, 811; Acetylderivat 812.
- $C_6H_7_1ON_2$ α -Acetylphenylhydrazin, Jodäthylat des α -A. (H. Franzen u. F. Kraft) 84, 123.
- $C_6H_7_1ON$ Phenetidin, Lactylierung von o- u. p-Ph. (K. Elbs) 83, 2.
- $C_6H_7_1O_2Br$ Monobrombernsteinsäureester, Einwirk. von Hydrazinhydrat auf M. (Th. Curtius u. H. Gockel) 83, 279.

C₇-Gruppe.

- C_7H_7N Chinolin, Derivate des 6-Amino-Ch.s (H. Decker u. A. Kaufmann) 84, 441; Chinolon des 6-Acetamino-1-methyl-Ch.s 442; Chlor- u. Jodmethylat des 6-Amino-Ch.s 442, 443; Einwirkung von Alkali auf die quartären Salze des 6-Aminos methyl-Ch.s 443; Jodmethylat des 8-Nitro-6-brom-Ch.s 446.
- Isochinolin, Versuche zur quantitativen Bestimmung der durch Alkalilösung von verschiedener Konzentration aus einer I-methylatlösung sich abscheidenden Carbinolbase (H. Decker u. A. Kaufmann) 84, 427.
- C_7H_7O Zimtaldehyd, Einw. von Z. auf Hydrazobenzol (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 255.
- $C_7H_7O_2$ Zimtsäure, Semicarbazid der Z. (H. Rupe u. F. Fiedler) 84, 813; Acetylderivat 814.
- $C_7H_7O_2$ Atrolactinsäure, zur Kenntnis der A. (L. Smith) 84, 731; Darstell. d. A. 732; die inaktive A. 736; Salze der A. 737; Spaltung der A. in ihre aktiven Komponenten 738; A. u. konz. Salzsäure 741.
- $C_7H_7O_2$ Syringasäure, Darst. der S. durch Hydrolyse des Pentamethylidigallussäuremethylesters (F. Mauthner) 84, 143.
- $C_7H_7O_2$ Bihydro-lauro-lacton, über die Konstitution der B.e (J. Bredt) 83, 400.
- Lauro-lacton, über L. u. Allocampholytsäure (J. Bredt) 83, 395; über die Konstitution der Woringerschen L. 400.
- Camphonololacton, Darstellung des C.s (J. Bredt) 84, 794; Anlagerung von Bromwasserstoff an C.: γ -Bromcamphoronsäure 797; Oxydation des C.s zu Camphoronsäure 798.
- $C_7H_7O_2$ Camphononsäure, Darstellung der C. (J. Bredt) 84, 790; Elektroreduktion der C. 791; Reduktion der C. mit Kaliumamalgam ohne elektrischen Strom 797.
- $C_7H_7O_2$ Camphoronsäure, Oxydation des Camphonololactons u. der cis-trans-Camphonolsäure zu C. (J. Bredt) 84, 798.
- $C_7H_7O_2$ Camphononsäure, Darst. der γ -Brom-C. (J. Bredt) 84, 797.
- $C_7H_7O_2$ Camphonolsäure, Darst. der cis-C. (J. Bredt) 84, 795; cis-trans-C. 796; Oxydation der cis-trans-C. zu Camphoronsäure 798.

