

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE



GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 196.

LEIPZIG, 1913.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

CPm 127



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

C H E M I E

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 88.

LEIPZIG, 1913.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

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



Inhalt

des achtundachtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(12. Juni 1913.)

	Seite
G. Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion	1
G. Stadnikoff und Z Kusmina-Aron: Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Ätherate der Alkylmagnesium- halogenide	20
Hans von Liebig: Über Fluoresceinäther und -ester	26
O. Hinsberg: Über Trimethylentrisulfid und seine Oxydations- produkte	49
O. Hinsberg: Über die Spannungsgesetze für Ringsysteme	58
Wilh. Vaubel: Superoxid, Ozon und salpetrige Säure in Kalk- hydrat und im Aragonit	61
F. Kropf: Oxydation organischer Entwicklersubstanzen mit Silbersalzen, p-Amidophenol und Metol	73
Aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissen- schaften zu München.	
L. Vanino: Zur Theorie der Leuchtsteine und über die verschiedenfarbige Phosphoreszenz derselben. (Fünfte Mitteilung.)	77

	Seite
H. Rupe: Zwei Vorlesungsversuche	79
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.	
CIV. Albr. Stein: Gesetzmäßigkeiten bei der Wasser- dampfdestillation organischer Säuren	83
Fr. Reverdin: Kurze Notiz über eine photochemische Reaktion	92
K. Elbs und A. Jaroslawzew: Ein neues Verfahren zur Jodierung aromatischer Stoffe	92
Kurt Gebhard: Das Benzolproblem. (Herrn Hans von Liebig zur Antwort.)	94
H. v. Liebig: Berichtigungen	96
Berichtigungen.	96

Drittes und viertes Heft.

(7. Juli 1913.)

K. George Falk und J. M. Nelson: Die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung	97
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
120. Paul Jannasch und Robert Leiste: I. Über die quantitative Verflüchtigung und Trennung der Phosphorsäure von den Metallen der Kupfergruppe, sowie derjenigen von Aluminium, von Zinn und den Alkalien	128
F. Grünwald: Salze von zweibasischen organischen Säuren mit o-, m-, p-Toluidin und s,m-Xylidin	168
Hans Schüller: Über einige Derivate des o-Oxychinolins .	180
Nic. Teclu: Zur Kennzeichnung der Flamme	189

Fünftes und sechstes Heft.

(26. Juli 1913.)

**Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Dresden.**

CV. W. König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfur- akrolein.	193
-------------------------------------------------------------------------	-----

Charles Marschalk: Zur Kenntnis des Oxindols und Thioindols	227
Richard Schlögl: Über Kondensationen von Aldehyden mit einseitig n-substituierten Paradiaminen	251
A. Kötze und K. Blendersmann: Alkylierung von Ketonen mittels β -Ketonoxalestern	257
A. Kötze und J. Meyer: Die Einwirkung von Oxalester auf cyclische Ketone	261

Siebentes und achttes Heft.

(14. August 1918.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

121. Paul Jannasch und Robert Leiste: II. Die quantitative Analyse von Mineralphosphaten in Aschen nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode	273
122. Hartwig Franzen und Walter Rysær: Über die Einwirkung von Cyaniden auf Aldehyde und Ketone	293
123. R. Stollé und K. Krauch: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid und Biuret	306
124. R. Stollé und Fr. Helwerth: Über einige Hydrazinabkömmlinge des Chlorals und der Trichloressigsäure	315
Frédéric Reverdin und Ludwig Fürstenberg: Nitroderivate des p-Phenetidins	318

Mitteilung aus dem Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie der königl. Technischen Hochschule Stuttgart.

H. Bauer und P. Vogel: Über Kondensationsprodukte des m-Methoxybenzaldehyds	329
K. Brand: Über die Zersetzung von Trichloroessigsäure durch Mercurioxyd	342
Raphael Ed. Liesegang: Umsetzungen zwischen Natriumsilicat- und Eisenchloridlösungen	348

Neuntes Heft.

(80. August 1913.)

	Seite
A. Lipp und P. Miller: Zur Kenntnis der Glycerinester der Benzoe- und Myristinsäure und über partielle Verseifung der Triglyceride	361
Wilhelm Cornelius: Selenodiarylamine	395

Zehntes und elftes Heft.

(17. September 1913.)

Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

A. Gutbier und A. Rausch: Über Hexabromoplatinate 409

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München.

Alfred Heiduschka und Hans Langkammerer:
Über p- und o-Toluolsulfinsäure 425

Hugo Ditz: I. Nochmals über das vermeintliche Vorkommen eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat 443

Hugo Ditz und Franz Kanhäuser: II. Über das Vorkommen und die Art der Bildung von Nitrit und Nitrat in der Einwirkung der Luft ausgesetztem Kalkhydrat und anderen Verbindungen 456

Aus dem Chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.

Al. Faworsky: Über den Mechanismus der Reaktionen zwischen Alkoholen und Mineralsäuren. Oxoniumverbindungen der Alkohole mit Halogenwasserstoffen 480

E. Przewalsky: Über die Oxydation der gesättigten normalen Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 495

H. Salvaterra: Quantitative Untersuchungen über das Anfärben von Seide mit basischen Farbstoffen 502

Zwölftes Heft.

(8. Oktober 1918.)

	Seite
A. E. Tschitschibabin und S. J. Korjagin: Tri- β -naphtylmethan und seine Derivate	505
A. Kötze und O. Wunstorff: Wirkung von Wärme auf Ketoxime	519
Arthur Kötze: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. (Erste Mitteilung.) Dichlorbrenztraubensäure, -nitril und -ester aus Trichlormilchsäure, -nitril und -ester. Von A. Kötze und K. Otto.	531

Dreizehntes Heft.

(29. November 1918.)

Bror Holmberg: Stereochemie der halogensubstituierten Bernsteinsäuren (II. Mitteilung)	553
A. Kötze und E. Schaeffer: Über ein neues Methylierungsverfahren: Methylverbindungen aus Oxymethylenverbindungen	604
Al. Faworsky: Über die Einwirkung von Phosphorhalogenverbindungen auf Ketone, Bromketone und Ketonalkohole	641
Mitteilungen aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien.	
Guido Mayer: Über Harnstoffe der Rosanilinreihe	699
Siegfried Hiller: Über einige Thioharnstoffe der Rosanilinreihe	731
A. Koppitz: Verbindungen der Aminophenole mit Chlor-, Brom- und Jodzink	744
Hartwig Franzen und Adolf Eidis: Zur Darstellung von 1,6-Dibrom-2-naphtylamin	755
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Die Synthese des Piceins, des Glucosids der Edeltanne (<i>Pinus picea</i>), und neue künstliche Glucoside	764

	Seite
Hans Buchtala: Über die Verbindungen des Thalliums mit Borsäure	771
Frédéric Reverdin und Raphael Meldola: Konstitution der Trinitro-p-aminophenole und der Trinitro-p-anisidine	785
O. Hinsberg: Über Oxyde und Isomere aus Trithiobenz- aldehyd	800
P. Gelmo: Kondensationsprodukte von Phtalsäureanhydrid mit Meta- und Para-Amidobenzaldehyd und deren Derivate	810
Autorenregister	829
Sachregister	833
Formelregister	842



Über die Grignardsehe Reaktion

von

G. Stadnikoff.



In meiner Abhandlung „Über den Reaktionsmechanismus bei der Entstehung von magnesium-organischen Verbindungen“¹⁾ habe ich mitgeteilt, daß durch Einwirkung von Propyljodid auf Magnesium in Xylollösung und in Anwesenheit von Triphenylmethyläthyläther Triphenylmethylmagnesiumjodid entsteht, das nach der Bearbeitung mit Wasser Triphenylmethan bildet. Durch diesen Versuch hoffte ich eine Stütze der Annahme über die Entstehung von Trialkyloxoniumjodiden in der ersten Phase der Grignardschen Reaktion gefunden zu haben.

Ein zweiter Versuch wurde mit demselben Äther und mit Isobutyljodid in Toluollösung durchgeführt. Es wurden 14,4 g Triphenylmethyläthyläther, 2,4 g Magnesium und 18 g Isobutyljodid in 100 g Toluol in Reaktion gebracht. Das Gemisch wurde auf dem Luftbade in Wasserstoffatmosphäre bis zum schwachen Sieden erhitzt; nach 15 Minuten ist die zu Anfang schwach mit Jod gefärbte Lösung hellgelb geworden. Das Reaktionsgemisch wurde noch 30 Minuten lang erhitzt, dann im siedenden Wasserbad mit trockenem Kohlendioxyd während 30 Minuten behandelt. Das erhaltene Produkt wurde mit 5prozent. wäßriger Schwefelsäure zersetzt, die Toluollösung abgetrennt, mit Natronlauge gewaschen und endlich mit Natriumsulfat getrocknet.

Die wäßrige saure Lösung und der alkalische Auszug wurden gemischt und mit Schwefelsäure versetzt; es schied sich

¹⁾ Ber. 44, 1157.

2 Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion.

dabei keine krystallinische Säure aus. Dann wurde diese saure Lösung mit Natriumsulfat gesättigt und überdestilliert; aus dem Destillat wurden nur sehr geringe Mengen eines Silber-salzes abgeschieden. Aus dem Rückstande der Toluollösung konnte ich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol 7,5 g Triphenylmethan (Schmp. 94° — 95° , Mischprobe mit reinem Kohlenwasserstoff zeigte denselben Schmelzpunkt) und 3,5 g Triphenylmethyläthyläther (Schmp. 83° — 84°) erhalten. — Endlich habe ich die Einwirkung von Isobutyljodid auf Magnesium in Toluollösung und in Anwesenheit von Benzhydrylpropyläther studiert.

Diesen Äther habe ich nach folgender Methode dargestellt. Es wurden 47 g Benzhydrylbromid und 36 g Propylalkohol mit Rückflußkühler während 30 Minuten bis zum schwachen Sieden erhitzt; dann wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit 11,2 g Kaliumhydroxydpulver versetzt und noch 10 Minuten lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt in Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Calciumchlorid entwässert. Nach dem Abdampfen von Äther wurde das erhaltene Öl unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden 40 g Benzhydrylpropyläther erhalten, was 63 % der theoretischen Ausbeute ausmacht.

Dieser Äther stellt eine bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit, welche bei 161° und 11 mm siedet, dar.

0,1219 g gaben 0,3782 g CO_2 und 0,0876 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	Ber. C 84,89	H 8,03 %
	Gef. C 84,63	H 8,04 „

Es wurden 11 g Benzhydrylpropyläther, 2,4 g Magnesiumpulver und 18 g Isobutyljodid in 100 g Toluol bis zum schwachen Sieden 30 Minuten lang erhitzt. Dabei entstand ein weißer Niederschlag, und die Toluollösung war ganz farblos geworden. Dann wurde trockenes Kohlendioxyd in die Toluollösung ohne Erhitzen während einer Stunde durchgeleitet. Das Produkt wurde mit wäßriger Schwefelsäurelösung zerlegt. Nach der Entfernung von Toluol unter vermindertem Druck habe ich durch Destillation bei 11 mm folgende Fraktionen erhalten: 1. bis 150° (0,5 g), 2. 150° — 160° (1 g) und 3. 160° bis 163° (5,5 g); in dem Destillationskolben ist ein Rückstand geblieben, der nach dem Erkalten krystallinisch wurde. Die dritte Fraktion (160° — 163° bei 11 mm) war Benzhydrylpropyläther.

Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion. 3

Die zweite Fraktion (150°—160° bei 11 mm) gab bei der Analyse folgende Resultate.

0,1419 g gaben 0,4537 g CO₂ und 0,1046 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₈ O.	Ber.	C 84,89	H 8,08 %
	Gef.	C 87,21	H 8,24 „

Aus diesen Zahlen kann man schließen, daß die zweite Fraktion ein Gemisch von Benzhydrylpropyläther und einem Kohlenwasserstoff (Diphenylmethan?) ist.

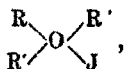
Der krystallinische Rückstand wurde aus siedender Essigsäure umkrystallisiert; es schieden sich feine Nadelchen aus, welche bei 205°—206° schmolzen; also Tetraphenyläthan.

0,1357 g gaben 0,4634 g CO₂ und 0,0824 g H₂O.

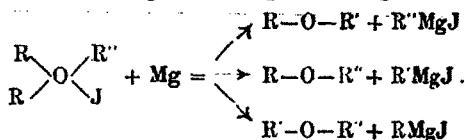
C ₂₆ H ₂₂ .	Ber.	C 93,35	H 6,65 %
	Gef.	C 93,17	H 6,79 „

Demnach reagieren die entstehenden magnesium-organischen Verbindungen gar nicht mit Kohlendioxyd, da diese Verbindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich sind.

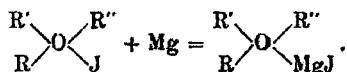
Aus diesen Versuchen kann man zweierlei schließen: 1. es entsteht im Anfang der Reaktion auf Kosten des Jodids und Äthers eine Oxoniumverbindung,



die bei der Umsetzung mit Magnesium nach verschiedenen Richtungen zerfällt und deshalb zu verschiedenen magnesium-organischen Verbindungen führt gemäß folgendem Schema:



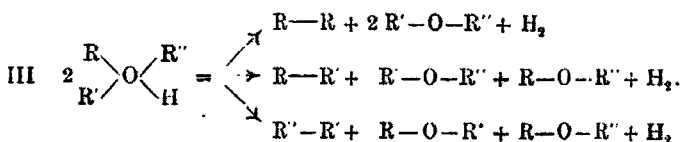
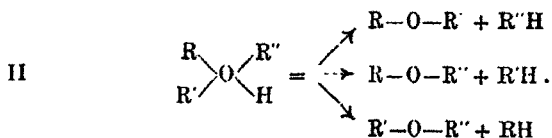
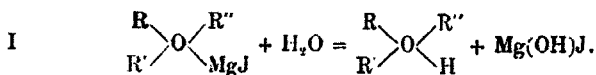
2. Die im Anfang der Reaktion entstehende Oxoniumverbindung reagiert unmittelbar mit Magnesium und führt zu einem Monoätherat der magnesium-organischen Verbindung nach folgendem Schema:



Diese letzte Verbindung wird bei der Umsetzung mit Wasser

4 Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion.

eine neue Oxoniumverbindung geben, welche infolge ihrer Unbeständigkeit nach verschiedenen Richtungen folgendermaßen zerfallen kann:



Diese zweite Erklärung der Reaktion habe ich als wahrscheinlichste angenommen.

Um weitere Stützen dieser Anschauungen zu finden, habe ich verschiedene Umwandlungen von Monoäthern studiert, die durch Einwirkung von Äther auf Propylmagnesiumjodid dargestellt wurden.

Erster Versuch. Es wurde aus 1,2 g Magnesium und 10 g n-Propyljodid in Toluol (50 g) nach den Angaben von W. Tschelinzew Propylmagnesiumjodid dargestellt. Das mit Eiswasser abgegühlte Reaktionsgemisch wurde mit 12 g Benzylhydrilbutyläther unter Umschütteln versetzt. Zu dem Monoätherat wurden 13 g Diphenylbrommethan, in 15 g Toluol gelöst, tropfenweise unter Abkühlung zugefügt; das Gemisch wurde sorgfältig während 10 Minuten geschüttelt, dann mit Eiswasser zersetzt und endlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; die Toluollösung wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid entwässert und der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Nur unter diesen Bedingungen kann man Tetraphenyläthan erhalten, da es bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck sich zersetzt. Auch bei der Destillation unter vermindertem Druck entsteht etwas Harz, man kann aber Tetraphenyläthan aus dem Rückstand durch Waschen mit Äther in reinem Zustande erhalten.

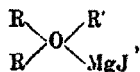
Es wurden nach Entfernung des Toluols aus dem Rückstand 6 g Öl, welches bei 150°—169° (13 mm) siedete, und 8 g Tetraphenyläthan erhalten.

Dieses Öl stellte eine Mischung von verschiedenen Produkten dar, welche wenig von dem bei 169° und 13 mm siedenden Benzhydrylbutyläther enthielt. Das erhaltene Tetraphenyläthan wurde aus siedender Essigsäure umkristallisiert: feine Nadelchen, die bei 205°—206° schmolzen.

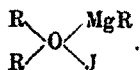
0,1282 g gaben 0,4197 g CO₂ und 0,0754 g H₂O.

C ₂₀ H ₂₂ .	Ber.	C 93,35	H 6,65%
	Gef.	C 92,93	H 6,84 „

Dieser Versuch zeigt, daß der Konstitution der Monoätherate die Grignardsche

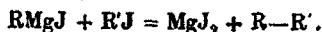


nicht aber die Formel von A. v. Baeyer und Villiger

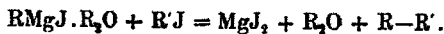


entspricht.

Dieser Versuch erlaubt, noch weiter in die Erklärung der Grignardschen Reaktion einzugehen. Man drückt gewöhnlich die Einwirkung von Alkylhalogeniden auf magnesiumorganische Verbindungen durch folgendes Schema aus:



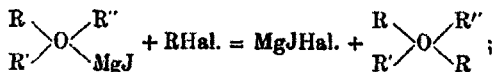
Jetzt aber muß man diese Reaktion durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Solche Umwandlung ist zweier Erklärungen fähig. 1. Monoätherat gibt durch Dissoziation einen Äther und ein Alkylmagnesiumhalogenid, welches weiter mit Alkylhalogenid im Sinne der Wurtz-Fittigschen Reaktion sich umsetzt; solche Dissoziation kann in verschiedenen Richtungen verlaufen, wenn die mit Sauerstoffatom verbundenen Radikale verschieden sind und deshalb zu verschiedenen magnesiumorganischen Verbindungen führen; diese Erklärung ist aber unwahrscheinlich; Monoätherate sind sehr beständige Verbindungen, welche auch beim Erhitzen in einen Äther und ein Alkylmagnesium-

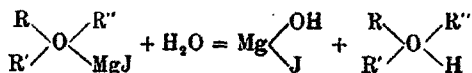
6 Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion.

jodid nicht dissoziieren; desto weniger kann solche Dissoziation bei 0° auftreten. Auf Grund dieser Tatsache habe ich eine andere Erklärung angenommen. 2. Mit Alkylhalogenid reagiert Monoätherat als solches nach folgendem Schema:



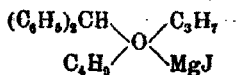
die entstandene Tetraalkyloxoniumverbindung zerfällt sogleich in einen Äther und ein Dialkyl; dieser Zerfall kann nach verschiedenen Richtungen erfolgen und dadurch zu verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Äthern führen.

Entspricht diese Erklärung den Tatsachen, so muß man erwarten, daß die Zerlegung von Monoätheraten mit Wasser nach dem Schema



verläuft. Die entstandene Oxoniumverbindung wird sogleich nach verschiedenen Richtungen zerfallen; dabei werden Alkyle und Wasserstoffatome sich abspalten; es ist wahrscheinlich, daß diese abgespaltenen Alkyle miteinander sich verbinden und zur Entstehung von Kohlenwasserstoffen R—R und R—R' führen; die abgespaltenen Wasserstoffatome werden ein Molekül Wasserstoff geben. — Dieser Schluß wurde durch weitere Versuche in schönster Weise bestätigt.

Zweiter Versuch. Die Zersetzung von Benzhydryl-butyl-propyl-oxonium-magnesiumjodid



mit Wasser.

Das Propylmagnesiumjodid wurde durch Einwirkung von 10 g Propyljodid auf 1,2 g Magnesium in Toluol (30 g) nach Tschelinzews Angaben dargestellt. Zur entstandenen magnesiumorganischen Verbindung wurden 12 g Benzhydryl-butyläther unter Umschütteln und Abkühlen zugefügt¹⁾; das erhaltene Monoätherat wurde sogleich mit Wasser zersetzt; das entwickelte Gas, in einem Gasometer gesammelt, betrug

¹⁾ Ein besonderer Versuch hat gezeigt, daß die Entstehung dieses Monoätherats unter Wärmeentwicklung verläuft.

143 ccm (15° und 771 mm). Bei dem Ansäuern des Reaktionsgemisches mit verdünnter Schwefelsäure habe ich 22 ccm (15° und 771 mm) Wasserstoff erhalten. Die Toluollösung wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid entwässert. Unter vermindertem Druck bei 17 mm wurde der Rückstand fraktioniert; dabei erhielt man die Fraktionen 1. 60°—168° (sehr wenig), 2. 168°—172° (5 g), 3. 172°—180° (2 g) und einen krystallinischen Rückstand (1,2 g).

Nach wiederholten Destillationen wurde das Produkt in zwei Teile getrennt: 1. 160°—162° bei 12 mm (2 g) und 2. 166°—166,5° bei 10 mm (2,5 g).

Der krystallinische Rückstand wurde aus siedender Essigsäure umkrystallisiert, aus der beim Erkalten feine Nadelchen ausfielen, die bei 205°—206° schmolzen: es war also Tetraphenyläthan.

0,1780 g gaben 0,6084 g CO₂ und 0,1088 g H₂O

C ₁₀ H ₁₂	Ber.	C 93,35	H 6,65 %
	Gef.	C 93,24	H 6,84 „

Die Fraktion 166°—166,5° (10 mm) war Benzhydrylbutyläther:

0,1811 g gaben 0,5653 g CO₂ und 0,1377 H₂O.

C ₁₇ H ₂₀ O.	Ber.	C 84,93	H 8,41 %
	Gef.	C 85,15	H 8,51 „

Die Fraktion 160°—162° (12 mm) gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1399 g gaben 0,4626 g CO₂ und 0,1048 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₈	Ber.	C 91,38	H 8,65 %
	Gef.	C 90,20	H 8,38 „

Die Fraktion stellte also ein Gemisch von Benzhydrylpropyläther (Sp. 161° bei 11 mm) und 1,1-Diphenylbutan dar. Sie wurde noch einmal bei gewöhnlichem Druck destilliert; dabei habe ich zwei Fraktionen erhalten: 1. 288°—290° (736 mm) und 2. 290°—295° (sehr wenig).

Fraktion 288°—290° gab bei der Analyse dasselbe Resultat:

0,1776 g gaben 0,5876 g CO₂ und 0,1326 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₈	Ber.	C 91,38	H 8,65 %
	Gef.	C 90,25	H 8,36 „

durch Behandeln mit 11 g Benzhydrylpropyläther unter Abkühlen und Umschütteln wurde es in das Monoätherat übergeführt, wobei Wärme entwickelt wird.

Das erhaltene Monoätherat wurde sogleich unter Abkühlen mit Wasser zersetzt. Dabei habe ich 491,5 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas erhalten. Nach dem Ansäuern des Reaktionsgemisches mit verdünnter Schwefelsäure habe ich 60,5 ccm (bei 0° und 760 mm) Wasserstoff erhalten. Aus der Toluollösung wurden in der üblichen Weise durch Destillation unter vermindertem Druck geringe Mengen Tetraphenyläthan und 8 g Benzhydrylpropyläther, der bei 159°—160° und 10 mm siedete, erhalten.

0,1924 g gaben 0,5968 g CO₂ und 0,1388 g H₂O.

C ₁₁ H ₁₁ O.	Ber.	C 84,89	H 8,03 %
	Gef.	C 84,61	H 8,07 „

Bei diesem Versuche habe ich 491,5 ccm Propan anstatt der theoretischen 1057 ccm erhalten; man kann deshalb annehmen, daß bei der Zersetzung des Monoätherats mit Wasser auch Hexan entstand.

Vierter Versuch. Dasselbe Monoätherat, welches aus 2,4 g Magnesium, 20 g Propyljodid und 22 g Benzhydrylpropyläther dargestellt war, gab bei der Zersetzung mit Wasser 785,3 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas und 19,7 g Benzhydrylpropyläther, der bei 165°—167° (16 mm) siedet.

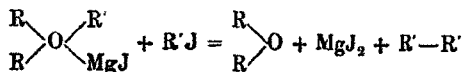
Auf Grund dieser Tatsachen kann man erwarten, daß der Äther bei der Grignardschen Reaktion kein Katalysator ist, da er bei dieser Reaktion verbraucht wird und an der Bildung des Reaktionsproduktes teilnimmt.

W. Tschelinzew¹⁾ sagt analog, daß die Bildung magnesiumorganischer Verbindungen auch in allen inerten Lösungsmitteln (Benzol, Xylol, Hexan usw.) bei Gegenwart einer Spur von Äther langsam stattfindet. Dabei fallen nach W. Tschelinzew die Alkylmagnesiumhalogenide als weiße Massen, ohne Kristalläther, in einer Menge, die im Vergleich zur Menge des angewandten Äthers unverhältnismäßig groß ist, aus. Daraus schloß Tschelinzew, daß dem Äther in der Grignardschen Reaktion die Rolle eines Katalysators zukomme.

¹⁾ Ber. 37, 3534.

10 Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion.

Mir schien möglich, daß dieser Forscher bei seinen Versuchen einen Fehler gemacht hat: die „weißen Massen“ stellen nicht magnesiumorganische Verbindungen dar, sondern ein Gemisch von Alkylmagnesiumhalogenid und Magnesiumjodid, das durch Einwirkung von Alkyljodid auf Monoätherat nach dem Schema



entstehen kann. Durch diesen zweiten Prozeß kann alles Magnesium bei der Reaktion verbraucht werden, aber die Menge der entstandenen magnesiumorganischen Verbindung wird in einem stöchiometrischen Verhältnisse zu der Menge des angewandten Äthers stehen.

Die ausgeführten Versuche bestätigen diese Auffassung: Die Bildung der magnesiumorganischen Verbindungen wurde unter solchen Reaktionsbedingungen durchgeführt, die jegliche Möglichkeit einer Verflüchtigung des Äthers ausschlossen; zu diesem Zwecke wurde ein hochsiedendes Lösungsmittel, nämlich Xylol, angewandt; sobald die Reaktion nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade begonnen hatte, wurde der Kolben von Zeit zu Zeit sehr vorsichtig mit Wasser von Zimmertemperatur derartig gekühlt, daß die Reaktionsmasse nicht ins Sieden geriet, aber andererseits die Reaktion nicht zum Stillstand kam.

Vor der Zerlegung mit Wasser wurde der Kolben auf 0° abgekühlt, und die Zerlegung wurde sehr vorsichtig unter Abkühlen und Umschütteln vorgenommen. Das entstehende Gas wurde in einen Gasometer geleitet und nach Beendigung der Zerlegung gemessen; das so erhaltene Volum wurde auf 0° und 760 mm unter Berücksichtigung der Wasserdampfension reduziert. Der zur Reaktion nötige absolute Äther wurde dreimal über Natrium destilliert. Spezielle Versuche bewiesen ferner, daß der Äther, das Magnesium und die Jodide die nötigen Eigenschaften besaßen, denn bei ihrer Vermischung begann die Reaktion sofort.

Die Abwägung der Substanzen geschah in vorsichtiger Weise.

Bei allen Versuchen belief sich die Xylolmenge auf 50 g

und die Magnesiummenge auf 2,4 g. Über die Menge des entstehenden Alkylmagnesiumjodids kann man aus dem Volum des bei Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Wasser entwickelten Gases einen Schluß ziehen; es ist selbstverständlich, daß keine genauen Resultate bei diesen Versuchen erhalten werden können, da der entstehende Äthyläther, welcher ziemlich große Dampftension hat, aus dem Reaktionskolben Luft verdrängen wird. Die erhaltenen Zahlen geben aber doch Aufschluß über die Menge des Alkylmagnesiumjodids.

Die Menge des bei der Reaktion nicht verbrauchten Magnesiums kann man aus dem Volum des bei dem Ansäuern mit Schwefelsäure entstehenden Wasserstoffs erschließen.

Erster Versuch. 18 g Propyljodid und 2,155 g Äthyläther. Bei der Zerlegung mit Wasser wurden 763 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas erhalten. Aus der Menge des genommenen Äthers wurden 650,6 ccm berechnet; bei diesen Versuchen habe ich 117,3% der berechneten Menge Propan erhalten. Bei dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurden 584,4 ccm (bei 0° und 760 mm) Wasserstoff erhalten.

Zweiter Versuch. 18 g Propyljodid und 3,1800 g Äthyläther. Bei der Zerlegung mit Wasser wurden 1131 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas erhalten; aus der Menge des Äthyläthers wurden 960 ccm berechnet; also habe ich bei diesem Versuche 117,9% der berechneten Menge erhalten. Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Dritter Versuch. 20 g Propyljodid und 3,0800 g Äthyläther. Bei der Zerlegung mit Wasser 1013 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas. Berechnet 930 ccm; erhalten 108,8%. Bei dem Ansäuern 935,7 ccm (bei 0° und 760 mm) Wasserstoff.

Vierter Versuch. 18 g Propyljodid und 5,3480 g Äthyläther. Bei der Zerlegung mit Wasser 784,6 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas; berechnet 1614 ccm. Bei dem Ansäuern 524,9 ccm (bei 0° und 760 mm) Wasserstoff.

Fünfter Versuch. 29 g Propyljodid und 3,3484 g Äthyläther. Die große Menge Propyljodid wurde genommen, um alles Magnesium in Reaktion zu bringen. Um zu sehen, ob sich Äther bei diesen Reaktionen verflüchtigt oder nicht, habe ich diesen Versuch ziemlich schnell durchgeführt; dabei wurde das obere Ende des Rückflußkühlers durch ein Chlorcalciumrohr und ein Kautschukrohr mit einem Gasometer verbunden. Im Anfang der Reaktion entwickelte sich sehr wenig Gas, bald aber hörte diese Gasentwicklung auf; im ganzen wurden nur 79 ccm Gas gesammelt. Wenn der Äther sich verflüchtigte, müßte er fast alle Luft aus dem Reaktionskolben (350 ccm Volum) und aus dem Kühler verdrängen (also etwa 500 ccm).

Bei der Zerlegung mit Wasser 984 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas; berechnet 1010 ccm; erhalten 92,4%. Bei dem Ansäuern 107,2 ccm (bei

12 Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion.

0° und 760 mm) Wasserstoff. Bei diesem Versuche wurde fast alles Magnesium verbraucht, es reagierte aber auch im Sinne der Wurtz-Fittigschen Reaktion.

Diese fünf Versuche zeigen unzweifelhaft, daß der Äthyläther bei der Grignardschen Reaktion nicht als Katalysator wirkt.

Zur weiteren Aufklärung wurden noch mehrere Versuche angestellt, bei denen abgewogene Mengen Magnesium, Jodid und Äther in Benzollösung zusammengebracht wurden; nach Abdampfen des Benzols zersetzte man den Rückstand mit Wasser. Bei allen diesen Versuchen habe ich folgendes bemerkt: Nach dem Eintragen der Komponenten in den Kolben verschwindet die Färbung sehr bald, und es entstehen im Benzol weiße Flocken; bald darauf beginnt Alkylmagnesiumjodid zu entstehen und das Gemisch erwärmt sich dabei ziemlich stark; nach 20—30 Minuten ist die Reaktion beendet. Dabei bleibt eine ziemlich große Menge Magnesium unverändert. Eine neue Erwärmung auf dem Wasserbade ruft nicht die Grignardsche Reaktion hervor. Läßt man aber das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur zwei oder drei Tage lang unter zeitweiligem Umschütteln stehen, so kann man bei Anwesenheit eines Überschusses von Jodid fast alles Magnesium in Reaktion bringen, da das entstehende Monoätherat des Alkylmagnesiumjodids im Sinne der Wurtz-Fittigschen Reaktion mit dem Jodid reagiert. Durch diese letzte Reaktion entstehen neue Mengen Äthyläther, und deshalb kann die Grignardsche Reaktion langsam voranschreiten.

Erster Versuch. Es wurden 30 g Benzol, 0,6812 g Magnesium, 1,1720 g Äthyläther und 6,5 g Propyljodid in Reaktion gebracht. Acht Tage später wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt. Durch Zerlegung mit Wasser 379,8 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas; berechnet 353,8 ccm; erhalten 107,6%. Bei dem Ansäuern 20 ccm (bei 18° und 744 mm) Wasserstoff.

Zweiter Versuch. Es wurden 30 g Benzol, 0,7002 g Magnesium, 2,1334 g Äthyläther und 7,9 g Äthyljodid in Reaktion gebracht. Acht Tage später wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt. Durch Zerlegung mit Wasser 465,3 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas; berechnet 643,9 ccm; erhalten 72,3%.

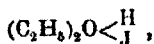
Dritter Versuch. Es wurden 30 g Benzol, 0,5758 g Magnesium, 8 g Äthyljodid und 1,0230 g Äthyläther in Reaktion gebracht; das Ge-

misch wurde sogleich nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt. Durch Zersetzung mit Wasser 151,5 ccm (bei 0° und 760 mm) Gas. Bei dem Ansäuern 246,7 ccm (bei 0° und 760 mm) Wasserstoff.

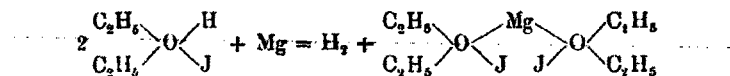
Auch diese letzten Versuche zeigen, daß der Äther bei der Grignardschen Reaktion kein Katalysator ist. Wenn auch diese Voraussetzung durch frühere Beobachtungen höchst unwahrscheinlich war, so wurden doch obige Versuche ausgeführt, da die Ansicht von W. Tschelinzew¹⁾ in verschiedene Lehrbücher²⁾ übergegangen ist.

Man kann aber mit N. Zelinsky annehmen, daß bei der Grignardschen Reaktion eine Verbindung entsteht, welche die Bildung von Ätheraten der Alkylmagnesiumhalogenide beschleunigt. Grignard arbeitete bei seinen klassischen Untersuchungen nur mit Alkyljoden und Alkylbromiden. Etwas später hat N. Zelinsky gezeigt, daß Alkylchloride in ätherischer Lösung mit Magnesium nicht reagieren; man kann aber diese Halogenide sehr leicht in Reaktion bringen, wenn man eine geringe Menge Jod dem Gemisch zufügt. Dabei entsteht im Anfang der Reaktion nach N. Zelinsky eine Verbindung von Magnesiumjodid mit zwei Mol. Äthyläther $MgJ_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$; diese letzte Verbindung betrachtet N. Zelinsky als Katalysator. Er hat auch gezeigt, daß man die Einwirkung von Alkylchloriden auf Magnesium in ätherischer Lösung durch Eintragen von geringen Mengen Jodwasserstoffgas, Methylmagnesiumjodid und Aluminiumchlorid hervorrufen kann.

Zur Erklärung dieser Reaktionen ist anzunehmen, daß diese verschiedenen Stoffe im Anfang der Reaktion zur Bildung desselben Diätherats von Magnesiumhalogenid führen. Jodwasserstoff gibt mit dem Äther eine Oxoniumverbindung



welche dann mit Magnesium nach der Gleichung

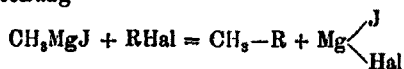


¹⁾ Ber. 37, 3534.

²⁾ V. Meyer u. P. Jacobsen, Bd. I, S. 458; J. Schmidt, Organ. Mg-Verbindungen.

14 Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion.

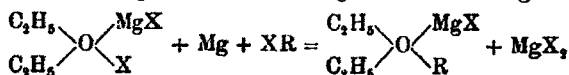
reagiert; Methylmagnesiumjodid reagiert mit Alkylhalogenid nach der Gleichung



und führt zur Bildung von Magnesiumhalogenid, welches weiter in das Ätherat sich umwandelt; Aluminiumchlorid oder wahrscheinlicher seine Verbindung mit dem Äther reagiert mit Magnesium unter Bildung von Aluminium und dem Ätherat von Magnesiumchlorid $\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Bei der Reaktion von Alkylchloriden mit Magnesium ist es nötig, die genannten Stoffe ins Reaktionsgemisch einzutragen; bei der Einwirkung aber von Alkyljodiden und Alkylbromiden auf Magnesium in ätherischer Lösung geht die Reaktion von selbst vor sich, da diese Alkylhalogenide immer Spuren Halogen oder Halogenwasserstoff enthielten; diese letzteren Stoffe führen im Anfang der Reaktion zur Bildung des diese Reaktion beschleunigenden Ätherats von Magnesiumhalogenid.

Über die Rolle des Ätherats von Magnesiumjodid bei dieser Reaktion hat Grignard¹⁾ schon früher die Ansicht ausgesprochen, daß das Ätherat von Magnesiumjodid mit Alkylhalogenid und Magnesium nach folgender Gleichung



reagiert; dabei weist er darauf hin, daß das Magnesiumjodid bei dieser Umwandlung sich fortwährend regeneriert; dadurch kann eine geringe Menge Magnesiumjodid beliebig große Mengen Alkylhalogenid und Magnesium in Anwesenheit von Äthyläther zur Reaktion bringen.

Grignard nimmt an, daß sich Magnesiumjodid bei der Einwirkung von Alkyljodid auf Magnesium nach dem Schema



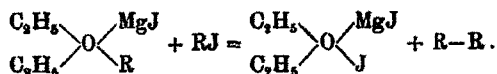
bildet; diese Annahme ist aber meiner Meinung nach unzutreffend, da Alkyljodide in Abwesenheit von Äther bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht mit Magnesium reagieren; deswegen nehme ich an, daß das Magnesiumjodid der Grignardschen Reaktion nach dem früher gegebenen Schema entsteht,

¹⁾ Bull. soc. chim. 1907, I, 260.

weiter aber Alkylmagnesiumhalogenide nach der Gleichung von Grignard sich bilden.

Diese Vorstellung von dem Mechanismus der Grignardschen Reaktion macht das besondere Verhalten von Alkylchloriden Magnesium gegenüber im Vergleich mit den Bromiden und Jodiden verständlich und zeigt, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen diesen Alkylhalogeniden vorliegt.

Diese Vorstellung erklärt auch die Entstehung von Ätheraten, aber nicht die von freien Alkylmagnesiumhalogeniden bei der Grignardschen Reaktion; nachdem der Äther verbraucht ist, hört die Entstehung von Ätheraten der Alkylmagnesiumhalogenide auf, und es entstehen Kohlenwasserstoffe nach der Gleichung



Diese letzte Folgerung aus der Grignardschen Annahme stimmt gut zu den von mir gemachten Beobachtungen. Dem experimentellen Beweise, daß das Ätherat des Magnesiumjodids die Entstehung von Alkyljodiden beschleunigt, steht die Schwierigkeit im Wege, daß die Darstellung eines jod- oder jodwasserstofffreien Jodids fast unmöglich ist. Wenn es auch gelingt, ein farbloses Äthyljodid darzustellen, so kann man noch nicht behaupten, daß dieses nicht doch Spuren von Jod oder Jodwasserstoff enthält. Unter den Grignardschen Bedingungen ist die Masse von Äther so groß, daß schon Spuren von Jod oder Jodwasserstoff mit dem Äther die betreffende Oxoniumverbindung geben werden, die mit Magnesium zur Bildung von Ätherat des Magnesiumjodids führt. Außerdem kann die Entstehung von Alkylmagnesiumjodiden in Anwesenheit einer großen Menge Äther ohne Katalysator vor sich gehen, da unter diesen Bedingungen Trialkyloxoniumjodid R_3OJ , welches mit Magnesium ein Ätherat von Alkylmagnesiumjodid geben wird, sehr leicht entstehen kann. Demzufolge habe ich die Reaktion in Benzollösung und in Anwesenheit kleiner Mengen Äthyläther durchgeführt.

Äthyljodid wurde mit Kalilauge und dann mit Wasser gut gewaschen, im Dunkeln mit Calciumchlorid entwässert und sogleich nach der Destillation verwendet.

16 Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion.

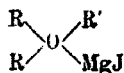
Es wurden 30 g Benzol, 0,6756 g Magnesium, 0,3 g Athyläther und 4,6 g Athyljodid zur Reaktion gebracht; der Kolben wurde in einem dunklen Ort stehen gelassen. Während vier Tagen veränderte sich das Reaktionsgemisch gar nicht, das Magnesium behielt seinen Glanz. Am fünften Tage wurde der Kolben dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach einiger Zeit färbte sich die Benzollösung schwach durch Jod, das Magnesium wurde glanzlos. Der Reaktionskolben wurde von neuem im Dunkeln stehen gelassen. Am folgenden Tage verlor die Benzollösung ihre Färbung unter Bildung weißer Flocken von magnesiumorganischer Verbindung. Wurde dasselbe farblose Athyljodid mit überschüssigem Äther und mit Magnesium zusammengebracht, so reagierte es energisch.

Man kann also die Grignardsche Reaktion als katalytische betrachten; die Rolle eines Katalysators kommt dem Ätherat des Magnesiumjodids, nicht dem Äther zu. Gewöhnlich entstehen Alkylmagnesiumhalogenide unter katalytischer Beschleunigung, da die Alkyljodide und Alkylbromide freies Halogen oder Halogenwasserstoff enthalten. Alkyljodide aber können in ätherischer Lösung ohne Katalysator zur Bildung von Alkylmagnesiumjodiden führen; diese Reaktionsfähigkeit von Alkyljodiden ist ganz verständlich, da Jodide leichter dissoziieren und dadurch mit dem Äther Oxoniumverbindungen geben können. Alkylchloride können als beständigere Verbindungen mit dem Äther Trialkyloxoniumchloride nicht bilden; demzufolge reagieren Chloride in ätherischer Lösung mit Magnesium nur in Anwesenheit von dem Ätherat des Magnesiumjodids als Katalysator. Die Annahme von W. Tschelinzew, daß „die Reaktion von Grignard eigentlich aus zwei Reaktionen besteht: 1. der Bildung von Magnesiumhalogenalkylen und 2. der Umwandlung dieser Verbindungen in ihre Ätherkomplexe“¹⁾ widerspricht der Erfahrung, daß Alkyljodide mit Magnesium in Abwesenheit von Äther unter gewöhnlichen Bedingungen gar nicht reagieren. Noch schwieriger ist diese Annahme mit der Tatsache in Einklang zu bringen, daß die bei der Reaktion entstehende Menge Alkylmagnesiumhalogenid der Menge des angewandten Äthers stöchiometrisch äquivalent ist.

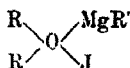
Es erscheint mir notwendig, zur Frage über die Struktur der Monoätherate von Alkylmagnesiumhalogeniden zurück-

1) Ber. 38, 3672.

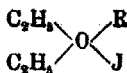
zukehren. Die gewöhnliche Widerlegung der Strukturformel von Grignard besteht in folgendem: diese Formel



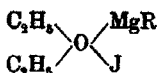
stimmt nicht mit der Tatsache überein, daß nur das Radikal des Alkylhalogenids, nicht aber das des Äthers an den Umwandlungen teilnimmt; andererseits nimmt man an, daß die Formel von A. v. Baeyer



diese Tatsache ziemlich befriedigend erklärt. Ich habe aber nachgewiesen, daß alle drei Radikale bei den Umwandlungen von Trialkyloxoniummagnesiumhalogeniden an den Reaktionen teilnehmen können. Auf Grund reiner theoretischer Betrachtungen kann ich die Formel von A. v. Baeyer nicht anerkennen; die von mir beschriebenen Versuche zeigen, daß der Äthyläther bei der Reaktion von Grignard eine ganz bestimmte Rolle spielt; auf Grund dieser Tatsache muß man annehmen, daß der Äther mit einem Alkyljodid Trialkyloxoniumjodid¹⁾ bildet; dieses führt mit Magnesium unmittelbar zur Entstehung von Monoätheraten (Trialkyloxoniummagnesiumjodiden). Würde das entstandene Monoätherat seiner Struktur nach der Formel von A. v. Baeyer entsprechen, so wäre es ganz unverständlich, warum das symmetrische Molekül der Oxoniumverbindung



nur ein bestimmtes Monoätherat



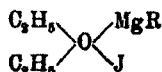
geben kann; eher kann man nach der Struktur



¹⁾ Diese Annahme über die Bildung von Trialkyloxoniumjodiden bei der Grignardschen Reaktion ist schon lange von W. Tschelinzew ausgesprochen worden.

18 Stadnikoff: Über die Grignardsche Reaktion.

verschiedene Monoätherate erwarten; in dem Falle würden verschiedene Produkte bei weiteren Umwandlungen dieser Monoätherate entstehen, wenn diese Ätherate unter den Grignardschen Bedingungen erhalten worden sind; wird aber dieses Monoätherat unter den Tschelinzewschen Bedingungen aus dem Äthyläther und dem RMgJ dargestellt, so muß nur ein bestimmtes Monoätherat mit der Strukturformel



entstehen, welches bei weiteren Umwandlungen auch nur ein Produkt geben wird.

Die Frage, ob Diätherate des Magnesiumjodids, statt der Monoätherate, mit Alkylhalogeniden und Magnesium reagieren, hoffe ich bei der Untersuchung von Verbindungen des Magnesiumjodids mit hochmolekularen einfachen Äthern zu beantworten.

Es war noch wichtig, zu ermitteln, ob einem tertiären Amin wirklich die Rolle eines Katalysators bei der Reaktion von W. Tschelinzew zukomme. Dieser schreibt folgendes: „Nach Vermischung dieser Substanzen (Dimethylanilin, Äthyljodid und Magnesium) war erst lange Zeit gar keine Veränderung zu bemerken. Darauf fügte ich zu dieser Mischung ein kleines Kryställchen Jod hinzu. Nach Verlauf einiger Minuten begann die Oberfläche des Magnesiums sich zu trüben“¹⁾ usw. Aus diesen Beobachtungen schloß W. Tschelinzew, daß dem Dimethylanilin bei dieser Reaktion die Rolle eines Katalysators zukomme; dieser Versuch gestattet aber solche Folgerung nicht. Es ist unmöglich, dem Jod die Rolle eines Katalysators zuzuschreiben; denn Jodide, auch stark mit Jod gefärbte, reagieren nicht mit Magnesium. Demzufolge muß man annehmen, daß einer unbekanntem Verbindung von Dimethylanilin mit Jod und Magnesium die Rolle eines Katalysators zukomme. Eine Stütze dieser Anschauung habe ich bei einer ganzen Reihe von Synthesen des Propylmagnesiumjodids in Benzollösung und in Anwesenheit von 5—10 Tropfen Dimethylanilin gefunden; jedesmal bemerkte ich, daß die Reaktion der Entstehung von Propylmagnesiumjodid nach dem

¹⁾ Ber. 37, 2084.

Verschwinden der Jodfärbung begann. Um diesen Umstand auf experimentellem Wege festzustellen, habe ich die Einwirkung von Äthyljodid auf Magnesium in Anwesenheit von Dimethylanilin studiert; das Jodid war farblos, das Dimethylanilin wurde über Ätzkali entwässert und dreimal sorgfältig destilliert.

Erster Versuch. In einem zugeschmolzenen Gefäß wurden 1,2 g Magnesium, 10 g Äthyljodid und 20 g Dimethylanilin in Reaktion gebracht; das Gefäß wurde im Dunkeln stehen gelassen, um die Entwicklung von Jod zu vermeiden. Zwei Tage später enthielt das Gefäß unverändertes Magnesium und einen Krystallkuchen von Trimethylphenylammoniumjodid.

Zweiter Versuch. 0,6 g Magnesium, 5 g Äthyljodid und 10 g Dimethylanilin wurden in Wasserstoffatmosphäre auf dem Wasserbade erhitzt; dabei blieb das Magnesium unverändert und bedeckte sich nach und nach mit Krystallen. Nach einer Stunde war alles krystallinisch geworden. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; dabei entwickelte sich kein Gas; das krystallinische Produkt löste sich in Wasser unter merklichem Erkalten. Die Wasserschicht wurde abgegossen (sie gab mit Silbernitratlösung Jodsilber), das Magnesium wurde mit Wasser gewaschen und dann mit Schwefelsäurelösung behandelt; dabei habe ich 560 ccm (bei 15° und 743 mm) feuchten Wasserstoff erhalten.

Dritter Versuch. Es wurden 1,2 g Magnesium, 10 g Äthyljodid und 20 g Dimethylanilin in Reaktion gebracht; zu dieser Mischung habe ich ein wenig Jod gefügt. Nach einigen Minuten trat Erwärmung ein; aber eine ziemlich große Menge Magnesium blieb unverbraucht. W. Tschelinszew¹⁾ sagt bei der Beschreibung dieser Reaktion, daß er nicht theoretische, sondern zweifach größere Menge Äthyljodid nehmen und das Reaktionsgemisch 18 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzen mußte, um alles Magnesium in Reaktion zu bringen. Dieser Tatsache zufolge kann man sich denken, daß diese Reaktion nicht nur zur Bildung von Äthylmagnesiumjodid führen mußte.

Der letzte Versuch zeigt, daß die Entstehung von Trimethylphenylammoniumjodid bei den ersten zwei Versuchen nicht durch die Untauglichkeit der Komponenten, sondern infolge der Abwesenheit von Jod verursacht wurde.

Diese Untersuchungen sind in dem organisch-chemischen Laboratorium der Städtischen Universität Schanjawsky in Moskau ausgeführt worden; jetzt habe ich

¹⁾ A. a. O.

20 Stadnikoff u. Kusmina-Aron: Üb. die Einw. etc.
die Möglichkeit, meine Untersuchungen in dem Chemischen
Zentrallaboratorium des Finanzministeriums in Mos-
kau fortzusetzen; es ist mir eine angenehme Pflicht, dem
Direktor dieses Laboratoriums, Hrn. Dr. A. Doroschewsky,
für seine Liebenswürdigkeit meinen herzlichen Dank auszu-
sprechen.

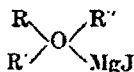
Moskau, November 1912.

Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Ätherate der Alkylmagnesiumhalogenide;

von

G. Stadnikoff und Z. Kusmina-Aron.

Aus der Zerlegung von hochmolekularen Monoätheraten
des Propylmagnesiumjodids mit Wasser schloß G. Stadnikoff¹⁾,
daß die Struktur dieser Monoätherate durch die Grignard-
sche Formel



ausgedrückt werden muß.

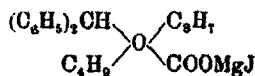
Um eine weitere Stütze dieser Annahme zu finden, haben
wir die Einwirkung von Kohlendioxyd auf diese Monoätherate
studiert. Da aber die Untersuchungen von G. Stadnikoff
gezeigt haben, daß diese Monoätherate in Benzollösung mit
Kohlendioxyd gar nicht reagieren, haben wir das aus dem
Benzhydrylbutyläther und Propylmagnesiumjodid in Benzol
dargestellte Monoätherat in absolutem Äther gelöst und in
diese Lösung trockenes Kohlendioxyd eingeleitet.

Dabei konnten wir zwei mögliche Reaktionen voraussehen,
einmal kann man auf Grund der Angaben von W. Tschel-
linzew²⁾ erwarten, daß der Äthyläther aus unserem Mono-
ätherat den Benzhydrylbutyläther verdrängen wird; ist die von
uns angenommene Struktur der Monoätherate zutreffend, so kann

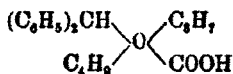
¹⁾ Siehe vorhergehende Mitteilung.

²⁾ Ber. 41, 648.

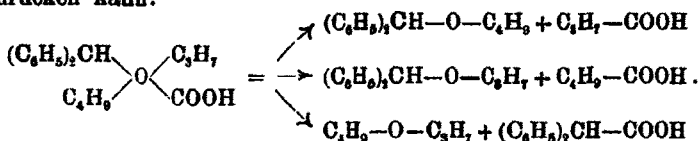
die Reaktion der Verdrängung nach verschiedenen Richtungen verlaufen und zur Bildung verschiedener magnesiumorganischer Verbindungen führen; sodann konnte unser Monoätherat ohne Veränderung im Äthyläther sich lösen; dann mußte durch Einwirkung von Kohlendioxyd eine Verbindung



entstehen, welche bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung von der Struktur



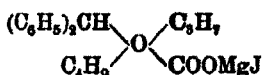
geben wird; diese letzte Verbindung kann in verschiedenen Richtungen zerfallen und deshalb zu verschiedenen Monocarbonsäuren führen, was man durch folgendes Schema ausdrücken kann:



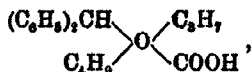
In beiden Fällen konnte man die Entstehung von verschiedenen organischen Säuren erwarten.

Die zwei angestellten Versuche haben gezeigt, 1. daß das Monoätherat in dem Methyläther unter schwacher Erwärmung sich löste, 2. daß die erhaltene ätherische Lösung mit Kohlendioxyd reagiert derart, daß diese Lösung im Anfang sich trübt, am Ende aber ein dickes Öl ausscheidet, 3. daß das ausgeschiedene Öl kein Monoätherat darstellt, da es von Wasser nicht zerlegt wird, mit verdünnter Schwefelsäure aber sofort reagiert. Bei der Untersuchung der Produkte, welche bei der Zerlegung dieses Öls mit Schwefelsäure erhalten wurden, haben wir dieselben Stoffe, die G. Stadnikoff früher bei der Umsetzung von Benzhydryl-butyl-propyl-oxoniummagnesiumjodid mit Wasser erhalten hat, aber keine organische Säuren bekommen. Bei dem ersten Versuche haben wir zwar die Entstehung von Buttersäure nach dem Geruch konstatiert, konnten aber zur Analyse keine genügende Menge des Silber-salzes erhalten.

Aus diesen Resultaten folgern wir, daß das abgeschiedene Öl eine Verbindung von der Struktur

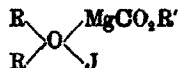


darstellt. Mit Schwefelsäure gibt diese Verbindung ein Derivat der Kohlensäure



welches sich unter Bildung von Kohlendioxyd, Propan, Butan, Äthan, Tetraphenyläthan, 1,1-Diphenylbutan usw. zersetzt. Tetraphenyläthan, Benzhydrylbutyläther und eine Mischung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen mit dem Benzhydrylbutyläther haben wir bei den ersten zwei Versuchen gefunden. Um die Entstehung von Kohlendioxyd und gasförmigen Kohlenwasserstoffen festzustellen, haben wir einen dritten Versuch durchgeführt; dabei haben wir ermittelt, daß das erhaltene Öl mit Schwefelsäure außer den bei den ersten Versuchen erhaltenen Produkten noch Kohlendioxyd, gasförmige Kohlenwasserstoffe, Magnesiumsulfat und Jodwasserstoff gibt.

Diese Untersuchung gibt unserer Meinung nach eine gute Stütze der Annahme, daß die Struktur der Monoätherate von Alkylmagnesiumhalogeniden durch die Grignardsche Formel ausgedrückt wird. Wollte man aber die Struktur dieser Verbindungen durch die Baeyersche Formel ausdrücken, so müßte man erwarten, daß bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Monoätherate nur Derivate von organischen Säuren der Struktur



entstehen werden.

Diese Verbindungen können aber bei der Zerlegung mit Schwefelsäure gar nicht Kohlendioxyd abspalten, da Carbonyl in ihnen unmittelbar mit einem organischen Radikal verbunden ist.

Experimenteller Teil.

Erster Versuch. Es wurde aus 2,4 g Magnesium und 17 g Propyljodid, in 50 g trockenes Benzol gelöst, unter den von

W. Tschelinzew angegebenen Bedingungen Propylmagnesiumjodid dargestellt. Zu dieser Verbindung wurden 24 g Benzhydrylbutyläther unter Abkühlen mit Eiswasser hinzugefügt; das Gemisch wurde dann bei Zimmertemperatur $\frac{1}{3}$ Stunde lang geschüttelt, um die Entstehung von Monoätherat zu Ende zu führen. Darauf wurden 100 ccm Äthyläther in den Reaktionskolben eingebracht; dabei ging alles unter schwacher Erwärmung in Lösung über. In diese wurde trockenes Kohlendioxyd 2 Stunden lang eingeleitet, wobei sich die ätherische Lösung unter schwacher Erwärmung trübte und ein dickes Öl ausschied. Die Einwirkung von Kohlensäure wurde dann auf dem Wasserbade beendigt.

Das mit Wasser geschüttelte Produkt lieferte drei Schichten: eine obere ätherische, eine mittlere wäßrige und die untere ölige. Beim Behandeln mit Schwefelsäure zersetzte sich das Öl, und es entstanden zwei Schichten, eine ätherische und eine wäßrige. Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen und dann mit Natriumsulfat entwässert.

Die bei der Zerlegung erhaltene saure Lösung wurde mit der alkalischen Lösung vereinigt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Natriumsulfat gesättigt. Im Destillat dieser Lösung war Buttersäure durch den Geruch erkennbar; eine zur Analyse genügende Menge Silbersalz konnte nicht erhalten werden.

Die ätherische Lösung hat nach dem Abdampfen von Äther und Benzol einen öligen Rückstand hinterlassen, welcher bei der Destillation unter vermindertem Druck 10,4 g Benzhydrylbutyläther vom konstanten Siedepunkt 169° (13 mm), 3 g Substanz ohne bestimmten Siedepunkt (150° — 169° bei 13 mm) und 2 g Tetraphenyläthan vom Schmp. 205° — 206° ergeben hat.

Zweiter Versuch. Es wurde unter denselben Bedingungen das Propylmagnesiumjodid (0,1 Mol.) dargestellt und mit dem Benzhydrylbutyläther bearbeitet. Das Ätherat wurde in 100 ccm Äthyläther gelöst. Bei der Bearbeitung mit Kohlendioxyd unter denselben Bedingungen schied die Lösung ein dickes Öl ab, welches nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure 12 g Benzhydrylbutyläther vom Siedepunkt 168° — 169° (12 mm), sehr wenig niedriger siedender Frak-

tion und 2 g Tetraphenyläthan (Schmp. 205°--206°) gab. Die wäßrige saure Lösung hatte keinen Buttersäuregeruch.

Dritter Versuch. Zu dem Propylmagnesiumjodid (0,1 Mol.) wurden 24 g Benzhydrylbutyläther gefügt, und das Gemisch wurde während einer Stunde auf dem Wasserbade bei 50°—55° unter Umschütteln erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in 100 ccm Äthyläther gelöst und die Lösung nach dem Absetzen von unverbrauchtem Magnesiumpulver in einen Scheidetrichter abgegossen. In die so erhaltene Lösung wurde trocknes Kohlendioxyd während einer Stunde eingeleitet (die Lösung wurde durch ein Rohr mit Calciumchlorid vor Feuchtigkeit geschützt). Gegen Ende dieser Reaktion sammelte sich ein dickes hellgelb gefärbtes Öl unter der ätherischen Lösung; dieses Öl wurde von der ätherischen Lösung getrennt und in einem Wurtzschen Kolben gesammelt. Das Öl (14 g) wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter den folgenden Bedingungen zerlegt: der Wurtzsche Kolben wurde mit einem Tropftrichter versehen, und seine Kondensationsröhrchen wurden mit fünf V-förmigen Röhren verbunden, deren erste mit Calciumchlorid, die folgenden drei mit Natronkalk und Calciumchlorid wie zur Elementaranalyse und die fünfte mit Calciumchlorid gefüllt waren; das fünfte Rohr wurde mit einem Gasometer verbunden; die mit Natronkalk und Calciumchlorid gefüllten Röhren wurden vor und nach dem Versuche gewogen. Durch Zusatz von Schwefelsäure zersetzte sich das Öl unter Schäumen, und es entwickelte sich ein Gas, das zum Teil von Natronkalk absorbiert wurde, zum Teil aber in das Gasometer ging. Da ein Teil Kohlendioxyd in dem Kolben und in dem ersten V-förmigen Rohre blieb, haben wir nicht alles bei der Reaktion entstandene Kohlendioxyd gesammelt und gewogen.

Bei diesem Versuche wurden 176 ccm Gas (14° und 736 mm) und 0,5765 g Kohlendioxyd erhalten; die wäßrige Lösung wurde von der Ölschicht abgetrennt; sie zeigte die Anwesenheit von Magnesiumsalz und Jodwasserstoff.

Die ätherische Lösung schied am anderen Tag noch eine durch Jod gefärbte Ölschicht aus, welche abgetrennt und in demselben Kolben mit Schwefelsäure zerlegt wurde; das entwickelte Gas gab mit Kalkwasser reichlich Calciumcarbonat.

Das bei diesen zwei Versuchen der Zerlegung erhaltene

Öl wurde zur ätherischen Lösung gefügt, und alles noch einmal mit Schwefelsäure bearbeitet, mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid entwässert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck (13 mm) wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. 155°—169° (5 g), 2. 169°—170° (7 g) und ein kristallinischer Rückstand. Die erste Fraktion stellte ein Gemisch von Benzhydryläther mit Kohlenwasserstoffen dar.

Die zweite Fraktion war Benzhydrylbutyläther, mit einer sehr kleinen Menge Kohlenwasserstoff verunreinigt.

0,1580 g gaben 0,4956 CO₂ und 0,1226 H₂O.

C ₁₇ H ₂₀ O.	Ber.	C 84,93	H 8,41 %
	Gef.	C 85,56	H 8,68 „.

Der Rückstand, aus Eisessig umkristallisiert, schmolz bei 205°—206°, war also Tetraphenyläthan.

Vierter Versuch. Es wurde aus 1,2 g Magnesium und 10 g Propyljodid in 50 g Benzol das Propylmagnesiumjodid dargestellt; zu dieser magnesiumorganischen Verbindung wurden 12 g Benzhydrylpropyläther gefügt, und das Gemisch während 30 Minuten bei 40°—50° auf dem Wasserbade geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in 100 ccm Äthyläther gelöst und mit trockenem Kohlendioxyd behandelt; dabei schied die Lösung nur eine geringe Menge Öl aus. Das entstandene Öl reagierte gar nicht mit Wasser, bei der Bearbeitung mit Schwefelsäurelösung zersetzte es sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd (1,432 g) und einem Natronkalk gegenüber indifferenten Gas (263 ccm bei 16° und 750 mm).

Aus der ätherischen Lösung wurden 10 g Benzhydrylpropyläther vom Siedep. 161° (12 mm) erhalten.

Wir hoffen bei weiteren Untersuchungen solche Bedingungen der Zerlegung des bei der Einwirkung von Kohlendioxyd erhaltenen Produktes mit einer Säure zu finden, daß es gelingen wird, organische Säuren zu erhalten.

Diese Arbeit ist in dem organisch-chemischen Laboratorium der Städtischen Universität Schanjawsky in Moskau ausgeführt worden.

Moskau, November 1912.

Über Fluoresceinäther und -ester;¹⁾

von

Hans von Liebig.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Gießen
(Prof. Dr. A. I. Naumann).

In ihrer Abhandlung über die Äther des Oxyhydrochinonbenzeins²⁾ können Kehrman und Günther „nicht umhin, ihrem Befremden darüber Ausdruck zu geben, wie v. Liebig³⁾ die Resultate anderer Forscher behandelt, wenn sie seinen Theorien im Wege sind.“ Sie meinen ferner, ich sollte mir „doch die Mühe geben, die betreffenden Versuche nachzumachen.“ Ich komme dieser Auffassung umso bereitwilliger nach, als einige der Kehrman'schen Angaben bereits in die neue Auflage von Richters organischer Chemie⁴⁾ aufgenommen worden sind, und der Abschnitt über das Fluorescein in diesem Lehrbuch ein Musterbeispiel dafür bietet, wie selbst bei so gründlich durchgearbeiteten Farbstoffen wie dem Fluorescein ein weiteres Durchforschen keine überflüssige Arbeit darstellt; besonders da gerade derartige Körper als zuverlässige Grundlage für theoretische Betrachtungen herangezogen zu werden pflegen.

Die neue Auflage des Lehrbuchs übernimmt z. B. von den älteren wieder die Angabe, das Fluorescein bilde aus alkalischer Lösung gefällt „gelbrote“ Flocken. In Wirklichkeit gibt es eine gelbrote Modifikation des Fluoresceins überhaupt nicht; aus alkalischer Lösung wird das Fluorescein durch Säuren in rein hellgelben Flocken ohne jede Spur einer roten Tönung ausgefällt. Wie ich gezeigt habe⁵⁾, lassen sich verschiedene rein gelbe, vermutlich monomolekulare Modifikationen des Fluoresceins auch in schönen Krystallen gewinnen. Beim Stehen wandeln sich die gelben Flocken in die rein rote, wahrscheinlich polymolekulare Form; dabei entstehen

¹⁾ Eingegangen am 28. April 1913.²⁾ Ber. 45, 2885 (1912).³⁾ Dies. Journ. [2] 85, 135 (1912). ⁴⁾ 11. Aufl., Bd. II, 574 (1913).⁵⁾ Dies. Journ. [2] 85, 258 und 86, 498 (1912).

intermediär Gemische aus gelben und roten Teilchen, die allerdings den Gesamteindruck des Gelbroten machen können; in diesem Zustand ist aber das Gemenge nicht mehr flockig, sondern pulvrig, und meistens lassen sich schon mit dem bloßen Auge die gelben und roten Teilchen deutlich unterscheiden.¹⁾

Von den Dialkylverbindungen führt das Lehrbuch sowohl Äther wie Ätherester an, von den Monoalkylverbindungen unterdrückt es merkwürdigerweise die Äther, die von einem gewissen Interesse sind, weil sie, wie das Fluorescein selbst, theoretisch in einer farblosen Lacton- und in einer farbigen Chinonform vorkommen müßten. In meinen letzten Veröffentlichungen²⁾ habe ich vier Monomethylätherformen des Fluoresceins beschrieben, einen stark gelben vom Schmp. 266°, zwei schwach gelbe vom Schmp. 265° (dem O. Fischer und Hepp-schen Äther³⁾ vom Schmp. 262° entsprechend) und 272°, und einen farblosen vom Schmp. 256°—257°. Wie dort schon erwähnt, stimmten die Analysenergebnisse dieses farblosen, für die Lactonform gehaltenen Äthers bedeutend besser auf eine Dimethyl- als auf eine Monomethylverbindung. Die weitere Untersuchung ergab eine unvermutete Aufklärung. Der farblose Äther war durch Verseifen des farbigen Dimethyläther-esters vom Schmp. 208° mit äthylalkoholischem Kali erhalten worden. Als nun das äthylalkoholische Kali durch methylalkoholisches ersetzt wurde, wurde unter den gleichen Vor-sichtsmaßregeln wieder ein farbloser Äther erhalten, der nun aber den Schmp. 272°, also den der einen als schwach gelb beschriebenen Modifikation, und richtige Zusammensetzung zeigte. Zur Nachprüfung wurde durch Verseifen des Diäthyl-äthers der Monomethyläther des Fluoresceins dargestellt; derselbe schmilzt ganz rein bei 253°—254°.⁴⁾ Es ist also merk-würdigerweise bei der Verseifung des Dimethyläthers mit

¹⁾ A. v. Baeyer [Ann. Chem. 183, 5 u. 6 (1876)] schildert die Ver-hältnisse ganz richtig; er hat das gefällte Fluorescein nur nicht lange genug stehen gelassen, bzw. erwärmt und schreibt daher: „Das gefällte Fluorescein bildet in trockenem Zustand ein gelbrotes Pulver“; von einer Fällung in gelbroten Flocken ist nirgends die Rede.

²⁾ Dies. Journ. [2] 85, 275 u. 86, 503, 505 u. 507 (1912).

³⁾ Ber. 28, 397 (1895).

⁴⁾ Nietzki u. Schröter [Ber. 28, 47 (1895)] geben 251° an.

äthylalkoholischem Kali ein Teil des Methyls durch Äthyl ersetzt worden, und der als Methyllactonäther beschriebene Körper vom Schmp. 256° — 257° war fast reiner Äthyllactonäther, dessen Schmelzpunkt durch eine geringfügige Beimengung von Methyläther etwas in die Höhe gedrückt wurde; tatsächlich konnten bei einer Wiederholung der äthylalkoholischen Verseifung auch rein weiße Prismen vom Schmp. 253° — 254° erhalten werden. Der Äther vom Schmp. 272° ist dann also der Methyllactonäther, der gelbe Äther vom Schmp. 266° der chinoide Äther; der Äther vom Schmp. 265° bzw. 262° ist entweder ein Gemisch oder wahrscheinlicher eine polymolekulare Form, ähnlich wie der von mir beschriebene tetramolekulare Methyläther¹⁾, zu dem ich inzwischen auch die entsprechende Äthylverbindung dargestellt habe.

Den Methylester des Fluoresceins, $C_{19}H_{11}O_3 \cdot COOCH_3$, haben Kehrman und Dengler²⁾ zur Darstellung ihres „Phenolbetains“ des Fluoresceins vom Schmp. 176° — 177° benutzt. Für die auch von Richter aufgenommene Verbindung geben Feuerstein und Wallach³⁾ den Schmp. 252° an. Bei der Methylierung des Fluoresceins mit Dimethylsulfat erhielt ich einen in den Eigenschaften dem Feuersteinschen Ester ganz entsprechenden Körper, der aber bei 282° — 283° schmolz.⁴⁾ Da die Dimethyl- bzw. Äthylsulfatmethylierung auch zu den bekannten farblosen Dimethyl- bzw. Äthyläthern des Fluoresceins vom Schmp. 198° und 181° neue Isomere vom Schmp. 255° und 234° geliefert hatte⁵⁾, wurde von mir auch hier das Vorliegen eines neuen Isomeren vermutet, wenn ich es auch sofort als auffallend bezeichnete⁶⁾, daß bei der Esterifizierung des Fluoresceins mit Alkohol und Salzsäure der Ester vom Schmp. 282° — 283° erhalten wurde und keine Spur eines niedriger schmelzenden. Wie die Nachprüfung ergab, wird auch nach dem Verfahren von Feuerstein und Wallach (Methylierung mit Alkohol und Schwefelsäure)

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 504 (1912).

²⁾ Ber. 42, 377 (1909).

³⁾ Ber. 34, 2641 (1901).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 86, 503 (1912).

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 85, 276 u. 86, 502 (1912).

⁶⁾ Dies. Journ. [2] 86, 493 (1912).

lediglich der Ester vom Schmp. 282°—283° erhalten; ein isomerer Ester vom Schmp. 252° existiert also nicht. Feuerstein und Wallach ist bei der Schmelzpunktsbestimmung vielleicht versehentlich eine Probe reinen Äthylesters in die Hände gekommen, für den sie den Schmp. 242° angeben, der aber ganz rein bei 251°—252° schmilzt.

Das daraus hergestellte „Phenolbetain“ beschreiben Kehrman und Dengler als einen rein in ziegelroten, verfilzten Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmp. 176°—177°, welcher sich etwas in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe auflöst. Sie geben dem neuen Körper die Formel eines Methyläthermethylesters des Fluoresceins, $C_{22}H_{16}O_6$, dieselbe, die auch O. Fischer und Hepp¹⁾ der farbigen Dimethylverbindung vom Schmp. 208° zuerteilt haben, die sie durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Fluoresceinkaliumlösung erhielten. Obwohl die Angaben O. Fischer und Hepps von mir in vollem Umfang bestätigt werden konnten²⁾, streicht die neue Auflage des Richterschen Lehrbuchs den Ester und seine Darstellungsweise und nimmt dafür den Kehrmannschen Ester und seine Darstellungsweise auf.³⁾ Diese Aufnahme erwies sich als unberechtigt; das Kehrmannsche Phenolbetain existiert nicht und ist aus der Literatur zu streichen. Die Methylierung des Fluoresceinmethylesters mit Dimethylsulfat nach der Vorschrift von Kehrman und Dengler liefert lediglich den schon bekannten Dimethyläther vom Schmp. 198° (3,6 Dimethoxyfluoran Kehrmanns) und den farbigen O. Fischer und Heppschen Ester vom Schmp. 208°. Der ganzen Beschreibung nach haben Kehrman und Dengler einen durch das Chlorid des Esters stark verunreinigten Ester in Händen gehabt; sie haben den Ester durch Zerlegung des Chlorids mit Soda dargestellt; das Chlorid entzieht sich aber namentlich in krystallisiertem Zustande sehr lange der vollständigen Zerlegung durch Soda.

¹⁾ Ber. 28, 397 (1895).

²⁾ Dies. Journ. [2] 85, 275 (1912).

³⁾ Als Literatur ist fälschlicherweise Ber. 28, 397 angegeben, wo der O. Fischersche Ester 208° beschrieben ist; auch bei den Aniliden und Phenylhydraziden des Fluoresceins ist diese Stelle fälschlicherweise zitiert.

Da zunächst vermutet wurde, die Kehrmanische Verbindung entspreche vielleicht einer der von mir früher¹⁾ beschriebenen krystallwasserhaltigen Modifikationen, wurden die Ätherester nochmals einer Untersuchung unterzogen, aber keine Verbindung von den Eigenschaften der Kehrmanischen aufgefunden; auch die Darstellung des Dimethylätheresters aus dem Monomethyläther mit Alkohol und Schwefelsäure ergab keine neuen Erscheinungen. Von dem Ätherester waren bis jetzt zwei Krystallisationsformen bekannt, orangegelbe Nadeln oder dunkelrote Prismen.²⁾ Wenn man den Ester über sein Chlorid reinigt, erhält man ihn aus viel Methylalkohol in hellröthlichgelben Prismen, die schon bei 198° schmelzen, sonst aber die gleiche Zusammensetzung wie die Modifikationen vom Schmp. 208° zeigen; durch öfteres Umkrystallisieren aus Essigester oder durch Schmelzen geht er in die höher schmelzende Modifikation über. Die niedriger schmelzende Modifikation gibt mit wässriger Salzsäure ein normales Chlorid, $C_{22}H_{16}O_6 \cdot HCl + 2H_2O$, während der nach der älteren Methode gereinigte Ester ein trimolekulares Chlorid lieferte.³⁾ Bemerkenswert ist die Beständigkeit des Sulfats gegen Wasser; gießt man die schwefelsaure Methylierungsflüssigkeit in viel Wasser und krystallisiert den entstandenen Niederschlag aus Alkohol um, so scheidet sich aus dem Alkohol reines Sulfat in schönen dunkelroten Prismen aus. Es wurden dann auch noch der Methylätheräthylester, $C_{19}H_{10}O_2 \cdot (OCH_3) \cdot COOC_2H_5$, und der Äthyläthermethylester, $C_{19}H_{10}O_2 \cdot (OC_2H_5) \cdot COOCH_3$, des Fluoresceins dargestellt, schön krystallisierende Körper, die aber keine besonderen von den Dimethyl- bzw. Diäthylverbindungen abweichenden Eigenschaften zeigten. An dem Äthyläthermethylester ist der hohe Schmp. 216° auffallend; während in allen andern Fluoresceinäthern und Estern der Ersatz der Methylgruppe durch Äthyl den Schmelzpunkt herunderdrückt, wird er hier erhöht. Der Äthylätheräthylester, $C_{19}H_{10}O_2 \cdot (OC_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, läßt sich nach der O. Fischer und Heppschen Methode ebenso leicht wie die Dimethylverbindung in guter

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 274 (1912).

²⁾ Ber. 28, 397 (1895) und Dies. Journ. [2] 85, 271 (1912).

³⁾ Dies. Journ. [2] 85, 283 (1912).

Ausbeute gewinnen; er zeigt, wie die Dimethylverbindung die Neigung, niedriger schmelzende Modifikationen und Mischverbindungen zu liefern. Im Unterschied zur Methylierung, die sehr wenig farblosen Dimethyläther liefert, wird dabei ziemlich viel farbloser Diäthyläther vom Schmp. 181° gebildet, der zunächst in Form einer Mischverbindung mit dem Ätherester auskristallisiert.

Den farblosen Dimethyläther vom Schmp. 197°—198° läßt die neue Auflage des Richterschen Lehrbuches bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol „wahrscheinlich durch Isomerisation“ entstanden sein. An der zitierten Stelle¹⁾ findet sich eine Begründung dieser ziemlich unwahrscheinlichen Annahme nicht. Da übrigens weder dieser Dimethyläther noch der Ätherester bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol in besserer Ausbeute oder bequemer als nach den älteren Methoden zu erhalten sind, ist die Aufnahme gerade dieses Verfahrens in das Lehrbuch und die Unterdrückung sämtlicher anderer doch wohl kaum gerechtfertigt.

Die am Anfang erwähnte Beanstandung Kehrmanns bezieht sich darauf, daß ich erstens die Existenz des Trimethylätheresters des Fluoresceins auf Grund der Angaben Kehrmanns noch nicht für erwiesen hielt, und zweitens die Vermutung ausgesprochen habe, das wasserlösliche Kehrmannsche Chlorid enthalte wie das aus Salzsäure umkristallisierte Chlorid des Dimethyläthers des Resorcinbenzeins²⁾ zwei Moleküle Salzsäure statt eines. Kehrman und Günther sagen davon³⁾: „Wir stellen demgegenüber hier fest, daß Zweifel an der chemischen Natur und der Zusammensetzung des Esterchlorids des Dimethylfluoresceins nicht mehr gestattet sind, nachdem durch Chlorbestimmung und Leitfähigkeitsmessungen die experimentellen Grundlagen gegeben waren.“ Eine derartige Ver-

¹⁾ Ber. 40, 3603.

²⁾ Dies. Journ. [2] 85, 280 (1912). Die neue Auflage des Richterschen Lehrbuches gibt für das Resorcinbenzein selbst noch den Schmp. 400° [nach Kehrman und Dengler, Ber. 41, 3446 (1908)] an, obwohl beide Forscher inzwischen längst den richtigen Schmp. 333° [Ber. 42, 874 (1910)], der auch von mir bestätigt wurde [Dies. Journ. [2] 85, 245 (1912)], veröffentlicht haben.

³⁾ Ber. 45, 2885 (1912).

dünnung unserer bisherigen Begriffe von „experimenteller Grundlage“ dürfte kaum viel Anklang finden. Selbstverständlich beweisen zunächst einmal die Leitfähigkeitsmessungen für die Zusammensetzung des Esterchlorids nichts; sie beweisen nicht einmal etwas für die Salznatur der Verbindung, da die Oxoniumchloride in wäßriger verdünnter Lösung, wie sie zu den Messungen benutzt werden, stets teilweise in Salzsäure und Base gespalten sind. Die Bemerkung Kehrmanns, die wäßrige Lösung des Chlorids gebe an Äther nichts ab, trifft nicht zu; ich habe beim Schütteln der verdünnten Lösung mit Äther stets einen Rückstand, mehr oder weniger reinen Dimethyläther, erhalten. Und ebenso kann eine Chlorbestimmung unter keinen Umständen entscheiden, was für eine Zusammensetzung die zugrunde liegende Verbindung besitzt. Die Chloride der Mono-, Di- und Trimethylverbindung des Fluoresceins erfordern theoretisch 9,28 %, 8,99 % und 8,69 %; Kehrman und Dengler finden 8,78 %, und wegen dieser „Grundlage“ sollen nun Zweifel an der Zusammensetzung und der Trimethylesterkonstitution nicht mehr gestattet sein! Von den Chlorplatinaten geben Kehrman und Dengler auch C- und H-Bestimmungen. Die entsprechenden Salze $(C_{23}H_{19}O_5)_2PtCl_6$, $(C_{22}H_{17}O_5)_3PtCl_6$ und $(C_{21}H_{15}O_5)PtCl_6$ erfordern 47,66 %, 46,72 % und 45,72 % C, 3,28 %, 3,08 % und 2,71 % H. Kehrman und Scheunert finden 46,74 % C und 3,84 % H; nach ihren Grundsätzen müßte also für sie das Vorliegen einer Dimethylverbindung, nicht das einer Trimethylverbindung über jeden Zweifel erhaben sein. In Wirklichkeit beweisen hier die Elementaranalysen ebensowenig wie die Chlorbestimmungen, weil diese Verbindungen meistens mit Wasser oder Alkohol krystallisieren. Das Einzige, was für die Trimethylverbindung spricht, ist der Weg der Darstellung aus dem Dimethyläther mit Salzsäure und Alkohol; zwingend ist dieser Beweis aber auch nicht.

Auch für die Frage, ob das wasserlösliche Chlorid 2 Mol. Salzsäure oder nur eines enthalte, ist die Chloranalyse Kehrmanns nicht entscheidend. Kehrman und Scheunert haben nämlich ihre Analysesubstanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; bei Oxoniumsalzen mit 2 Mol. Säuren pflegt aber das 1 Mol. stets lockerer gebunden zu sein, und es wäre auffallend, wenn ein bei 100° getrocknetes Salz noch seine

beiden ursprünglichen Moleküle behielte; gewöhnlich vertragen schon die einsäurigen Verbindungen diese Behandlung nicht.

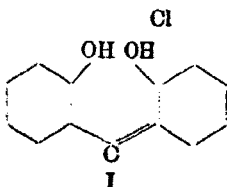
Tatsächlich kann auch die von Kehrmann und Scheunert gefundene Chlorzahl 8,78 % nur auf einer versehentlichen Verwechslung von getrockneter mit ungetrockneter Substanz beruhen; das Chlorid verliert zwar, wie Kehrmann und Scheunert richtig bemerken, kein Chlormethyl, aber es spaltet bei 100° Salzsäure ab und verliert auch Methylalkohol; nach 3—4stündigem Trocknen im Wasserbadschrank ist der Chlorgehalt von 8—9 % auf etwa 3—4 % gesunken; die zurückbleibende Substanz ist nur mehr zum geringen Teil in Wasser löslich; kalter Methylalkohol löst sie ebenfalls nur mehr teilweise unter Zurücklassung von Dimethyläther; die Methylalkohollösung hinterläßt beim Verdunsten ein Gemisch des Dimethyläthers mit einem Chlorid, das nicht mehr die Eigenschaften des ursprünglichen Chlorids besitzt. Auch die nur exsiccatorrockene Substanz, die dem Kehrmann und Scheunertschen Befund entsprechende Chlorzahlen zwischen 8 % und 9 % liefert, entspricht auf keinen Fall der von ihnen angegebenen Zusammensetzung $C_{23}H_{19}O_5Cl$, die zwar 8,64 % Cl, aber 67,23 % C und 4,62 % H erfordert, während die Elementaranalysen Kohlenstoffgehalte von 57 %—58 % und ungefähr 5,3 % H ergaben. Allem Anscheine nach liegen in den mit Äther ausgefällten Blättchen ziemlich verwickelte Gemische, wahrscheinlich von einem bimolekularen Di- und Trichlorid vor. Wenigstens erhält man, wenn man diese Blättchen in Wasser löst und starke Salzsäure zufügt, ein in großen, schönen Prismen krystallisierendes Chlorid, das auf 2 Mol. Äther 3 Mol. Salzsäure und 8 Mol. Wasser enthält. Ebenso ist das Sulfat, das man leicht und in besserer Ausbeute als das Chlorid durch Methylieren des Dimethyläthers mit Schwefelsäure und Methylalkohol erhält, ein saures Salz von der Zusammensetzung $(C_{23}H_{18}O_5 \cdot H_2SO_4)_2 + 3H_2O$, während die Sulfate des Fluoresceins und seines Methyläthermethylesters auf 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Base enthalten.