— 9 III —

- C₇H₇ON** o-Oxychinolin, zur Kenntnis des o.O.s (G. Cohn) 83, 498; Einwirkung von Formaldehyd auf o-O. 499; zur Kenntnis des d-Nitroso-o.O.s 504; Berichtigung 84, 248.
Isochinolon, Verwandlung des Methyl-J.s in das Ammoniumhydroxyd (H. Decker u. A. Kaufmann) 84, 429.
- C₇H₇ON** Chinolanol, 6,8-Dinitro-1-methyl-Ch. (H. Decker u. A. Kaufmann) 84, 445; Methyläther des 6,8-Dinitro-1-methyl-Ch. 446; Äthyläther 446; 8-Nitro-6-brommethyl-Ch. 447; 8-Nitro-3-brom-1-methyl-Ch. 447; Methyläther des 8-Nitro-3-brom-1-methyl-Ch.s 448.
- C₇H₇O₂N** 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon, Darstellung des 1-N. (E. Muckermann) 83, 530; Salze des 1-N. 532 ff.; Äthylderivat des 1-N. 534; Pikrinsäureverbindung 535; Einwirkung von Mineralsäuren auf 1-N. 537; Isonitrosoverbindung 539.
- C₇H₇O₂Cl** β -Phenyl- α -chlormilchsäure u. Phenylacetaldehyd (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 473; Darstell. u. Eigenschaften der β -Ph. 481; Ammonium- u. Anilinsalz der β -Ph. 486; Darstellung des Phenylacetaldehydes aus β -Ph. 487.
- C₇H₁₀ON₂** Benzalacethydrazid (Th. Curtius u. L. Hussong) 83, 259. Zimtsäurehydrazid, Bildung von 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolin aus Z. (E. Muckermann) 83, 513; Darstell. des Z. 523; Dihydrazid 524; salzsaures Z. 525; Benzal-Z. 525; Aceton-Z. 526; Acetessigester-Z. 526; Benzoyl-Z. 527; Darstellung des Cinnamylsemicarbazids 527; des Cinnamylphenylthiosemicarbazids 528.
- C₇H₁₀O₂N₂** Äthoxyphenylenharnstoff, Darstellung von Ä. durch elektrochemische Reduktion des Nitrolactophenins (K. Elbs) 83, 20; Diacetyl-Ä. 21.
- C₇H₁₁ON** Phenacylmethylamin, Phenylhydrazon des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 429.

— 11 IV —

- C₇H₇ON₂Br** 3-Phenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon (E. Muckermann) 83, 535.

C₁₀-Gruppe.

- C₁₀H₁₆** Bornylen, über B. aus β -Jodhydrobornylen-carbonsäure (J. Bredt u. W. Hilbing) 84, 778, 782; Anlagerung von Essigsäure an B. 788.

— 10 II —

- C₁₀H₈O₂** Dioxynaphthalin, Verbindung des Chinons mit 2,3-D. (W. Siegmund) 83, 555.
- C₁₀H₁₂O₂** Trimethylgallussäure, Darst. der Tr. durch Hydrolyse des Pentamethylgallussäuremethylesters (F. Mathner) 84, 143.

— 10 III —

- C₁₀H₁₀ON₂** 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, über das 1-Ph. u. dessen Amino-Derivat (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 84, 533; Kondensationsprodukte von 1-Ph. mit Nitrobenzaldehyden 536; mit Acetophenon 537; mit Benzophenon 538; salzsaures 4-Amino-1-Ph. u. o-Oxybenzaldehyd 539; salzsaures 4-Amino-1-Ph. u. Vanillin 540; salzsaures 4-Amino-1-Ph. u. Piperonal 541; salzsaures 4-Amino-1-Ph. u. Anisaldehyd 542.
- C₁₀H₁₂O₂N₂** α -Oximido- α -phenylamidoessigester (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 83, 464.

- $C_{10}H_{10}O_2N$ Lactotoluid, Nitrierung von p-L. (K. Elbs) 83, 10; Mononitro-p-L. 10; Dinitro-p-L. 11; Trinitro-p-L. 12; elektrochemische Reduktion des Nitro-p-L.s 13; Azoxy-L. 14.

C_{11} -Gruppe.

- $C_{11}H_{16}O$ Bornylecarbonsäure, Darstell. der B. (J. Bredt u. W. Hilbing) 84, 778; Dibrom-B. 784.
- $C_{11}H_{16}O_2$ Hydrobornylecarbonsäure, Darst. der β -Jod-H. (J. Bredt u. W. Hilbing) 84, 778, 785; Bornylen aus β -Jod-H. 782; Chlorid u. Amid der H. 785.

— 11 III —

- $C_{11}H_{16}O_2N$ Lactophenin, Nitrierung von L. (K. Elbs) 83, 7; Mononitro-L. 7; Dinitro-L. 8; Trinitro-L. 9; elektrochemische Reduktion des Nitro-L.s 18; Azo-L. 19.

— 11 IV —

- $C_{11}H_9NClBr$, Tribrom-m-chlorphenylpyridiniumbromid, Darstell. von Tr. (W. König) 83, 415; Pseudobase aus Tr. 417.
- $C_{11}H_9O_2N_2Cl$ Pikrylpyridiniumchlorid, zur Kenntnis des P.s (M. Busch u. W. Kögel) 84, 507; Darstell. des P.s 509; Kaliumsalz eines Farbstoffs aus P. 511; Umsetzung des P.s mit Anilin 511; Umsetzung des P.s in Pikrylpyridiniumpikrat 511; Umsetzung des P.s in das Jodid 513; P. u. Pikrylchlorid 513.
- $C_{11}H_9NClBr$ m-Chlorphenylpyridiniumbromid (W. König) 83, 414.

C_{12} -Gruppe.

- $C_{12}H_{11}N$, Amidoazobenzol, 1,3,5-Trinitrobenzenat des As (J. Ostro-misslensky) 84, 500.
- $C_{12}H_{11}N_2$, Benzidin, über Äthyl-B. (B. Rassow u. A. Becker) 84, 329; über Monomethyl-B. (B. Rassow u. K. Berger) 84, 260, 268; Tetramethyl-B. 272; Diazotierung des salzsauren Methyl-B.s 275; Nitrosomethylbenzidindimethylanilin 275; Methylbenzidindazodimethylanilin 277.
- Diphenylin, Darstellung von Methyl-D. (B. Rassow u. K. Berger) 84, 273; Methyl-D. u. Salicylaldehyd 274.
- Hydrazobenzol, über die Reaktion des H.s mit gemischten Aldehyden (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 249; Monophenylacetaldehyd u. H. 253; Zimtaldehyd u. H. 255; Salicylaldehyd u. H. 259; über Methyl-H. (B. Rassow u. K. Berger) 260; Umlagerung von Monomethyl-H. in Monomethylbenzidin 268; Versuche, H. zu äthylieren (B. Rassow u. A. Becker) 349.

— 12 III —

- $C_{12}H_{10}ON_2$ Oryazobenzol, eine neue Synthese von o-O. (N. N. Woroshtzow) 84, 529; Überführung des p-Acetaminophenols in m-Acetamino-o-O. 531; Chlorhydrat des m-Amino-o-O.s 531; Überführung des letzteren in o-O. 532.

C_{13} -Gruppe.

- $C_{13}H_8$ Fluoren, 1,3,8,8-(β)-Tetranitronaphthalinat des Fl.s (J. Ostro-misslensky) 84, 501.

— 13 II —

- $C_{13}H_{10}N_2$ Carbodiphenylimid, C., salzsaures Pyridin u. p-Toluidin (F. Reitzenstein u. W. Breuning) 83, 118.
- $C_{13}H_{11}N$ Diphenylmethylenhydrazin, Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf D. (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 228.
- $C_{13}H_{14}N$ Monomethylbenzidin, über M. (B. Rassow u. K. Berger) 84, 260, 268; Salze des M.s 269; Diacetyl-M. 271; Dibenzoyl-M. 271.
- $C_{13}H_{10}O_2$ Glucoparaoxybenzoesäure, die Synthese der Gl. (F. Mauthner) 83, 556, 560; Methylester der Tetraacetyl-Gl. 559.

— 13 III —

- $C_{13}H_{10}NCl$ Benzanilidimidechlorid, B. u. Pyridin (F. Reitzenstein u. W. Breuning) 83, 116.

C₁₄-Gruppe.

- $C_{14}H_{10}$ Phenanthren, über acylierte Ph.e u. einige Derivate derselben (C. Willgerodt u. B. Albert) 84, 388; Acetyl-Ph. 398; Dichloräthyl-Ph. 398; 9-Äthyl-Ph. 398; 9,10-Diacetyl-Ph. 399; Mono- u. Diphenylhydrazon des Diacetyl-Ph.s 390; Oxim 390; Oxydations- u. Reduktionsprodukte des Diacetyl-Ph.s 390; 9,10-Bis-(dichloräthyl)-Ph. 392; 9,10-Diäthyl-Ph. 392; 9-Benzoyl-Ph. 392; 9-Benzyl-Ph. 398; 9,10-Dibenzoyl-Ph. 398; 9,10-Dibenzyl-Ph. 398.
- Tolan, p-Dimethyl-T. aus Bishydrazin-p-tolil (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 225.

C₁₄-Gruppe.