Die letztere Bildungsweise spricht ebenso wie die des Chlorids für das Vorliegen eines Methylesters des Dimethyläthers, wie es Kehrmann annimmt. Der experimentelle Beweis dafür konnte auf einfache Weise erbracht werden. Die

Salze lassen sich nämlich mit Eisessig und Zink reduzieren und liefern dabei den von mir schon früher durch Methylierung des Fluoresceins erhaltenen Dimethyläthermethylester¹⁾ des Fluoresceins, über dessen Konstitution kein Zweifel sein kann. Andererseits ließ sich dieser Fluoresceinester oxydieren zu den Salzen der Fluoresceinverbindung; der größere Teil wird dabei allerdings, wie schon früher bemerkt²⁾, zu dem Dimethyläther des Fluoresceins vom Schmp. 198° verseift.

Die Salze des Fluoresceindimethyläthermethylesters sind wie die des Resorcinbenzeindimethyläthers³⁾ bemerkenswert wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser, die, wie es nahe liegt, Kehrman auf die Salznatur zurückführt.

Ich habe schon früher die Vermutung ausgesprochen⁴⁾, diese Löslichkeit beruhe auf der Aufspaltung der Sauerstoffbrücke zu einem Körper der Formel I, in dem die Gruppe $\text{C} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ ähnlich wie eine Sulfosäuregruppe wirke. Wenn dies



auf die wasserlöslichen Fluoresceinestersalze zutrifft, ergibt sich daraus eine beachtenswerte Folgerung. Die blaue Farbe der alkalischen Hydrochinonphtaleinlösungen habe ich⁵⁾ auf eine

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 511 (1912).

²⁾ Dies. Journ. [2] 86, 515 (1912).

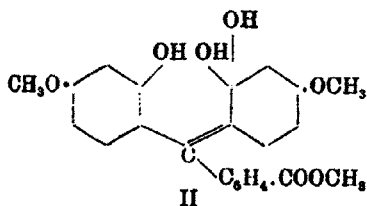
³⁾ Kehrman und Scheunert [Ber. 45, 2885 (1912)] bestätigen inzwischen meinen Befund, wonach das aus wäßriger Salzsäure auskristallisierte Chlorid dieses Äthers 2 Mol. Salzsäure enthält [Dies. Journ. [2] 85, 280 (1912)]. Da das 2. Mol. Salzsäure nicht in ihre Oxoniumtheorie paßt, muß es anders, als das erste, nämlich „additionell“ gebunden sein. Zu meinem weiteren Befund, wonach das Resorcinbenzein beim Kochen mit Alkali Alkalisalze mit nur einem Atom Metall bildet, hat Kehrman noch nicht Stellung genommen; diese Tatsache ist meines Erachtens mit der Kehrman'schen Oxoniumbetainformel nur dann in Einklang zu bringen, wenn man das Resorcinbenzein für eine stärkere Base als Natrium- oder Kaliumhydroxyd erklärt.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 85, 134 (1912).

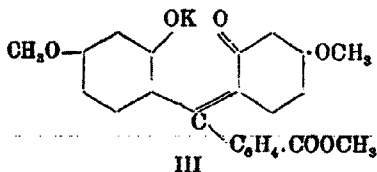
⁵⁾ Ann. Chem. 360, 165 (1908).

Aufspaltung der Sauerstoffbrücke unter chinoider Umlagerung des einen Kerns zurückgeführt. A. v. Baeyer¹⁾ hat diesen Gedanken aufgegriffen und neben einer parachinoiden Formel auch eine orthochinoide in Betracht gezogen.

A. v. Baeyer hat dann ferner die blaue Farbe der alkalischen 4,5-Dinitrofluoresceinlösungen auf dieselbe Brückenaufspaltung zurückgeführt und stellte dafür ebenfalls eine o- und p-chinoide Formel zur Erörterung; das blaue Tetraalkiumsalz des 4,5-Dinitrofluoresceins wurde dann von mir auch in kristallisierter Form dargestellt.²⁾ War meine Vermutung der offenen Brücke in den Dimethyläthermethylester-salzen des Fluoresceins richtig, so mußte bei der Verseifung der Säureverbindungen primär eine Verbindung der Formel II



entstehen, die sich dann leicht in die o-chinoide Form III unter Bildung eines Alkalisalzes umlagern konnte. Die Bil-

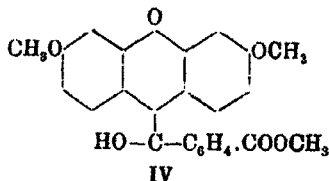


dung dieses o-Chinons hätte sich aber sofort erkennen lassen müssen, da es in Analogie mit dem Hydrochinonphtalein und dem 4,5-Dinitrofluorescein von blauer Farbe sein sollte. Das ist nun in der Tat auch der Fall. Behandelt man die Säureverbindungen mit verdünnter Natron- oder Kalilauge, so wird der größere Teil verseift; ein kleiner Teil geht aber mit reiner, tiefblauer Farbe in Lösung. Beim Stehen entfärbt sich die Lösung rasch unter Abscheidung des Dimethyläthers. Mit

¹⁾ Ann. Chem. 372, 112 (1910).

²⁾ Dies. Journ. [2] 86, 499 (1912).

starker Kalilauge gehen die Säureverbindungen über in ein schön krystallisiertes, tiefblaues Kaliumsalz, das, im Exsiccator aufbewahrt, ziemlich rasch eine braune Färbung annimmt; es besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{19}O_6 \cdot K + H_2O$. Der Satz Kehrmanns: „Durchgreifende Alkylierung verwandelt das ziemlich stark saure Fluorescein . . . in ausschließlich und stark basische Derivate“¹⁾ ist also nicht ganz zutreffend; es bedarf wohl auch keiner weiteren Erörterung, daß sich für die Bildung des blauen Alkalisalzes in der Kehrmannschen Formel kaum ein Anhaltspunkt findet. Behandelt man das frisch dargestellte Salz auf dem Filter mit Wasser, so geht ein Teil mit tiefblauer Farbe in Lösung; gleichzeitig tritt aber Zerlegung ein; es bleibt ein alkalifreier Teil ungelöst, der die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_6$ besitzt und wahrscheinlich den reinen Dimethyläthermethyl ester des Fluoresceins von der Formel IV darstellt. Dieser Körper löst sich in Alkali nicht mehr mit



tiefblauer Farbe; er stellt also weder die zu den Alkalisalzen gehörige Säure, noch die zu den Säureverbindungen gehörige Base dar; seine Untersuchung ist noch nicht beendet. Die den Salzen zugrunde liegende Verbindung konnte indes aus den Alkalisalzen, wenn auch vorläufig nur in sehr geringen Mengen, ebenfalls gewonnen werden; einmal rein dargestellt, ist sie ziemlich beständig. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_6 + H_2O$ und löst sich in fixen Alkalien sofort mit tiefblauer Farbe ohne Fluoreszenz. In Säuren löst sie sich merkwürdigerweise nicht, wie das Fluorescein selbst und seine übrigen Abkömmlinge mit gelber, sondern mit tieferer Farbe, die allerdings bald in reines Gelb übergeht. Für die in die neue Auflage des Richterschen Lehrbuches an dieser Stelle aufgenommene Gombergsche Annahme, die gelben Säuresalze

¹⁾ Ann. Chem. 372, 296 (1910).

der fluoresceinartigen Körper entsprächen den farbigen Salzen des Triphenylcarbinols, ist gerade dieser Ester¹⁾ wegen der Alkylbesetzung sämtlicher Phenolhydroxyle das denkbar ungünstigste Beispiel.

Durch die Auffindung dieses blauen Alkalisalzes ist eine neue Brücke vom Fluorescein zum Hydrochinonphtalein und seinen Verwandten geschlagen; auch für die dem blauen Alkalisalz des Monohydrochinonbenzeins von A. v. Baeyer erteilte o-chinoide Formel²⁾ liegt in dem Vorhergehenden eine indirekte Bestätigung. Nur scheint mir auch hier die Bildung der orthochinoiden Carbonylgruppe aus einer orthochinoliden $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix}$ gruppe wahrscheinlicher zu sein, als die aus dem farblosen Carbinolchlorid, die v. Baeyer annimmt; es wird darauf in einer späteren Veröffentlichung zurückzukommen sein.

Experimenteller Teil.³⁾

Alkylierung des Fluoresceins mit Jodalkyl.

Der aus dem alkalischen Filtrat der Ätheresterdarstellung⁴⁾ ausgefällte Niederschlag wird in Natronlauge gelöst und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Der abgesaugte Niederschlag wird durch Extraktion mit 500 ccm Alkohol völlig in Lösung gebracht; die Lösung wird bis auf 100—150 ccm eingeeengt. Beim Stehen scheidet sich die Hauptmasse des Monomethyläthers vom Schmp. 265° aus. Die Mischäthernatur dieser Verbindung wurde durch Darstellung⁵⁾ des Kaliumsalzes bestätigt.

0,2 g gaben 0,058 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{K} \cdot \text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{K}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	Ber. K 13,32 %
	Gef. K 13,00 „

¹⁾ Dabei ist im Richter fälschlicherweise Ann. Chem. 371, 326 zitiert.

²⁾ Ann. Chem. 372, 85 (1910).

³⁾ Soweit die folgenden Vorschriften sich an schon veröffentlichte anschließen, sind die Mengenverhältnisse zur Erzielung der jeweils größten Ausbeuten auf die einfachste Weise abgeändert.

⁴⁾ Dies. Journ. [5] 86, 503 (1912).

⁵⁾ Wie das Natriumsalz. Dies. Journ. [2] 86, 510 (1912).

Die Natriumbicarbonatlösung enthält den tetramolekularen Methyläther vom Schmp. 333°¹⁾ und bei unvollständiger Methylierung noch etwas Fluorescein. Nietzki und Schröter²⁾ haben bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Fluoresceinkalium auch den Monoäthylester des Fluoresceins erhalten; bei der Jodmethylierung bzw. -äthylierung konnte ich ihn nicht auffinden.

Der farbige Diäthylätherester vom Schmp. 159° sowie der Monoäthyläther lassen sich nach den für die Methylierung gegebenen Vorschriften³⁾ (35 g Jodäthyl) in guter Ausbeute (15–20 g) gewinnen. Der in Natronlauge unlösliche Teil enthält auch etwas farblosen Diäthyläther vom Schmp. 181°, der durch Schütteln mit 2–3 prozent. kalter Salzsäure, die nur den farbigen Ätherester löst, abgetrennt werden kann.

Die Natriumbicarbonatlösung liefert einen dem Methyläther entsprechenden tetramolekularen Äthyläther, der wie der Methyläther durch Umkrystallisieren aus Benzolalkoholgemisch gereinigt wird. Schmp. 330°–331°.

0,1526 g gaben 0,4009 g CO₂ und 0,0559 g H₂O.

(C ₂₀ H ₁₈ O ₆) ₄ C ₁₂ H ₁₀ O ₆ + H ₂ O.	Ber. C 71,61	H 3,78 %
	Gef. C 71,64	H 4,03 „

Monomethylaktonäther vom Schmp. 272°.

Wird der farbige Dimethylätherester vom Schmp. 208° nach der früher gegebenen Vorschrift⁴⁾ statt mit äthylalkoholischem mit methylalkoholischem Kali verseift, so wird der Laktonäther vom Schmp. 272° erhalten. Statt der dort gegebenen Reinigungsvorschrift kann auch die gesamte Masse im Soxhletapparat mit Essigester unvollständig extrahiert werden; bereits nach wenigen Abhebungen ist der zurückbleibende Teil fast rein weiß und kann durch wiederholtes Kochen mit Essigester und Tierkohle ganz farblos erhalten werden. Man verwendet als Ausgangsstoff vorteilhaft die in Prismen krystallisierte Form der Dimethylverbindung (s. u.). Auch aus den bei der direkten Methylierung mit Jodmethyl oder -äthyl er-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 504 (1912).

²⁾ Ber. 28, 49 (1895).

³⁾ Dies. Journ. [2] 86, 502 (1912) und oben.

⁴⁾ Ebenda S. 505.

haltenen Monomethyläthergemischen lassen sich die Laktoneäther nach den beiden Vorschriften rein weiß gewinnen. Der Äthyllaktonäther schmilzt bei 253°—254°.

0,161 g, 0,1567 g gaben 0,43 g, 0,4173 g CO₂ und 0,0604 g, 0,0591 g H₂O.

C ₁₁ H ₁₄ O ₃ .	Ber.	C	72,83	H	4,04	%
	Gef.	C	72,84; 72,81	H	4,16; 4,19	„

Monoäthyllaktonäther.

Auch die Verseifung mit äthylalkoholischem Kali wurde wiederholt und gab dieselben Analysenresultate wie früher.¹⁾ Schmp. 253°—254°. Die äthylalkoholische Verseifungslauge ist tief dunkelrot gefärbt, die methylalkoholische hellrot.

0,1611 g gaben 0,4338 g CO₂ und 0,0649 g H₂O.

C ₁₁ H ₁₆ O ₃ .	Ber.	C	73,38	H	4,44	%
	Gef.	C	73,43	H	4,47	„

Dimethylätherester 208° aus Monomethyläther.

20 g Monomethyläther vom Schmp. 265°, 266° oder 272° wurden mit 50 ccm Methylalkohol und 15 ccm reiner starker Schwefelsäure 5—6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.²⁾ Gießt man die Lösung in 1 l Wasser und krystallisiert den abgesaugten Niederschlag aus Alkohol um, so scheiden sich aus dem Alkohol dunkelrote, prismatische Krystalle des Sulfats der Dimethylverbindung aus, die sich kurz über 140° zersetzen.

0,1525 g gaben 0,3538 g CO₂ und 0,0612 g H₂O. — 5,008 mg gaben 1,52 mg BaSO₄.

(C ₁₂ H ₁₆ O ₃) ₂ · H ₂ SO ₄ + H ₂ O.	Ber.	C	63,15	H	4,30	S	3,32	%
	Gef.	C	63,27	H	4,45	S	4,15	„

Zur Darstellung der freien Dimethylverbindung wird das Reaktionsgemisch statt in Wasser in 1 l verdünnte Natronlauge gegossen. Der abgesaugte Niederschlag wird einmal aus 100 ccm Alkohol umkrystallisiert. 5 g der auskrystallisierten gelben Nadeln werden in 100 ccm 4 prozent. wäßriger Salzsäure kochend gelöst; beim Erkalten krystallisiert das Chlorid

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 505 (1912).

²⁾ Vorschrift von Feuerstein u. Wallach [Ber. 34, 2641 (1901)] für die Fluoresceinmethylierung.

40 von Liebig: Über Fluoresceinäther und -ester.

in roten Nadeln aus. Diese Nadeln werden in wenig kaltem Alkohol gelöst, die Lösung wird in verdünnte wäßrige Ammoniaklösung eingetragen. Der abgesaugte Niederschlag wird auf dem Wasserbad getrocknet und aus Methylalkohol (auf 5 g Substanz 100 g Methylalkohol) umkrystallisiert. Er scheidet sich dann in schönen, gelbroten Prismen aus (etwaige zuerst sich ausscheidende hellgelbe Nadeln lagern sich beim Stehen um), die bei 198° schmelzen und durch wiederholtes Umkrystallisieren, am besten aus Essigester, in die bei 208° schmelzende Modifikation übergehen. Diese Reinigungsmethode ist die zuverlässigste auch für das durch die Jodmethylierung oder die Dimethylsulfatmethylierung erhaltene Rohprodukt.

0,1334 g¹⁾ gaben 0,3589 g CO₂ und 0,0541 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₆ O ₅ .	Ber.	C 73,33	H 4,44 %
	Gef.	C 73,37	H 4,50 „

Methylätheräthylester des Fluoresceins,



Aus den Monomethyläthern genau wie der Dimethyläther unter Ersatz der 50 ccm Methylalkohol durch Äthylalkohol. Schmp. 194°—195°.

0,1416 g gaben 0,382 g CO₂ und 0,0617 H₂O.

C ₂₃ H ₁₆ O ₅ .	Ber.	C 73,79	H 4,31 %
	Gef.	C 73,57	H 4,84 „

Äthyläthermethylester, C₁₉H₁₁O₂ · OC₂H₅ · COOCH₃.

Wie der Dimethylätherester unter Ersatz des Monomethyläthers durch den Monoäthyläther. Gelbrote Prismen oder Nadeln. Schmp. 216°.

0,1437 g gaben 0,3813 g CO₂ und 0,0616 g H₂O.

(C ₂₃ H ₁₅ O ₅) ₂ + H ₂ O.	Ber.	C 72,06	H 4,96 %
	Gef.	C 72,36	H 4,76 „

Fluoresceinmethylester.

20 g Fluorescein, 50 ccm reiner Methylalkohol (er braucht nicht absolut zu sein), 15 ccm reine starke Schwefelsäure werden 5—6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Rohprodukt

¹⁾ Gelbrote Prismen vom Schmp. 198°.

wird noch heiß mit 50 ccm Methylalkohol vermischt (bei der Äthylierung wird das Rohprodukt besser in 1 l Wasser gegossen) und über Nacht stehen gelassen. Der Methylester hat sich dann vollständig in Form seines Sulfats ausgeschieden. Das Chlorid (bei der Äthylierung der abgesaugte Niederschlag) wird in wenig Natronlauge (5—10 Prozent.)¹⁾ gelöst und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Der abgesaugte Niederschlag (gehärtetes Filter!) wird mit wenig Wasser gewaschen, dann im Mörser mit verdünnter Essigsäure zerrieben, nochmals abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Dann wird er im Soxhletapparat mit Aceton 6—8 Stunden lang extrahiert; der Methylester bleibt dabei größtenteils ungelöst; vom Äthylester gehen beträchtliche Mengen in das Aceton und müssen durch Einengen zurückgewonnen werden. Die durch das Aceton nicht gelösten Mengen werden durch Extraktion mit Alkohol umkristallisiert. Schmp. des Methylesters 282°—283°, des Äthylesters 250°—251°. Feuerstein und Wallach²⁾ geben für den Äthylester 242°, Nietzki und Schröter³⁾ 247° an. Kehrman und Dengler⁴⁾ lassen bei der Methylierung des Methylesters in Nitrobenzol nach Zusatz des Methylsulfats die Temperatur so lange in der Nähe des Siedepunktes halten, bis sich nach Verlauf einiger Minuten der Ester gelöst hat. Sie scheinen demnach keinen reinen Ester verwendet zu haben; der reine Ester löst sich nach Zusatz von Methylsulfat bei 150° sofort völlig klar auf.

Chloride der farbigen Dialkylätherester.

$C_{19}H_{10}O_3 \cdot OCH_3 \cdot COOCH_3 \cdot HCl$. 5 g Dimethylätherester (Prismenform) werden in 100 ccm 4—5 Prozent. Salzsäure

¹⁾ Verwendet man statt der Natronlauge etwas über die berechnete Menge Soda, so löst sich das Sulfat zunächst auf, um alsbald einen fein pulverigen roten Niederschlag fallen zu lassen, das Natriumsalz des Sulfats, $C_{21}H_{14}O_5 \cdot HSO_4Na$; die Erscheinung entspricht ganz der Bildung des Ammoniumsulfates des Acetylfloresceinsulfats [Dies. Journ. [2] 85, 279 (1912)]. Wahrscheinlich war das von Feuerstein und Wallach [Ber. 34, 2641 (1901)] beobachtete Natriumsalz des Esters ebenfalls ein Natriumsulfatsalz

²⁾ Ber. 34, 2641 (1901).

³⁾ Ber. 28, 46 (1895).

⁴⁾ Ber. 42, 877 (1909).

42 von Liebig: Über Fluoresceinäther und -ester.

kochend gelöst. Aus dem Filtrat krystallisiert das Chlorid in roten Nadeln.

0,17 g gaben 0,3792 g CO₂ und 0,079 g H₂O. — 4,901 mg gaben 1,557 g AgCl.

C₁₂H₁₀O₅.HCl + H₂O. Ber. C 61,04 H 4,85 Cl 3,20 %
Gef. C 60,83 H 5,16 Cl 7,85 „.

C₁₉H₁₀O₃.OC₂H₅.COOC₂H₅.HCl. Wie oben. Gelbrote Nadeln.

0,151 g gaben 0,3519 g CO₂ und 0,0795 g H₂O. — 7,319 mg gaben 2,165 mg AgCl.

(C₂₄H₂₀O₅.HCl)₂ + 3 H₂O. Ber. C 63,78 H 5,31 Cl 7,86 %
Gef. C 68,55 H 5,84 Cl 7,31 „.

C₁₉H₁₀O₂.OCH₃.COOC₂H₅.HCl. Wie oben. Gelbrote Nadeln.

0,1706 g gaben 0,4170 g CO₂ und 0,0709 g H₂O. — 7,05 mg gaben 2,223 mg AgCl.

C₁₃H₁₀O₅.HCl. Ber. C 67,23 H 4,62 Cl 8,7 %
Gef. C 66,67 H 4,61 Cl 7,8 „.

Trimethylätherester des Fluoresceins.

Zur Darstellung des Chlorids der Trimethylverbindung des Fluoresceins gingen Kehrman und Scheunert¹⁾ von dem farblosen Dimethyläther (3,6-Dimethoxyfluorescein) aus. Dieser Äther ist nach allen, bis jetzt bekannten Darstellungsweisen nur umständlich und in schlechter Ausbeute zu erhalten. Ein so großer Umweg es auch zunächst zu sein scheint, so ist doch seine bei weitem bequemste und schnellste Darstellungsmethode die aus Fluorescein über die Trimethyl- und Dimethylverbindung des Fluoresceins; die Ausbeuten sind bei Anwendung der angegebenen Mengenverhältnisse sehr gut.

Fluorescein.²⁾

40 g Fluorescein werden mit 60 g Zinkstaub und 400 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht; die wasserklare Lösung wird kochend in 1 l Wasser hineinfltriert. Über Nacht sind 30—32 g reines Fluorescein in bräunlich gefärbten Blättchen auskrystallisiert.

¹⁾ Ann. Chem. 372, 827 (1910).

²⁾ Vgl. Dies. Journ. [2] 85, 268 (1912).

Dimethoxyfluoresceinmethylester.¹⁾

30 g Fluorescein werden in 65 ccm 88 prozent. Kalilauge gelöst und bei Wasserbadwärme 40 ccm Dimethylsulfat zugegeben. Es wird dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang nach Ablauf der heftigen Reaktion auf dem Wasserbad erwärmt; dann wird mit Wasser bis auf etwa $\frac{3}{4}$ —1 l aufgefüllt und noch etwas Alkali zugegeben. Nach 12 Stunden wird abgesaugt und der Rückstand — fast reiner Trimethylester — aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 15—25 g.

Dimethoxyfluorescein.

Das alkalische Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert; der abgesaugte Niederschlag wird in heißem Alkohol gelöst und der Alkohol bis auf 50 ccm eingeengt. Beim Stehen krystallisiert der Dimethyläther in weißen Nadeln aus, die einmal aus wenig Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 204° bis 205°. Die Alkoholmutterlauge enthält noch etwas Monomethyläther.

0,1466 g gaben 0,8896 g CO₂ und 0,0679 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₆ O ₆	Ber.	C 72,92	H 4,07 %
	Gef.	C 72,47	H 5,14 „

Dimethoxyfluorescein aus Dimethoxyfluoresceinmethylester.

20 g der Trimethylverbindung werden mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Die mit 1 l Wasser verdünnte Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ.

Die Dimethylverbindung läßt sich durch Methylieren mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Alkohol leicht wieder in die Trimethylverbindung zurückführen.

Fluoresceindimethyläther vom Schmp. 198°.

20 g Fluoresceindimethyläther werden mit 30 g Bleisuperoxyd und 250 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang am Rückfluß-

¹⁾ Vgl. Dies. Journ. [2] 86, 511 ff. (1912).

44 von Liebig: Über Fluoresceinäther und -ester.

kühler gekocht; die Lösung wird kochend in 1 l Wasser hineinfiltriert. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

Chlorid des Fluoresceindimethyläthermethylesters aus Alkohol.¹⁾

10 g Dimethyläther werden mit 100 ccm Methylalkohol und 15 ccm rauchender Salzsäure 5—6 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wird in 300 ccm Wasser eingetragen, einige Tropfen Salzsäure zugefügt und nach mehrstündigem Stehen abfiltriert. Das Filtrat wird mit Kochsalz gesättigt; das ausgeschiedene Chlorid wird nach einigen Stunden abgesaugt. Im Exsiccator getrocknet, wird es in wenig kaltem Alkohol gelöst, wobei etwa beigemengtes Kochsalz zurückbleibt, und die Lösung mit Äther gefällt. Löst sich der abgesaugte, im Exsiccator getrocknete Niederschlag bei schwachem Erwärmen nicht völlig klar in Wasser, so wird der ganze Niederschlag nochmals in warmem Wasser gelöst, filtriert, ausgesalzen, in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt; meistens ist dies nicht nötig.

3,1452 g, 0,1206 g, 0,1489 g gaben 0,3069 g, 0,2548 g, 0,316 g CO₂ und 0,069 g, 0,0589 g, 0,073 g H₂O. — 6,054 mg, 6,267 mg gaben 2,118 mg, 2,366 mg AgCl.

Ber. (C₂₃H₂₀O₆ + 2 H₂O + HCl)₃ + (C₂₃H₂₀O₆ + 4 H₂O + 2 HCl) = (C₂₃H₂₀O₆)₄ + 10 H₂O + 5 HCl. C 57,18 H 5,43 Cl 9,10 %
Gef. C 57,64, 57,62, 57,75 H 5,27, 5,38, 5,44 Cl 8,63, 9,33 "

Kehrmann und Scheunert haben eine Probe bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann noch einen Chlorgehalt von 8,78 % gefunden. Drei verschiedene Proben, 5 bis 6 Stunden im Wasserbadrockenschrank getrocknet, ergaben folgende Zahlen.

7,606 mg, 5,501 g, 0,2014 mg gaben 1,127 g, 0,029 mg, 0,0236 mg AgCl.

Gef. Cl 3,58, 3,72, 2,89 %.

¹⁾ Nach Kehrmann und Scheunert, Ann. Chem. 372, 327 (1910); etwas vereinfacht.

Esterchlorid aus wäßriger Salzsäure.

3 g des mit Äther ausgefällten Chlorids werden in 25 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und mit 10 ccm starker Salzsäure versetzt. Beim Stehen scheidet sich das Chlorid in dicken orangefarbenen Prismen mit bläulichem Glanz aus.

0,1558 g gaben 0,316 g CO₂ und 0,0761 g H₂O. — 5,125 mg, 5,78 mg gaben 2,093 mg, 2,545 mg AgCl.

Ber. (C₂₂H₁₈O₄)₂ + 3 H₂O + 3 HCl. C 55,11 H 5,49 Cl 10,63 %

Gef. C 55,31 H 5,42 Cl 10,11, 10,88 %.

Sulfat des Fluoresceindimethyläthermethylesters
aus Alkohol.

10–20 g Fluoresceindimethyläther werden mit 50 ccm Methylalkohol und 15 ccm starker reiner Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird in 400 ccm Wasser gegossen; nach 12 stündigem Stehen wird abgesaugt und mit Natriumsulfat (am besten mit wasserfreiem) ausgesalzen. Im übrigen wird das Sulfat wie das Chlorid behandelt. Die Ausbeute ist etwas größer als beim Chlorid, die Eigenschaften sind die gleichen. Das Salz läßt sich aus warmem Wasser (50 ccm auf 5 g) umkrystallisieren; beim Erkalten scheidet sich zunächst ein Lack aus, dann aber reine Sulfatkrystalle. Schmp. 226°.

0,143 g gaben 0,2908 g CO₂ und 0,0559 g H₂O. — 4,998 mg, 6,685 mg gaben 2,326 mg, 3,231 mg BaSO₄.

(C₂₂H₁₈O₄ · H₂SO₄)₂ + 3 H₂O. Ber. C 55,31 H 4,60 S 6,41 %

Gef. C 55,46 H 4,34 S 6,26, 6,62 „.

Nitrat des Fluoresceindimethyläthermethylesters
aus dem Fluoresceindimethyläthermethylester.

10 g der Fluoresceinverbindung werden mit 10 g Bleisuperoxyd und 50 ccm Eisessig 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird kochend in 150 ccm 15 prozent. Salpetersäure hineinfiltriert (Faltenfilter) und nach 12 Stunden abgesaugt; es bleibt fast nur Bleinitrat zurück. Das Filtrat wird nun so oft (etwa 3 mal mit 300 ccm Äther) ausgeäthert,

bis eine Probe auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübt. Der Äther wird mit Natronlage durchgeschüttelt, bis sich die Natronlauge färbt, und stark eingeeengt; er enthält ziemlich viel reinen Dimethyläther vom Schmp. 198°. In die ausgeätherte Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Blei ausgefällt ist; setzt man das Einleiten zu lange fort, so scheidet sich bereits ein Teil des Nitrats in gelben Blättchen aus, der durch Lösen in warmem Wasser und Aussalzen wieder gewonnen werden kann. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelbleis wird durch die Lösung zur Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffes längere Zeit Luft gesaugt; meistens scheidet sich schon während des Durchsaugens reines Nitrat in hellgelben Blättchen aus. Der Rest wird ausgesalzen und wie das Chlorid behandelt.

0,1402 g gaben 4,4 ccm N bei 14,5° und 708 mm.

Ber. $C_{22}H_{18}O_8 \cdot HNO_3$. N 3,20 %
Gef. N 3,42 „.

Blaues Kaliumsalz des Fluoresceintrimethyläther- esterhydrats.

Ungefähr 10 g frisch ausgesalzenes und scharf abgesaugtes Chlorid werden noch feucht in einem Mörser rasch mit 40 ccm 33 procent. Kalilauge gut verrührt; das Chlorid verwandelt sich dabei in tiefblaue Krystallnadeln, die sofort auf einer schon vorher bereit gestellten Nutsche (gehärtetes Filter!) abgesaugt und mit 33 procent. Kalilauge gewaschen werden. Das Filtrat läuft wasserklar ab und scheidet mit Säuren nichts aus. Die Nadeln werden zwischen gehärtetem Filtrierpapier gut abgepreßt und im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Sie verlieren dabei ihre blaue Farbe schon nach wenigen Stunden und werden braun. Diese braune Substanz löst sich in Aceton mit rein grüner Farbe, in Essigester mit rotgelber Farbe; in gewöhnlichem Äthylalkohol mit rein grüner Farbe, in gewöhnlichem Methylalkohol mit bräunlich olivgrüner Farbe; man kann an diesen Färbungen Methyl- und Äthylalkohol sofort unterscheiden. Beim Versetzen der alkoholischen Lösungen mit Alkali tritt sofort Abscheidung von Fluoresceindimethyläther ein. Die braune Substanz selbst

gibt mit Alkalien keine blaue Färbung mehr. Sie schmilzt im Schmelzpunktröhrchen nach lange vorhergehendem Sintern gegen 120° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen lebhaft.

0,15 g gaben 0,3874 g CO₂ und 0,0596 g H₂O. — 0,2 g gaben 0,04 K₂SO₄.

C ₂₃ H ₁₉ O ₆ .K + H ₂ O.	Ber.	C 61,60	H 4,68	K 8,70 %
	Gef.	C 61,34	H 4,14	K 8,96 „

Schüttelt man die braune Substanz mit Äther, so geht ein Teil in Lösung; aus der Lösung krystallisiert alsbald Fluoresceindimethyläther aus. Das Ungelöste backt zu einer schwarzbraunen Schmiere zusammen, die sich in Alkohol mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz löst; auf dem Wasserbad getrocknet enthält sie 10–14 % Kali und ist wahrscheinlich nicht einheitlicher Natur.

Fluoresceintrimethylätheresterhydrat.

Ungefähr 10 g frisch ausgesalzenes Chlorid wird noch feucht in einem Mörser mit 20 ccm 33 procent. Kalilauge rasch verrieben, dann wird mit 200–300 ccm Wasser verrührt und die tiefblaue Lösung sofort auf einer vorbereiteten Nutsche mit gehärtetem Filter abgesaugt; in die Saugflasche wurde vorher verdünnte Essigsäure gegeben. Der Rückstand wird abwechselnd mit verdünnter Alkalilauge und Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat nur mehr schwach grünlich gefärbt ist. Der in der Saugflasche entstehende Niederschlag (gelbliche Flocken) wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und auf dem Tonteller getrocknet; die Ausbeute ist sehr schlecht, da der größere Teil der Substanz in Form brauner Nadeln auf dem Filter bleibt. Der trockene Niederschlag löst sich schwer in Äther, leicht in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, in Benzol, Chloroform und Essigester mit gelber oder rötlicher Farbe. Die letzteren Lösungen hinterlassen beim Verdunsten einen roten Lack; die Alkohollösungen feine bräunliche Nadelchen. Der Körper wurde durch Lösen in kaltem Benzol und Lösen des vom Benzol hinterlassenen Lackes in Methylalkohol gereinigt. Der Körper löst sich in Natron- und Kalilauge sofort mit tiefblauer Farbe ohne Fluoreszenz; in Soda und Ammoniak löst er sich nicht; befeuchtet man ihn aber mit

48 von Liebig: Über Fluoresceinäther und -ester.

Alkohol und setzt nun Soda oder Ammoniak zu, so tritt eine schwach blaue oder grüne Färbung auf. Die alkalischen Lösungen entfärben sich ziemlich rasch unter Abscheidung des Fluoresceindimethyläthers; intermediär scheint ein Hydrat des Dimethyläthers gebildet zu werden. In Säuren löst sich der Körper mit schöner roter Farbe, die beim Stehen in Gelb übergeht. Schmp. 173° unter Wasserabspaltung.

0,162 g gaben 0,3974 g CO_2 und 0,0668 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.	Ber.	C	67,31	H	5,36 %
	Gef.	C	66,90	H	4,58 „

Fluoresceintrimethylätherester. (?)

Die auf dem Filter zurückgebliebenen braunen Nadeln (s. o. das Hydrat) werden mit Wasser nachgewaschen, bis eine Probe keine Asche mehr hinterläßt.

0,1432 g, 0,1587 g gaben 0,3707 g, 0,3958 g CO_2 und 0,0648 g, 0,0683 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$.	Ber.	C	70,40	H	5,10 %
	Gef.	C	70,60, 70,23	H	5,02, 4,97 „

Reduktion des Sulfats des Fluoresceintrimethylätheresters.

Ungefähr 10 g frisch ausgesalzenes Sulfat wurden mit 50 ccm Eisessig und 15 g Zinkstaub $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht und die Lösung in 1 l Wasser hineinfiltrierte. Der nach einiger Zeit abgesaugte Niederschlag wurde mit verdünnter Natronlauge gut verrührt; das abgesaugte Ungelöste aus Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisiert reiner Fluoresceindimethyläthermethyl ester vom Schmp. 135° aus.

Gießen a/L., Ende März 1913.

Über Trimethyltrisulfid und seine Oxydations- produkte;

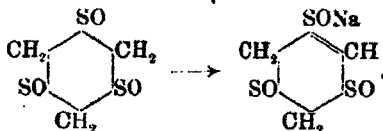
von

O. Hinsberg.

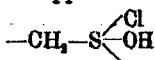
Die Einwirkung von Alkali auf das Trimethyltrisulfoxyd ist vor einigen Monaten von mir beschrieben worden.¹⁾ Sie ergab das bemerkenswerte Resultat, daß ein Mononatrium-salz der Verbindung existiert, daß demnach die Gruppe

OH

—CH₂—SO— bzw. ihre Aciform CH = S als Säure auftreten kann:



Bezüglich der Einwirkung von Mineralsäuren auf Trimethyltrisulfoxyd wurde in der besagten Abhandlung nur festgestellt, daß das Sulfoxyd beim Auflösen in konz. Salzsäure eine lockere Verbindung mit HCl eingeht, welche bereits durch Alkohol zerlegt wird; ich habe sie als ein basisches Salz des Trisulfoxyd, welches die Gruppe



ein oder mehrere Male enthält, betrachtet.

Ferner wurde dort mitgeteilt, daß sich beim längeren Stehen einer Auflösung von Trimethyltrisulfoxyd in konz. Salzsäure ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl abscheidet.

Ich habe nun begonnen, die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Trisulfoxyd näher zu studieren und bespreche in der beifolgenden Abhandlung zunächst sein Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 337.

In verdünnter JH löst sich Trimethylentrisulfoxyd beim Erwärmen auf und krystallisiert beim Erkalten der Lösung unverändert aus.

Ganz anders ist sein Verhalten gegen konz. Jodwasserstoffsäure in großem Überschuß; die Säure wirkt in diesem Falle reduzierend auf das Trisulfoxyd ein und führt es in eine neue labile Modifikation des Trimethylentrisulfids über.

Labiles (β -)Trimethylentrisulfid.

Man trägt 1 g fein zerriebenes Trimethylentrisulfoxyd in 20—25 ccm konz. Jodwasserstoffsäure (1,96) ein, verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser, filtriert sogleich ab und wäscht gut mit Wasser aus. Der schwach gelblich¹⁾ gefärbte krystallisierte Rückstand, der sofort analysenrein ist, hat die Zusammensetzung des längst bekannten Trimethylentrisulfids, schmilzt aber 31° höher als dieses, unter Gasentwicklung bei 247°.²⁾

0,1496 g (bei 100° getr.) gaben 0,1446 g CO₂ und 0,0602 g H₂O.

Ber. für C ₃ H ₆ S ₃ :	Gef:
C 26,09	26,35 %
H 4,35	4,46 "

Die neue Verbindung, welche ich labiles oder β -Trimethylentrisulfid nennen will, zeigt große Neigung, in die stabile (von jetzt ab mit „ α “ zu bezeichnende) Form vom Schmp. 216° überzugehen. Die Umwandlung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Chloroform, Eisessig, Benzol oder Alkohol. Auch ein Präparat, welches sich 2 Wochen lang in einem verkorkten Röhrchen befunden hatte, zeigte durch den Schmp. 220°—240° eine teilweise Verwandlung in die stabile Form an. Dagegen hatte ein 3 Wochen lang im Exsikkator aufbewahrtes Präparat seinen Schmp. 245° unverändert beibehalten. Hiernach scheinen auch sehr kleine Mengen von Lösungsmitteln (Spuren von Wasser im Präparatenröhrchen) eine langsame Umwandlung zu bewirken.

¹⁾ Die Färbung ist wahrscheinlich auf eine sehr geringe Verunreinigung zurückzuführen, denn beim Umkrystallisieren der Verbindung aus Chloroform, wobei sie in die farblose α -Form übergeht, ist die überstehende Flüssigkeit, allerdings nur sehr schwach, gelblich gefärbt.

²⁾ Der Schmelzpunkt wird oft etwas niedriger, nämlich bei 245° gefunden.

Bekanntlich haben Marckwald¹⁾, sowie Baumann und Fromm²⁾ nachgewiesen, daß trisubstituierte Trimethyltrisulfide, z. B. Trithiobenzaldehyd (C_6H_5CH-S)₃ und Trithioacetaldehyd (CH_3CH-S)₃, ebenfalls in zwei Modifikationen existieren. Die Umwandlung der niedriger schmelzenden in die höher schmelzende Form erfolgte hier durch Acetylchlorid, Jodäthyl oder Jod in Benzollösung. Der Versuch lag nahe, auch eine direkte Umwandlung des stabilen, niedrig schmelzenden Trithioformaldehyds (Trimethyltrisulfids) in die bei 247° schmelzende Modifikation durch Anwendung dieser Reagentien zu bewirken; die Ausführung desselben ergab jedoch ein negatives Resultat.

Dagegen läßt sich α -Trimethyltrisulfid durch mehrtägiges Stehenlassen mit überschüssiger konz. Jodwasserstoffsäure (1,96), welche durch etwas freies Jod schwach bräunlich gefärbt war, glatt in die höher schmelzende β -Form umlagern.

Zur Isolierung derselben wird die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, worauf man das abgeschiedene β -Trimethyltrisulfid abfiltriert, mit Wasser auswäscht und trocknet. Es wird durch Erhitzen im Trockenschrank auf 60°–70° von etwas anhaftendem Jod befreit und bildet dann ein schwach bräunliches Pulver, welches meistens um einige Grad niedriger schmilzt, als das oben beschriebene Präparat.

Nach dem Angeführten muß es dahingestellt bleiben, ob das Trimethyltrisulfoxyd direkt oder auf dem Umwege über die α -Verbindung zu dem labilen β -Trimethyltrisulfid reduziert wird.

Labiles Trimethyltrisulfid zersetzt sich bei seinem Schmp. 247° unter Gasentwicklung und Bildung fester, in Chloroform zum Teil unlöslicher Produkte. Das stabile Trisulfid läßt sich dagegen, ohne Veränderung zu erleiden, auf 247° erhitzen. Hier zeigt sich also eine chemische Verschiedenheit der beiden Verbindungen.

Recht bemerkenswert ist es, daß der niedrig schmelzende Trithiobenzaldehyd (Schmp. 166°) gleichfalls durch konz. Jodwasserstoffsäure in die höher schmelzende Form (Schmp. 225°)

¹⁾ Ber. 20, 2817 (1887).

²⁾ Ber. 24, 1459 (1891); 22, 2605 (1889).

umgewandelt wird. Trithioformaldehyd und Trithiobenzaldehyd verhalten sich demnach ganz gleich; nur ist es beim Trithiobenzaldehyd bisher nicht gelungen, die hoch schmelzende Form in die niedrig schmelzende zurück zu verwandeln, ein Prozeß, der beim Trimethylentrisulfid, wie angeführt wurde, schon beim Behandeln mit Lösungsmitteln vor sich geht.

Trijodid des β -Trimethylentrisulfids, $(\text{CH}_2\text{S}_3)_3\text{J}_3$.

Verringert man bei dem oben beschriebenen Versuch die Menge der konz. Jodwasserstoffsäure, so erhält man an Stelle des labilen Sulfids ein Trijodid desselben.

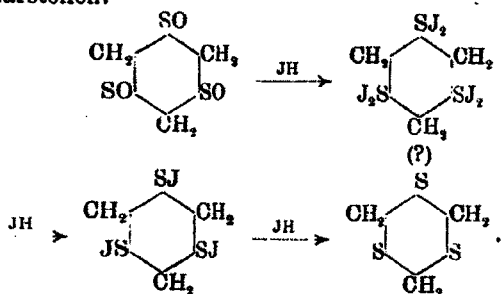
Man trägt 2 g Trisulfoxyd in 14 g JH (1,96) ein und läßt die Mischung 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Es haben sich dann in der durch Jod braun gefärbten Flüssigkeit derbe rotbraune Platten des Trijodids abgeschieden. Man isoliert dieselben durch Verdünnen mit Wasser, Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure. Das so dargestellte Präparat — völlig einheitliche dicke braune Platten oder Prismen — schmilzt unscharf zwischen 118° bis 123° unter Gasentwicklung. Es enthält das Jod nur sehr lose gebunden: das fein zerriebene Pulver verliert sein Jod beim 8 tägigen Liegen an der Luft vollständig; der Rückstand besteht aus dem β -Trimethylentrisulfid vom Schmp. 247° . Rascher, innerhalb einiger Stunden, verläuft der Prozeß bei 60° im Trockenschrank. Aus Chloroform krystallisiert das Trijodid in Formen, welche denen des Ausgangsmaterials völlig gleichen und auch den Zersetzungspunkt desselben zeigen. Erhitzt man aber ein einmal aus Chloroform krystallisiertes Produkt bei 60° bis zum Entweichen des Jods, so hinterbleibt ein Gemenge des stabilen und labilen Trisulfids, wie der Schmp. 220° — 240° des Präparates beweist. Ein zweimal aus Chloroform umkrystallisiertes Trijodid ergab nach dem Erwärmen auf 60° nur das stabile bei 216° schmelzende Sulfid. Der Vorgang ist noch nicht völlig aufgeklärt. Wahrscheinlich enthalten die aus Chloroform krystallisierten Präparate sehr kleine Mengen dieses Lösungsmittels, welche das bei der Entjodung zunächst entstehende labile Sulfid umlagern.

Die Analyse (nach Carius) ergab infolge der Zersetzlichkeit der Verbindung einen etwas zu geringen Jodgehalt. 0,1654 g gaben 0,218 g AgJ.

Ber. für $C_6H_6S_3J_3$: Gef.:
 J 73,41 71,56 %.

Das Trijodid gehört zu den anormalen Sulfidjodiden, von welchen Zincke und Dahm¹⁾ neuerdings einige Vertreter beschrieben haben.

Der Reduktionsvorgang beim Übergang des Trimethylentrisulfoxyds in das labile Trisulfid läßt sich wahrscheinlich wie folgt darstellen:



Das Hexajodid konnte bisher nicht isoliert werden; es ist aber sehr wahrscheinlich, daß es als erstes Einwirkungsprodukt der Jodwasserstoffsäure auf Trisulfoxyd entsteht.

Man sieht hier deutlich, wie die Reduktionswirkung der Jodwasserstoffsäure zum Teil auf Jodentziehung, hervorgerufen durch die Affinität des Jods zur Jodwasserstoffsäure (Bildung von J_2H), beruht.

α -Trimethylentrisulfid-tetrajodid, $(CH_2S)_3J_4$.

Das Trijodid ist imstande, in Chloroformlösung noch ein weiteres Atom Jod aufzunehmen und dabei in ein Tetrajodid überzugehen, welches sich vom α -Trimethylentrisulfid ableitet. Zur Herstellung desselben löst man das Trijodid oder einfacher das α -Trimethylentrisulfid mit überschüssigem Jod zusammen in heißem Chloroform auf und krystallisiert das nach dem Erkalten ausgeschiedene Tetrajodid aus Chloroform um. Man erhält es auf diese Weise in jodähnlichen gestreckten Prismen, welche sich bei 100° unter vorheriger Sinterung zersetzen.

¹⁾ Ber. 45, 3459 (1912).

Die Verbindung ist leicht löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Chloroform und zwar mit violetter Farbe; Alkohol und Aceton nehmen sie mit brauner Farbe auf.

Das Tetrajodid ist etwas stabiler, als das Trijodid; beim mehrwöchigen Liegen (fein gepulvert) an der Luft oder beim mehrstündigen Erwärmen auf 60° gibt es aber — wie das Trijodid — alles Jod ab; es hinterbleibt α -Trimethylentrisulfid vom Schmp. 216°.

Auch beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird Trisulfid gebildet; dagegen wird beim mehrwöchigen Stehen mit Natriumbicarbonatlösung nur ein Teil des Jodes abgegeben; es hinterbleibt ein braunefärbtes, noch nicht näher untersuchtes Jodid, wahrscheinlich das Trijodid des α -Trithioformaldehyds.

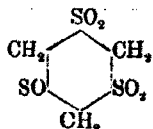
0,1555 g gaben 0,225 g AgJ.

Ber. für $(\text{CHS})_3\text{J}_4$:
J 78,62

Gef.:
78,10 %.

Die Existenz zweier Formen des Trimethylentrisulfids ließ auch die zweier zugehöriger Sulfoxyde möglich erscheinen. Ich habe daher die Einwirkung von Hydroperoxyd auf die beiden Trithioformaldehyde noch eingehender studiert, konnte aber keine Andeutung für die Existenz eines isomeren Trisulfoxyds auffinden. Dagegen wurden bei dieser Gelegenheit zwei neue Oxydationsstufen des Trimethylentrisulfids aufgefunden.

Trimethylendisulfonsulfoxyd,



Wie schon in meiner ersten Abhandlung über Trimethylentrisulfoxyd¹⁾ bemerkt wurde, entsteht bei der Oxydation des Trithioformaldehyds mit H₂O₂ bei Gegenwart von Eisessig neben jener Verbindung als Hauptprodukt ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Körper. Es bleibt

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 337. An dieser Stelle sei erwähnt, das Trimethylentrisulfoxyd, entgegen meiner früheren Angabe, in heißem Eisessig löslich ist.

beim Umkrystallisieren des rohen Trisulfoxyds aus Wasser als unlösliches krystallinisches Pulver zurück und läßt sich durch Auskochen mit Benzol und Eisessig leicht rein erhalten.

Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren sehr gering, etwas besser wird sie, wenn man Trimethylentrisulfid mit wäßriger Hydroperoxydlösung im Überschuß oxydiert.

4g Trimethylentrisulfid werden mit 50–60 ccm 10–15prozent. Hydroperoxyd auf dem Wasserbad erwärmt, bis die alsbald eintretende stürmische Reaktion beendet ist; man erwärmt dann noch weitere 2 Stunden auf dem Wasserbad und filtriert heiß. Der Filtrerrückstand wird sukzessive mit Wasser, Eisessig, Benzol und Alkohol ausgekocht. Der nun verbleibende Rückstand besteht aus farblosen Nadelchen von der Zusammensetzung des Trimethylentrisulfidpentoxyds (Ausbeute ungefähr 1 g).

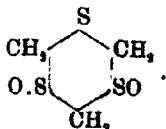
Die Verbindung ist, wie schon aus der Darstellung hervorgeht, kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie bräunt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Durch konz. Salzsäure wird sie nicht aufgelöst, hat demnach keine basischen Eigenschaften mehr. Warme Natronlauge löst sie unter Zersetzung zu einer rotgelben Flüssigkeit auf.

Oxydiert man an Stelle des gewöhnlichen Trimethylentrisulfids dessen labile bei 247° schmelzende Form, so erhält man das gleiche Produkt.

0,1576 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0968 g CO₂ und 0,0394 g H₂O.

Ber. für C ₂ H ₆ S ₃ O ₅ :	Gef.:
C 16,51	16,76 %
H 2,75	2,77 „

Trimethylendisulfoxydsulfid,



Die Verbindung wird gleichfalls durch Oxydation des Trithioformaldehyds mit wäßriger Hydroperoxydlösung gewonnen.

4 g Trithioformaldehyd werden mit 25–30 ccm 10 prozent. Hydroperoxyd im Kölbchen auf dem Wasserbad erwärmt. Die

alsbald eintretende heftige Reaktion mäßigt man durch Abheben des Kölbchen vom Wasserbad. Nach Beendigung derselben verdünnt man mit dem 3—4fachen Volumen Wasser und läßt 24 Stunden lang stehen. Hierauf filtriert man das abgeschiedene Trimethyltrisulfoxyd ab und verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Trockne. Die hinterbleibende krystallinische Masse wird in heißem Wasser aufgelöst und mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, worauf sich beim Erkalten ein Teil wieder abscheidet. Dieser wird verworfen und das Filtrat davon auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft. Hierbei scheidet sich das Trimethylendisulfoxydsulfid in nahezu reiner Form ab.

Die Substanz krystallisiert aus Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, in feinen farblosen Nadeln. In verdünntem Alkohol ist sie mäßig löslich, in Benzol kaum löslich. Sie schmilzt bei ungefähr 210° unter Zersetzung. Natronlauge erzeugt in der Wärme eine schwach gelbliche Färbung.

Beim Erwärmen im Trockenschrank auf 110° verliert das Disulfoxyd langsam aber stetig an Gewicht; gleichzeitig macht sich ein eigenartiger Geruch bemerkbar. Beides deutet auf eine langsame Zersetzung der Substanz hin.

Es ist bemerkenswert, daß das unsymmetrisch konstituierte Disulfoxyd leichter löslich, niedriger schmelzend und leichter zersetzlich ist, als die beiden symmetrischen Verbindungen Trimethyltrisulfid und -trisulfoxyd, als deren Zwischenprodukt es betrachtet werden kann.

0,1236 g gaben 0,0991 g CO_2 und 0,0405 g H_2O .

	Ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3\text{O}_2$:	Gef.:
C	21,18	21,85 %
H	3,53	3,64 „

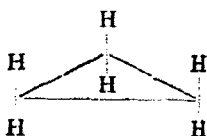
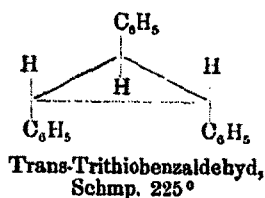
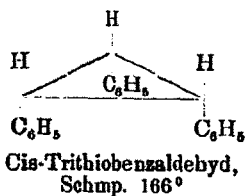
Theoretisches.

Es entsteht die Frage, wie die Isomerieerscheinungen beim Trimethyltrisulfid zu deuten sind. Die beiden bei 216° und 247° schmelzenden Formen der Verbindung stehen offenbar nicht im Verhältnis der physikalischen Isomerie (Polymorphie) zueinander, das geht aus ihrem chemisch verschiedenen Verhalten beim Erhitzen auf 247° hervor.

Ferner ist sehr unwahrscheinlich, daß ein Fall von Polymerie vorliegt, wenn man bedenkt, daß die niedrig schmelzenden Formen von Trithioformaldehyd und Trithiobenzaldehyd durch das gleiche Reagens — konz. Jodwasserstoffsäure — in die höher schmelzenden Modifikationen umgewandelt werden, und daß Baumann und Fromm die beiden Formen des Trithiobenzaldehyds als raumisomer (cis-trans-Isomerie) betrachten.

Diese Analogie mit den beiden Formen des Trithiobenzaldehyds legt vielmehr die Vermutung nahe, die beiden Formen des Trithioformaldehyds seien gleichfalls raumisomer.

Daß bei den zwei Trithioformaldehyden keine cis-trans-Isomerie im Sinne der Baumannschen Auffassung angenommen werden kann, zeigt ein Blick auf die Formelbilder:



Trithioformaldehyde, Schmp. 216° und 247°.

Man wird also bei den Trithioformaldehyden einen Fall von Isomerie, der auf einer bisher nicht klargestellten (räumlichen) Eigenart des Schwefelatoms (Schwefelisomerie) beruht, anzunehmen haben und es entsteht die Frage, ob bei den beiden Trithiobenzaldehyden (und anderen trisubstituierten Trithioformaldehyden) nicht gleichfalls an Stelle von cis-trans-Isomerie Schwefelisomerie vorhanden sei.

Ein zwingender Grund für diese Annahme liegt nicht vor, denn die Analogie der Trithioformaldehyde mit den Trithiobenzaldehyden ist keine vollkommene: während der höher schmelzende Trithiobenzaldehyd durchaus stabil ist, wird der hochschmelzende Trithioformaldehyd bereits durch Lösungsmittel in die niedrighschmelzende Form zurückverwandelt; dies

könnte allerdings in der im Vergleich mit den Phenylgruppen leichteren Beweglichkeit der Wasserstoffatome begründet sein.

Ich habe zur Aufklärung der Frage das Studium der Trithiobenzaldehyde und Acetaldehyde bezüglich ihres Verhaltens gegen H_2O_2 und JH aufgenommen und hoffe baldigst Mitteilung hierüber machen zu können.

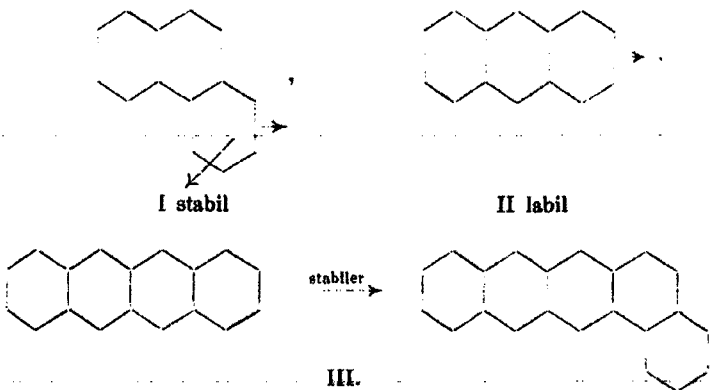
Über die Spannungsgesetze für Ringsysteme;

von

O. Hinsberg.

Die seinerzeit von mir aufgestellten Spannungsgesetze für tertiäre Ringsysteme¹⁾ können wie folgt formuliert werden.

1. Während die Spannung in angularen Systemen sechsgliedriger Ringe (C- oder C- und N-haltig) mit der Zahl der anellierten Ringe nur sehr langsam oder gar nicht zunimmt (I), wächst dieselbe bei linearer Anellierung der Ringe rasch an, derart, daß die durch lineare Anellierung von 5 Ringen entstehenden Gebilde bereits wenig stabil oder unstabil sind (II):



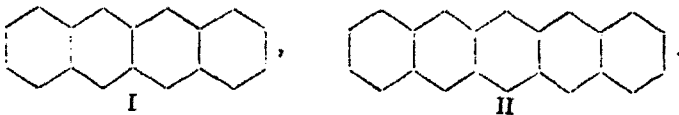
2. Bei gemischten (linear-angularen) Systemen ist die Stabilität größer, als die des linearen Teiles für sich. Die

¹⁾ Ann. Chem. 319, 281 (1901); Ber. 36, 4051 (1903).

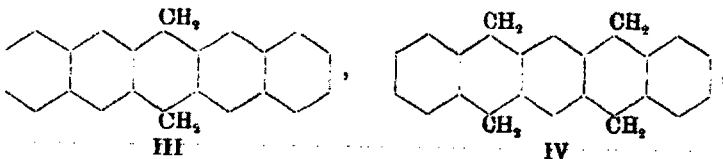
Zufügung eines Ringes in angularer Stellung wirkt also festigend auf ein lineares System (III).

Der Beweis für diese Regeln ist wesentlich durch die vergleichende Untersuchung kohlenstoff-stickstoffhaltiger Ring-systeme (Azine, Acridine) erfolgt¹⁾ und hat für diese Körperklassen eine vollkommene Übereinstimmung mit der Theorie ergeben.

Anders lag es bisher bei den nur Kohlenstoff enthaltenden Systemen. Zwar hatten Gabriel und Leupold²⁾ die von der Theorie geforderte leichte Überführbarkeit des Naphtacens (I) in sein Dihydroderivat gezeigt, andererseits lag aber eine Angabe von Russig³⁾ vor, nach welcher das aus 5 linear anelierten Kohlenstoffringen bestehende Dinaphtanthracen (II) eine völlig stabile Verbindung sei, während die Theorie einen nur wenig beständigen Körper verlangt.



Dieser Widerspruch mit der Theorie wird nun durch eine unlängst erschienene Abhandlung von W. H. und M. Mills⁴⁾ in dankenswerter Weise aufgeklärt. Die englischen Forscher sind bei ihren Untersuchungen, von der Pyromellithsäure ausgehend, zunächst zu dem linearen Dinaphtanthradichinon gelangt; durch Behandeln mit Zinkstaub und Ammoniak wird dieses in das lineare Dihydrodinaphtanthracen (III), durch Jodwasserstoff und Phosphor in das lineare Tetrahydrodinaphtanthracen (IV) umgewandelt.

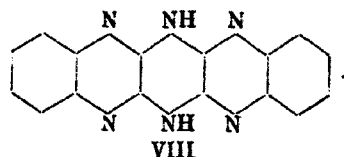
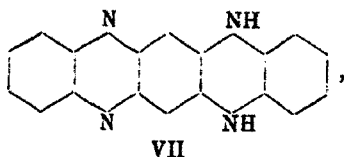
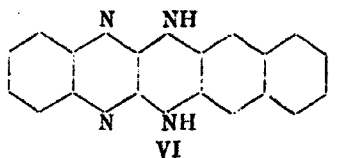
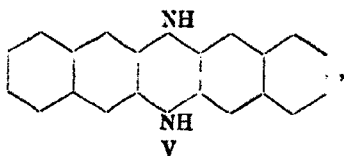


¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 31, 1272 (1898).

³⁾ Dies. Journ. [2] 62, 30 (1900).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 101, 2194.



Es ist nun **W. H. und M. Mills** auf keine Weise gelungen, aus diesen Hydroderivaten durch Oxydation das lineare Dinaphtanthracen selbst herzustellen; sie erhielten an seiner Stelle stets „Ausweichverbindungen“, wie Dinaphtanthron und Dinaphtanthrachinon. Sie schließen mit Recht daraus, daß **Russig** das lineare Dinaphtanthracen wohl kaum unter den Händen gehabt hat.

Die Verbindung ist also nach den Versuchen von **Mills** jedenfalls sehr wenig stabil oder unstabil.

Mit diesem Befund ist bewiesen oder doch sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Spannungsgesetze für Ringsysteme auch in der Kohlenstoffreihe Gältigkeit haben.

Das lineare Dihydrodinaphtanthracen (III) schließt sich demnach ganz dem linearen Dihydronaphtazin (V), dem linearen Naphtofluoflavin (VI), dem Homofluorindin von **Otto Fischer und Hepp** (VII) und dem Fluorubin (VIII) an. Alle diese Verbindungen haben sich bisher nicht durch Wegoxydation von zwei H-Atomen in die zugehörigen rein tertiären Ringsysteme, welche sämtlich 5 Ringe in linearer Anellierung enthalten, umwandeln lassen.

Freiburg i/B.

Superoxyd, Ozon und salpetrige Säure in Kalkhydrat und im Aragonit;

von

Wilh. Vaubel.

In diesem Journal veröffentlichte ich vor kurzem eine Abhandlung über die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung von Aragonit und Kalkspat¹⁾, sowie in der Zeitschrift für angewandte Chemie eine solche über die Korrosion des Bleis und die desinfizierende Kraft des Kalkhydrats.²⁾ In beiden Abhandlungen führte ich gewisse Erscheinungen beim Aragonit bzw. Kalkhydrat auf das Vorhandensein bzw. die Bildung von Superoxyd zurück. Gegen diese durch Versuche hinreichend gestützte Annahme wendet sich H. Ditz³⁾, indem er die von mir gemachten Beobachtungen auf die Anwesenheit von Eisen bzw. salpetriger Säure zurückzuführen sucht. Selbstverständlich war mir die Anwesenheit von Eisen nicht nur bekannt, sondern ich habe sie auch bei der Ausführung der Untersuchungen berücksichtigt. Ebenso habe ich auf salpetrige Säure geprüft, da mir das Vorhandensein dieser aus in einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit angeführten Gründen möglich erscheinen konnte.

Was zunächst die Angabe von Ditz bezüglich einer Arbeit von Tarugi betrifft, die ich übersehen haben dürfte, so habe ich allerdings mich dieser Arbeit nicht erinnert. Auch stand mir nur der Bericht im Chem. Centralbl. über diese Arbeit zur Verfügung. Da es sich dabei um die Chlorkalkbildung handelt, so war nicht zu vermuten, daß sich in der Arbeit von Tarugi näheres über die Bildung von Superoxyd finden

¹⁾ W. Vaubel, Dies. Journ. [2] 86, 366 (1912).

²⁾ W. Vaubel, Z. angew. Ch. 25, 2300 (1912).

³⁾ H. Ditz, Dies. Journ. [2] 87, 208 (1913).

würde. Aber ich glaube, für die von mir angeführten Tatsachen doch in gewisser Beziehung die Priorität in Anspruch nehmen zu können, obgleich schon Berthelot¹⁾ und Saussure²⁾ lange vor mir die Anwesenheit oder leichte Bildung von Superoxyden in Alkalien und Erdalkalien glaubten annehmen zu dürfen, Publikationen, die auch Ditz entgangen zu sein scheinen.

Ditz hält die Beobachtungen von Tarugi und mir einander gegenüber, die in einzelnen Erscheinungen nicht übereinstimmen. Zunächst bin ich natürlich nur für die von mir gemachten Beobachtungen verantwortlich; ich muß jedoch auch hier schon darauf hinweisen, daß die gegenüber dem als vorhanden angenommenen Superoxyd in großem Überschuße vorhandene Menge Kalkhydrat bei allen Reaktionen außerordentlich stört. Ich will hierfür nur das Beispiel anführen, daß Calciumsuperoxyd bei Mengen Kalkhydrat, wie sie etwa denen in dem Untersuchungsobjekt entspricht und auch noch bei kleineren Mengen, die Reaktion mit Titan- und mit Vanadinsäure nicht mehr gibt. Diese Störungen hinsichtlich des Eintretens oder des Erkennens von Reaktionen haben mich veranlaßt, die einzelnen Reaktionen nochmals eingehend zu prüfen. Dem mit dieser Materie vertrauten Forscher ist es nicht unbekannt, daß es viele Reaktionen gibt, die bei Vorhandensein nicht nur von Wasserstoffsuperoxyd, sondern auch von Ozon und salpetriger Säure eintreten bzw. von je zweien dieser.

Da bisher meines Wissens niemand eine entsprechende Zusammenstellung sämtlicher bisher bekannt gewordener Reaktionen für Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure gegeben hat, möge solche nachstehend der Schwierigkeit der vorliegenden Untersuchung entsprechend folgen. Diese Zusammenstellung wurde mir wesentlich erleichtert durch das vorzügliche, kürzlich in 3. Auflage erschienene Reagentienverzeichnis der Firma E. Merck in Darmstadt, auf das ich auch bezüglich der näheren Erläuterungen sowie der Literaturangaben verweise.

¹⁾ Berthelot, Compt. rend. 125, 279; J. B. 1860, S. 395.

²⁾ Saussure, Ann. Chim. 44, 19.

Vergleichende Übersicht über die Reaktionen auf Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure.

Nr.	Autoren	Ausführung	Farbreaktion u. chem. Vorgang	Ausfall und Empfindlichkeit für			Verwend- bar für
				Ozon	Wasserstoff- superoxyd	Salpetrige Säure	
1	Desfourniaux	Jodkaliumstärke	Blaufärbung durch Jodausscheidung				Salpetrige Säure, Wasser- stoff- superoxyd u. Ozon
	Fresenius	Unter Verw. von Salicyl- säure					
	Trommsdorff	Destillat					
	Kämmerer	Jodzinkstärke					
		Eseigs. statt Schwefel- säure					
	Hager	Tütenprobe					
	Böttger	Jodecadmiumstärke					
	Schönbein	Zusatz v. etw. Ferrosulfat	Dasselbe				
	Traube	" v. etw. Kupfersulfat	Dasselbe				
	Schönbein	Jodkaliumstärkepapier					
2	Houzeau	Ferrisals und Ferricyan- kalium	Bildung von Berlinerblau				Salpetrige Säure u. Wasser- stoff- superoxyd
	Schönbein	Unter Zusatz von Essig- säure					
	Schäffer	Ferrichlorid und Ferri- cyanalkalium					
3	Weltzien	Ferrocyanalkalium	Oxyd. zu Ferricyan- kalium unter Gelb- färbung				Salpetrige Säure
	Blunt						

64 Vaubel: Superoxyd, Ozon und salpetrige Säure etc.

Farbreaktion chem. Vorgang	Ozon	Wasserstoff-superoxyd	Salpetrige Säure	Sonstige Verb.	Verwendbar für
Sauerstoffabgabe aus H_2O_2		+	+		Wasserstoff-superoxyd Salpetr. S. u. Wasserstoff-superoxyd Ozon
ff. d. Reduktion					
Bildung von MnO_2	+				
Braunfärbung	+				
braun-schwarzer Ring von obalhydroxyd Dasselbe		+	0,5—1 mg im Liter 0,03 %		Salpetr. S. u. Wasserstoff-superoxyd
angeroter Ring		+			Wasserstoff-superoxyd
berchromsäure aus Lösung in Ather		+		Superoxyde geben diese Reaktion vielfach nicht	Wasserstoff-superoxyd
eravausscheidung					Wasserstoff-superoxyd Ozon
Geschwärtz	+	+		Viele andere Verbind. reagieren ebenso	

Vaubel: Superoxyd, Ozon und salpetrige Säure etc.

Farbreaktion chem. Vorgang	Ozon	Wasserstoff-superoxyd	Salpetrige Säure	Sonstige Verb.	Verwendbar für
uernde Rotfärbung		+	+		Wasserstoff-superoxyd
gef. Lösung Niederschlag		+			
blbfärbung		+			
blbfärbung		+	1:1800000		
ettfärbung damit getrockneten Papiers		(+)		Auch viele andere Oxydationen färben blau	Salpetr. S. u. Ozon
aufärbung		(+)			
inrot beim Erhitzen		+	1 mg = 1000 cem H_2O		S. S., W. S., Ozon
ttfärbung		+	0,005 mg		
unlichgelb					S. S., W. S.
rbung unter mibenzolbildung					
iolet nach Min					

Farb- reaktion chem. Vorgang	Ozon	Wasserstoff- superoxyd	Salpetrige Säure	Sonstige Verb.	Verwend- bar für
Blau-Orangegelb Azosamidoverb.			+		Salpetr. S.
Bordeauxrot			0,000082 mg in 100 ccn 1 : 1000 Mill.		
Gelb-Rotgelb			1 : 300 Mill.		
Rotfärbung			1 : 40 Mill.		
			1 : 100 Mill.		S. S.
Blau bei Ozon Blau bei N ₂ O ₅	+	+1 : 6 Mill.	+	Brom blau Chlor blau, dann rot- braun	S. S., W.s.
Blauzin gelb in orangegelb Blauzin orange.			+0,01 HNO ₃ im Liter		Ozon
Blau-Braungelb, 10-80 Min. Ni- trogenverbindung		+1 : 500000	+1 : 1000000		S. S. W.s.
Blau bis Blau			+		S. S.

Farb- reaktion	Ozon	Wasserstoff- superoxyd	Salpetrige Säure	Sonstige Verb.	Verwend- bar für
Blau			+		S. S.
Blau	+				W.s. u. Ozon
Blau	+				Ozon
Blau	+		H ₂ O und N ₂ O ₅ sowie CO ₂ färben es nicht		Ozon
Blau, grün zuletzt gelb			+		S. S.
Blau, Milions t. umgekehrt			+1 : 500000		S. S.
Blau-Violett- blau					W.s.
Blaufärbung			+		
Blau			+		
Blau			+0,4 mg im Liter sofort 0,3 " " " n. 6 Min. 0,2 " " " " 23 0,1 " " " " 7 Std. +	Eisen, Chromsäure	S. S.
Blau			+		W.s.

Nr.	Autoren	Ausführung	Farbenreaktion u. chem. Vorgang	Ozon	Anfall und Empfindlichkeit für			Verwend- bar für
					Wasserstoff- superoxyd	Salpetrige Säure	Sonstige Verb.	
31	Adrian Spiegel	+ Einige Tropfen verd. Schwefelsäure	Orangegelb		+1:100000 sofort 1:1000000 innerh. 1 St.		S. S.	
32	Bujwid	Indigo 1-2:1000, auf 70°-80° erwärmt	Rot		+		S. S.	
	Danc	0,01 + 100 Alkohol + 5-10 ccm verd. Schwefel- säure	Rosenrot			1:2500000		
33	Schönbein	Indigo Durch Schwefelalkali entfärbt	Blau	+			W. s.	
34	Pichard Lunge	Brucin + Salzsäure	Zinnoberrot-Hell- gelb		+1:640000	HNO ₃	S. S.	
35	Deniges	Hydrotrychnin Aus Strichmiansulfatlg. mit Salzsäure und Zink- amalgam	Rot		+		S. S. Brom, sowie HNO ₃ in schwefels. Lösung	
36	Curtman Deniges Schuyten	Antipyrin 5 proz. wäßrige Lösung 1 g in 100 g 10 procent. Essigsäure	Grün		+	1:20000	S. S.	
37	Houseau	Lackmuspapier Weinrot	Blau	+			Ozon	
38	Feder	Formaldehyd 5 ccm Milch, 5 HCl 1,18, 8-4 Min. auf 80°	Blauviolett		+0,006:100		W. s.	

Von diesen Reaktionen sind für alle drei zum Nachweis geeignet: Nr. 1 Jodkaliumstärke, Nr. 16 Diphenylamin, Nr. 17 m-Phenylendiamin, Nr. 20 Benzidin, wenn auch mitunter die Reaktionsbedingungen verschieden sind.

Verwendbar für salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd sind folgende: Nr. 2 Ferrisalz und Ferricyankalium, Nr. 8 Kobaltverbindungen, Nr. 18 Anilin, wenn auch für Wasserstoffsuperoxyd erst nach Zusatz von Kaliumbichromat, Nr. 21 Dimethylanilin, Nr. 31 Guajakol und Derivate. Ein Teil dieser Reaktionen ist wohl auch für Ozon verwendbar. Auch hier sind die Versuchsbedingungen teilweise verschieden.

Verwendbar für Ozon und Wasserstoffsuperoxyd ist Nr. 24 mit Tetrapapier.

Nur für Ozonnachweis sind angegeben: Nr. 6 Manganchlorür, Nr. 7 Thalliumoxydulhydrat, Nr. 10b Metall. Silber, Nr. 15 Goldchlorid, Nr. 26 Ursol D und T, Nr. 37 Lackmuspapier. Von diesen sind Nr. 15 und Nr. 37 wohl wenig brauchbar, da Goldchlorid sowie Lackmuspapier durch viele andere Stoffe verändert werden. Ursol D und T, das durch Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure und Kohlendioxyd nicht gefärbt werden soll, ist nach Arnold-Mentzel nicht empfehlenswert.

Als Nachweise für Wasserstoffsuperoxyd sind angegeben: Nr. 2 Ferricyankalium, Nr. 9 Chromsäure, Nr. 10c Silbernitrat-Ammoniak, Nr. 11 Vanadinsäure, Nr. 12 Urannitrat, Nr. 13 Ammoniummolybdat, Nr. 14 Titansäure, Nr. 33 Indigo, Nr. 38 Formaldehyd.

Von diesen zum großen Teil auch für sonstige Superoxyde verwendbaren Reaktionen ist die Reaktion Nr. 4 mit Ferricyankalium nur bei größerer Konzentration verwendbar; Nr. 10a Silbernitrat-Ammoniak, Nr. 13 Ammoniummolybdat sowie Nr. 33 Indigoweiß reagieren auch mit einer mehr oder weniger größeren Zahl anderer Stoffe. Nr. 38 Formaldehyd ist besonders für Milchuntersuchung ausgearbeitet.

Demgemäß bleiben für den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd als besonders geeignet: Nr. 9 Chromsäure, Nr. 11 Vanadinsäure, Nr. 12 Urannitrat, Nr. 14 Titansäure. Nr. 9, 11 und 14 werden in schwefelsaurer Lösung ausgeführt, Nr. 12 in Pottaschelösung.

Für den Nachweis von salpetriger Säure allein sind außer der auch für Salpetersäure verwendbaren Eisenvitriolreaktion folgende vorgeschlagen: Nr. 19 Sulfanilsäure, die Diazoamidreaktion sowie die Azofarbstoffkombination, Nr. 22 Toluylennrot, Nr. 23 p-Amidobenzol-azodimethylanilin, Nr. 27 Fuchsin, Nr. 28 Phenol, Nr. 29 Resorcin, Nr. 30 Pyrogallol, Nr. 32 Indol, Nr. 34 Brucin, Nr. 35 Hydrostrychnin, Nr. 36 Antipyrin. Alle diese Nitritreaktionen bedürfen neutraler oder meistens saurer oder doch vorübergehend saurer Reaktion.

Zunächst wurde auf Vorhandensein von salpetriger Säure in einem Kalk untersucht, der deutlich Reaktion mit Jodkaliumstärke gab. Es wurde mit Sulfanilsäure und Phenol, mit Resorcin, Pyrogallol, Gnajakol und Brucin geprüft. Von allen diesen gab keine eine Reaktion auf salpetrige Säure. Nur Brucin gab bei Verwendung von konz. Salzsäure eine Gelbfärbung, die aber auch auf das vorhandene Eisen zurückgeführt werden kann. Fügt man eine ganz geringe Menge Nitrit zu dem Kalk, so geben sämtliche angewandten Reagentien die entsprechenden Färbungen. Somit werden diese Reaktionen durch Gips bzw. Calciumchlorid nicht gehindert und der negative Befund kann unbedenklich dahin gedeutet werden, daß salpetrige Säure in dem fraglichen Kalk nicht vorhanden ist, also auch die Ursache der Reaktion mit Jodkaliumstärke nicht sein kann.

Zur Entkräftung des weiteren Vorwurfs von Ditz, es möchte Eisen und zwar natürlich in der Ferriform sein, das diese Jodkaliumstärkereaktion bewirkt, darf ich wohl zunächst den Umstand als dagegen sprechend anführen, daß Ferriverbindungen verhältnismäßig träge mit Jodkalium reagieren, also die sofort auftretende Bläuung nicht gut auf diese zurückzuführen ist. Aber ein weiterer eklatanter Beweis liegt darin, daß die Titration mit Kaliumpermanganat sich ebensogut ausführen läßt oder sogar vielleicht noch besser als die mit Thiosulfat gegenüber dem ausgeschiedenen Jod. So wurden mit Jodkaliumstärke und Thiosulfat in einem Kalk in 20 g 0,0051 g H_2O_2 bestimmt, mit Permanganat in der gleichen Menge 0,0071 g H_2O_2 . Bedenkt man, daß der Kalk außerdem Sulfid in geringen Spuren enthält, sowie daß das Permanganat auch auf Ferrosalz und Staubteilchen wirkt, so ist die Über-

Name	Chromsäure	Titansäure	Vanadinsäure	Urannitrat	Benzidin in essigsaurer Lösung	m-Phenylendiamin
Kalk	0	0	0	0	blau	carminrot
Ozon	0	0	0	0	(alkohol.) braun	(alkalisch) rot
Wasserstoffsuperoxyd	blau	gelb	rot	rötlich	blau in Milch	in der Kälte rot beim Erhitzen rot
Calciumsuperoxyd	blau	gelb	rot	rötlich gelb	0	0
Magnesiumsuperoxyd	Äther blau, wäB. rige Lösung grün	gelb	rot	rötlich gelb	0	0
Baryumsuperoxyd	0	schwach gelb	schwach rot	rötlich gelb	0	carminrot
Baryumsuperoxydhydrat	blau	gelb	rot	rötlich gelb	0	0
Ferrisulfat bzw. -chlorid	0	0	0	0	schwach rötlich	dunkel mifärbig
Ammoniumsulfat	0	0	0	0	0	0
Natriumperborat	blau	rötlich gelb	rötlich gelb	rötlich gelb	schwach bläulich	schwach rötlich
Kaliumpercarbonat	blau	rötlich gelb	rot	rötlich gelb	dunkel violett	rötlich
Salpetrige Säure	0	0	0	0	gelb	gelbbräunlich gelb

einstimmung ein vorzügliche. Die Titration mit Permanganat wurde entsprechend einem Vorschlage von A. Löb¹⁾ für die Untersuchung von Baryumsuperoxyd in salzsaurer Lösung vorgenommen.

Jedenfalls ergibt sich aus diesen Versuchen mit aller Deutlichkeit, daß Eisen nicht als die Ursache der beobachteten Superoxydreaktionen anzusehen ist.

Zur weiteren Charakterisierung des mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Kalk anzunehmenden Superoxyds wurden noch eine Reihe von Reaktionen ausgeführt, die in vorstehender Tabelle wiedergegeben sind.

Die Reaktionen des Kalkes mit Benzidin und Phenylen-diamin sprechen ebenfalls für das Vorhandensein eines Superoxydes und nicht für das von Nitrit. Die Ursache des Nichtauftretens des blauen Ringes bei der Chromsäurereaktion, sowie das Versagen der Reaktion mit Titansäure, Vanadinsäure und Urannitrat kann, wie ich schon vorher bemerkt habe, in dem großen Überschuß des Kalkes gegenüber dem vorhandenen Superoxyd zu suchen sein. Diesbezügliche Versuche ergaben, daß bei großem Überschuß von Kalkhydrat die Reaktionen versagen.

Von allen, von Ditz ins Auge gefaßten Möglichkeiten entspricht also keine der Wirklichkeit. Es bleibt somit dabei, daß in dem gelöschten Kalk und auch im Aragonit Superoxydbildung stattfinden kann und daß dieses Superoxyd sich mit einer ganzen Reihe von Reaktionen nachweisen und auch quantitativ bestimmen läßt. Da das Superoxyd auch im Aragonit und nicht im Kalkspat auftritt, so ist anzunehmen, daß die Bildung durch das vorhandene Hydroxyd verursacht wird und nicht durch die vorhandene Kohlensäure. Immerhin sprechen die Ergebnisse der in der vorstehenden Tabelle wiedergegebenen Versuche dafür, daß doch vielleicht ein basisches Carbonat bei der Superoxydbildung in Frage kommen könnte. Ob die vorher eingetretene Bildung von Superoxyd als primäre Ursache für die Bildung von Aragonit anzusehen ist, scheint nach den in meiner früheren Arbeit vorgetragenen Gründen nicht wahrscheinlich. Die Möglichkeit einer katalytischen Wirkung des Eisens bei der Bildung des Superoxyds ist zuzugeben.

¹⁾ A. Löb, Chem. Ztg. 80, 1275 (1906).

Oxydation organischer Entwicklersubstanzen mit Silbersalzen. p-Amidophenol und Metol;

von

F. Kropf.

[Mittellung der photochemischen Fabrik F. Hrdliczka, Wien.]

Die chemischen Reaktionen beim Entwickeln mit organischen Substanzen sind bisher nur beim Hydrochinon untersucht worden. Andresen¹⁾ hatte dabei die Bildung einer Chinondisulfonsäure konstatiert, wobei kein Sulfit oxydiert wurde, während Bogitsch²⁾ die Bildung von Sulfat dabei annahm. Neuerdings hat Leubner³⁾ die Vorgänge bei der Oxydation von Hydrochinon mit Bromsilber wieder studiert und gibt an, daß Dioxychinon sich bilde und daß das Natriumsulfit wahrscheinlich zu Thionat oxydiert wird, jedoch ohne sich an der Bildung einer Sulfosäure zu beteiligen.

Ich habe nun die Oxydation des p-Amidophenols und Methyl-p-Amidophenols mit Silbersalzen studiert und bin zu nachstehenden Resultaten gekommen. Dieselben sind nach mehreren Richtungen noch unvollständig, doch da aus äußeren Gründen meine Weiterarbeit nur langsam fortschreitet, habe ich mich zu deren Veröffentlichung schon jetzt entschlossen.

Oxydationsprodukte in sulfitfreier Lösung.

Setzt man zu einer Lösung von p-Amidophenol oder Metol eine Lösung von Silbernitrat, so nimmt die Flüssigkeit blauviolette Farbe an und bekommt einen stechenden Geruch. Beim Ausschütteln mit Äther und Verdunstenlassen desselben bleiben braune Nadeln zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 116° schmelzen und keinen Stickstoff enthalten. Sie sind also Chinon. Das abgeschiedene braune Silber wog beim p-Amidophenol 30 g (für 4 Mol berechnet 29 g).

¹⁾ Phot. Korresp. 1900, S. 185.

²⁾ Ebenda S. 89.

³⁾ Inaug.-Diss., Weida i/Thür.

74 Kropf: Oxydation organ. Entwicklersubstanzen etc.

Verwendet man zur Oxydation des p-Amidophenols eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat, so tritt starke Erwärmung ein, und man erhält nach einigem Stehen ein rein blaues Filtrat. Das reduzierte Silber wog 39 g (5 Mol. = 37 g). Mit Äther läßt sich jedoch nichts ausschütteln. Die blaue Farbe der Lösung, die offenbar von einem geringen Phenolgehalt des p-Amidophenols herrührt (Bildung von Indophenol), wird beim Erwärmen oder Ansäuern zerstört. Die Isolierung des Oxydationsproduktes konnte bisher in reiner Form leider nicht erreicht werden.