- $C_{14}H_8O$ Phenanthrenchinon, Darstellung von zwei isomeren Phen (C. Willgerodt u. B. Albert) 84, 385.
- $C_{14}H_8O_2$ Chryszazin, Verhalten des Dimethyl-Chr.s gegen Bromwasserstoff (O. Fischer u. H. Gross) 84, 382.
- $C_{14}H_{10}O$ Benzil, Darstellung von Bisbenzylketazin aus Hydrazin-B. u. konz. Schwefelsäure (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 225; aus Hydrazin-B. u. B. 226; Bishydrazin-B. u. B. 232.
- $C_{14}H_{10}Cl_2$ Tolandichlorid, T. u. Pyridin (F. Reitzenstein u. W. Breuning) 83, 115.
- $C_{14}H_{11}N_3$ Diphenyltriazol (H. Franzen u. F. Kraft) 84, 189.
- $C_{14}H_{11}N_2$ Amido-2,5-Diphenyl-3,4-Triazol, Eigenschaften des 1-n-A. (H. Franzen u. F. Kraft) 84, 129; salzsaures Benziliden-n-A. 131; schwefelsaures Benziliden-n-A. 131; salpeters. Benziliden-n-A. 132; pikrinsaures u. platinchlorwasserstoffsaures Benziliden-n-A. 132; Reduktion des Benziliden-n-A. 133.
- $C_{14}H_{13}N$ Tolidin, über Methyl-T. (B. Rassow u. A. Becker) 84, 329; Umlagerung von Methylhydrazo-o-toluol in Methyl-T. 337. Hydrazotoluol, über Methyl-H. (B. Rassow u. A. Becker) 84, 329; Darstellung des Monomethyl-H.s 334; Umlagerung von Methyl-H. in Methyltolidin 337.
- $C_{14}H_{10}O_2$ Glucovanillinensäure, die Synthese der Gl. (F. Mauthner) 83, 556, 558; Methylester der Tetraacetyl-Gl. 558.

— 14 III —

- $C_{14}H_{10}O_2N$ Diphenylfurozan, Bildung von D. (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 84, 712.

$C_{14}H_{11}ON$ Phenacylanilid, Phenylhydrazin u. Ph. (M. Busch u. G. Hefele) 83, 431; Semicarbazon des Ph.s 431; Ph. u. Thiosemicarbazid 431.

$C_{14}H_{11}O_2N_2$ α, β -Diphenyldiamido- α, β -dioximidosthan (W. Steinkopf u. B. Jürgens) 83, 463.

— 14 IV —

$C_{14}H_{11}ONCl$ Phenacyl-p-chloranilin, Phenylhydrazon des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 445; Semicarbazon des Ph.s 446.

 C_{15} -Gruppe.

$C_{15}H_{13}$ Methylantracen, über α -M. (O. Fischer u. A. Sapper) 83, 201, 203; 1,4-Chlor-M. 205; β -M. aus Chrysarobin (O. Fischer, F. Falco u. H. Gross) 208.

$C_{15}H_{14}$ Humulen, über das H. des Hopfenblütenöls (E. Deussen) 83, 483; über das H.-nitrosat 485; über das H.-nitroset 487.

— 15 II —

$C_{15}H_8O_4$ Anthrachinoncarbonsäure, über 1-A. (O. Fischer u. A. Sapper) 83, 205; 1,4-Chlor-A. 207; Trioxy- β -A. (O. Fischer u. H. Gross) 84, 376.

$C_{15}H_8O_6$ Rhein, Darst. des Rh.s (O. Fischer, F. Falco u. H. Gross) 83, 213; Diacetyl-Rh. 213; Überführung der Diacetylchrysophansäure in Diacetyl-Rh. (O. Fischer u. H. Gross) 84, 372; Dibenzoyl-Rh. 373.

$C_{15}H_8O_7$ Emodinsäure, Darstell. d. E. (O. Fischer u. H. Gross) 84, 376; Triacetyl-E. 376.

$C_{15}H_{10}O_2$ Methylantrachinon, über α -M. (O. Fischer u. A. Sapper) 83, 204; 1,4-Oxy-M. 206.

Anthracencarbonsäure, über 1-A. (O. Fischer u. A. Sapper) 83, 208.

$C_{15}H_{10}O_4$ Chrysophansäure, Chr. aus Chrysophanhydrantron (O. Fischer, F. Falco u. H. Gross) 83, 211; Diacetyl-Chr. 212; Oxydation der letzteren 212; zur Kenntnis der Chr. (O. Fischer u. H. Gross) 84, 369; Darstellung von Chr. aus Chrysarobin 370; Dimethyl-Chr. 371; Einwirkung von Ammoniak auf Chr. 374; Dimethyläther der Chr. u. Bromwasserstoff 381; Zinkbromiddoppelsalz 381.