Sofort nach dem Zugeben der Silbernitratlösung erhält man mit Phenol eine tiefblaue Färbung, während nach einigem Stehen das hellblaue Filtrat mit Phenol keinen Farbstoff mehr bildet.

Bei Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung zu einer sulfithaltigen Amidophenollösung (10 g p-Amidophenol, 100 g Sulfit, 50 g Pottasche, 800 g Wasser) wurden 60 g Silber reduziert = 7 Mol. (ber. 59 g Ag). Das reduzierte Silber war zum Unterschied von dem durch die sulfittfreie Lösung reduzierten weißgrau gefärbt.

Die besten Anhaltspunkte zur Beurteilung der Vorgänge beim Entwickeln waren vor auszusehen bei der Einwirkung einer wäßrigen Entwicklerlösung auf Bromsilber.

10 g p-Amidophenol wurden in 150 ccm Wasser gelöst und bis zur Auflösung des entstehenden Niederschlages mit Natronlauge versetzt. Andererseits wurden 30 g Silbernitrat als Bromsilber am Lichte gefällt und durch Dekantieren gewaschen. Die Mischung blieb 4 Stunden lang unter Umrühren stehen und wurde dann ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers blieben zu Drusen vereinigte braune Krystallblättchen zurück, von metallischem Glanz und völlig geruchlos. Aus Alkohol umkrystallisiert ist der Schmp. ca. 194° (unscharf). Schwerlöslich in Salzsäure, leicht in Natronlauge mit brauner Farbe. Mit Phenol und Ammoniak erhält man eine dunkelblaue Lösung, ähnlich wie mit p-Amidophenol. Bei letzterem muß man einige Zeit lang schütteln; sofort wird die Lösung tiefblau bei Zusatz von 1 Tropfen Silbernitratlösung.

Die Substanz wurde verschiedenen Laboratorien zur Analyse übergeben, doch waren die mitgeteilten Zahlen so wenig über-

Kropf: Oxydation organ. Entwicklersubstanzen etc. 75

einstimmend, daß diese erst anderweitig wiederholt werden müssen. Das reduzierte Bromsilber wog 11 g (1 Mol. = 12,8 g).

Nimmt man vor Zusatz des Bromsilbers zur Entwicklerlösung mehr Natronlauge, als zur Wiederauflösung erforderlich ist und fährt mit demselben nach Mischung noch so lange fort, bis sich mit Äther nichts mehr ausschütteln läßt, so verläuft die Reaktion anders. Nach Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure oder 25 ccm Essigsäure (80 prozent.) scheiden sich braune Flocken aus, die mit Phenol und Ammoniak nicht mehr in oben geschilderter Weise reagieren.

Oxydation in sulfithaltiger Lösung.

10 g p-Amidophenol, 15 Kaliummetabisulfit, 100 ccm Wasser. Natronlauge bis zur Wiederauflösung des entstehenden Niederschlages. Dazu Bromsilber aus 40 g Silbernitrat, am Lichte hergestellt, zugesetzt, und 4 Stunden lang unter Umrühren stehen gelassen.

Zur rotbraunen Lösung wurde langsam verdünnte Schwefelsäure gesetzt, wobei alles zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Nach dem Filtrieren wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich weiße Flocken aus, die nach weiterem Umkrystallisieren mit Blei- und Baryumsalzen keinen Niederschlag mehr geben. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien und Wasser. Die Substanz enthält Schwefel, ist also zweifellos eine Sulfonsäure. Eine Analyse konnte bis jetzt leider nicht gemacht werden, da es große Schwierigkeiten machte, eine genügende Menge völlig rein herzustellen.

Mit Phenol und Ammoniak erhält man auch eine tiefblaue Färbung, nur ist die Nuance eine etwas andere als bei p-Amidophenol.

Es wurde weiter versucht, durch quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte, soweit diese zugänglich waren, einen Einblick in den Chemismus der Reaktion zu erhalten.

Die Bestimmung des reduzierten Silbers erfolgte in der Weise, daß aus dem aus einem Gemisch von überschüssigem Bromsilber und Silber bestehenden Rückstände daß Silber in Salpetersäure herausgelöst und ein aliquoter Teil mit Rhodanlösung titriert wurde.

76 Kropf: Oxydation organ. Entwicklersubstanzen etc.

Die Ermittlung der Abnahme des Sulfitgehaltes wurde vorgenommen durch Kochen eines gemessenen Teiles der frischen und der oxydierten Lösung mit Schwefel- oder Phosphorsäure, Auffangen der schwefligen Säure in Bicarbonatlösung und Titration mit Jod.

Zusammensetzung des Entwicklers	Ag ber. als AgNO_3 gef.	Ber. für 2 Mol. AgNO_3	Na_2SO_3 -Verbrauch gef.	Ber. für 2 Mol. Na_2SO_3
10 g p-Amidophenol 100 g Na-Sulfit NaOH bis zur Auflösung Auf 1000 cem mit Wasser	22,44 g	23,28 g	—	—
10 g p-Amidophenol 100 g Na-Sulfit 40 g Pottasche Auf 1000 cem mit Wasser	24,10 g	23,28 g	35,8 g	34,7 g

Zusammensetzung des Entwicklers	Ag ber. als AgNO_3 gef.	Berechnet	Na_2SO_3 -Verbrauch gef.	Berechnet
10 g Metol 100 g Na-Sulfit 100 g Pottasche Auf 1000 cem mit Wasser	38,1 g	4 Mol. AgNO_3 39,8 g	56,2 g	58,5 g 4 Mol. Na_2SO_3
10 g Metol 100 g Na-Sulfit 100 g Pottasche	39,6 g	4 Mol. AgNO_3 39,8 g	—	—
10 g Metol 59 g Na-Sulfit (4 Mol.) 37,5 g Pottasche (4 Mol.)	23,4 g	2 Mol. AgNO_3 19,4 g	28,9 g	2 Mol. Na_2SO_3 29,3 g
10 g Metol 59 g Na-Sulfit 16 cem Ammoniak	60,6 g	6 Mol. AgNO_3 59,3 g	32,8 g	2 Mol. Na_2SO_3 29,3 g

Metol reduziert demnach je nach den Bedingungen 2, 4 oder 6 Mol. Silberbromid unter Verbrauch von 2 oder 4 Mol. Sulfit.

Die oxydierte Metollösung fluoreszierte immer stark grün und roch nach einiger Zeit intensiv nach Senföl. Die Mitwirkung des Sulfites bei der Bildung des Oxydationsproduktes ist somit auch hier als sicher anzunehmen. Die Isolierung desselben begegnete jedoch beim Metol großen Schwierigkeiten, es konnte bis jetzt in befriedigender Form nicht erhalten werden. Eine Verwendung des Natriumsulfatgehaltes konnte in keinem Falle konstatiert werden.

Aus dem Chemischen Laboratorium der
Akademie der Wissenschaften zu München.

Zur Theorie der Leuchtsteine und über die verschieden-
farbige Phosphoreszenz derselben;

von

L. Vanino.

(Fünfte Mitteilung.)

Zur Theorie der Photolumineszenz, welche in so hervor-
ragendem Maße die Luminophore (Leuchtsteine) zeigen, gehört
vor allem die Beantwortung von zwei Fragen: erstens, woher
stammt die Energie, die beim Leuchten der Steine abgegeben
wird und zweitens, welche Rolle spielen die zum Leuchteffekt
notwendigen Beimengungen?

Für die Beantwortung der ersten Frage ergibt sich zunächst
ohne weiteres, daß die beim Leuchten verausgabte Energie
derjenigen oder einem Teil derjenigen entspricht, welche das
von den Leuchtmassen bei der Bestrahlung aufgenommene
Licht darstellt.

Diese Energie der absorbierten Strahlung muß aber un-
bedingt eine Zwischenverwandlung durchmachen, bis sie in
Form des Phosphoreszenzlichtes wieder produziert wird. Das
Wahrscheinlichste ist nun, daß die direkte Wirkung des Lichtes
bei der Bestrahlung eine Modifikationsveränderung der Leucht-

masse bewirkt, welche bei Lichtabschluß, also im Dunkeln, rückläufig wird. Beispiele von solcher Lichtwirkung sind zahlreich bekannt. Am nächsten liegt es, als Beispiel das Verhalten des Schwefels heranzuziehen. Monokliner Schwefel verwandelt sich bei intensiver Belichtung in eine in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation. Dieselbe Modifikation scheidet sich auch aus der Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff als Folge von Lichtwirkung aus. Bei längerem Aufbewahren im Dunkeln oder gedämpftem Tageslicht geht bekanntlich eine langsame Rückverwandlung des Schwefels vor sich.

Für die Leuchtmassen wäre dementsprechend anzunehmen, daß die Modifikationsänderung, welche bei der Belichtung eintritt, die Überführung in eine Modifikation mit höherem Energiegehalt darstellt, das darauffolgende Leuchten im Dunkeln dagegen die Rückverwandlung in die Modifikation mit geringerem Energiegehalt. Daß es sich dabei nur um Prozesse handeln kann, die sich an der Oberfläche der Masse abspielen, ist klar.

Was die Rolle betrifft, welche die wirksamen Beimengungen spielen, so dürfte es wohl außer Frage stehen, daß es sich hier nicht um chemische Wirkungen handeln kann. Am besten gewinnt man von den Funktionen dieser Beimengungen ein Bild, wenn man ihre Wirkung mit der Wirkung der Sensibilisatoren beim photochemischen Prozesse vergleicht. Bekanntlich nehmen die Sensibilisatoren das Licht auf und geben die so absorbierte Energie, ohne sich selbst dabei merklich zu verändern, an die reaktionsfähigen Stoffe ab, welchen sie beigemischt sind. So machen die Farbstoffe Eosin und Cyanin, indem sie die gelben und grünen Lichtstrahlen absorbieren, die Halogensilberemulsion auf der photographischen Platte auch für diese Strahlen empfindlich, ebenso wie das Chinolinrot und Erythrosin ihre Absorptionsfähigkeit für rote Strahlen auf die Emulsion übertragen. Eine ganz ähnliche Rolle scheinen nun die obengenannten Beimengungen zu spielen, mit dem Unterschiede, daß die Sensibilatoren Lichtempfänger, diese Beimengungen aber Lichterreger sind. Man kann sich also ihre Rolle so denken, daß sie die bei der Modifikationsveränderung der Erdalkalisulfide disponibel werdende Energie in

Energie des Lichtes umsetzen. Man könnte also diesen Beimengungen, entsprechend den Sensibilatoren, den Namen „Refulgitoren“ (von refulgere = zurückstrahlen) geben.

Anschließend daran möchte ich noch die zweifarbige Phosphoreszenz erwähnen, welche Mourelot beobachtet hat, und welche von mir auch schon einige Male konstatiert werden konnte. So beobachtete ich s. Z. bei einem violetten Leuchstein das Auftreten rötlicher Teile, bei einem blau leuchtenden das Auftreten tief violetter Teile. Meine Untersuchungen haben ergeben, daß die Ursache dieser zweifarbigen Phosphoreszenz durch die Verschiedenheit der Temperatur bei der Darstellung hervorgerufen wird. So zeigte z. B. ein Leuchstein, aus Calcium- und Strontiumverbindungen nebst Rubidiumnitrat hergestellt, an den oberen Partien hellblaue Phosphoreszenz, während die unteren Teile, welche im hessischen Tiegel einer höheren Temperatur ausgesetzt waren, nach starker Belichtung ein tief violettes Licht ausstrahlten.

Zwei Vorlesungsversuche;

von

H. Rupe.

1. Über Acetylenkupfer.

Vor einiger Zeit schon wurde von mir mitgeteilt¹⁾, daß es Herrn E. Linder, Abwart am chemischen Laboratorium der Universität Basel, gelungen sei, ein Acetylenkupfer darzustellen, das bei der Berührung mit Salpetersäure verpufft. Herr Linder hat neuerdings auf meine Veranlassung das Verfahren noch verbessert, nachstehend sei die Vorschrift mitgeteilt, sowie eine Reihe von hübschen Versuchen, welche mit diesem Körper ausgeführt werden können.

¹⁾ Rupe, Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung über organische Chemie. (Vieweg, 1909.)

Darstellung des Acetylenkupfers.

100 g Kupfersulfat und 50 g Kochsalz werden in 900 g Wasser aufgelöst, in die filtrierte, noch etwas warme Lösung leitet man Schwefligsäuregas. Nach kurzer Zeit krystallisiert das weiße Cuprochlorid aus. Man läßt absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht nun vermittelst Dekantation mit reinem Wasser so oft aus, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd nicht mehr wahrnehmbar ist. Die breiige Masse löst man in 400 ccm konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,91, 25 Prozent), läßt im verschlossenen Gefäße 12 Stunden lang stehen und leitet sodann Acetylen gas ein, bis keine Kupferverbindung mehr ausfällt.

Man wäscht durch Dekantieren so lange aus, bis das Waachwasser nicht mehr alkalisch reagiert, saugt ab und trocknet an der Luft¹⁾. Wirksames, brisantes Acetylenkupfer soll eine rein rotbraune Farbe haben, je dunkler, schwärzer, seine Farbe ist, um so weniger wirksam ist es.

Versuche mit Acetylenkupfer.

Zu diesen Versuchen wendet man Mengen von ca. 0,2 bis 0,3 g an, die man mit einem kleinen Löffel der Vorratsflasche entnimmt.

1. Berührt man das Präparat mit einem Glasstabe, den man vorher in gewöhnliche Salpetersäure tauchte, so explodiert es mit scharfem Knalle.

2. Von anderen Oxydationsmitteln, welche versucht wurden (Carosche Säure, Ozon, Persulfate, Überchlorsäure usw. waren ohne Wirkung) bringt nur Permanganat und Schwefelsäure das Salz zur Detonation. Man gibt auf ein Uhrglas einige Krystalle Kaliumpermanganat und ein paar Tropfen reine Schwefelsäure und stäubt Acetylenkupfer darauf, es verpufft sofort, gewöhnlich explodiert am Ende noch der in dem Löffel befindliche Rest der Verbindung.

3. Bringt man in eine kleine Porzellanschale oder auf ein Uhrglas einige Tropfen Brom und streut Acetylenkupfer

¹⁾ Als eine Portion Acetylenkupfer in einer gewissen Höhe über dem Heizkörper der Zentralheizung getrocknet wurde, explodierte sie schließlich.

darauf, so verpufft es. Man kann den Versuch auch so ausführen, daß man in ein Schälchen 0,2 g Acetylenkupfer gibt und nun einen Tropfen Brom (aus einer Tropfflasche) darauf fallen läßt, es erfolgt sofort eine heftige Explosion.

Legt man die Kupferverbindung auf eine Asbestplatte und leitet einen Strom von Chlorgas dagegen, so explodiert die Substanz eben so heftig wie mit Brom, dagegen ist Jod ohne jeden Einfluß.

4. Um die Wirkung des Acetylenkupfers als Sprengmittel zu zeigen, verwende man ein Klötzchen aus Tannenholz von ca. 10 cm Länge und 4:4 cm Querschnitt, in welches ein Loch von 1 cm Durchmesser gebohrt ist. Man bringe 1 g Acetylenkupfer hinein und entzünde die Ladung mittelst einer Lunte aus Schießbaumwolle hinter einer Schutzvorrichtung (großes Drahtnetz, dicke Glasscheibe). Mit heftigem Knall wird das Holzklötzchen in 4—5 Stücke zerrissen. Als Brisanzzünder ist Acetylenkupfer nicht zu gebrauchen, offenbar sendet es bei der Explosion nicht die richtigen „Wellen“ aus.

2. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroisopropan, Bildung eines Pseudonitroles.

Bei der Besprechung der aliphatischen Nitrokohlenwasserstoffe wird man in der Vorlesung über organische Chemie auch ihr Verhalten gegenüber salpetriger Säure erwähnen. Während nun ein primärer Nitrokörper, nämlich das Nitromethan, leicht zugänglich ist, sind die sekundären Nitrokohlenwasserstoffe meist nur schwierig und mit schlechten Ausbeuten zu erhalten, auch zersetzen sie sich häufig beim Aufbewahren.

Zweckmäßiger stellt man sich deshalb das Pseudonitrol des Nitroisopropan dar und zeigt, wie sich dieses in Alkohol, Äther u. dgl. mit rein blauer Farbe auflöst. Man gewinnt es nach dem schönen Verfahren von R. Scholl¹⁾; während man aber hier verflüssigtes Stickstofftetroxyd unter Kühlung in eine sehr verdünnte ätherische Lösung von Acetoxim einträgt und dann den Äther im Vakuum verjagt, wobei große Mengen Äther verloren gehen, und die Ausbeuten an Pseudonitrol sehr

¹⁾ R. Scholl, Ber. 21, 508 (1888); E. Bamberger, Ber. 33, 1781 (1900).

zu wünschen übrig lassen, arbeitet man, wie Herr stud. E. Müller in unserem Laboratorium fand, zweckmäßiger so, daß man in eine konzentrierte Lösung von Acetoxim in Äther direkt, ohne Kühlung nitrose Dämpfe (aus arseniger Säure und Salpetersäure) einleitet bis zur Sättigung; nach dem Verdunsten krystallisiert dann aus der tiefblauen Lösung in guter Ausbeute das Pseudonitrol des Nitroisopropans.

Man kann aber, wie Herr Müller fand, noch weit bequemer, in wenigen Minuten in der Vorlesung selbst, das Pseudonitrol darstellen.

In ein großes Reagensglas oder in einen Standzylinder bringt man eine wäßrige Lösung von Acetoxim und Natriumnitrit, schichtet Äther darüber und gibt unter Umschütteln tropfenweise verdünnte Salzsäure dazu, der Äther färbt sich rasch tiefblau¹⁾.

Indessen braucht man gar nicht vom Acetoxim selbst auszugehen, man kann noch viel einfacher zu einer wäßrigen Lösung von Aceton und Hydroxylaminchlorhydrat, die mit Äther überschichtet wurde, vorsichtig (die Reaktion ist ziemlich heftig) Natriumnitritlösung unter Umschütteln tropfenweise hinzugeben. Auch hier färbt sich, wenn auch nicht so rasch wie bei dem Versuch mit Acetoxim, der Äther bald tiefblau.

¹⁾ Vgl. Schöfer, Ber. 34, 1911 (1901).

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CIV. Gesetzmäßigkeiten bei der Wasserdampfdestillation organischer Säuren¹⁾;

von

Albr. Stein.

Destilliert man verdünnte, wäßrige Lösungen von Substanzen, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, bei Konstanz von Druck, Temperatur und Volumen im Destillierkolben, so geht der Prozeß mit einer bestimmten Regelmäßigkeit vor sich. Schon A. Naumann und Müller²⁾ wiesen darauf hin.

Mathematisch läßt sich der Vorgang ausdrücken durch die Gleichung:

$$- \frac{dx}{dv} = c(a - x).$$

Hierin bedeutet a die gesamte Substanzmenge in der ursprünglichen, wäßrigen Lösung, dx die Menge Substanz, die in dem Volumenelement dv überdestilliert wird, und c die Proportionalitätskonstante. Der Quotient dx/dv ist ein Maßstab für die Geschwindigkeit, mit der die Substanz überdestilliert wird, wenn man nicht wie gewöhnlich die Zeit, sondern das Volumen des Destillats berücksichtigt.

Durch Integration obiger Gleichung ergibt sich

$$\begin{aligned} - \int_0^x \frac{dx}{a-x} &= c \int_0^v dv, \\ \left[\ln(a-x) \right]_0^x &= c \left[v \right]_0^v, \\ - \ln \frac{a}{a-x} &= cv, \\ -c &= \frac{1}{v} \ln \frac{a}{a-x}. \end{aligned}$$

¹⁾ A. Stein, aus der Dissertation, Dresden 1911.

²⁾ A. Naumann u. Müller, Ber. 34, 224 (1901).

84 Stein: Gesetzmäßigk. bei der Wasserdampfdestillation.

Die negative Konstante bezeichnet die Abnahme der Substanzmenge x . Um eine positive Konstante zu erhalten, sei der Prozeß im entgegengesetzten Sinne betrachtet. Der Einfachheit halber seien statt der natürlichen die Briggschen Logarithmen angewandt. Dann lautet die Gleichung für die Proportionalitätskonstante, die man auch Destillationskonstante nennen könnte,

$$c = \frac{1}{v} \log \frac{a}{a-x}.$$

Da die c -Werte klein sind, so wird im folgenden $C = 1000 c$ angegeben.

Eine Reihe von Destillationen flüchtiger Säuren wurde ausgeführt und die Destillationskonstante bei einem Volumen im Destillierkolben von 150 ccm bestimmt.

Tabelle 1 gibt einen Versuch mit Essigsäure an.

Tabelle 1.

Säure: 0,6257 g Essigsäure. Volumen im Destillierkolben 150 ccm.
Konzentration = 0,417 %.

Destillat	Zeit	$\frac{1}{10}$ n-KOH	Essig-säure	% über-destillierte Säure	$a - x$	C	Bemerkung über Volumen im Destillierkolben ccm
ccm	Min.	ccm	mg				
0					104,27		150
25		9,98	59,9	9,6	94,29	1,75	
25,2		8,98	53,9	18,2	86,31	1,74	
25		8,10	44,6	26,0	77,21	1,74	
25		7,44	44,6	33,1	69,77	1,74	
25		6,56	39,5	39,4	66,19	1,74	
25		5,87	35,2	45,0	57,92	1,73	
25		5,21	31,3	50,0	52,11	1,72	
25		4,70	28,2	54,5	47,41	1,71	
25,2		4,18	25,1	58,5	43,23	1,70	
25		3,71	22,3	62,1	39,52	1,68	
25,1		3,34	20,0	65,3	36,18	1,67	
25		2,97	17,8	68,2	33,21	1,65	ca. 170
100		9,81	58,9	77,6	23,40	1,62	
100	7	7,21	48,3	84,5	16,19	1,62	
100	7	5,86	32,2	89,6	10,83	1,64	
99,5	8	3,84	23,0	93,3	6,99	1,68	
200	15	4,31	25,9	97,4	2,68	1,77	
200	15	1,87	11,2	99,2	0,81		
100	7	0,42	2,5	99,6	0,39		
100	8	0,29	1,7	99,9	0,10		
104	9	0,10	0,6		—		150
Summe:		104,27	625,7				im Mittel: 1,70

Die Ergebnisse einiger Destillationsversuche sind in Tabelle 2 auf S. 86 u. 87 zusammengestellt. Ferner sind zum Vergleich bekannte Daten, wie Molekulargewicht, Schmelzpunkt usw., angegeben.

Zur größeren Veranschaulichung der gewonnenen Resultate sind einige Kurvenbilder gezeichnet.

Kurvenbild Fig. 1 zeigt am Beispiel der Essigsäure, daß bei Gegenwart von Schwefelsäure die organische Säure schneller überdestilliert. Ferner ist zu erkennen, daß nicht die Konzentration, wohl aber die Flüssigkeitsmenge im Destillierkolben von Einfluß auf die Verdampfungsgeschwindigkeit der Säure ist. Die Verdampfungsgeschwindigkeit vermindert sich mit steigendem Volumen im Destillierkolben, und zwar scheint der Geschwindigkeitsverlauf des Verdampfungsprozesses der Flüssigkeitsmenge im Destillierkolben umgekehrt proportional zu sein. Zum Beweise bedürfte es weiterer Versuche.

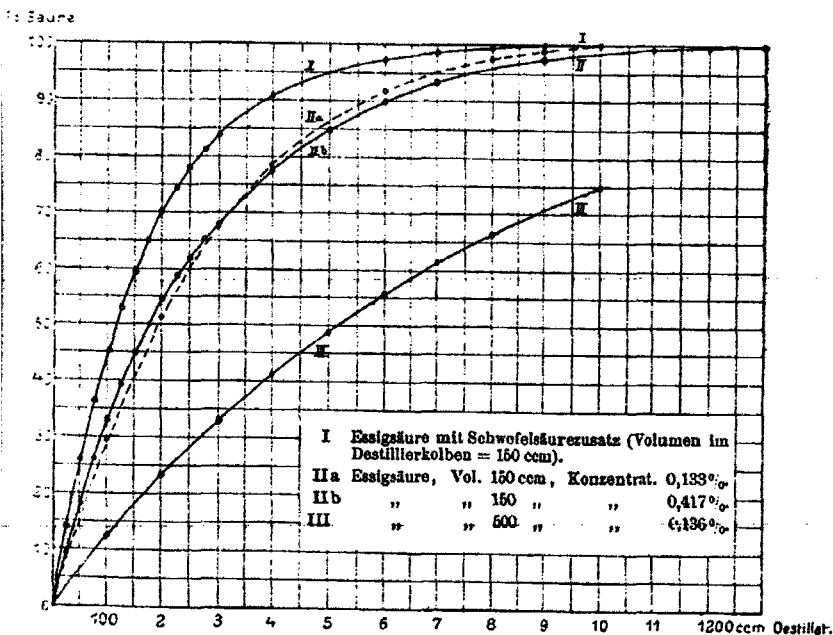


Fig. 1.

86 Stein: Gesetzmäßigk. bei der Wasserdampfdestillation.

C	Molekulargewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in Wasser	Tension bei 100° mm Hg	Dissoziationskonstante 100 K.
20	46	8,6	99,9	∞	762,0 (Landolt)	0,0214
53	60	17	119	∞	408,5 (Landolt)	0,00180
14	74,1	-36	140,7	∞	183,6 (Schmidt)	0,00134
10	88,1	-2	163	∞	73,1 (Ramsay, Young)	0,00149
2	88,1	-79	155,5	1:5	110,8 (Schmitt)	0,0014
5	102,1	-51	176	1:30	44,8 (Kahlbaum)	0,00145
1	116,1	8	205	w. l.	10,6 (Kahlbaum)	0,0152
85	76	79	Zers.	∞		

Stein: Gesetzmäßigk. bei der Wasserdampfdestillation.

22(?)	94,5	62	185-187	leicht löslich	0,155
	163,4	52,3	195-200	s. löslich	121
	90	98 aq frei	-	8:100/10°	10(?)
35(?)	104	132	Zers.	139:100/15°	0,158
60(?)	122,1	121,4	249,2	0,206:100/10°	0,0060
5	136,1	102	-	{ z. leicht lösl. in heißem Wasser	0,0120
	"	109-110	263	{ leicht l. als p. u. o-Toluyls.	0,00514
	"	180	275	{ reichl. lösl. in koch. Wass.	0,00515
	"	76,5	262	{ reichl. lösl. in koch. Wass.	0,00502 (Beilstein)
	139,1	155-156	subl.	0,225:100/15°	0,00556 (Nernst)
	"	210	-	1:126/15°	0,102
	152,1	118	Zers.	15,97:100/20°	0,0029
					0,042

88 Stein: Gesetzmäßigkeit bei der Wasserdampfdestillation.

Fig. 2 gibt das Verhalten von folgenden Säuren an:

Propion- säure CH_3COOH CH_3	Esaigsäure CH_3COOH H	Phenyl- essigsäure CH_2COOH C_6H_5	Monochlor- essigsäure CH_2COOH Cl
	Malonsäure CH_2COOH COOH	Oxyessigsäure CH_2COOH OH	

also von Säuren, in denen die verschiedensten Atomgruppen an die Gruppe CH_2COOH angelagert sind. Die Flüchtigkeit ist bei der Methylgruppe am größten und nimmt nach der Hydroxylgruppe hin ab.

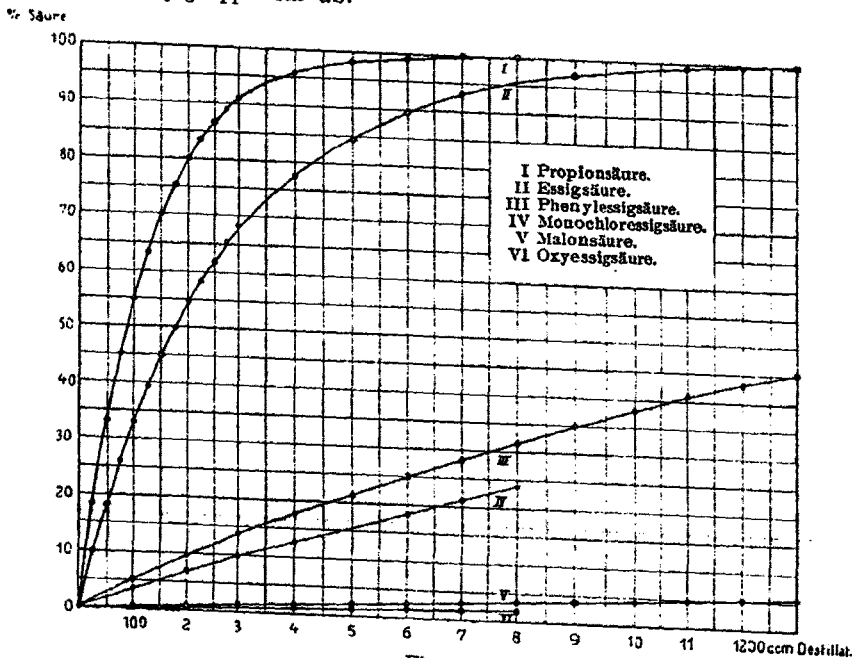
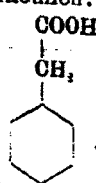
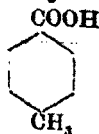
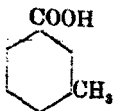


Fig. 2.

Fig. 3 läßt das Verhalten der Toluylsäuren erkennen:



o-Toluylsäure

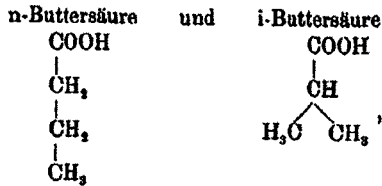
m-Toluylsäure

p-Toluylsäure

Stein: Gesetzmäßigk. bei der Wasserdampfdestillation. 89

Die Flüchtigkeit nimmt, von o-Toluyssäure anfangend, allmählich ab.

Fig. 4 zeigt an der



daß und in welchem Grade die Iso-Verbindung leichter flüchtig ist, als die normale Säure.

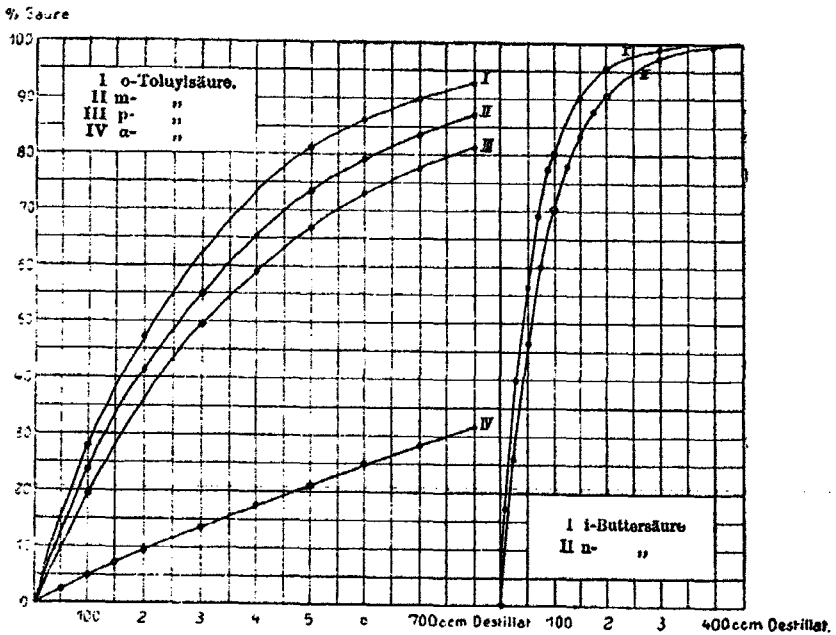


Fig. 8.

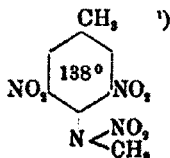
Fig. 4.

Kurze Notiz über eine photochemische Reaktion;

von

Frédéric Reverdin.

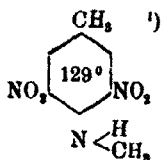
Als ich gelegentlich beobachtete, daß eine alkoholische Lösung von dem p-Methylnitramin des Dinitro-3-5-toluols



sich bei Einwirkung des Sonnenlichtes langsam gelb färbt, und daß dieselbe Lösung im Dunkeln sogar nach Verlauf einiger Monate unverändert bleibt, habe ich einige Versuche unternommen, um die Produkte zu fassen, die sich möglicherweise in dieser photochemischen Reaktion bilden. Nach einigen vorläufigen Versuchen habe ich die Lösung von 4 g des oben genannten Produktes in 800 ccm Äthylalkohol der Wirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt (vom 24. September bis 16. November 1912). Die Lösung begann nach einigen Stunden sich zu färben. Eine nach einem Monat entnommene Probe lieferte beim Eindampfen außer dem Ausgangsmaterial in geringer Menge schöne orangegelbe Nadeln, die niedriger schmolzen als das Methylnitramin, gegen 110° ; sie waren sehr schwer zu trennen vom Ausgangsmaterial.

Ich hoffte, beim Verlängern der Belichtung die Umwandlung der einen Substanz in die andere zu vervollständigen. Die Reaktion scheint jedoch nicht weiter zu gehen, nachdem eine gewisse Menge Substanz umgewandelt worden ist.

Ich konnte indessen konstatieren, daß die Monate lang der Sonne ausgesetzte Lösung eine kleine Menge von Dinitro-3-5-monomethyltoluidin



enthielt, indem ich den Schmelzpunkt der Mischprobe bestimmte, und durch Umwandlung dieser Substanz (in H_2SO_4 -Lösung durch HNO_3) in das entsprechende Nitrosamin. Das Nitramin bleibt unter diesen Bedingungen unverändert.

Das Dinitro-3-5-monomethyltoluidin wurde isoliert durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Benzol, in welchen diese Substanz leichter löslich ist als das Ausgangsmaterial. Es ist nicht möglich, die beiden Substanzen scharf voneinander zu trennen und die exakte Menge der umgewandelten Substanz zu bestimmen.

Ich habe 50 % Ausgangsmaterial in reinem Zustande zurückerhalten; der Rest bildete eine Mischung von $F = 98^\circ$, welche eine kleine Menge reines Monomethyl-dinitrotoluidin lieferte.

Aus obigem folgte, daß die Einwirkung des Sonnenlichtes auf die alkoholische Lösung von



eine Eliminierung der an N gebundenen Nitrogruppe verursacht. — Wie bekannt, findet diese Eliminierung statt, indem man das Nitramin in der Hitze mit Mineralsäuren oder Phenol behandelt.

Laboratorium für organ. Chemie, Universität Genf.

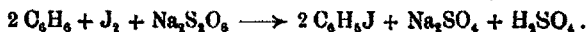
¹⁾ Ber. 10, 1584 (1877).

Ein neues Verfahren zur Jodierung aromatischer Stoffe;

von

K. Elbs und A. Jaroslawzew.

Aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Persulfat meist leicht jodiert:

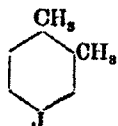


Am besten sind die Ausbeuten bei Anwendung von Na-Persulfat; das technische, ziemlich stark verunreinigte Salz ist ohne weiteres brauchbar. Die Anwendung von Jodkalium bietet keine Vorteile. In keinem Falle ließ sich Bildung von Jodsäure beobachten, obgleich Jod allein in Eisessiglösung mit Persulfaten gekocht sich glatt zu Jodsäure oxydiert.

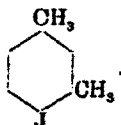
1. 20 g Benzol ($\frac{1}{4}$ Mol) und 20 g Jod ($\frac{1}{8}$ Mol), gelöst in 60 ccm Eisessig werden mit 80 g ($\frac{1}{4}$ Mol) gepulvertem Na-Persulfat am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der Jodfärbung gekocht, was nach 15 Stunden der Fall ist. Nach dem Eingießen des Gemisches in Wasser wird das ausgeschiedene Öl mit Wasserdampf destilliert, wobei erst ein farbloses Öl, schließlich eine kleine Menge eines krystallinen Stoffes übergeht. Dieser schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 120° und ist p-Dijodbenzol. Die Hauptmasse des Öles siedet zwischen 182° und 185° und besteht aus Monojodbenzol, als solches nachgewiesen durch Überführung in Phenyljodidchlorid, Jodosobenzol und Jodosobenzolacetat $C_6H_5J(OOC.CH_3)_2$, das den von Willgerodt (dies. Journ. 33, 155; Ber. 25, 3498) angegebenen Schmp. 157° zeigt. Die Ausbeute an reinem Monojodbenzol, berechnet auf das angewandte Jod, übersteigt 70%.

2. 11 g Toluol und 10 g Jod, gelöst in 30 ccm Eisessig und mit 25 g Na-Persulfat am Rückflußkühler bis zum Verschwinden des Jods gekocht (etwa 6 Stunden lang) scheiden beim Eingießen in Wasser ein Öl aus, dessen Hauptmasse bei 200°—205° überdestilliert. Durch längeres Ausfrieren erhält man daraus bei 35° schmelzende Blättchen von p-Jodtoluol; die Hauptmenge ist reines, bei 204° siedendes o-Jodtoluol. Im ganzen beträgt die Ausbeute an Jodtoluolen 86%.

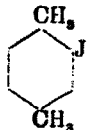
3. Eine Mischung aus 10 g o-Xylol, 10 g Jod, 25 g Na-Persulfat und 80 ccm Eisessig enthält nach 4 stündigem Kochen kein freies Jod mehr und liefert beim Aufarbeiten 70 % der berechneten Menge an reinem Jod-o-Xylol,



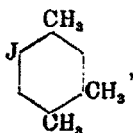
4. Bei gleicher Behandlung von m-Xylol ist die Umsetzung gleichfalls nach 4 Stunden beendet und man erhält über 70 % der theoretischen Ausbeute an Jod-m-Xylol,



5. Fast genau ebenso verhält sich p-Xylol und liefert gegen 70 % der berechneten Menge an Jod-p-Xylol,



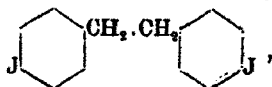
6. Beim Kochen einer Mischung aus 19 g Pseudocumul, 18 g Jod, 60 ccm Eisessig und 60 g Na-Persulfat ist schon nach 3 Stunden das freie Jod verschwunden. Es lassen sich über 80 % der berechneten Menge Jodpseudocumul als zwischen 248° und 252° destillierendes Öl gewinnen. Bei wiederholtem Ausfrieren scheiden sich daraus etwa 10 g (28 %) feste Substanz aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 37° schmilzt, also das bekannte Jodpseudocumul,



ist. Die Untersuchung des flüssigen Anteils steht noch aus.

7. Ein Gemisch aus 10 g s-Diphenyläthan (Dibenzyl), 14 g Jod, 40 ccm Eisessig und 40 g Na-Persulfat enthält nach 1½ stündigem Kochen kein freies Jod mehr und liefert ein mit Kristallen durchsetztes Öl in einer Ausbeute von 90 %, be-

rechnet auf Dijoddiphenyläthan. Durch Ausziehen mit Äther trennt man das darin sehr leicht lösliche Öl von den Krystallen; diese schmelzen, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bei 152° und besitzen der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}J_2$. Siedende alkoholische Natronlauge spaltet kein Jod ab; Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert glatt zu einer Säure, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 265° schmilzt und einen bei 114° schmelzenden Methylester gibt, somit p-Jodbenzoesäure ist. Es liegt also in dem krystallisierten Jodierungsprodukt das bisher unbekannte s-Di-p-dijoddiphenyläthan



vor, welches in einer Ausbeute von etwa 29% entsteht gegenüber etwa 61% an flüssigem, noch nicht genau untersuchtem Produkt.

Gießen, 4. April 1913.

Das Benzolproblem;

(Herrn Hans von Liebig zur Antwort)

von

Kurt Gebhard,

Die Ausführungen von Liebigs (Dies Journ. 87, 398) zwingen mich, nochmals auf einzelne hier in Frage stehenden Punkte einzugehen, da v. Liebig meine früher an dieser Stelle (Bd. 84, 561) dargelegte Auffassung des Valenz-Problems falsch interpretiert und ich nicht möchte, daß diese falsche Deutung weiter verbreitet wird.

„Wenn diese Vorstellung (v. Liebig spricht über meine Auffassung der Partialvalenzen) streng durchgeführt wird, so verfügen die verschiedenen Elemente über die verschiedensten Bindungsenergien; wenn man z. B. das Sauerstoffatom als zweiwertig bezeichnet — von der Vierwertigkeit sehe ich hier ab —, so würde das in meinem (von Liebig) Sinne bedeuten, das Sauerstoffatom besitze zwei gleiche Bindungsenergiequanten, die für die Absättigung der Bindungsquanten zweier Wasserstoffatome genau ausreichen; nach der Gebhardschen Auffassung bedeutet es lediglich, das Sauerstoffatom besitze min-

destens so viel Kraft, um zwei, nicht aber so viel, um drei Atome Wasserstoff zu binden; d. h. quantitativ kann die dem Sauerstoff zur Verfügung stehende Bindungsenergie jeden Wert zwischen der unteren Grenze der Zwei- und der oberen Grenze der Dreiwertigkeit besitzen.“ — Nun, das Gegenteil ist richtig. Ich habe mich gerade mit aller Energie gegen die willkürliche Annahme von Partialvalenz gewendet und dieses mit den Worten zum Ausdruck gebracht: „... hält man dagegen an den sicher erkannten Wertigkeitsstufen bestimmter Elemente, wie Wasserstoff, Kohlenstoff usw. fest und bringt die Partialenz rechnerisch in Abzug, so ergibt sich ein ganz anderes Bild. Entstehen kann Partial-, bzw. ionisierte Valenz nur auf Kosten der bereits vorhandenen Valenzkräfte¹⁾; daher wird sie am leichtesten dort in Erscheinung treten, wo, wie bei Doppelbindungen, labile Valenz, oder wie bei ungesättigten Atomkomplexen, latente Valenzkraft ihre Bildung begünstigt“ (Dies. Journ. 84, 564).

Wie sich diese Auffassung der Partialvalenz gerade bei Sauerstoffverbindungen (unter Annahme von zweiwertigem Sauerstoff) bewährt hat, habe ich kürzlich a. O. gezeigt (Chem.-Ztg. 1918, S. 662, 679 ff.) (Konstitution des Cellulosemoleküls; Theorie des substantiven Färbens) und ich begnüge mich, hierauf hinzuweisen. —

Ferner scheint v. Liebig der Ansicht, daß ich mich gegen getrennt wirkende Valenzkräfte ausgesprochen; das ist ebenfalls unzutreffend; im Gegenteil, ich habe sogar versucht, die Wirkungsweise der Doppelbindung von einem neuen Gesichtspunkt aus zu betrachten und hierbei getrennt wirkende Kräfte angenommen, die sich gegenseitig beeinflussen können, ähnlich wie es bei elektrischen Strömen der Fall ist (a. a. O. S. 565).

Sodann führt v. Liebig ein Beispiel an (Adipinsäure) an der das Vorhandensein von Partialvalenz durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms, welches durch zwei halbe Bindungen gebunden werden sollte, nachgewiesen werden könnte. Hierzu ist zu bemerken, daß es einmal zweifelhaft ist, ob sich die Lockerung der Carboxylgruppe überhaupt bis zu einer halben

¹⁾ Bei dieser Betrachtung des Partialvalenz-Problems halte ich die Ansicht v. Liebig's, daß sich klar durchgearbeitete Vorstellungen über die Partialvalenz nirgends finden, für unberechtigt.

Valenz treiben läßt; sollte dies jedoch der Fall sein, dann würde sehr wahrscheinlich die disponibel werdende Partialvalenz nicht an dem von v. Liebig angenommenen Kohlenstoffatom auftreten, sondern die Wasserstoffatome der Methylengruppen würden sehr reaktionsfähig werden. Eine Anlagerung von Wasserstoff in dem von v. Liebig angegebenen Sinn wäre also nicht ausführbar.

Im übrigen kann das Vorhandensein vom Partialvalenz (Restaffinitäten) durch die Darstellung einer sehr großen Anzahl von Additions- und Komplexverbindungen sowohl in der anorganischen, als auch organischen Chemie experimentell wohl als erwiesen gelten. —

Den Schlußsätzen der v. Liebigschen Ausführungen gegenüber möchte ich endlich betonen, daß ein Fortschritt in der theoretischen Deutung der Vorgänge in der Natur die experimentelle Forschung keineswegs hindert, im Gegenteil sie in neue Bahnen lenkt, wie ich dies auch in der schon angeführten Arbeit in der Chem.-Ztg. an verschiedenen Beispielen gezeigt habe.

Berichtigung; von Hans von Liebig.

Ein acht Jahre lang im Gebrauch befindliches Thermometer, dessen Angaben noch vor einem Jahre nachgeprüft worden waren und sich als richtig erwiesen hatten, hat, wie ein kürzlich vorgenommener Vergleich ergab, im Laufe der vergangenen Jahre die Eigenschaft angenommen, mit zunehmender Temperatur immer unzuverlässiger zu werden. Es müssen daher einige Schmelzpunktangaben meiner beiden letzten Veröffentlichungen¹⁾ berichtigt werden. Die Lactonform des Monomethyläthers des Fluoresceins schmilzt bei 266° (nicht 272°); seine chinoide Form bei 259° (nicht 266°); die Mischform zeigt Schmelzpunkte zwischen 258° bis 265°. Der Monomethylester schmilzt bei 274°—275° (nicht 282°). Die Lactonform des Monomethyläthers schmilzt bei 247°—248° (nicht 253° bis 254°); der Schmelzpunkt des Monoäthylesters wurde nun in Übereinstimmung mit der Angabe von Nietzki und Schröter bei 247° gefunden.

Berichtigungen.

Bd. 87 S. 426 Fußnote 1	statt Crassfield	lies	Crosfield.
„ „ „ „	3	„ Kaiser	„ Kayser.
„ „ „ „	3	„ Nr. 1004035	„ Nr. 1004034.

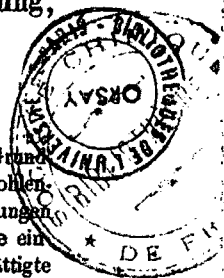
¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 472 (1912) und 88, 37 (1913).

Die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung;

von

K. George Falk und J. M. Nelson.

Inhalt: Einleitung. — 1. Beschränkungen des Problems. 2. Grundhypothese. 3. Kohlenstoffverbindungen mit einfacher Bindung. 4. Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung. 5. Kohlenstoffverbindungen mit dreifacher Bindung. 6. Die organischen Säuren. a) Gesättigte einbasische Säuren. b) Gesättigte zweibasische Säuren. c) Ungesättigte Säuren. d) Aromatische Säuren. 7. Benzolabkömmlinge. 8. Stickstoffverbindungen mit einfacher Bindung. 9. Stickstoffverbindungen mit doppelter Bindung. 10. Verbindungen mit doppelter Bindung zwischen verschiedenen Elementen. 11. Tautomerie. 12. Partialvalenz. 13. Allgemeine Bemerkungen. 14. Zusammenfassung.



Einleitung.

Die von J. J. Thomson aufgestellte Hypothese¹⁾, wonach die Atomverbindungen in einer zusammengesetzten Substanz durch den Übergang von Korpuskeln stattfinden, ist von den Verfassern in einigen seit 1909 veröffentlichten Abhandlungen²⁾ auf eine Anzahl von Tatsachen angewendet worden. In der nachstehenden Arbeit sollen die wichtigeren Punkte zusammengefaßt und erläutert werden.

Die aus der grundlegenden Hypothese gezogenen Schlüsse sollen aber nicht als die einzige Erklärung der in Frage kommenden Erscheinungen gelten, sondern nur als eine mögliche Erklärung, die für manche Wechselbeziehungen einfacher ist, als die bisher gebräuchlichen. Für einige Tatsachen, die

¹⁾ „Die Korpuskulartheorie der Materie.“ „Die Wissenschaft“ von J. J. Thomson, 1908, S. 134—135.

²⁾ School of Mines Quarterly 30, 179—198 (1909); Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1637—1654 (1910); 33, 1140—1152 (1911); VIII. Intern. Congr. of Applied Chemistry, (1912), VI, S. 212—221.

bisher nicht zu deuten waren, ließen sich auch Erklärungen aufstellen. Die Isomerie in Verbindungen mit doppelter Bindung wird den ersten Fall illustrieren, und die physikalischen Eigenschaften von gesättigten zweibasischen Säuren den zweiten.

1. Beschränkungen des Problems.

Die Valenz eines Elementes kann durch eine Zahl definiert werden, welche anzeigt, wie viele Einheitsatome oder Gruppen durch ein Atom dieses Elementes gebunden werden können. Diese Valenzziffern sind lediglich das Resultat von experimentellen Untersuchungen, stehen aber häufig in Wechselbeziehung zueinander durch das periodische System. Beständigkeitsbeziehungen von zusammengesetzten Körpern, ob isomer oder nicht, können nur qualitativ in Frage kommen, da quantitative Resultate nur durch Berücksichtigung der Beziehungen der freien Energie erzielt werden können.¹⁾

Eine Valenztheorie muß, um annehmbar zu sein, alle bekannten Verbindungen einschließen, oder imstande sein, dieselben zu erklären. Es würde weniger einen Nachteil bedeuten, wenn die von der Theorie vorhergesagten oder vorausgesetzten Verbindungen nicht bekannt sind, als wenn Verbindungen beständen, für welche die Theorie keine Erklärung hätte. Das Fehlen von Verbindungen, die sich aus einer Theorie ergeben, kann durch die enge Begrenzung der Umstände bedingt sein, unter denen die meisten bis jetzt bekannten Substanzen hergestellt worden sind.

Geschichtlich soll hier nicht auf Valenz eingegangen werden. Einige der hier behandelten Gedanken sind schon früher erörtert worden, aber die Arbeiten, die sich mit diesem oder ähnlichen Gegenständen befassen, sollen hier nicht eingehend besprochen werden. Es soll nur erwähnt werden, daß die hier folgende Behandlung des Problems im allgemeinen von derjenigen anderer Autoren abweicht.

2. Grundhypothese.

Die von J. J. Thomson aufgestellte Hypothese, die hier ausgearbeitet werden soll, lautet in seinen eigenen Worten wie

¹⁾ Vgl. Lewis and Barrows, Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1515 (1912).



folgt¹⁾: „Für jedes zwischen zwei Atomen hergestellte Valenzband hat die Übertragung einer (negativ geladenen) Korpuskel von dem einen Atom auf das andere stattgefunden; dabei bekommt dasjenige Atom, welches die Korpuskel empfängt, eine Einheitsladung negativer Elektrizität, und dasjenige, welches die Korpuskel verliert, eine Einheitsladung positiver Elektrizität. Dieser elektrische Vorgang kann dargestellt werden durch die Entstehung einer Einheitsröhre elektrischer Kraft zwischen den beiden Atomen, und zwar so, daß die Röhre von dem positiven Atom ausgeht und an dem negativen endet. . . . Es besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied zwischen den Linien, welche die Valenzbänder bezeichnen, und denjenigen, welche die elektrischen Kraftrohren bezeichnen. Die Linien, deren sich die Chemiker bedienen, haben keine Richtung. . . . Nach der elektrischen Theorie dagegen besitzen die Kraftrohren eine bestimmte Richtung; sie gehen vom positiven Atom aus und enden auf dem negativen.“

Diese Hypothese vervollständigt die bis jetzt gebräuchlichen Formeln dadurch, daß sie den Bindungen eine Richtung gibt. Die bisher gebräuchlichen Linien, welche die Bindungen darstellen, werden am besten durch Pfeile ersetzt, deren Richtung diejenige der Korpuskelübertragung anzeigt. Zwei auf diese Weise verbundene Atome besitzen entgegengesetzte elektrische Ladungen. Wenn sich zwei Atome miteinander verbinden, so darf angenommen werden, daß die Richtung der Valenz durch die jeweilige Stellung der Elemente im periodischen System bestimmt wird, so daß also in den hohen Zahlenreihen die Elemente von größerem Atomgewicht normal negativ zu den Elementen von kleinerem Atomgewicht sind. Die Haupt- und Untergruppen in derselben vertikalen Serie müssen getrennt betrachtet werden, aber im großen ganzen sind auch hier die Beziehungen ziemlich klar. Diese geben die Bindungsrichtungen unter normalen Umständen an, aber in gewissen Fällen kann auch die umgekehrte Richtung für eine weniger stabile Form einer Substanz von der gleichen Zusammensetzung bestehen. So bestehen zwei Arten von Chlorjod, welche durch $J \rightarrow Cl$ und $J \leftarrow Cl$ bezeichnet werden

¹⁾ „Die Korpuskulartheorie der Materie“, S. 184—185.

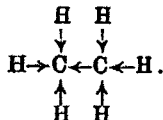
können unter der Annahme, daß die erstere die stabilere Form darstellt. Es kann Schwierigkeiten bereiten, Valenzen mit bestimmten Richtungen den Verbindungen zuzuteilen, die eine Anzahl unter sich verbundener Kohlenstoffatome besitzen, da diese augenscheinlich imstande sind, eine Korpuskel mit gleicher Bereitwilligkeit aufzunehmen oder abzugeben. Außerdem ermöglicht die Trägheit des Kohlenstoffs¹⁾ unter gewöhnlichen Umständen, häufiger als bei irgend einem andern Element beobachtet wurde, die Existenz von isomeren Substanzen, die sich in Bezug auf Stabilität voneinander unterscheiden.

3. Kohlenstoffverbindungen mit einfacher Bindung.

Die Einführung von Valenz mit bestimmter Richtung hat bei Kohlenstoffverbindungen mit einfacher Bindung keinen großen Wert, weil deren chemischen Beziehungen auch ohne diese ziemlich vollständig und zufriedenstellend erklärbar sind. Es dürfte aber von Interesse sein, auf einige Punkte besonders aufmerksam zu machen. Als erstes Beispiel mag erwähnt werden, daß nach J. J. Thomson²⁾ Methan und Tetrachlormethan durch folgende Formeln bezeichnet werden können:



Das Kohlenstoffatom im Methan hat vier Korpuskeln gewonnen, während dasjenige im Tetrachlormethan deren vier verloren hat. Äthan wird durch folgende Formel bezeichnet:



Im Äthan hat daher eins der Kohlenstoffatome eine Ladung von vier Einheiten negativer Elektrizität, und das andere von zwei Einheiten, oder, wenn man die Kohlenstoffatome der beiden Methylgruppen vergleicht, so ist eines negativ

¹⁾ Vgl. van't Hoff, Lectures on Theoretical and Physical Chemistry, 1899, III. Teil, S. 96.

²⁾ A. a. O., S. 131.

und das andere positiv geladen. Es liegt kein Beweis vor, daß dies für Äthan zutrifft, aber bei Hexaphenyläthan darf man dies annehmen. Wenn man also annimmt, daß Gombergs Triphenylmethyl dem Hexaphenyläthan gleich ist, so würden die beiden Triphenylmethylgruppen, aus denen es sich zusammensetzt, verschieden geladen sein, und es ist eine interessante Tatsache, daß Lösungen dieser Substanz den elektrischen Strom leiten.¹⁾ In festem Zustande würde dann Hexaphenyläthan farblos vorhanden sein, in Lösung aber die farbigen Ionen, die besser reagieren, als die nicht-ionisierte organische Verbindung, wie es auch gewöhnlich der Fall ist. Das Gleiche trifft bei den Triphenylmethylhaloiden zu. Die Anwendung dieser Anschauung auf die von Schlenk²⁾ beschriebenen, mit Triphenylmethyl verwandten Substanzen ist augenfällig.

Die gesättigten Dicarbonsäuren mögen ebenfalls kurz berührt werden. Die Anordnung der Gruppen in der Malonsäure kann durch $(\text{CO}_2\text{H})\leftarrow\text{CH}_2\rightarrow(\text{CO}_2\text{H})$ dargestellt werden, da das Molekül symmetrisch ist. In der Bernsteinsäure würde sich die Anordnung wie folgt stellen: $(\text{CO}_2\text{HCH}_2)\rightarrow(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$ unsymmetrisch; in der Glutarsäure $(\text{CO}_2\text{HCH}_2)\leftarrow\text{CH}_2\rightarrow(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$ symmetrisch, in der Adipinsäure $(\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{CH}_2)\rightarrow(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$ unsymmetrisch, in der Pimelinsäure wieder symmetrisch usw. Diese Säuren würden daher in zwei Gruppen zerfallen, solche mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen mit unsymmetrischen Valenzen von bestimmter Richtung, und solche mit einer ungeraden Anzahl von Atomen mit symmetrischen Valenzen von bestimmter Richtung, während die Säuren jeder Gruppe nur mit den Säuren derselben Gruppe strikte homolog sein würden. Daß gesättigte zweibasische Säuren sich in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden, je nachdem dieselben eine gerade oder ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen, ist eine bekannte Tatsache. So haben die Säuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen höhere Schmelzpunkte und geringere Löslichkeit als die direkt vorhergehenden oder folgenden mit einer ungeraden Anzahl, verhalten sich aber

¹⁾ Ber. 35, 2397; Walden, Z. physik. Chemie 43, 451.

²⁾ Ann. Chem. 372, 1.

gleich den nächsten Säuren mit einer geraden Anzahl. Diese Erscheinungen erklären sich, wenn bestimmte Richtungen der Bindungen angenommen werden. Wahrscheinlich treffen die gleichen Beziehungen auch bei den einbasischen Säuren zu, aber die Richtungen der Bindungen können nicht mit genügender Sicherheit nachgewiesen werden.

4. Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung.

Bei Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung kann nicht eine so einfache Vermutung über die Richtung der Valenzen zwischen zwei Gruppen aufgestellt werden, wie dies bei den Substanzen mit einfacher Bindung der Fall war. Man muß vielmehr alle möglichen Fälle in Betracht ziehen und mit Hilfe chemischer Reaktionen entscheiden, welche Formel einer bestimmten Verbindung zugeteilt werden soll.

Die Verbindungen mit doppelter Bindung können im allgemeinen in zwei Klassen eingeteilt werden, nämlich 1. solche, in denen die beiden Hälften des Moleküls symmetrisch sind und 2. in denen dies nicht der Fall ist. Zu der ersten Klasse gehören die Substanzen der allgemeinen Typen $OR_2:OR_2$ und $CRR':CRR'$.

Gibt man den Valenzen nun bestimmte Richtung, so ist es einleuchtend, daß in jedem Falle zwei Isomere möglich sind, indem beide Valenzen (oder Korpuskeln) entweder gleich oder entgegengesetzt gerichtet sind¹⁾, oder in Formeln ausgedrückt: $OR_2 \rightleftharpoons CR_2$ und $OR_2 \rightleftharpoons CR_2$; $CRR' \rightleftharpoons CRR'$ und $CRR' \rightleftharpoons CRR'$. Wenn in irgend einem Falle zwei Isomere vorhanden sind, so würde anzunehmen sein, daß eins derselben stabiler als das andere ist. Wenn nur eine Substanz des allgemeinen Typus vorhanden ist, kann die andere zu unbeständig sein, um zu entstehen oder existenzfähig zu sein; es müßte dann mittelst

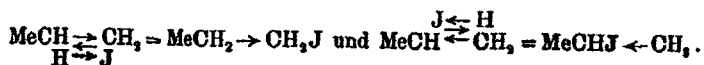
¹⁾ In den Fällen, wo die beiden Valenzen verschiedene Richtung haben, ist anzunehmen, daß die übertragenen Korpuskeln an den Atomen lokalisiert sind, da sonst die Kohlenstoffatome elektrisch neutral würden. Eine solche Annahme braucht aber nicht gemacht zu werden in bezug auf ihre räumliche Stellung, mit Ausnahme des einen Falles, wo vier ungleiche Atome oder Gruppen vorhanden sind, da nachgewiesen ist, daß die vier Richtungen der Valenzen nicht in einer Ebene liegen. Diese Lokalisierung wird also in allen Fällen stillschweigend angenommen.

chemischer Reaktionen bestimmt werden, welchem der beiden Typen die Substanz am besten entspricht.

Unter den vom Typus $CR_2:CR_2$ abgeleiteten Substanzen ist keine bekannt, die in zwei Formen existiert.

Die Richtung der Valenzen in den Verbindungen dieser Gruppe könnte bestimmt werden, indem Additionsreaktionen von nahe verwandten Verbindungen verfolgt werden. Wo das Molekül symmetrisch ist, macht es in der resultierenden Verbindung keinen Unterschied, auf welche Weise eine andere Substanz, etwa HJ z. B. addiert wird. Nimmt man jedoch, um ein typisches Beispiel anzuführen, Propylen, $CH_3 \cdot CH:CH_2$, so liegen die folgenden drei Möglichkeiten vor: $MeCH \rightleftharpoons CH_2$, $MeCH \leftarrow CH_2$ und $MeCH \rightarrow CH_2$. Bei Behandlung mit HJ, wenn eine der beiden letzteren Möglichkeiten die Formel darstellt, würde J zu dem einen Kohlenstoffatom gehen und H zu dem andern, und es würde jeweils nur eine Substanz entstehen. Wenn aber die erste Formel die Struktur darstellt, würde sich eine Mischung von zwei Substanzen bilden, und sowohl H als auch J würden sich zwischen den beiden Kohlenstoffatomen teilen.

In diesem Falle ließe sich die Reaktion wie folgt darstellen:



Bis zu welchem Grade jedes dieser Produkte gebildet würde, hängt von dem Einflusse der Methylgruppe im Vergleich zum Wasserstoff oder der doppelten Bindung und von dem Polaritätsunterschied zwischen Wasserstoff und Jod ab. Je kleiner dieser Unterschied, desto gleichmäßiger würden die Quantitäten der gebildeten Produkte werden.

A. Michael¹⁾ erhielt die folgenden Resultate:

Propylen + HJ bildete hauptsächlich $(CH_3)_2CHJ$ und eine Kleinigkeit $C_3H_5CH_2J$. — Propylen + ClBr ergab 5 Teile $CH_3CHBr \cdot CH_2Cl$ auf 7 Teile $CH_3CHCl \cdot CH_2Br$. — Propylen + ClJ ergab 1 Teil $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2Cl$ auf 4 Teile $CH_2CHCl \cdot CH_2J$. — Propylen + HOCl bildete hauptsächlich

¹⁾ Dies Journ. 60, 286—384, 409—486 (1899).

$\text{CH}_3\text{.CHOH.CH}_2\text{Cl}$ und vielleicht eine Kleinigkeit $\text{CH}_3\text{CHCl.CH}_2\text{OH}$.

Diese Beispiele seien angeführt, um, wenn möglich, etwas Licht auf die Richtung der Valenzen in solchen ungesättigten Verbindungen zu werfen, die nur in einer Form existieren; es zeigt sich, daß diese Form die Struktur $\text{CR}_2\rightleftharpoons\text{CR}_2$ hat.

Propylen gehört zwar nicht zu diesem Typus; es scheint jedoch vernunftgemäß, die am Propylen ermittelten Resultate auf die symmetrischen Verbindungen zu übertragen und ihnen die Struktur $\text{C}\rightleftharpoons\text{C}$ zu geben, wenn nur eine Form existiert, oder die stabilere Form, wenn deren zwei existieren.

Von den Substanzen vom Typus $\text{CRR}'\text{:CRR}'$ ist eine große Anzahl von Isomeren bekannt, wofür Maleinsäure und Fumarsäure als Beispiele dienen mögen. Die beiden Formen dieses Typus sind $\text{CRR}'\rightleftharpoons\text{CRR}'$ und $\text{CRR}'\rightarrow\text{CRR}'$, wenn man den Valenzen bestimmte Richtung zuschreibt; erstere stellt die stabilere, die zweite die weniger stabile Form dar. Der fumaroide Typus ist der stabilere, da er einen höheren Schmelzpunkt, geringere Löslichkeit und Flüchtigkeit hat, und weniger gefärbt ist (wenn überhaupt das andere Isomere eine Farbe hat). Diese Eigenschaften bringen nur den Unterschied in der Stabilität der beiden Formen zum Ausdruck. Es dürfte kaum nötig sein, näher auf die Beschreibung verschiedener Substanzen einzugehen, die zu dieser Klasse gehören. Die Additions-möglichkeiten würden sich in jedem Falle nach der für Propylen angegebenen Methode ergeben.

Bei den Substanzen mit doppelter Bindung, deren beide Molekülhälften asymmetrisch sind, ist die Zahl der Möglichkeiten größer: $\text{CR}_2\text{:CRR}'$; $\text{CR}_2\text{:CR}'_2$; $\text{CR}_2\text{:CR}'\text{R}''$; $\text{CRR}'\text{:CR}'\text{R}''$; $\text{CRR}'\text{:CR}''\text{R}'''$. Bei Annahme von Valenzen mit bestimmter Richtung würden in jedem dieser Fälle drei Isomere möglich sein, indem entweder beide Valenzen in der einen oder in der anderen Richtung oder auch beide in entgegengesetzter Richtung wirken. Die drei entsprechenden möglichen Isomeren sind nur für wenige Substanzen mit Sicherheit bekannt. Der Grund dafür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß, wenn die beiden Molekülhälften aus Gruppen bestehen, deren Eigenschaften stark voneinander abweichen, eins der Isomeren, in welchen beide Valenzen nach derselben Richtung wirken,

bedeutend größere Stabilität hat als das andere, so daß es äußerst schwierig, wenn nicht unmöglich ist, die weniger stabile Form rein darzustellen.

Was die Zimtsäure anbetrifft, so wird die Anwendung von Valenzen mit bestimmter Richtung zweckmäßig verschoben, bis die Eigenschaften der Isomeren in festem und flüssigem Zustande und in Lösungen so gründlich festgestellt worden sind, daß jede Form bestimmter charakterisiert werden kann, als dies bis jetzt möglich ist.

Die von Michael und Bunge¹⁾ beschriebene Reaktion, wonach sowohl die fumaroiden als auch die maleinoiden Crotonsäuren in Sonnenlicht und Dunkelheit Chlor addieren, um das gleiche maleinoide Dichlorid zu bilden, läßt sich mit Valenzen von bestimmter Richtung leicht erklären.

Stobbe und Wilson²⁾ zeigten an den drei Formen des p- und m-Nitrobenzal-desoxybenzoin, daß sie alle echte isomere chemische Verbindungen sind. Ihre Existenz läßt sich mit Valenzen von bestimmter Richtung leicht erklären, welche Struktur aber jeder Form zuzuweisen sei, ist unsicher. Ebenso sind drei Modifikationen des Äthylesters der Enolformylphenyllessigsäure nachgewiesen worden.³⁾

5. Kohlenstoffverbindungen mit dreifacher Bindung.

Selbstverständlich gibt es viele Möglichkeiten, Formeln mit gerichteten Valenzen für Kohlenstoffverbindungen mit dreifacher Bindung aufzustellen. Dies ist aber gänzlich unzweckmäßig, wenn überhaupt realisierbar, da bis jetzt noch keine, oder äußerst wenige isomere Verbindungen dieser Art bekannt sind. Es kann aber gezeigt werden, daß die stabile Form von einfachen, symmetrisch substituierten Verbindungen mit dreifacher Bindung mit größter Wahrscheinlichkeit durch die Struktur $RC\equiv CR$ dargestellt wird. Die Acetylendicarbonsäure liefert durch Behandlung mit 10 Prozent Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur nach 5 Tagen Bromfumarsäure, und zwar unter Umständen, die eine Umwandlung von Brommaleinsäure in Bromfumarsäure nicht zuließen.⁴⁾ Dasselbe Resultat

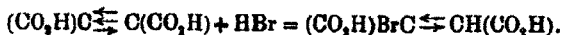
¹⁾ Ber. 41, 2907 (1908).

²⁾ Ann. Chem. 374, 237 (1910).

³⁾ Michael, Ann. Chem. 391, 235 (1912).

⁴⁾ Michael, Dies. Journ. [2] 46, 210 (1892).

ergab sich bei Anwendung von Salzsäure. Die Reaktion verläuft wie folgt:



Brom und Acetylendicarbonsäure bildeten 30 % Dibrommaleinsäure und 70 % Dibromfumarsäure. Wenn die Struktur der Acetylendicarbonsäure ist: $(\text{CO}_2\text{H})\text{C}\equiv\text{C}(\text{CO}_2\text{H})$, so muß, da die Addenden (Bromatome) gleichartig sind, dieselbe Möglichkeit oder Additionsneigung bei jedem der drei Bänder bestehen, d. h. ein Drittel der Säure geht in $(\text{CO}_2\text{H})\text{BrC}=\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})$ über und zwei Drittel in $(\text{CO}_2\text{H})\text{BrC}=\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})$.

Genau genommen gilt die für Acetylendicarbonsäure gefundene Struktur nur für diese Verbindung, aber bis auf weiteres darf die entsprechende Struktur auch für andere Stoffe mit dreifacher Bindung angenommen werden, die in bezug auf die letztere symmetrisch substituiert sind.

Bei unsymmetrisch substituierten Substanzen kann die Richtung der drei Valenzen die gleiche sein, oder aber zwei können in einer Richtung und die dritte in der entgegengesetzten Richtung wirken. Diese Verbindungen würden sich dann verschiedenen Reagentien gegenüber verschieden verhalten. So z. B. könnte die Addition von Brom ein Produkt des Fumarsäuretypus ergeben, und Bromwasserstoffsäure ein solches des Maleinsäuretypus, oder umgekehrt; oder es könnten sich Gemische wie die soeben beschriebenen ergeben. Es soll hier aber nicht der Versuch gemacht werden, alle diese Möglichkeiten zu erschöpfen, aber andererseits ist es klar, daß die Richtung der Valenzen mit dreifacher Bindung aus den erhaltenen Produkten hergeleitet werden kann, wenn geeignete Reaktionen ausgeführt werden, vorausgesetzt, daß sie ohne Umlagerung verlaufen.

6. Die organischen Säuren.

Es soll hier versucht werden, durch Anwendung der Valenzen mit bestimmter Richtung und der Ionisierungskonstanten die einfachen organischen Säuren zu klassifizieren. Die Ionisierungskonstanten ($K \times 10^6$) der angeführten Säuren sind nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz

$$K = \frac{\gamma^2}{v(1-\gamma)}$$

berechnet, worin v das Volumen in Kubikzentimetern bedeutet, welches 1 Mol. der Säure enthält, und γ dem Grade der Ionisierung gleich ist, der aus der Leitfähigkeit berechnet wird. Es sollen nur diejenigen Säuren berücksichtigt werden, für die ein brauchbarer Wert von K gefunden worden ist. Das schließt also die stark ionisierten Säuren aus, in denen K sich je nach der Konzentration ändert. Die Angaben beziehen sich auf 25° und sind den Arbeiten verschiedener Autoren entnommen.¹⁾

Wenn die Struktur der Säuren betrachtet wird, so ist es klar, daß das α -Kohlenstoffatom (der organischen Säuren) die Ionisierungskonstante am meisten beeinflußt. Es soll also eine Einteilung der Säuren vorgeführt werden, welche von der Richtung derjenigen Valenzen abhängt, durch die das α -Kohlenstoffatom mit den anderen drei Atomen oder Atomgruppen verbunden wird. Hiernach zerfallen die Säuren in vier Klassen, welche, wie folgt, formuliert werden können:



Die zu Klasse I gehörigen Säuren sind diejenigen, in welchen drei elektropositive Gruppen mit dem α -Kohlenstoffatom verbunden sind; die zu Klasse II gehörigen haben zwei elektropositive und eine elektronegative und die zu Klasse III gehörigen haben eine elektropositive und zwei elektronegative. Die Ionisierungskonstanten wachsen mit der Klassenanordnung I, II, III, IV. Die in Klasse IV eingereihten Säuren, wie z. B. Trichloressigsäure, sind zu stark ionisiert, um befriedigende Ionisierungskonstanten abzugeben, und werden daher nicht näher besprochen.

Die in Anwendung gebrachte Methode weicht von der

¹⁾ Ostwald, Z. physik. Chem. 3, 170, 241, 369 (1889); Bethmann, ebenda 5, 385 (1890); Berthelot, Ann. chim. phys. [6] 23, 43 (1891); Crum Brown und Walker, Ann. Chem. 261, 116 (1891); Walker, J. Chem. Soc. 61, 696 (1892); Walden, Z. phys. Chem. 8, 448 (1891); 10, 646 (1892); Stohmann und Kleber, dies. Journ. 45, 480 (1892); Hantzsch und Miolati, Z. physik. Chem. 10, 23 (1892); Franke, ebenda 16, 482 (1895); Euler, ebenda 21, 264 (1896); Szyzskowski, ebenda 22, 173 (1897); Smith, ebenda 25, 194 (1898); Bone und Sprankling, J. Chem. Soc. 77, 678 (1900); Lichty, Ann. Chem. 319, 380 (1901); Bone, Sudborough und Sprankling, J. Chem. Soc. 85, 540 (1904); Drucker, Z. physik. Chem. 52, 642 (1905).

sonst üblichen ab, welche die Abweichungen der Ionisierungskonstanten direkt der Natur der benachbarten Atome oder Gruppen zuschreibt, in der Annahme, daß der die Größe der Ionisierungskonstante bestimmende Haupteinfluß in der Stellung der elektrischen Ladungen oder Korpuskeln liegt. Diese werden in der Tat durch die Natur der benachbarten Atome oder Gruppen bestimmt, so daß die neue Hypothese eine Entwicklung der ältern Idee darstellt.

Die Carboxylgruppen der hier besprochenen Säuren werden im Vergleich zu den Kohlenstoffatomen, mit denen sie verbunden sind, als negativ behandelt, d. h., die Richtung in der die Korpuskeln übertragen werden, um das Band herzustellen, geht von dem α -Kohlenstoffatom zu dem Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe. Der durch die doppelte oder dreifache Bindung ausgeübte Einfluß ist die Summe der Einflüsse, die durch die zwei oder drei einfachen Bindungen oder Valenzen ausgeübt werden. So hängt die Ionisierungskonstante für Maleinsäure, mit der Formel $\text{HO}_2\text{C}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, hauptsächlich von den identischen Richtungen der Valenzen ab, welche die doppelte Bindung darstellen; und diejenige der Fumarsäure, mit der Formel $\text{HO}_2\text{C}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, weicht insofern von der für Maleinsäure ab, als die Valenzen der doppelten Bindung des α -Kohlenstoffatoms in zwei entgegengesetzten Richtungen wirken.

Die mit dem β -Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, oder die entsprechenden Valenzrichtungen, beeinflussen unzweifelhaft die Ionisierungskonstante, aber dieser Einfluß ist in den meisten Fällen gering im Vergleich zu dem Einfluß, den die Bindungen des α -Kohlenstoffatoms ausüben; und wenn in der β -Stellung substituierte Säuren Ionisierungskonstanten haben, die z. B. zwischen denen für Klasse I und II liegen, so kann es in den meisten Fällen keinem Zweifel unterliegen, zu welcher Klasse sie zu zählen ist. Die in den γ -, δ -, usw.-Stellungen verbundenen Gruppen üben auch unzweifelhaft einen Einfluß auf die Konstante aus, der aber für diese Klassifikation ohne wesentliche Bedeutung ist.

Obwohl diese Klassifikation in erster Linie von der Valenzrichtung abhängt, so kann doch die spezifische Wirkung gewisser Gruppierungen zuweilen groß genug sein, um einen aus-

schlaggebenden Einfluß auszuüben und die soeben beschriebenen Beziehungen zu verdunkeln. Diese Wirkung, welche unfraglich bei jedem beliebigen Atom oder jeder Gruppe einer Säure besteht, schädigt aber die Klassifikation nicht, wenn die Säuren in allgemeine Klassen eingeteilt werden, die von den Valenzrichtungen des α -Kohlenstoffatoms abhängen, außer vielleicht in vereinzeltten Fällen.

Von Säuren, die eine Aminogruppe oder Schwefel enthalten, ist in dieser Besprechung abgesehen worden.

a) Gesättigte einbasische Säuren. In den aliphatischen Säuren, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff in Verbindung mit Carboxylgruppen enthalten, kann die Anordnung der Bindungen eines α -Kohlenstoffatoms durch die Formel $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ dargestellt werden. Die Werte der Konstante ($K \times 10^6$) für diese Säuren schwanken zwischen 0,0011 und 0,0020 und schließen die folgenden Säuren ein, die in der Reihenfolge der wachsenden Konstanten angeordnet sind: Pelargonsäure, Kaprylsäure, Kaproinsäure, Isobuttersäure, Heptylsäure, Isokaproinsäure, Valeriansäure, Äthylmethylelessigsäure, Isovaleriansäure, Essigsäure, Tetramethylencarbonsäure und Diäthylelessigsäure. Die folgenden Säuren und ihre Dissoziationskonstanten enthalten dieselben Bindungen für das α -Kohlenstoffatom, wie die soeben erwähnten Säuren, sind aber durch Halogene, Hydroxyl, Phenyl usw. in den β -, γ - oder δ -Stellungen substituiert: δ -Chlorvaleriansäure 0,0020, Benzoylpropionsäure 0,0022, Hydrozimsäure 0,0023, Lävulinsäure 0,0026, β -Oxypropionsäure 0,0031, β -Chlorpropionsäure 0,0086, β -Chlorbuttersäure 0,0089, β -Jodbuttersäure 0,0090, β -Brompropionsäure 0,0098 und elf substituierte β -Oxypropionsäuren 0,0015—0,0045.¹⁾ Außerdem können noch hinzugefügt werden: Phenylelessigsäure 0,0056 und Hydratropasäure 0,0054, woraus ersichtlich ist, daß die Einführung von Phenyl einen ähnlichen Einfluß auf die Ionisierungskonstanten ausübt, wie die von Methyl und ähnlichen Gruppen.²⁾ Die Ionisierungskonstanten dieser Säuren betragen weniger als 0,005 mit Ausnahme der β -Halogen-

¹⁾ Szyszkowski, a. a. O.

²⁾ Dies stimmt mit der Ansicht überein, die Michael und Leighton bezüglich des verhältnismäßigen Einflusses der Phenyl- und Methylgruppen entwickelt haben. Ber. 39, 2792 (1906).

propionsäuren und Phenylessigsäuren, für welche sie weniger als 0,01 betragen. Die Wirkung des Aufbaues ist aber angescheinlich hier nicht stark genug, um den übermächtigen Einfluß der Bindungen zu verdecken (wie auch bei den substituierten α -Halogensäuren gezeigt werden wird). Die Ionisierungskonstanten der Säuren, die die Gruppierung $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ enthalten, können im allgemeinen als zwischen 0,001 und 0,005 liegend angenommen werden, aber mit Abweichungen, die der Wirkung des Molekülbaues durch die substituierenden Gruppen bis zu 0,01 und vielleicht darüber hinaus zuzuschreiben sind.¹⁾

Die Formel für die aliphatischen Säuren, die ein Halogen- oder ähnliches (negatives) Radikal in der α -Stellung enthalten, kann durch $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ dargestellt werden. Von den Säuren dieser Klasse sind die folgenden untersucht worden: Jodessigsäure 0,075, α -Brombuttersäure 0,106, α -Brompropionsäure 0,108, Bromessigsäure 0,138, α -Chlorbuttersäure 0,139, α -Chlorpropionsäure 0,147, Chloressigsäure 0,155, Cyanessigsäure 0,370 und α, β -Dibrompropionsäure 0,67.²⁾ Die Konstanten der Säuren dieser Klasse können als zwischen 0,1 und 0,4 liegend angenommen werden, es sei denn, daß sie durch einen sonstigen Einfluß des Aufbaues eine starke Veränderung erlitten haben.

Von Säuren, die zwei negative Radikale in der α -Stellung enthalten, entsprechend der Formel $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, sind nur wenige untersucht worden. α, α -Dibrompropionsäure mit 3,3, und Dichloressigsäure mit 5,2 sind die einzigen, für die Belege gefunden wurden. Säuren mit drei negativen Substituenten in der α -Stellung sind zu hoch ionisiert und geben keine befriedigende Konstante.

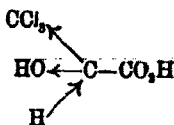
Die Konstanten der bis jetzt erörterten Säuren können, wie folgt, zusammengefaßt werden: Für die Gruppierung $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ unter 0,01; für $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ 0,1–0,4; für $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ über 2. Die Einführung gewisser Radikale ändert diese Werte mehr oder weniger, aber die Unterschiede zwischen

¹⁾ Die Frage, ob die $\beta\beta$ -Dihalogenpropionsäuren eine größere Konstante haben würden, kann nur durch experimentelle Untersuchung beantwortet werden.

²⁾ Für Verdünnungen zwischen 32 und 128 Liter pro Grammolekül.

den drei Klassen sind groß genug, um in den meisten Fällen die Struktur der Säure zu entscheiden.

Eine Gruppe von Säuren ist bekannt, deren Konstanten zwischen denen der Säuren liegen, die die Gruppierungen $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ und $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ enthalten. Diese Gruppe umfaßt die folgenden Säuren: Diisopropylglykolsäure 0,013, Milchsäure 0,014, Glykolsäure 0,015, Glycerinsäure 0,023, Äthoxyessigsäure 0,023, Methoxyessigsäure 0,034, Mandelsäure 0,042, Phenoxyessigsäure 0,076 und Benzilsäure 0,092. Die Gruppe—OR (R = H oder einem Kohlenwasserstoffradikale) ist augenscheinlich die Ursache dafür, daß diese Säuren eine Mittelstellung einnehmen zwischen den Säuren, die keine negative α -Gruppe und Säuren, die eine solche enthalten. Für diese Gruppe—OR wäre also im allgemeinen eine ähnliche Wirkung anzunehmen wie für die negativen Gruppen und sie würde daher durch $\rightarrow\text{OR}$ zu formulieren sein. Einige dieser Säuren nähern sich den Werten für die Säuren der Klasse $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, aber für die meisten zwingt die Größe des Unterschieds zu der Annahme, daß entweder die OR-Gruppe einen so stark konstituierten Einfluß ausübt, daß die Wirkung der Bindungen verdunkelt wird, oder daß irgend eine Reaktion¹⁾ zwischen dem Sauerstoff des Äthers oder des Hydroxyles einerseits und andererseits dem Wasserstoffe oder einem andern Teil des Carboxyls Platz greift, welche die Werte von K für diese Säuregruppe im Vergleich zu denjenigen Säuren vermindert, die ein anderes negatives Radikal in der α -Position enthalten, so daß eine Konstante von 0,01—0,1 resultiert. Es mag aber erwähnt werden, daß leicht festgestellt werden kann, zu welcher Klasse eine Säure gehört, da die Konstitution im Zusammenhang mit der Ionisierungskonstante den Aufbau des α -Kohlenstoffatoms ergibt. Trichlormilchsäure mit 0,465 muß eine etwas andere Formel erhalten und wird vielleicht am besten durch die Struktur



¹⁾ Wie z. B. eine innere Salzbildung (Oxonium), ähnlich derjenigen, die bei den Aminosäuren stattfindet.

dargestellt, oder durch eine Mittelstellung zwischen $\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$ und $\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$, gerade wie Milchsäure zwischen $\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$ und $\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$ steht.