$C_{15}H_{10}O_6$ Emodin, Darst. des E. (O. Fischer, F. Falco u. H. Gross) 83, 212; Trimethyläther des Es 212; zur Kenntnis des Frangula-Es (O. Fischer u. H. Gross) 84, 369; Darstell. des Trimethyl-Es 371; Überführung der Diacetyl-Chr. in Diacetyl-Rhein 372; Oxydation des Triacetyl-Es 376; Trimethyl-E. u. Bromwasserstoff 380; überchlorsaurer Trimethyl-E.äther 380.

$C_{15}H_{15}N_3$ Methylolidin, Umlagerung von Methylhydrazo-o-toluol in M. (B. Rasso u. A. Becker) 84, 337; platinwasserstoffsäures Salz des M.s 338; Benzoylierung des M.s 339; Kondensation von M. mit Salicylaldehyd 339; Einw. von salpetriger Säure auf M. 340; Azo- β -Naphthol-Derivat des M.s 341; Azodimethylanilinderivat 343; M.-azo- β -naphtholdisulfonsäures Natrium 345.

— 15 III —

$C_{15}H_{15}ON$ Phenacyl-p-toluidin, Phenylhydrazon des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 433; Semicarbazon des Ph.s 441.

Phenacylbenzylamin, Phenylhydrason des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 480.

$C_{15}H_{15}O_2N$ Phenacylphenylmethylamin, Phenylhydrason des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 450; Semicarbazon des Ph.s 451. Phenacyl-p-anisidin, Darst. des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 448; Ph. u. Phenylhydrazin 444; Semicarbazon des Ph.s 445.

Phenacyl-o-anisidin, Phenylhydrason des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 442; Semicarbazon des Ph.s 443.

C_{15} -Gruppe.

$C_{15}H_{13}O$ Acetylphenanthren, Darstell. des 9-A.s (C. Willgerodt u. B. Albert) 84, 388; Phenylhydrason des 9-A.s 384; Oxim 384; Oxydationsprodukte des 9-A. 385; Reduktionsprodukte des 9-A. 388.

$C_{15}H_{13}O_2$ Phenanthrenessigsäure, Darstell. von Ph. (C. Willgerodt u. B. Albert) 84, 387; Amid der Ph. 387.

$C_{15}H_{14}O$ Phenanthrylmethylcarbinol (C. Willgerodt u. B. Albert) 84, 388.

$C_{15}H_{14}O_2$ p-Tolil, Hydrazi-p-T. (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 222; Azo-p-T. 223; Bishydrazi-p-T. 224; Darstellung von Bis-p-tolilketazin aus Hydrazi-p-T. u. konz. Schwefelsäure 223; aus Hydrazi-p-T. u. p-T. 229; Bishydrazi-p-T. u. p-T. 232. Phenoxyacetylacetophenon, Darst. von Ph. (R. von Walther u. H. Litter) 83, 171.

$C_{15}H_{14}O_2$ Deoxy-p-toluoin, D. aus Hydrazi-p-tolil (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 222; Dibrom-D. 224.

$C_{15}H_{15}N_4$ 1-n-Amido-2,5-Dibenzoyl-3,4-Triazol, Eigenschaften des 1-n-A. (H. Franzen u. F. Kraft) 84, 132.

— 16 III —

$C_{15}H_{13}ON_2$ Benzol-azo- α -Naphthol, Natriumsalz des Schwefligsäureesters des B.s (N. N. Woroshtzow) 84, 521; β -Derivat 523; die Reaktion zwischen dem Schwefligsäureester des B.s u. Ammoniak 526.

$C_{15}H_{13}O_2N$ α -Phenyl- γ -phenoxylicyanacetone, Darst. von α -Ph. (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 173.

γ -Phenyl- α -Phenoxyethylisoxazol, Darstell. von γ -Ph. (R. von Walther u. H. Litter) 83, 173.

$C_{15}H_{13}O_2N$ γ -Phenoxyethyl- β -methyl- α -isoxazolone (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 176.

$C_{15}H_{14}ON_2$ α -Phenyl- β -amino- γ -phenoxyerotonsäurenitril, Darstell. von α -Ph (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 175.

5-Phenyl-3-Phenoxyethylpyrazol, Darstellung von 5-Ph. (R. von Walther u. H. Litter) 83, 172.

$C_{15}H_{15}O_2N$ α -Phenyl- γ -phenoxyacetessigsäureamid, Darstell. von α -Ph. (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 176.