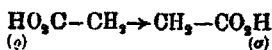
b) Gesättigte zweibasische Säuren. Ostwald machte zuerst darauf aufmerksam, daß die Konstante, die sich mit dem Verdünnungsgesetz ergibt, für die organischen zweibasischen Säuren sich auf das erste aus der Säure abgespaltene Wasserstoffion bezieht, und daß das zweite sich nur in stark verdünnter Lösung bildet, so daß es in der gewöhnlichen Bestimmung der Konstante keinen Platz findet. Bei einigen Säuren findet eine bemerkbare Abspaltung des zweiten Wasserstoffions statt, bei einer Verdünnung von 500 Litern pro Grammolekül, aber die in der gewöhnlichen Weise experimentell bestimmten Konstanten wachsen rasch mit der Verdünnung. Das Studium der Konstanten der zweibasischen Säuren kann deshalb nach den Regeln ausgeführt werden, welche für die einbasischen Säuren gelten, indem die Carboxylgruppe, die den nichtionisierten Wasserstoff enthält, als ein negatives Radikal betrachtet wird.

Malonsäure ist von diesem Gesichtspunkt aus Carboxyl-essigsäure und sollte zu der Klasse $\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$ gerechnet werden. Ihre Konstante ist 0,164.¹⁾ Die Ionisierungskonstanten der folgenden substituierten Malonsäuren sind durch Messungen festgestellt worden: Dimethylmalonsäure 0,076, α,α -Tetramethylendicarboxylsäure 0,080, Isobutylmalonsäure 0,090, Octylmalonsäure 0,095, Heptylmalonsäure 0,102, Butylmalonsäure 0,103, Propylmalonsäure 0,112, Hexamethylentetracarboxylsäure (1, 1, 3, 3) 0,12, Isopropylmalonsäure 0,127, Äthylmalonsäure 0,127, Benzylmalonsäure 0,151, Allymalonsäure 0,154, Äthylmethylmalonsäure 0,164, β -Benzolisobersteinsäure 0,250, Methylbenzylmalonsäure 0,266. Alle diese Säuren gehören augenscheinlich der Klasse $\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$ an. Mehrere ähnlich konstituierte Säuren haben bedeutend höhere Ionisierungskonstanten ergeben. So wurde 0,74 für Diäthylmalonsäure und 1,46 für Benzyläthylmalonsäure gefunden. Ein Vergleich mit den Werten für Äthylmethylmalonsäure (0,164) und für Methylbenzylmalon-

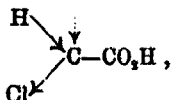
¹⁾ Durchschnittsresultate von Ostwald 0,158, Walden 0,163 und Bethmann 0,171. Berthelot fand 0,165 bei 17°.

säure (0,266) zeigt, daß die hohen Werte für die beiden Säuren wahrscheinlich auf einem Irrtum beruhen, da eine große Differenz kaum für eine CH_2 -Gruppe mehr in diesen Säuren erwartet werden kann. Andererseits aber können die hohen Werte für Diallylmalonsäure (0,76) und Dibenzylmalonsäure (4,1) sehr wohl auf die konstitutive Wirkung der eingetretenen Gruppen zurückzuführen sein, obgleich die Messungen nicht über eine Verdünnung von 256 Liter pro Grammolekül hinausgingen.

Zwei substituierte Malonsäuren sind gemessen worden, die unzweifelhaft zu der Klasse $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ gehören; nämlich Chlormalonsäure mit 4,0 und α , α -Trimethylen-dicarbonssäure mit 2,1. Bernsteinsäure kann durch die Formel



bezeichnet werden. Wenn der ρ -Wasserstoff leichter als der σ -Wasserstoff ionisiert wird, muß Bernsteinsäure zur Klasse $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ gehören, umgekehrtenfalls zur Klasse $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$. Die Betrachtung der Konstanten für Bernsteinsäure und die von ihr abgeleiteten Säuren, in denen ein Wasserstoffatom einer der Methylengruppen durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzt ist, zeigt, daß die Säuren zu der Klasse $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (analog der Essigsäure) gehören, indem das negative Carboxylradikal in der ρ -Hälfte eine konstitutive Wirkung ähnlich derjenigen ausübt, welche die Halogene in β -substituierten Propionsäuren haben. Die Ergebnisse sind die folgenden: Bernsteinsäure 0,0068, Isopropylbersteinsäure 0,0075, asymmetrische Dimethylbersteinsäure 0,0081, Methylbersteinsäure 0,0085, Äthylbersteinsäure 0,0086, Isobutylbersteinsäure 0,0088, Propylbersteinsäure 0,0089, Benzylbersteinsäure 0,0091 und Allylbersteinsäure 0,0109. Die drei Säuren: Brom-0,276, Chlor-0,284 und symmetrische Brommethylbersteinsäure 0,478 gehören augenscheinlich zu der Klasse $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, entsprechend der Chloressigsäure, und die Formel für das erstgenannte Beispiel muß daher lauten:



in welchem jedes Kohlenstoffatom, das mit Carboxyl verbunden ist, zwei Korpuskeln gewonnen und eine verloren hat.

Die symmetrischen zweifach substituierten Bernsteinsäuren werden hier nicht besprochen, da eine Anzahl stereochemischer Isomeren zwar bekannt, aber nicht genügend charakterisiert ist, um ihre Erörterung lohnend zu machen. Die fernere Tatsache, daß die drei Weinsäuren (d-, l- und i-) dieselbe Ionisierungskonstante 0,097 haben, während Mesoweinsäure eine Konstante von 0,060 hat, zeigt, daß die Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in einer Säure zu verschiedenen Werten der Ionisierungskonstanten von Säuren führen kann, die nur darin voneinander abweichen, daß die eine racemische und die andere eine kompensierte Form hat, die unzweifelhaft auf einen noch nicht bekannten Vorgang zurückzuführen ist. In den folgenden tri- und tetrasubstituierten Bernsteinsäuren erhöht die Anwesenheit so vieler Gruppen die Werte der Konstanten mehr, als es vorher für diese Klasse ($\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$) gefunden wurde; sie sind aber immer noch bedeutend niedriger, als bei Klasse $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, nämlich: Trimethyl- 0,032, Tetramethyl- 0,033, Benzoldimethyl- 0,046, Propyldimethyl- 0,055 und Äthylmethylbernsteinsäure 0,056.

Die höheren Homologe der gesättigten zweibasischen Säuren kann man als höhere Fettsäuren betrachten, die ein negatives Radikal enthalten, das aber nur einen geringen Einfluß auf die Ionisierungskonstanten im Vergleich zur Wirkung der Bindung ausübt. Sie müssen daher zu der Klasse $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ gehören, und in der Tat liegen die Konstanten für die gemessenen Säuren zwischen 0,0022 und 0,0059. Hierzu gehören die folgenden Säuren, die nach wachsenden Werten für K angeordnet sind: Kampfersäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Suberinsäure, ω, ω' -Dipropylpimelinsäure, ω, ω' -Diisopropylpimelinsäure, n-Pimelinsäure, ω, ω' -Dimethylpimelinsäure, ω, ω' -Diäthylpimelinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, ω, ω' -Dibenzylpimelinsäure, α -Methylglutarsäure, α, α' -Diäthylglutarsäure, β, β -Dimethylglutarsäure, α, α' -Dimethylglutarsäure und β -Methylglutarsäure.¹⁾

¹⁾ α, α' -Dimethyl- β -oxyglutarsäure mit 0,0108 kann auch in diese Klasse eingereiht werden, wo die eingeführten Radikale eine größere Wirkung auf die Konstante ausüben.

Die Hydroxylgruppe wirkt auf die Ionisierungskonstanten der zweibasischen Säuren ebenso, wie bei einbasischen, d. h. der negative Charakter der Gruppe steigert die Werte, die aber für eine konstitutive oder andere Wirkung geringer sind, als dort, wo das negative Radikal ein Halogenatom oder irgend eine andere negative Gruppe ist. Die Konstanten für diese zweibasischen Oxysäuren, in denen die zweite Carboxylgruppe nicht in α -Stellung steht, liegen zwischen denen für die Klassen $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ und $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, gerade wie bei den einbasischen Säuren. Dies wird durch folgende Säuren illustriert: Äpfelsäure 0,039, Mesoweinsäure 0,060 und Weinsäure 0,097. Die Werte von $K \times 10^5$ für solche zweibasischen Oxysäuren, in denen die zwei Carboxylgruppen mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, entsprechen denen der Klasse $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, da bei Tartronsäure mit 0,107 und Benzyltartronsäure mit 0,55 sich zeigt, daß die Wirkung der Oxygruppen in den Konstanten für diese Säuren nicht bemerkbar ist.

Was die Estersäuren anbetrifft, so zeigen die Konstanten, daß bei den höheren Homologen die Äthylestersäuren, z. B. von Sebacinsäure 0,00143, Suberinsäure 0,00146 und Adipinsäure 0,0025, zu der Klasse $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ gehören, da die Carboxäthylgruppe keine nennenswerte Wirkung hervorruft. Die Äthylestersäuren der Malonsäurereihe: Diäthylmalonsäure 0,0231, Dimethylmalonsäure 0,0304, Methylmalonsäure 0,0387, Äthylmalonsäure 0,0401 und Malonsäure 0,0451, zeigen, daß die Wirkung der Carboxäthylgruppe, ähnlich der Oxy- oder Äthoxygruppe usw., die Konstanten über diejenigen der Klasse $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ erhebt, aber zu bedeutend geringeren Werten, als diejenigen der Klasse $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ sind. Will man den Grund hierfür im spezifischen Aufbau suchen, so mag derselbe, wie schon angegeben, in dem Äthersauerstoff zu finden sein, der in beiden Gruppen anwesend ist.

An vielbasischen Säuren sind nur wenige Messungen ausgeführt worden. Die Zahlen der Tricarballylsäure 0,022 und der ω -, α -, β -, ω -Butantetracarboxylsäure 0,040 scheinen darauf hinzudeuten, daß das Wasserstoffion von der Gruppe $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ stammt; infolge der Anwesenheit der Carboxylgruppen ist die Konstante zwar höher als bei den nichtsubstituierten Säuren, jedoch niedriger als bei den Säuren der Klasse $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$.

Aus welchem Carboxyl das Wasserstoffion stammt, ist unbekannt.

c) Ungesättigte Säuren. Bei den ungesättigten Säuren soll die Doppelbindung so gelten, als ob sie aus zwei einfachen Bindungen bestände. Die folgenden einbasischen Säuren, mit einer Doppelbindung zwischen den α - und β -Kohlenstoffatomen, gehören augenscheinlich der Klasse $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ an: Methyläthylakrylsäure 0,0011, Sorbinsäure 0,0017, Trimethylakrylsäure 0,0039, Akrylsäure 0,0056. Das α -Kohlenstoffatom in diesen Säuren steht mit den anderen Atomen zugleich in einer einfachen und einer doppelten Bindung.

In den Säuren Methylitakonsäure 0,0095, Itakonsäure 0,012, Terakonsäure 0,014, Methyläthylitakonsäure 0,015, Methylphenylitakonsäure 0,024, Dimethylglutakonsäure 0,018, Benzylglutakonsäure 0,015 und Glutakonsäure 0,018 übt die Doppelbindung in der α, β -Stellung einen Einfluß auf das β -Kohlenstoffatom aus und infolgedessen auch auf die Ionisierungskonstante ähnlich wie das negative Bromatom auf die Konstante der β -Brompropionsäure. Die Konstanten dieser Säuren, trotzdem sie der $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse angehören, besitzen etwas größere Werte als die der entsprechenden einfachen einbasischen Säuren, sind jedoch niedriger als die der $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse. Unter den isomeren ungesättigten Säuren bietet der Fall der Malein- und Fumarsäure das interessanteste Beispiel. Die Besprechung der Stoffe, die eine Doppelbindung besitzen (Abschnitt 4) ergab, daß man die Fumarsäure durch die Formel $\text{CO}_2\text{HCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$, und die Maleinsäure durch die Formel $\text{CO}_2\text{HCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ am wahrscheinlichsten veranschaulichen kann. Da die Konstante sich auf die eine Carboxylgruppe beschränkt, sollte die Fumarsäure der $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse zugewiesen werden. Der Wert ihrer Konstanten ist tatsächlich 0,098.¹⁾ Maleinsäure dagegen kann der $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse oder der $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse eingereiht werden. Da die Werte ihrer entsprechenden Konstanten sich stark unterscheiden, weist der gefundene Wert für Maleinsäure, nämlich 1,17 von Ostwald und 1,10 von Berthelot bei 22°, sie der $\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse zu. Nach dem Gesagten muß die Maleinsäure mit der Dichlor-

¹⁾ Ostwald; Berthelot gibt an 0,100 bei 22°.

essigsäure, und die Fumarsäure mit der Monochloressigsäure zusammengestellt werden.

Die bisherigen Zahlen für die anderen isomeren ungesättigten Säuren sind unbefriedigend. Die Konstante der Krotonsäure, 0,002, deutet auf die Formel $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ hin. Von ihr als der stabileren Form ergibt sich der Schluß, daß die beiden Valenzeinflüsse der Doppelbindung gemäß der Ungleichheit der Radikale in der gleichen Richtung wirken, statt wie in der Fumarsäure, wo die Gleichheit der Radikale die entgegengesetzte Richtung der doppelten Bindungen beweist. Die Erklärung der Konstanten der Chlorkrotonsäuren von diesem Standpunkte aus ergibt Schwierigkeiten. Vielleicht beeinflussen die konstitutiven Eigenschaften der Radikale die Konstanten am meisten.

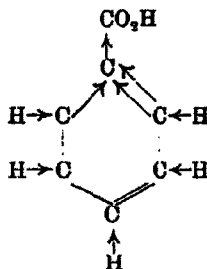
Mesakonsäure 0,079, Äthylmesakonsäure 0,093, Isopropylmesakonsäure 0,093 und Methylmesakonsäure 0,094, gehören enge mit der Fumarsäure zusammen. Die angegebenen Werte für die Citrakonsäure 0,34, und die Äthylmaleinsäure 0,238, deuten nicht mit Sicherheit auf die $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse, wie man entsprechend der Maleinsäure erwarten würde. Für Benzal-malonsäure mit 0,408 ist die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})-\text{CO}_2\text{H}$ möglich.

Die Konstanten der Säuren mit dreifachen Bindungen sind nur in vereinzelt Fällen bestimmt, so zum Beispiel Tetrolsäure mit 0,246, entsprechend $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ und Phenylpropiolsäure mit 0,59, entsprechend $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$.

d) Aromatische Säuren. In den aromatischen Säuren mit Carboxyl in direkter Bindung am Ring üben die Valenzen der (zur Carboxylgruppe) benachbarten Benzolkohlenstoffe, entsprechend den Valenzen des α -Kohlenstoffatoms der aliphatischen Säuren, den Haupteinfluß auf die entsprechenden Ionisierungskonstanten aus, entgegen der Erwartung, daß stets ein bedeutender konstitutiver Einfluß auch vom Benzolkern ausgeht wird.

Die Benzoesäure, mit 0,0067¹⁾, gehört der $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse an, und kann daher in folgender Weise dargestellt werden:

¹⁾ Euler; Ostwald gibt 0,0060 an.



In dieselbe Klasse reihen sich die folgenden Säuren ein: p-Oxybenzoesäure 0,0029, Vanillinsäure 0,0030, Isovanillinsäure 0,0032, Anissäure 0,0032, Veratrinsäure 0,0036, Mesitylensäure 0,0048, m-Toluylsäure 0,0051, p-Toluylsäure 0,0052, Methylsalicylsäure 0,0082, m-Oxybenzoesäure 0,0083, 1,3,5-Dioxybenzoesäure 0,0091 und p-Chlorbenzoesäure 0,0093. Eine negative Gruppe in der Metastellung übt indirekt einen ähnlichen Einfluß aus, wie eine negative Gruppe in der β -Stellung der aliphatischen Säuren. Diese Wirkung kommt höchstwahrscheinlich dadurch zustande, daß die Gruppe die Richtungen der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Stellungen 2 und 3 beeinflußt, in der Weise, daß Richtungen der Bindungen der Stelle 2 denen der entsprechenden aliphatischen Säure gleich sind. Die m-Fluorbenzoesäure 0,0136, m-Brombenzoesäure 0,0137, m-Chlorbenzoesäure 0,0155, m-Jodbenzoesäure 0,0163, m-Cyanbenzoesäure 0,0199, Isophtalsäure 0,0287 und m-Nitrobenzoesäure 0,0345 zeigen dieses Verhältnis.

Zu der $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse gehören die Salicylsäure 0,102, 1,2,5-Oxysalicylsäure 0,108, 1,2,3-Oxysalicylsäure 0,114, o-Phtalsäure 0,121, o-Chlorbenzoesäure 0,132, o-Brombenzoesäure 0,145, m,m-Dinitrobenzoesäure 0,162 und o-Nitrobenzoesäure 0,616. Die 1,2,6-Resorcylsäure mit 5,0 scheint der $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ -Klasse anzugehören.

7. Benzolabkömmlinge.

Die Darlegungen des vorhergehenden Abschnittes führen logisch zu der Vorstellung, daß im Benzolkern die Richtungen der Bindungen verschieden sein können, je nach dem Charakter der auftretenden Radikale. Es wurden einige Beispiele an-

geführt, doch erscheint zurzeit ein Verzicht auf eine eingehende Besprechung dieser Fragen angezeigt.

8. Stickstoffverbindungen mit einfacher Bindung.

Das Studium dieser Verbindungen kann in ähnlicher Weise geschehen, wie bei den reinen Kohlenstoffverbindungen. Das neutrale Stickstoffatom besitzt die Fähigkeit, drei Korpuskeln aufzunehmen, wie z. B. im Ammoniak, oder fünf abzugeben, wie z. B. im Stickstoffpentoxyd. Das Stickstoffatom der beiden extremen Typen weist einen Unterschied auf, der acht Valenzeinheiten beträgt, oder der Unterschied für den Stickstoff des Ammoniakmoleküls und des Salpetersäuremoleküls beträgt acht Korpuskeln. Die Wichtigkeit dieses Unterschiedes darf nicht unterschätzt werden.

Bei den Stickstoffverbindungen sind die Bindungsrichtungen erheblich leichter zu verfolgen als bei den Kohlenstoffverbindungen wegen der Unterschiede in den Eigenschaften des Stickstoffatoms mit verschiedener Ladung.

Das Stickstoffatom, das drei Korpuskeln gewonnen hat, ist noch imstande, ein viertes an sich zu nehmen, wenn zu gleicher Zeit ein anderes aufgegeben wird, indem Ammoniumverbindungen sich bilden.¹⁾ Die Richtungen der einfachen, zum Stickstoff verlaufenden Bindungen der Atome werden in gleicher Weise wie für die Kohlenstoffverbindungen bestimmt und sind von dem elektrischen Verhalten des betreffenden Elementes gegen Stickstoff abhängig.

Das Hydrazin gestaltet sich folgenderweise $H_2 \overset{(+)}{\rightleftharpoons} N \rightarrow N \overset{(-)}{\leftarrow} H_2$.

Demzufolge besteht der Unterschied der beiden Stickstoffatome darin, daß sich das ξ -Atom mit Säuren unter Bildung eines Ammoniumsalzes vereinigt, während das ν -Atom mit Säuren Stoffe des Amindihaloid- $(R_2 \overset{+}{\rightleftharpoons} N \rightarrow X_2)$ -Typus bildet. In der Tat ergibt auch das Hydrazin mit Vorliebe ein Salz mit einem Molekül Salzsäure. Es kann sich mit einem zweiten vereinigen, aber nur wesentlich loser. Es können auch isomere Verbindungen des substituierten Hydrazins vorhanden sein, z. B. $RHN \rightarrow NHR'$ und $RHN \leftarrow NHR'$. Die von Willgerodt²⁾ be-

¹⁾ Ramsay, J. Chem. Soc. 93, 785 (1908).

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 449 (1888); 43, 177 (1891).

schriebenen Reaktionsprodukte aus Dinitrochlorbenzol und Phenylhydrazin oder α - und β -Naphthylhydrazin gehören augenscheinlich in diese Reihe.

9. Stickstoffverbindungen mit doppelter Bindung.

Es genügt, an dieser Stelle auf die vorhandenen isomeren Azoverbindungen hinzuweisen.¹⁾

Die Diazoniumsalze wollen wir gleichzeitig in die Besprechung der Diazoverbindungen einschließen. Erstere gestalten sich $R \rightarrow N \equiv N$, indem sich das eine Stickstoffatom



vom Ammoniumstickstofftypus ableitet und das andere dem Stickstoff der salpetrigen Säure entspricht. Die bekannte Reaktion zwischen primären Aminen und der salpetrigen Säure, wobei sich Syndiazoverbindungen bilden, weist unzweifelhaft darauf hin, daß den Syndiazoverbindungen die Formel $R \rightarrow N \leftarrow N \rightarrow X$ gegeben werden muß. Die Möglichkeit der wechselweisen Umlagerung der Syndiazoverbindungen und Diazoniumsalze wird auch vermittelt dieser Formeln klar ersichtlich. Die Formel $R \rightarrow N \rightleftharpoons N \rightarrow X$ muß man den Antidiazoverbindungen zuschreiben, entsprechend den früheren Darlegungen für die stabilere Form der isomeren Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung.

Die charakteristische Eigenschaft der Syndiazoverbindungen, mit den verschiedensten Körpern zu reagieren unter Entbindung des Stickstoffs und unter Besetzung seiner Stelle durch eine andere Gruppe, führt zur Vorstellung, daß der Austritt des Stickstoffs die gemeinsame Grundlage dieser Reaktionen ist. Da die Antidiazoverbindungen nicht oder in sehr untergeordneter Weise diese Reaktion zeigen, scheint der Schluß gerechtfertigt, für das Stickstoffmolekül die Formel $N \equiv N$ aufzustellen, unter Beibehaltung der Dreiwertigkeit des Stickstoffs. Die entgegengesetzten Ladungen der (gleichen) Atome im Molekül beim Stickstoff kann man streng genommen nur für den gegebenen Fall verwerten. Dieselbe Vorstellung,

¹⁾ Willstätter u. Benz (p-Azophenol), Ber. 39, 3492 (1906); 40, 1578 (1907); Gortner (Azobenzol), Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1294 (1910).

nämlich die entgegengesetzte Ladung der Atome im Molekül eines Elementes, ist von W. A. Noyes, Abegg, J. J. Thomson und anderen geäußert worden.

10. Verbindungen mit doppelter Bindung zwischen verschiedenen Elementen.

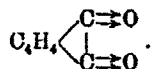
Die Auseinandersetzungen, die sich bisher auf Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen bezogen, können auch auf die anderen Elemente übertragen werden. Im allgemeinen sind die gleichen Grundlagen zu verwerten; indem das Maximum des Unterschiedes zwischen der Zahl der Korpuskel, die ein Atom eines Elementes aufzunehmen und abzugeben imstande ist, acht beträgt, usw. Diese Entwicklungen seien an dieser Stelle abgebrochen und dafür einige Beispiele von Isomerie besprochen, die auf der Doppelbindung zwischen ungleichen Atomen beruht.

Die Richtung der einfachen Bindung zwischen verschiedenen Elementen kann als fest in jedem Falle angesehen werden. Die Einführung einer zweiten Bindung (unter Bildung einer Doppelbindung) ermöglicht die Entstehung isomerer Verbindungen, indem die zweite Bindung der ersteren gleich oder entgegengesetzt gerichtet sein kann. Es würde jedoch ein Stabilitätsunterschied der entsprechenden Substanzen bestehen, vorausgesetzt, daß überhaupt beide existenzfähig sind. Es erscheint nun gerechtfertigt, die erstere Formel der stabileren Form zuzuschreiben, wenn es sich um isomere Stoffe handelt, oder der einzigen Form, wenn nur eine bekannt ist. Die beiden Hälften des Moleküls unterscheiden sich nämlich stark, so daß die Form $C \rightleftharpoons R$ nicht als stabil angesehen werden kann, wie es im Gegensatz dazu bei den Kohlenstoffverbindungen $C \rightleftharpoons C$ der Fall ist. Die Carbonylgruppe diene als Beispiel, indem die Formel $C \rightleftharpoons O$ der stabilen Form entspricht, die Formel $C \rightleftharpoons O$ einer weniger stabilen, während Substanzen der Formel $C \rightleftharpoons O$ scheinbar nicht existenzfähig sind.

Die zwei Modifikationen des Benzophenons sind nach der Untersuchung Schaelings¹⁾ als chemisch isomere Substanzen anzusehen. Die Formel $(C_6H_5)_2C \rightleftharpoons O$ käme der stabilen Modi-

¹⁾ Dissertation, Marburg 1910.

fikation zu, die Formel $(C_6H_5)_2C \rightleftharpoons O$ der labilen. Die gleiche Formulierung gilt für die zwei Modifikationen des p-Tolylphenylketons. Willstätter und Müller¹⁾ erhielten zwei Modifikationen des o-Chinons und erteilten der stabileren roten Modifikation die Diketonformel, und der labileren farblosen Modifikation die Peroxydformel. Die Einführung der Bindungen mit bestimmter Richtung in der Diketonformel ergibt



Die Umkehrung der Richtung in einer oder beiden Bindungen der Carbonylgruppen, ebenso wie es mit den weniger stabilen Modifikationen der einfachen isomeren Ketone geschah, ergibt



als Formel der farblosen Modifikation.

Es ist eine Reihe isomerer Substanzen bekannt, die sich von den carbonylhaltigen Verbindungen ableiten, und deren Isomerieverhältnisse sich in ähnlicher Weise erklären lassen. Unter sie zählt man die Oxime, Hydrazone, Semicarbazone, Chlorimide usw. Eine eingehende Besprechung dieser Gruppen würde sich an dieser Stelle kaum lohnen. Es sollen nur die Oxime kurz behandelt werden. Hydroxylamin und Aldehyd reagieren unter Bildung des Antialdoxims. Das Synaldoxim kann man aus dem Antialdoxim nachträglich gewinnen. Demzufolge würde man die Formel $RH: C \rightleftharpoons N \rightarrow O \leftarrow H$ für die Antialdoxime wählen und die Formel $RH: C \rightleftharpoons N \rightarrow O \leftarrow H$ für die Synaldoxime. Ebenso wäre die Isomerie der Ketoxime durch die verschiedenen Richtungen der Doppelbindungen zu erklären. Allerdings sollte man dann auch Isomerie bei den Oximen symmetrischer Ketone erwarten können.

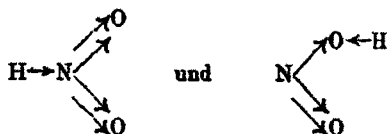
Im allgemeinen läßt sich die Existenz von isomeren Substanzen, die man bisher durch geometrische Isomerie erklärte, auf die Richtungen der Doppelbindungen beziehen, ohne die räumliche Anordnung der Atome zu berücksichtigen. Die Reaktionsunterschiede der isomeren Verbindungen beruhen

¹⁾ Ber. 41, 2580 (1908).

dann auf dem Einflusse der Bindungen und der Verteilung der Korpuskeln.

11. Tautomerie.

Die Auffassung der sauerstoffhaltigen Säuren als tautomere Substanzen läßt sich offenbar durchführen, indem die algebraische Summe der gewonnenen und verlorenen Korpuskeln des Zentralatoms der Säure konstant bleibt. Als Beispiel kann die salpetrige Säure dienen, der man die tautomeren Formeln

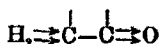


zuschreiben kann; das Stickstoffatom verliert vier Korpuskeln und gewinnt eine im ersten Falle, im zweiten verliert es deren drei.

Die Unterscheidung der tautomeren Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen ist scheinbar in anderer Weise zu betrachten. Die allgemeine Aufstellung der vier Typen der Tautomerie, woran die Oxygruppe der Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen teilnimmt, ist Sidgwick entnommen¹⁾:

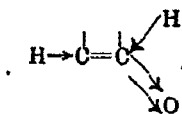
1. $\text{H}_2 \rightleftharpoons \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \rightleftharpoons \text{O}$, $\text{H} \rightarrow \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$, β -Ketonester, Diketone.
2. $\text{H} \rightarrow \overset{\text{O}}{\parallel} \text{N} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \rightleftharpoons \text{O}$, $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{N} = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$, Amide, Isatin usw.
3. $\text{H}_2 \rightleftharpoons \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{N} \rightleftharpoons \text{O}$, $\text{H} \rightarrow \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{N} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$, Nitroparaffine, Oxime, 1° und 2° Nitroverbindungen usw.
4. $\text{H} \rightarrow \overset{\text{O}}{\parallel} \text{N} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{N} \rightleftharpoons \text{O}$, $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{N} = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{N} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$, Nitrosamine.

Die Zahl der aufgenommenen und abgegebenen Korpuskeln jedes Atoms der tautomeren Verbindungen bleibt unverändert in den beiden Formeln für jeden Typus. Es ist jedoch wichtig, etwas näher auf die Formeln einzugehen. Nimmt man im Typus 1 als erste Wirkung die Verschiebung eines Wasserstoffatoms der Gruppe

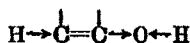


¹⁾ „The Organic Chemistry of Nitrogen“, S. 279 (1910).

zum benachbarten Atom an, so erhält man die Gruppierung:

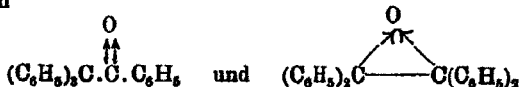


Da sich ein sechswertiges Kohlenstoffatom in dieser Gruppierung befindet, wandelt sie sich in die stabilere Gruppierung

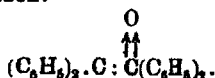


um. Auf diese Weise kann man sich vorstellen, wie die Verschiebung des Wasserstoffatoms zum übernächsten Atom stattfindet, anstatt zum benachbarten Atom wie bei den Säuren. Die hypothetische intermediäre Gruppierung ist imstande, sich in beide stabilere Gruppen umzuwandeln. Die Annahme von unbeständigen Zwischengruppierungen erklärt auf ähnliche Weise die gegenseitige Umwandlung der tautomeren Verbindungen der übrigen Typen. Da die Isolierung von tautomeren Stoffen der Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen gelungen ist, während die Trennung noch nicht bei den Sauerstoffsäuren ausgeführt worden ist, scheint die Reindarstellung von tautomeren Verbindungen ausführbar zu sein bei jenen Stoffen, wo die Möglichkeit einer solchen Zwischengruppierung vorhanden ist, aber nicht bei den Verbindungen, deren Tautomerie auf der Verschiebung des Wasserstoffatoms auf das nächstliegende Atom beruht.

Nach Delacre¹⁾ besitzen die Benzpinakoline keine einfache Struktur. Die Reaktionen dieser Körper glaubt er am besten auszudrücken durch die Keton- und Oxydformeln, indem er letztere hauptsächlich bei der β -Verbindung, erstere bei der α -Substanz annimmt. Die Isomerie dieser Körper kann man als einen Fall der Tautomerie ansehen, indem man ihnen die Form



gibt. Ebenso kann man eine vorübergehende Zwischengruppierung voraussetzen:



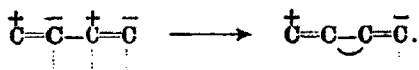
¹⁾ Bull. Soc. Chim. [4] 7, 167 (1910).

Die Verschiebung der Phenylgruppe (Methylgruppe bei dem analogen tert. Butylmethylketon) erleichtert die Trennung der tautomeren Stoffe im Vergleich zu den Verbindungen, bei denen eine Wasserstoffatomverschiebung stattfindet. In sonstiger Hinsicht ist keine Ursache vorhanden, die Pinakoline nicht den tautomeren Verbindungen zuzurechnen.

Das Vorhandensein der Doppelbindung bei den tautomeren Verbindungen ermöglicht auch die Existenz von isomeren Stoffen, deren Isomerie von den Richtungen der Doppelbindungen abhängt, wie früher auseinandergesetzt wurde.

12. Partialvalenz.

Die Grundanschauung unserer Darlegung bedingt die entgegengesetzte elektrische Ladung der Atome, die sich durch den Übergang eines Korpuskels in gegenseitiger Bindung befinden. Im allgemeinen würde man eine verschiedene Ladung der Atome im Molekül erwarten, und demgemäß sollte auch eine Anziehung ausgeübt werden gegenüber Atomen, die entgegengesetzt geladen sind. Offenbar verhält sich diese Anziehung sowohl dem Charakter als der Intensität nach ganz anders wie die Anziehung zweier Atome, die sich in chemischer Verbindung durch die Übertragung eines Korpuskels befinden. Bei der Besprechung der Partialvalenz stellte Thiele¹⁾ einen Vergleich auf, indem er Doppelbindungen und Molekularmagnete einander gegenüberstellte, ohne jedoch Anziehungen elektrischer Natur dabei im Sinne zu haben. „Man könnte sich einen solchen Ausgleich vielleicht so vorstellen, daß die Atome einer Doppelbindung entgegengesetzt positiv und negativ geladen seien, $\overset{+}{\text{C}}=\overset{-}{\text{C}}$. Bei benachbarten Doppelbindungen würden sich dann die inneren Ladungen ausgleichen:



Man erhielte dann eine Anordnung, ähnlich der, die benutzt wurde, um mit Hilfe der Molekularmagnete die Konstitution der Magnete zu erklären.“

¹⁾ Ann. Chem. 306, 89—90 (1899).

Die Einführung des Begriffs der Bindungen mit bestimmter Richtung nötigt zur Annahme der Mitwirkung jedes Atoms im Molekül bei der Verteilung der elektrischen Ladung. Die Erscheinungen sind demgemäß komplizierter, als es die einfache Analogie Thieles angibt.

Willstätter¹⁾ erklärte die Bildung der Chinhydrone durch Partialvalenzen, während Hantzsch²⁾ die Existenz verschiedener isomerer Verbindungen durch Mitwirkung der „Nebenvalenzen“ angenommen hat. Durch Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung kann man sich vorstellen, daß die Atome durch ihre elektrischen Ladungen genügende Anziehung ausüben, um manchmal verhältnismäßig beständige Konfigurationen zu bilden.

Ferner führte A. A. Noyes³⁾ die elektrische Anziehung als mögliche Erklärung der Anomalien der wäßrigen Lösungen stark ionisierter Substanzen ein. Die Ionisierung, die in diesen Lösungen stattfindet, ist demnach nicht durch die chemischen, sondern durch die elektrischen Kräfte der Ladungen der Ionen bestimmt. Die Ionen binden sich lose durch die elektrischen Kräfte, indem sich „elektrische Moleküle“ bilden, während die gewöhnlichen ungeladenen Moleküle (chemische Moleküle) sich in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz bilden.

Diese zwei Arten Moleküle stimmen offenbar mit den beiden Arten von Verbindungen überein, die sich einerseits durch Übertragung eines Korpuskels bilden (chemische Bindung), und andererseits durch die Attraktion der elektrisch geladenen Atome (Partialvalenz, Nebenvalenz).

13. Allgemeine Bemerkungen.

Als wir das Studium der Valenzrichtungen begannen, glaubten wir, die Verteilung der elektrischen Ladungen im Molekül wohl am besten durch physikalische Methoden bestimmen zu können und besonders schien sich das Studium der Absorptionsbanden dazu zu eignen.

Nach Lorentz⁴⁾ jedoch hatten sich zurzeit noch keine

¹⁾ Willstätter, Ber. (1908).

²⁾ Hantzsch, Ber. (1910).

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 351—352 (1908).

⁴⁾ „The Theory of Electrons“ S. 167 (1909).

befriedigenden allgemeinen Beziehungen auf diesem Gebiete ergeben. Da wir nicht die nötigen theoretischen Kenntnisse besitzen, und auch nicht selbst auf diesem Gebiete gearbeitet haben, verfolgten wir die Sache nicht. Indessen sind von Stark und von H. Kauffmann auf Grund eingehender Arbeiten über die physikalischen Eigenschaften in experimenteller sowie in theoretischer Hinsicht Valenzauffassungen erörtert worden, welche sich den unsrigen in manchen Beziehungen nähern.

Die hier entwickelten Ansichten wurden mit Hilfe einiger Annahmen begründet. Die Entwicklung wurde weitergeführt durch den Vergleich der chemischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe. Ein weiteres Studium wird höchstwahrscheinlich eine Änderung für manche der vorgeschlagenen Formeln ergeben. Der neue „Freiheitsgrad“, den die Bindungen mit bestimmter Richtung in die Formeln einführen, erlaubt viele mögliche Formeln. Wenn sich die Grundanschauung bewahrt, wird sich eine Menge neuer Beziehungen und Regelmäßigkeiten, sowie Erklärungen und Voraussagen chemischer Reaktionen erwarten lassen.

In den Formeln werden Pfeile benutzt anstatt der gewöhnlichen Striche mit Plus- und Minuszeichen, um den Übergang der Korpuskeln anzudeuten. Der Gebrauch der Pfeile wird jedem durch etwas Übung geläufig; welche Art der Formulierung gebraucht werden soll, ist dagegen Zweckmäßigkeitsache.

Eine sehr kurze Besprechung mag den anorganischen Substanzen gewidmet werden. Die Bindungsrichtungen der einfachen Salze, die sich in Lösung ionisieren, sind offenkundig. Das Studium nichtionisierter anorganischer Substanzen ist ebenso ausführbar, wie bei den organischen Stoffen. Die Anwendbarkeit der Korpuskellehre bei der Valenzwirkung an komplexen anorganischen Salzen ist von Ramsay¹⁾ nachgewiesen worden, indem er die Kobaltamminnitrite als Beispiele wählte.

14. Zusammenfassung.

Der Begriff der Valenz als einer gerichteten Kraft, die durch die Übertragung eines Korpuskels von einem Atom zum

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 93, 774 (1908).

anderen hervorgebracht ist, wird als Grundhypothese benutzt (J. J. Thomson).

Die nötigen Einschränkungen zur vernünftigen Entwicklung dieser Hypothese wurden besprochen.

Bei den Kohlenstoffabkömmlingen einfacher Bindung wurden Stoffe des Triphenylmethyltypus und die gesättigten zweibasischen Säuren kurz besprochen.

Es wurde die Methode der Bestimmung der Richtungen in den mehrfachen Bindungen bei Kohlenstoffabkömmlingen mit doppelten und dreifachen Bindungen erörtert.

Eine Einteilung der einfachen organischen Säuren, die auf den Bindungsrichtungen des α -Kohlenstoffatoms beruht, wurde angegeben. Eine Ansicht über den Bau des Benzolkerns wurde ausgesprochen.

Die Stickstoffverbindungen wurden ähnlich wie die Kohlenstoffverbindungen besprochen.

Die Isomerie, welche mit der Doppelbindung zusammenhängt, mit Einschluß von Verbindungen des Malein- und Fumartypus, von isomeren Ketonen, Oximen, Diazoverbindungen usw., wurde in allen Fällen auf die Verschiedenheit der Richtungen der Bindungen im Doppelband zurückgeführt.

Die Formeln der tautomeren Stoffe wurden vom Standpunkte der Bindungsrichtungen besprochen.

Dann wurde auf die mögliche Zurückführung der verschiedenen Erscheinungen der Partialvalenz auf die elektrische Anziehung, die durch die Übertragung der Valenzelektronen zustande gekommen ist, verwiesen.

Harriman Research Laboratory, Roosevelt Hospital,
New York.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

I.

120. Über die quantitative Verflüchtigung und Trennung der Phosphorsäure von den Metallen der Kupfergruppe, sowie derjenigen von Aluminium, von Zinn und den Alkalien;

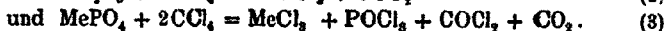
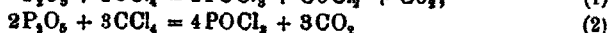
von

Paul Jannasch und Robert Leiste.

Die folgende ausführliche Untersuchung ist eine Fortsetzung der vor einigen Jahren in diesem Journal von dem einen von uns und W. Jilke mitgeteilten Verflüchtigung der Phosphorsäure in einem Tetrachlorkohlenstoffstrom aus den Metallphosphaten der Ammonsulfidgruppe.¹⁾ Des weiteren haben wir noch unserer Arbeit einige vollständige Mineralphosphatanalysen nach der neuen Destillationsmethode angeschlossen (II. Abhandlung) und am Ende das Tetrachlorkohlenstoffverfahren auch auf die Vertreibung der Wolframsäure aus ihren Verbindungen ausgedehnt (Abhandlung III).²⁾

A. Die theoretischen Grundlagen.

Für die Verflüchtigung der Phosphorsäure an sich bzw. aus ihren Phosphaten lassen sich die nachstehenden drei Gleichungen aufstellen³⁾:



Diese Gleichungen würden den primären Reaktionsverlauf kennzeichnen. Hierzu kommen dann die sekundären Reaktionen, welche in einer Aufspaltung des CCl_4 bestehen und sich wesentlich wie folgt vollziehen:



¹⁾ Dies. Journ. 80, 113 (1909).

²⁾ Erscheint demnächst.

³⁾ A. a. O. S. 125.