$C_{15}H_{17}ON$ Phenacylphenyläthylamin, Semicarbazone des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 452.

$C_{15}H_{15}ON_2$ p-Toluoinhydrazin, Darst. von p-T. (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 230; Erhitzen von p-T. 231.

— 16 IV —

$C_{15}H_{12}O_2NCl$ α -p-Chlorphenyl- γ -phenoxylessigsäurenitril (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 178.

$C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$ γ -Phenoxyethyl- β -p-chlorphenyl- α -isoxazonimid (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 179.

C₁₇-Gruppe.

- C₁₇H₁₀N₂Cl** 3-Chlorphenylamino-(1)-Phenylhydrazido-(5)-piperiden (W. König) 83, 414.
C₁₇H₁₀ON Phenacylpseudocumidin, Phenylhydrazone des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 446; Semicarbazone des Ph.s 449.

C₁₈-Gruppe.

- C₁₈H₁₀O₂** Phenanthrendiketodicarbonsäure, Silbersalz der 9,10-Ph. (C. Willgerodt u. B. Albert) 84, 391; Anhydrid der 9,10-Ph. 390.
C₁₈H₁₀O₂ Phenanthrylendimethyldicarinol, 9,10-Ph. (C. Willgerodt u. B. Albert) 84, 391.

— 18 III —

- C₁₈H₁₄O₂S** Dibenzalthiodiglykolsäure, Darstellung der D. (O. Hinsberg) 84, 192.
C₁₈H₁₀O₄Cl α -p-Chlorphenyl- γ -phenyloxyacetessigsäureäthylester (B. von Walther u. P. Herschel) 83, 180.

C₁₉-Gruppe.

- C₁₉H₁₀N₂** Indyl-Indolidenmethan, Darstellung des Quecksilberchlorid-doppelsalzes des Ls (W. König) 84, 211; Quecksilberbromiddoppelsalz 212; verschiedene Farbstoffsalze 213 ff.; Darstellung der Farbbase 216; Spaltung des Farbstoffs mit Phenylhydrazin 216.

— 19 III —

- C₁₉H₁₀N₂Cl₂** Oxalanilidmonimidchloridpyridiniumchlorid, Darstellung des Os (F. Reitzenstein u. W. Breuning) 83, 112.

— 19 V —

- C₁₉H₁₁ON₂Cl₂Br₂** Pyridinfarbstoff (W. König) 83, 414.

C₂₀-Gruppe.

- C₂₀H₁₇N₂** Triphenyldihydroosotriazol (M. Busch u. G. Hefele) 83, 431.
C₂₀H₂₀N₂ Dibenzyl-Phenylhydrazin, Darst. des α , β -D. (H. Franzen u. F. Kraft) 84, 134; salzsaures α , β -D. 133; Benzoyl- α , β -D. 135; Acetyl- α , β -D. 136.
C₂₀H₂₁O₂ Pentamethyldigallussäuremethylester, Synthese des P.s (F. Maunthner) 84, 140.

C₂₁-Gruppe.

- C₂₁H₁₄O** Dinaphthylketon, Darstell. des α , α -D.s (A. E. Tschitschibabin) 84, 768.
C₂₁H₁₆N₂ Diphenyl-p-tolyldihydroosotriazol (M. Busch u. G. Hefele) 83, 433.
C₂₁H₂₂N₂ Tribenzylhydrazin, salzsaures T. (H. Franzen u. F. Kraft) 84, 137.

— 21 III —

- C₂₁H₁₅N₂Cl₂** Di-o-tolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorid, Darstellung des Di-o-T.s (F. Reitzenstein u. W. Breuning) 83, 111;

Aufspaltung des Di-o-T.s durch aromatische Basen 113; mit p-Toluidin 114; mit β -Naphthylamin 115.

C₂₂-Gruppe.

- C₂₂H₁₆ON, 2,5-Diphenyl-3-Phenoxyethylpyrazol, Darstell. von 2,5-D. (R. von Walther u. H. Litter) 83, 172.
 C₂₂H₁₆O₂N₂, 2,4-Diphenyl-3-phenoxyethyl-5-pyrazolon, Darst. von 2,4-D. (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 177.
 C₂₂H₁₆ON₂, 1,4-Diphenyl-3-phenoxyethyl-5-iminopyrazolon, Darstellung von 1,4-D. (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 174.
 C₂₂H₂₁ON Phenacyldibenzylamin, Phenylhydrazon des Ph.s (M. Busch u. G. Hefele) 83, 449.