Wie in der Folge bei den einzelnen, unter sehr verschiedenen Temperaturverhältnissen vorgenommenen Einwirkungen von Tetrachlorkohlenstoff auf Metallphosphate immer besonders erwähnt wird, ist bei sämtlichen Reaktionen, welche für ihren quantitativen Verlauf einer höheren Temperatur bedurften, stets freies Chlorgas aufgetreten, regelmäßig neben einer organischen, krystallisierten Verbindung, deren kampherartiger Geruch und Schmelzpunkt von 187° dieselbe als Hexachloräthan, C_2Cl_6 , charakterisierten. Bei quantitativ verlaufenden Umsetzungen aber, welche nur eine relativ niedrige Hitze (unter Dunkelrotglut) erforderten, konnten wir weder die Bildung des organischen Sublimates, noch die Entstehung von freiem Chlor konstatieren. Hieraus geht hervor, daß die quantitative Zersetzung eines Metallphosphates von der pyrogenen Aufspaltung des CCl_4 im Sinne der obigen Gleichungen (4) und (5) unabhängig ist. In Reaktion mit dem Metallphosphat tritt bloß der Tetrachlorkohlenstoff, nicht aber das nebenher frei gewordene Chlorgas.

Jannasch und Gilke, welche zu allererst mit einem Gemisch von CCl_4 -Dämpfen und freiem Chlor ihre Phosphorsäure-Verflüchtigungsversuche angestellt hatten, gingen dabei von der Annahme aus, daß die Gegenwart freien Chlorgases eine Beschleunigung der Reaktion hervorzubringen imstande wäre. Unter diesen Verhältnissen erzielten sie quantitative Verflüchtigungen der Phosphorsäure aus Calcium-, Kalium- und Natriumphosphaten in der verhältnismäßig langen Zeitdauer von 6—9 Stunden, nur das Magnesiumphosphat beanspruchte die relativ geringe Destillationsführung von $4\frac{1}{2}$ Stunden.¹⁾

Ihre späteren Verflüchtigungsversuche, welche sich auf die ganze Reihe der Metallphosphate der Ammonsulfidgruppe erstreckten, wurde ohne Zuhilfenahme freien Chlors, d. i. in reinem CCl_4 -Dampf vorgenommen, und erforderten von jetzt ab eine Reaktionsdauer von nur $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ Stunden.

Der direkt ungünstige Einfluß, welchen freies Chlor auf den Verlauf der Reaktion ausübt, war somit praktisch erwiesen.

Die Verdrängung der Phosphorsäure aus den Metallphos-

¹⁾ Dies. Journ. 78, 24 (1908) und Ber. 40, 3607 (1907).

phaten durch CCl_4 ist eine endotherme Reaktion und bedarf in vielen Fällen, je nach Charakter der angewandten Base, recht hoher Temperaturen, bei welchen der ganze Zersetzungsprozeß der Phosphate ohne gleichzeitige pyrogene Aufspaltung des CCl_4 nicht möglich ist. Die Gasatmosphäre, welche das der Zersetzung unterliegende Phosphat umgibt, wird demnach einen prozentual um so höheren Anteil an freiem Chlor enthalten, je höher die für die Bildung der flüchtigen POCl_3 benötigte Temperatur liegt. Da aber nach obigen Ausführungen jegliche Anwesenheit freien Chlorgases nur in einem die Reaktionsdauer verzögerndem Sinne wirkt, diese Verzögerung andererseits bei höheren Temperaturen infolge Bildung erheblicher Chlormengen nur zunimmt, so lag der Gedanke nahe, irgendwie für die möglichst vollständige und rasche Entfernung des störenden freien Chlors aus dem Reaktionsgemisch eine Vorkehrung zu treffen.

Unsere nun unternommene praktische Ausführung der Phosphorsäure-Verflüchtigung aus den Phosphaten der Schwefelwasserstoffgruppe legte sehr bald den Grund zu einem neuen, bisher noch nicht angewandten Verfahren, nämlich demjenigen mittelst intermittierender Gasströme.

Bevor wir zur Beschreibung dieser Methode schreiten, möchten wir noch auf das wechselseitige pyrogene Verhalten von Metallsalzen und Säuren kurz eingehen. Bekanntlich zeigt die Phosphorsäure bei hohen Temperaturen ein eigentümliches Verhalten. Während sie in wäßrigen Lösungen den Charakter einer schwach dissoziierten Säure hat, verhält sie sich bei Glühhitze ihrer pyrogenen Beständigkeit wegen wie eine stark dissoziierte Säure. Unter diesen Verhältnissen vermag sie stärkere, aber weniger glühbeständige Säuren, wie die Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure aus ihren Salzen zu verdrängen. Ob nun das an und für sich weit reaktionsfähigere Chlorid der Phosphorsäure ein gleiches oder ähnliches Verhalten zeigt, unterliegt zunächst noch einem speziellen Studium.

Die von Jannasch und Jilke auf rein experimentellem Wege öfters eruierte Tatsache einer Rückbildung der Phosphorsäure im Destillationsrohre selbst, durch welche natürlich in jedem Falle der erwartete quantitative Reaktionsverlauf in Frage kam, sprach nun sehr dafür, daß die durch die Gleichung (3)

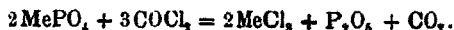
charakterisierte pyrogene Umsetzung sich auch im rückläufigen Sinne vollziehen könnte und die ganze Reaktion als eine umkehrbare nach der Formel



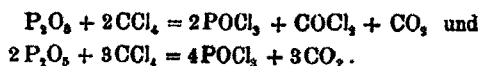
aufzufassen sei.

Beide Systeme, das linke wie das rechte, würden dann zu demselben Endzustande führen und nach Erreichung dieses miteinander im Gleichgewicht stehen. In diesem Gleichgewichtszustande müßte dann vom ersten in das zweite System in der Zeiteinheit ebenso viel übergehen, wie umgekehrt vom zweiten in das erste, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit beider Systeme in dem einen und im anderen Sinne \rightleftharpoons wäre die gleiche. Nun ist nach dem Gesetze der Massenwirkung die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Moment den vorhandenen aktiven Stoffmengen proportional. Durch Fortnahme eines Gliedes der Gleichung im rechten System, also beispielsweise des Phosphoroxychlorids, wird das Gleichgewicht in dem einen Sinne sofort gestört und neue Massenanteile von Metallphosphat und CCl_4 treten dann wieder miteinander in Wechselwirkung, bis daß das hieraus resultierende, neu gebildete Quantum an POCl_3 groß genug ist, um abermals das ganze System in den Zustand des Gleichgewichts zu versetzen. Von diesem Augenblick an tritt wieder ein Stillstand für die Reaktion ein.

Was nun speziell die Rückwirkung des bei der Zersetzung des Phosphates gleichzeitig mit auftretenden Phosgens auf das Me-Phosphat selbst anbetrifft, so reagiert das COCl_2 allgemein auf erhitzte Salze der Säuren nach Hentschel (Ber. 17, 1285) derart, daß hierbei das entsprechende Säureanhydrid gebildet wird. Für den Fall eines Me-Phosphates käme demnach folgende Umsetzung in Betracht:



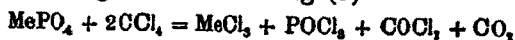
Das auf diese Weise gebildete Phosphorsäureanhydrid hat dann die Möglichkeit, je nach disponiblen, freiem Quantum an CCl_4 , sich in einer der eingangs erwähnten Art umzusetzen:



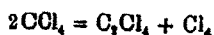
Aus diesen beiden Gleichungen kann man ohne weiteres ersehen, daß letztere Reaktion (bei Einwirkung dreier Moleküle CCl_4) für den Verflüchtigungsverlauf der Phosphorsäure die günstigere ist, da sie nicht zur abermaligen Bildung von Phosgen führt.

Daher wird stets zur Verhütung sekundärer Reaktionen die Anwesenheit reichlicher Mengen von unaufgespaltenem CCl_4 im Reaktionsgemisch von Vorteil sein.

Die oben angeführte Gleichung (3)



gibt uns, wie bereits erwähnt, ein Bild für die Umsetzungen, welche bei relativ niedrigen Temperaturen (unter Dunkelrotglut) stattfinden. Bei höheren Hitzegraden muß zur Vervollständigung dieses Bildes noch die pyrogene Spaltung des CCl_4 berücksichtigt und mit in die Reaktionsgleichung eingeführt werden. Es ergaben die experimentellen Untersuchungen, daß bei Dunkelrotglut die Aufspaltung des CCl_4 sich hauptsächlich im Sinne:

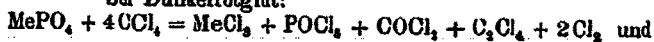


vollzieht, während sie bei Hellrotglut sich dem Schema:

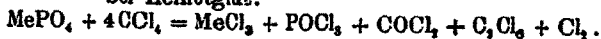


nähert. Durch partielle Addition einer jeden dieser Gleichungen mit der Gleichung (3) würde sich das Gesamtbild der Zersetzung eines Phosphates unter gleichzeitiger Aufspaltung des CCl_4 folgenderweise gestalten:

bei Dunkelrotglut:



bei Hellrotglut:



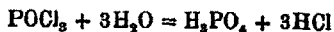
Aus den rechten Seiten dieser Gleichungen wird es sofort ersichtlich, warum die Zersetzung der Phosphate bei höheren, durch den Charakter der Base bedingten Temperatur, bei dem von Jannasch und Jilke eingehaltenen Destillationsverfahren stets mit Reaktionsverzögerungen verknüpft war. Die Reaktion mußte hier immer in Gegenwart großer Mengen gerade derjenigen beiden Zersetzungsprodukte, POCl_3 und Cl_2 , vor sich gehen, welche, jedes für sich genommen, die Eigenschaft besitzen, die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maße herabzusetzen.

Die Entfernung der gebildeten Umsetzungs- und Spaltungsprodukte konnte bei dem gewöhnlichen Destillationsverfahren (Durchleiten eines kontinuierlichen Stromes von vergastem CCl_4 über die zu zersetzende Substanz) nur in dem Maße geschehen, als die Zuströmung des frischen CCl_4 -Dampfes vor sich ging.

Ganz abgesehen von einem größeren, zur Erlangung einer bestimmten Gasgeschwindigkeit im Rohre benötigten Quantum an CCl_4 , kam ja immer nur ein verhältnismäßig geringer Anteil hiervon für die Verflüchtigung der Phosphorsäure in Betracht. Andererseits wurden gerade durch die vermehrte Zufuhr von CCl_4 infolge der damit auch vermehrten Chlorgasbildung usf. gewiß Reaktionsbedingungen geschaffen, welche in konträrem Sinne auf den Verlauf der Umsetzung wirken mußten. Die nun von uns zur Anwendung gebrachte neue Methode der intermittierenden Destillation eröffnete die Möglichkeit, nach experimentell vorangegangener Ermittlung des für die Verflüchtigung der Phosphorsäure aus Phosphaten erforderlichen Hitzegrades, den quantitativen Reaktionsverlauf vorteilhaft herabzustimmen und gleichzeitig einer Rückbildung von Phosphorsäure im Destillationsrohr selbst vorzubugen.

Ganz unabhängig von dem Mechanismus der Destillationsvorgänge unterliegen der besonderen Beachtung noch einige andere, die vollkommene Trennung der Phosphorsäure von den Basen bedingende Momente.

1. Nach beendeter Reaktion, d. i. nachdem sich das entstehende Phosphoroxychlorid quantitativ aus dem vorliegenden Metallphosphat verflüchtigt und sich in der Vorlage entsprechend der Gleichung:



umgesetzt hat, hinterbleibt das Metall, welches verschiedene Chlorierungsstufen eingehen kann, im Rohr zurück. Je nach Charakter der betreffenden Chloride bzw. ihrer Flüchtigkeit werden dieselben ganz oder teilweise im Schiffchen oder im Rohre vorgefunden. Zum Zwecke nun ihrer quantitativen Zurückhaltung im Rohre wird das der Vorlage zugewandte Ende desselben mit einem 10—15 cm langen Pfropfen aus lose oder erforderlichenfalls dicht gestopfter Glaswolle versehen, oder auch mit einem solchen aus Quarzfaserstoff. Ein der-

artiger Pfropfen besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, die meisten Metallchloride, welche feste Körper sind, vollständig zu binden, während er den in flüssiger oder gasförmiger Gestalt auftretenden Produkten freien Durchgang gewährt. Die Schirmwirkung dieses Gasfilters wird im experimentellen Teil (C) von Fall zu Fall besprochen und besonders hervorgehoben, wo sie zum Teil oder ganz versagte.

2. Einige der Metallchloride haben einen Schmelzpunkt, welcher innerhalb der Grenzen des bei dem Destillationsprozeß zur Anwendung kommenden Hitzegrades liegt. Wenn nun solche Chloride gleichzeitig die Eigenschaft der leichten Sublimierbarkeit besitzen, d. i. in dem Masse ihrer Bildung im Schiffchen aus demselben in das Rohr hinein sublimieren, so bildet dieses Verhalten für den Reaktionsverlauf ein beschleunigendes Moment. Sind sie hingegen schwer sublimierbar und verbleiben während des Destillationsvorganges im Schiffchen selbst zurück, so liegt die Gefahr nahe, daß sie bei hoher Temperatur eine dünnflüssige Schmelze ergeben, welche ihrerseits den noch unzersetzten Anteil des Phosphates vollständig einhüllt und somit der Einwirkung des CCl_4 -Dampfes gänzlich entzieht.

Das zu zersetzende Phosphat erfordert daher meist eines resistenten, nicht mit in die Reaktion eingehenden Zuschlages, eines sogenannten „Magerungsmittels“, welches die einzelnen Partikel der Substanz räumlich möglichst weit voneinander entfernt, ihre Angriffsfläche vergrößert und gleichzeitig auch die Bildung einer Schmelze verhütet. Für den geeignetsten Zuschlag wurde von Jannasch und Silke das Quarzpulver erkannt, ganz abgesehen von einer etwaigen gleichzeitigen chemischen Wirkung desselben. Bis auf einige Fälle ist von dem Quarzpulver auch im Verlaufe dieser Arbeit ausgiebigster Gebrauch gemacht worden, worüber der experimentelle Teil unserer Abhandlung das Nähere sagt.

3. Sämtliche Verflüchtigungen des Phosphorsäure setzen für ihren quantitativen Verlauf die Anwendung von absoluter wasserfreier Substanz voraus. Phosphate, welche hygroskopisches oder Konstitutionswasser enthalten, müssen, bevor sie der Einwirkung der CCl_4 -Dämpfe ausgesetzt werden, je nach Art, wie sie das Wasser gebunden enthalten, einem

Trocknungsprozeß unterworfen werden. Dieses geschieht am einfachsten in der Weise, daß die mit dem erforderlichen Zuschlag (Quarz, Chlornatrium usw.) innigst verriebene, in ein Schiffchen gebrachte Substanz vor dem Reaktionsbeginn im Destillationsrohre selbst auf die entsprechende Temperatur erhitzt und darauf die Wasserdämpfe im Kohlensäurestrom in die Vorlage hinübergetrieben werden. Hierbei ist zu beachten, daß das im vorderen Teile des Rohres vorgelegte Gasfilter während dieser Operation mittelst einer Fächelflamme genügend hoch erhitzt werden muß, um eine Kondensation des Wasserdampfes in der Glaswollschicht zu verhindern.

Jede Spur Wasser im kaltgehaltenen Teile des Rohres, resp. in dem Gasfilter verursacht an der Stelle eine Rückbildung der Phosphorsäure, indem sich das flüchtige POCl_3 mit dem Wasser zu Phosphorsäure regeneriert.

Die einmal in der Glaswolle zur Rückbildung gekommene Phosphorsäure läßt sich durch Behandeln mittelst einer Fächelflamme nicht mehr in die Vorlage hinübertreiben, da sie sich nur bei höherer Temperatur mit dem CCl_4 -Dampf wieder umsetzt und der das Gasfilter enthaltende Rohrteil nicht ohne die Gefahr des Heraussublimierens der in der Glaswolle zurückgehaltenen Metallchloride zu hoch erhitzt werden darf.

Das Vortrocknen der Substanz, sowie des Destillationsapparates nebst Gasfilter hat daher vor Beginn der Destillation mit größter Vorsicht zu erfolgen.

Die Verwendung eines absolut trockenen Kohlensäurestromes bedarf keiner besonderen Erwähnung.

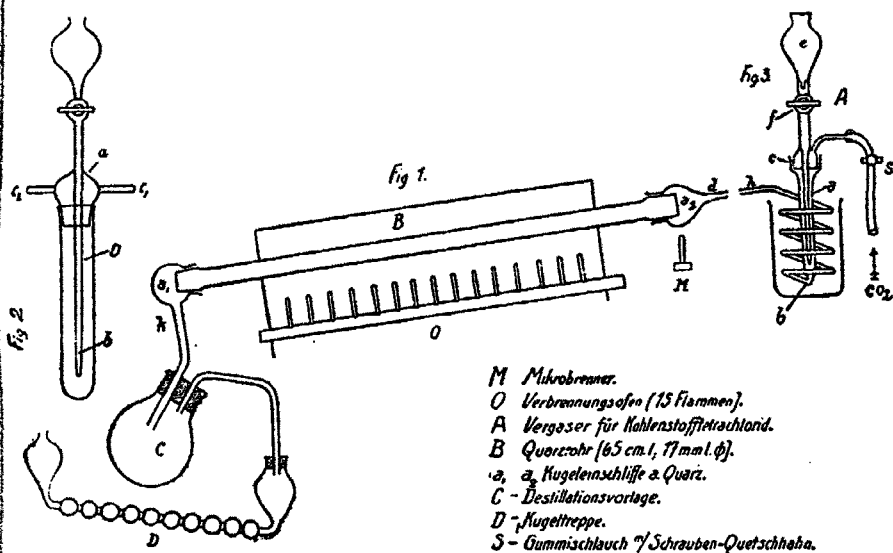
B. Arbeitsmethode und Apparatur.

Das Prinzip des neuen Arbeitsverfahrens ist ein in jeder Hinsicht einfaches und leicht ausführbares. Es besteht in abwechselnder Durchleitung von verflüchtigtem CCl_4 -Dampf einerseits und vorgetrockneter Kohlensäure andererseits durch das in einem Verbrennungsöfen auf entsprechende Temperatur gebrachte Destillationsrohr, in welchem sich das Schiffchen mit der zu zersetzenden Substanz befindet.

Der Kohlensäure als inaktivem Gase fällt dabei keinerlei Reaktion zu, ihr wird nur die Aufgabe zuteil, die oben er-

wählten, dem kontinuierlichen Reaktionsverlauf so hinderlichen Zersetzungs- bzw. Spaltungsprodukte (POCl_3 , COCl_2 und Cl) unmittelbar nach ihrer Bildung aus dem Rohr zu beseitigen und somit das zu zersetzende Phosphat einer andauernden ungeschwächten Einwirkung neuer Anteile des CCl_4 zugänglich zu machen.

Entsprechend dem neuen Destillationsusus bedurfte auch die Apparatur hierfür in einzelnen Teilen einiger Modifikationen gegen früher. Die gesamte Vorrichtung besteht nach Fig. 1—3



aus dem Vergaser A, dem Destillationsrohre nebst Einschliffen B, der Absorptionsvorlage C und der Kugeltreppe D und ist mithin in der Hauptsache die gleiche, wie sie bei Jannasch und Jilke¹⁾ Verwendung fand. Dieselben gaben dem Vergaser die Form eines Reagenzglases, welches von einer eingeschliffenen Kappe a mit einer bis zum Boden des Glases reichenden Tropfvorrichtung δ verschlossen wurde (Fig. 2); die Kappe besaß zwei gegenüberliegend angeordnete Rohranschlüsse c_1 c_2 , für die Gaszu- bzw. ableitung bestimmt.

¹⁾ A. a. O. S. 116.

Diese Vorrichtung erwies sich für die neue Arbeit mit intermittierenden Strömen von CCl_4 und Kohlensäure nicht ganz zweckmäßig, denn die gegenüberliegende Anordnung der Rohranschlüsse gestattete nicht den glatten Übergang von reinem CCl_4 -Dampf zu reiner Kohlensäure. Bei einem Stromwechsel bleibt, nachdem der letzte Tropfen CCl_4 in das Reagenzglas gelangt ist, der ganze Verdampfungsraum D mit CCl_4 -Dampf gefüllt. Dieser läßt sich durch die bei c_2 eingeleitete Kohlensäure nicht rasch genug verdrängen; die relativ leicht kondensierbaren CCl_4 -Dämpfe werden von dem kalten Kohlensäurestrom an den inneren, aus dem Anwärmungsgefäß herausragenden Teil des Verdampfers niedergeschlagen. Das Kondensat fließt dann allmählich wieder in den wärmeren Teil des Reagenzrohres, wobei sich der gleiche Vorgang wiederholt. Außerdem bleibt der Verdampfraum, welcher nicht von der Kohlensäure durchflossen wird, infolge Verschiedenheit der spezifischen Gewichte beider Gase längere Zeit mit einer Mischung von CCl_4 und Kohlensäure angefüllt.

Durch die aus Fig. 3 ersichtliche Anordnung werden diese Nachteile möglichst vermieden und die Verdrängung des CCl_4 durch Kohlensäure ist eine möglichst rasch vollkommene. Unser Verdampfer besteht aus einem Glasrohre mit einer bei b in Form einer Schlange aufsteigenden verjüngten Fortsetzung; das Rohr a ist oben zu einem Einschliff c erweitert; durch die Mitte der Verschlussskappe geht ein bis b reichendes Kapillarrohr, welches am oberen Teil mit einem Anschützschenschen Tropftrichter (Inhalt ca. 20 ccm) e und Glashahn f versehen ist. Ferner ist in der Verschlussskappe das Zuleitungsrohr für die Kohlensäure angeordnet. Der Verdampfer kommt in ein passend großes Becherglas mit konz. Schwefelsäure zu stehen, welches letzteres während des ganzen Destillationsverlaufes auf 120° bis 150° erhitzt wird. Durch Verwendung des Anschützschenschen Tropftrichters mit einem von uns angebrachten kapillaren Verlängerungsrohr läßt sich auch unabhängig von dem im Apparate auftretenden Dampfdruck eine regelmäßige tropfenweise Zufuhr von CCl_4 erzielen. Die CCl_4 -Dämpfe, sowie auch die Kohlensäure müssen die erhitzte Schlange passieren und treten bei k genügend vorgewärmt in das Destillationsrohr ein. Bei Stromwechsel werden die im Apparat befindlichen CCl_4 -Dämpfe

durch die bei *d* zugeführte spezifisch leichtere Kohlensäure momentan verdrängt.

Als Destillationsrohr diente anfänglich bei den Versuchen mit den Metallphosphaten ein gewöhnliches, 65—70 cm langes Rohr aus Jenenser Glas, welches an einem Ende einen verjüngten Ansatz mit Schliff besaß. In diesen paßte ein entsprechend langes, zur Destillationsvorlage führendes Ableitungsrohr.

Die hohen Anforderungen hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit, welche der Destillationsprozeß, sowie auch die nachfolgende Operation des HerauslöSENS des in ihm verbleibenden Rückstandes durch Auskochen des Rohres an letzteres stellt, lassen die Verwendung von Glasröhren in nur wenigen besonderen Fällen zweckmäßig erscheinen. Namentlich die hohen Temperaturen bei ungleicher Verteilung der Hitzegrade bringen bei nachträglicher Abkühlung des Rohres große Spannungen in das Glas, die sehr oft zum Springen des Rohres führen und den Erfolg der Arbeit direkt in Frage stellen. Insbesondere erfordert die Erwärmung des Einschliffes am Ableitungsrohr mittels freier Flamme große Vorsicht; endlich erweichen selbst die aus Hartglas hergestellten Röhren in anhaltender Hellrotglühhitze sehr leicht und gestatten dann nicht das Einhalten der erforderlichen Destillationsdauer.

Um diese, den Analysengang, sowie das exakte Arbeiten gefährdenden Momente von vornherein zu eliminieren, erschien die Verwendung eines Destillationsapparates aus glasklarem und resistentem Quarz durchaus notwendig. Dieser Apparat *B*, Fig. 1, wurde auf Grund unserer Angaben von „The Silica Syndicate Ltd., London“ geliefert¹⁾ und hat sich bei andauerndem Gebrauch, selbst bei höchster Beanspruchung in jeder Hinsicht vortrefflich bewährt. Die freie Länge des Rohres beträgt, zwischen den Einschliffen gemessen, ca. 65 cm, die lichte Weite 17 mm, die Wandstärke 1,2 mm. Dasselbe ist an beiden Enden mit aufgeschmolzenen Quarzbunden versehen, welche auf ihrer äußeren Seite zu konischen Schliffen ausgebildet sind; auf diese Schliffe sind beiderseits Kugel-

¹⁾ Bezogen durch die Firma Hormuth (Inh. W. Vetter), Heidelberg (Preis 85—90 Mark).

kappen aus Quarz genau aufgepaßt; die eine a_2 (an der Zu-
 leitungsseite) läuft in einen Rohrstutzen d aus, die andere ist
 am tiefsten Punkt ihrer inneren Kugeloberfläche mit einem
 angeschmolzenen, gleichfalls aus Quarz hergestellten Ableitungs-
 rohr h versehen. Letzteres führt zur Absorptionsvorlage.
 Beide Rohranschliffe a_1 und a_2 ragen, wenn die Kappen dicht
 aufgesetzt sind, je ca. 12 mm in dieselben hinein. Bei a_1 be-
 zweckt diese Anordnung den glatten Abfluß des tropfbar
 flüssigen CCl_4 -Kondensats in das Ableitungsrohr h und sichert
 somit den konischen Einschliff vor dem durch kapillare Ur-
 sachen möglichen Eindringen der Flüssigkeit zwischen die Ein-
 schliffflächen selbst. Auf diese Weise wird ein Festbrennen
 der letzteren während des Erhitzens der Kappe a_1 mittels
 freier Flamme gänzlich vermieden. Was nun den in die
 Kappe a_2 gleichfalls hineinragenden Rohrausschliff betrifft, so
 bezweckt dieser das Hineindringen von flüssigen CCl_4 -Anteilen
 in das Rohr zu verhindern. Infolge leichter Kondensierbar-
 keit des letzteren können CCl_4 -Tropfen vom Gasstrom mit-
 gerissen werden, und dieses führte in der Regel zu einer
 Kohlenstoffabscheidung im Rohre. Letztere Erscheinung be-
 einträchtigt keineswegs den Gang der analytischen Bestimmung
 nach beendeter Destillation, ist aber in Hinsicht auf sauberes
 Arbeiten möglichst zu vermeiden. Das gesamte, in die Kugel C
 gelangende Kondensat wird mittels eines unter die Kugel ge-
 stellten Mikrobrenners kontinuierlich zum Verdampfen gebracht.
 Dieses ist auch insofern wichtig, als jeder etwa in das Rohr
 gelangende Tropfen CCl_4 sofort mit den hoch über den Ver-
 dampfungspunkt desselben erhitzten Rohrwandungen in Be-
 rührung kommt, wodurch er in den sphäroidalen Zustand
 gerät und erst in kühleren Teilen des Rohres normal zur Ver-
 flüchtigung gelangt.

Der Kugelschliff a_1 nebst Ableitungsrohr h ermöglicht
 ferner bei der Aufarbeitung der Analyse ein sicheres und
 quantitatives Herauslösen der an den inneren Wandungen
 etwa haftenden Destillationsprodukte durch einfaches Aus-
 kochen. Zu dem Zweck hebt man die Kugel vom Rohre ab,
 bringt das entsprechende Lösungsmittel hinein, nachdem man
 sie mit der Öffnung nach oben gekehrt, und erhitzt sie ohne
 jegliche Gefahr des Springens über freier Flamme. Durch

entsprechendes Neigen der Kugel läßt man darauf die Lösung durch das Ansatzrohr quantitativ ablaufen und verfährt in gleicher Weise mit dem Nachspülen.

Der äußerst geringe Ausdehnungskoeffizient des Quarzes gestattet ferner die bei Glasröhren so gefährlichen **Einschliffe** stellen ohne weiteres mit der freien Flamme zu behandeln. Die Quarzeinschliffe sind in jedem Hitzegrad absolut gasdicht. Ein weiterer Vorteil des Quarzapparates einem solchen aus Glas gegenüber besteht in gänzlichem Fortfall eines allmählichen Anwärmens mittels niedrig gestellter Flammen. Das Gleiche gilt auch in bezug auf die stufenweise Abkühlung nach beendeter Destillation, welche jedes Glasrohr im Interesse seiner Haltbarkeit erfordert. Ganz abgesehen von einem absolut sicheren Arbeiten, wird hierdurch eine große Zeiterparnis erzielt. Die Widerstandsfähigkeit, beispielsweise, der **Einschliffe** ist so groß, daß man in den Rand derselben — im Falle eventuellen Festbrennens — Wasser einbringen und letzteres über freier Flamme direkt zum Kochen erhitzen kann, ohne daß sie den geringsten Schaden erleiden.

C. Experimenteller Teil.

Das Verhalten der Metallphosphate der Kupfergruppe im Tetrachlorkohlenstoffstrom.

1. Trennung der Phosphorsäure vom Kupfer.

I. Versuch. Zur Anwendung gelangte ein uns von Kahlbaum-Berlin geliefertes Kupferphosphat, CuHPO_4 .

Sein wirklicher Gehalt an Phosphorsäure war durch eine besondere Analyse mit der Molybdänmethode festgestellt, wobei 0,8000 g bei 180° getrockneter Substanz = 0,1756 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = 0,1119 g P_2O_5 , = 37,30% gaben.

0,2660 g dieses Präparates wurden nun ohne jeglichen Zuschlag von Quarz im Achatmörser fein verrieben, in einem glasklaren Quarzschiffchen (10—12 cm lang) gleichmäßig verteilt und in den Destillationsapparat (nicht ganz bis in die Mitte des Quarzrohres) geschoben. Um zunächst Aufschluß über den Flüchtigkeitsgrad des sich bei der Umsetzung bilden-

den Chlorkupfers zu erhalten, nahmen wir hier von dem Vorlegen eines Glaswollfilters (vgl. weiter oben Teil B) Abstand. Vorlage und Kugeltreppe enthielten eine Lösung von 10 ccm konz. Salpetersäure in 400 ccm Wasser. Vor Beginn der CCl_4 -Einleitung erhitzt man allmählich das Rohr im Kohlensäurestrome bis zur beginnenden Rotglut, um den Wassergehalt der Substanz vollkommen zu entfernen.

Kurze Zeit nach dem nunmehr erfolgenden Einleiten des CCl_4 -Dampfes begann eine zitronengelbe Sublimatbildung im Rohr, die zum größten Teil mit den übrigen flüchtigen Dämpfen in die Vorlage hinüberging.

Zur Feststellung der für die vollständige Zersetzung erforderlichen Reaktionsdauer, sowie auch des benötigten Hitzegrades, wurde die Destillation analog dem früheren Verfahren nur in reinem Tetrachlorkohlenstoffstrom vorgenommen, ohne Anwendung intermittierender Gasströme.

Nach ca. $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung sah das blaue CuHPO_4 vollständig verändert aus und bildete eine schwarze, zusammengesinterte Masse. Die Hitze wurde nun auf intensive Rotglut erhöht und die Durchleitung des CCl_4 eine weitere $\frac{1}{2}$ Stunde lang fortgesetzt, was ein Auftreten neuer Mengen des gelben Sublimates im Rohre nicht mehr zur Folge hatte. Es machte sich vielmehr unter Entwicklung reichlicher Chlormengen die Spaltung des Tetrachlorkohlenstoffs bemerkbar, begleitet von der Bildung des weißen flüchtigen Hexachloräthanbeschlages. Nach einstündiger Gesamteinwirkungsdauer wurde die Zufuhr des CCl_4 abgestellt, die Hitze allmählich vermindert und durch das Rohr, zur vollständigen Entfernung der flüchtigen Destillationsprodukte, ein Kohlensäurestrom geleitet. Das gelbe Sublimat, welches sich an den Rohrwandungen, sowie im Ableitungsrohr befand, ließ sich nicht mittelst einer Fächelflamme in die Vorlage hinübertreiben. Nach dem Erkalten der Röhre konnte dasselbe durch heißes Wasser leicht herausgelöst werden. Im Rohr hinterblieb endlich noch eine Substanz von grünlich-weißer Farbe, welche sich jedoch in verdünnter heißer Salpetersäure löste.

Beide Lösungen wurden darauf nach dem Zusammenbringen auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, mit heißem Wasser aufgenommen und (nach vorheriger Ausfällung des

Kupfers als Sulfid) mit Molybdänlösung auf die Anwesenheit von Phosphorsäure geprüft. Die Reaktion ergab, daß in dem Sublimat geringe Mengen von Phosphorsäure zurückgehalten worden waren.

Der im Schiffchen verbliebene Rückstand wurde nach Herauslösen mittelst verdünnter Salpetersäure einer gleichen Prüfung unterworfen und ergab die Anwesenheit größerer Mengen von Phosphorsäure.

Der Reaktionsverlauf unter obigen Bedingungen wies somit keinen quantitativen Erfolg auf. Zur Feststellung des Anteils an übergangener Phosphorsäure wurde das Destillat einer weiteren Verarbeitung unterworfen. Nachdem der Inhalt der Vorlage und der Kugeltreppe vereinigt waren, wurde auf dem Wasserbade eingetrocknet, der feste Rückstand mit Wasser aufgenommen und nach Ausfällen der bei der Destillation mitgerissenen Spuren von Kupfer durch Hydrazin¹⁾ die Lösung abermals eingedampft, der Überschuß an Hydrazinchlorid durch Abrauchen mit konz. Salpetersäure zerstört und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die darauf vorgenommene Fällung mit Magnesiamixtur ergab:

0,0583 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0411 g P_2O_5 , = 15,44 % (Theorie: 37,30 %).

Der Verlauf der Tetrachlorkohlenstoffreaktion war mithin sehr unvollkommen: erstens die Substanz im Schiffchen durch den CCl_4 unvollständig zersetzt, zweitens im Rohre ein Teil der Phosphorsäure zurückgehalten und drittens etwas Kupfer mit in das Destillat hinübergegangen. Die zusammengesinterte Beschaffenheit des Rückstandes im Schiffchen deutete darauf hin, daß der Mißerfolg weniger in einer zu niedrig bemessenen Temperatur, bzw. Zeitdauer der Destillation zu suchen sei, sondern an der Bildung von leicht schmelzbarem Kupferchlorid, welches einen Teil des Phosphats einhüllte und so der direkten Einwirkung der CCl_4 -Dämpfe entzog. Der folgende Versuch wurde daher in entsprechend modifizierter Weise angestellt.

II. Versuch. 0,2590 g Substanz wurden mit dem gleichen Volumen feinst gepulverten Quarzes in einem Achatmörser zu einem homogenen Gemisch verrieben und darauf gleichmäßig in dem Quarzschiffchen verteilt. Um das Mitreißen des Kupfer-

¹⁾ Jannasch, Gewichtsanalyse. II. Aufl. S. 33.

chlorids in die Vorlage zu verhindern, erhielt der vordere Rohrtteil auf die Länge von ca. 5 cm ein Gasfilter aus lose gestopfter Glaswolle; im übrigen aber behielten wir die gleichen Bedingungen hinsichtlich des Hitzegrades und der Einwirkungsdauer wie im Versuch I bei. Der Verlauf des Versuches ergab auch hier, ungeachtet der vorgelegten Glaswolle, daß Spuren von Kupferchlorid in das Destillat gelangten, der Inhalt des Schiffchens hingegen erwies sich als nicht gesintert. Er wurde in heißer verdünnter Salpetersäure aufgenommen und in üblicher Weise mit Molybdänlösung auf Phosphorsäure geprüft. Nach ca. 2 stündigem Stehenlassen auf dem Wasserbade hatte sich in dieser Lösung nur ein geringer Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat gebildet, ein Beweis, daß die Bedingungen für den Reaktionsverlauf in diesem Falle wesentlich günstigere waren, wie in Versuch I.

Die P_2O_5 -Bestimmung im Destillat ergab: 0,1450 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0924 g P_2O_5 , = 35,67 % (Theorie: 37,30 %).

Mithin fehlten dieses Mal an der quantitativen Ausbeute ca. 2 % P_2O_5 . Die Prüfung speziell des salpetersauren Auszuges der Glaswolle, sowie der Rohrwandungen mit Molybdänlösung ergab nur eine geringe Gelbfärbung, was auf Spuren zurückgehaltener Phosphorsäure deutete.

Die Bedingungen für die Möglichkeit eines quantitativen Verlaufes der Zersetzung schienen somit in diesem Versuche vorzuliegen. Offenbar war die Einwirkungsdauer von $1\frac{1}{2}$ Stunden zu gering bemessen. Wir verlängerten sie daher im nächsten Versuche auf 2 Stunden. Einem Heraussublimieren des Kupferchlorids aus dem Gasfilter in die Vorlage sollte durch Anwendung eines längeren Glaswollepfropfens vorgebeugt werden.

III. Versuch. 0,2850 g Substanz, wie im Versuch II mit Quarzpulver gemischt und verteilt. Glaswollefilter 10 cm lang. Einwirkungsdauer 1 Stunde bei beginnender Rotglut und 1 Stunde bei voller Rotglut. Während des Destillationsverlaufes wurde das sich im Gasfilter ansammelnde CCl_4 -Kondensat kontinuierlich mittelst einer Fächelflamme in die Vorlage hinübergebracht, um eine eventuelle Rückbildung des Phosphates in der Glaswollschicht zu verhüten. Bei Erhöhung der

Temperatur auf volle Rotglut traten in der Vorlage große Quantitäten von Chlorgas und gleichzeitig hiermit im Rohre eine Sublimatbildung von C_2Cl_6 auf. Den Endpunkt der Reaktion erkannten wir an der gleichmäßigen Beschaffenheit des Rückstandes im Schiffchen. Nach Beendigung des Versuches wurde die Temperatur so weit erniedrigt, daß keine Aufspaltung des CCl_4 mehr auftrat, und hierauf das Gasfilter unter anfänglicher Anwendung einer Fächelflamme zunächst mit reinem CC_4 -Dampf und am Ende mit Kohlensäure bis zum Erkalten des Rohrs behandelt. Das Destillat erwies sich vollkommen kupferfrei. Die Phosphorsäurebestimmung in demselben ergab:

$$0,1680 \text{ g } Mg_3P_2O_7, = 0,1059 \text{ g } P_2O_5, = 37,17 \% \text{ (Theorie: } 37,30 \% \text{).}$$

Der Inhalt des Schiffchens war von pulverförmiger Beschaffenheit; eine Sinterung, resp. Bildung von Schmelze lag trotz angewandter hoher Temperatur nicht vor; die salpetersaure Lösung dieses Rückstandes zeigte mit Molybdänlösung nicht die geringste Trübung. Mithin war die Substanz vollständig zersetzt und ihr gesamter Gehalt an Phosphorsäure quantitativ verflüchtigt worden. Über den Verbleib des an der theoretischen Ausbeute fehlenden Anteils an Phosphorsäure von $0,13 \%$ gab der salpetersaure Auszug des Glaswollefilters Aufschluß, denn mit Molybdänlösung entstand in demselben nach längerem Verweilen auf dem Wasserbade eine wahrnehmbare Gelbfärbung.

Aus diesem Versuche ging hervor, daß sowohl die zur Anwendung gekommene Temperatur, als auch die Einwirkungs-dauer für einen quantitativen Verlauf genügt hatten und daß demnach das Auftreten von Phosphorsäure im Gasfilter nur auf eine eventuelle Rückbildung derselben im Laufe des Destillationsprozesses zurückzuführen sei. Diese Annahme, für deren allgemeine Begründung die erforderlichen Daten im theoretischen Teil vorliegen (vgl. w. o.), sollte durch die nächstfolgenden beiden Versuche eine experimentelle Begründung erhalten.

IV. Versuch. Zur Anwendung gelangte jetzt unser neues System der intermittierenden Destillation. Wie schon erwähnt, ließ das Resultat des Versuches III darauf schließen, daß sich ein, wenn auch geringer Anteil der in Form von

Phosphoroxychlorid aus der Substanz verflüchtigten Phosphorsäure in der Glaswollschicht zu Metallphosphat zurückgebildet hatte. Da die pyrogene Zersetzung der Metallphosphate durch Kohlenstofftetrachlorid als eine umkehrbare Reaktion aufgefaßt werden kann, so unterliegt es keinem Zweifel, daß das Maß der Rückbildung eines Metallphosphates direkt von der Dauer der Einwirkung des POCl_3 auf das vorhandene Metallchlorid abhängt, die Möglichkeit einer solchen also mit der für die primäre Reaktion benötigten größeren Zeitdauer wachsen muß. Während die Bedingungen für eine solche Rückbildung im Rohre selbst weniger günstig sind (infolge größerer Gasgeschwindigkeit und leichter Schmelzbarkeit des an den Rohrwandungen abgelagerten Sublimates), kann die Rückbildung in der Glaswollschicht um so leichter vor sich gehen, weil einmal das in derselben zurückgehaltene Metallchlorid infolge feiner Verteilung eine große Angriffsfläche bietet, andererseits aber sich hier das stark phosphoroxychloridhaltige CCl_4 -Kondensat ansammelt. Die Möglichkeit einer Rückbildung des Metallphosphates in dem Gasfilter geht also in dem Maße zurück als es gelingt, das POCl_3 möglichst rasch nach seiner Bildung aus dem Rohr, sowie aus der Glaswolle zu entfernen. Daß unter solchen Bedingungen auch der Reaktionsverlauf eine Beschleunigung erfährt, gelangte bereits im theoretischen Teile dieser Arbeit zur Besprechung.

0,2436 g Substanz wurden, nachdem sie in gleicher Weise wie im vorhergegangenen Versuche vorbereitet waren, der Zersetzung unterzogen. Den aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres erwärmten wir mittelst einer daruntergestellten Flamme während der ganzen Versuchsdauer so hoch, daß in der Glaswollschicht keine