— 22 IV —

- C₂₂H₁₇O₂N₂Cl 2-Phenyl-4-chlorphenyl-3-phenoxyethyl-5-pyrazolon (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 181.
 C₂₂H₁₅ON₂Cl 1-Phenyl-4-p-chlorphenyl-3-phenoxyethyl-5-iminopyrazolon (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 178.
 C₂₂H₁₅O₂N₂Cl α -p-Chlorphenyl- γ -phenoxyacetessigsäurephenylhydrazid (R. von Walther u. P. Herschel) 83, 181.

C₂₂-Gruppe.

- C₂₂H₂₅N₂, Diphenylpseudocumyldihydroosotriazol (M. Busch u. G. Hefele) 83, 448.
 C₂₂H₂₆N₂, Monomethyl-o-tolidinazodimethylamin, Darstellung des M.s (B. Rassow u. A. Becker) 84, 343; Nitrosoderivat 344; Kombination von M. mit Benzoldiazoniumchlorid 346.

— 23 III —

- C₂₃H₂₁ON₂, 1,2-Diphenyl-3-äthoxy- α -phenyläthylhydrazimethylen, Darst. von 1,2-D. (B. Rassow u. F. Burmeister) 84, 267; Methoxyverbindung 268.

C₂₃-Gruppe.

- C₂₃H₂₃N₂O Monomethyl-o-tolidinazo- β -Naphthol, Darstellung von M. (B. Rassow u. A. Becker) 84, 341; Nitrosoderivat 342; Natriumsalz der Disulfonsäure des M.s 345; Kuppelung des letzteren mit Benzoldiazoniumchlorid 346; mit diazotierter Sulfanilsäure 347.

C₂₇-Gruppe.

- C₂₇H₄₅O Cholesterin, über einige Äther des Ch.s (W. Steinkopf u. E. Blümner) 84, 460; Ch.-kalium u. Cholesterylchlorid oder Jodäthyl 466; Cholesterylchlorid u. Zinkoxyd 467; Phenylcholesteryläther 467; p-Kresyläther 468; Benzyläther 469; p-Methylbenzyläther 469; m-Methylbenzyläther 471.

C₂₈-Gruppe.

- C₂₈H₄₁O₂N₂, Bisbensilketazin, Darstellung aus Hydrazibenzil und konz. Schwefelsäure (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 225; aus Hydrazibenzil u. Benzil 226; Zersetzung von B. durch Mineralsäuren und Alkalien 227.

C₃₁-Gruppe.

C₃₁H₁₀ α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluoren (A. E. Tschitschibabin) 84, 777.

— 31 II —

C₃₁H₁₀O α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohol, Darstell. des α -N. (A. E. Tschitschibabin) 84, 774.

C₃₁H₁₂O Trinaphthylcarbinol, Darst. des Tr.s (A. E. Tschitschibabin) 84, 769.

C₃₂-Gruppe.

C₃₂H₁₂N₂ Dinaphthylamindisazobenzol, Darstellung von D. (N. N. Woroshtzow) 84, 527.

C₃₂H₁₆N₂ Tetra-p-tolylpyrazin, Darstellung von T. (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 230, 231.

C₃₂H₁₀N₂ Monophenyläthylidenbishydrazobenzol, Darstellung von M. (B. Rasso u. F. Burmeister) 84, 255.

— 82 III —

C₃₂H₂₂O₂N₂ Bis-p-tolilketazin. Darstellung aus Hydrazi-p-tolil u. konz. Schwefelsäure (Th. Curtius u. R. Kastner) 83, 228; aus Hydrazi-p-tolil u. p-Tolil 229; aus p-Toluoinhydrazin 231.

Berichtigungen.

Zu Band 83.

S. 132 Zle. 6 v. u. ist einzufügen nach „nimmt“: in andern Fällen.

S. 133 Zle. 17 v. u. lies statt Oxydation Oxydantien. Der unmittelbar folgende Satz ist zu streichen.

Zle. 4 v. u. statt quantitative lies polarimetrische.

Zu Band 84.

S. 23 4. Zle. v. u. lies statt 0,18 1,18.

S. 519 in dem Reaktionsschema statt HN₂ NH₂.

S. 520 Zle. 11 v. u. statt Naptalinreste lies Naphtaliniereihe.

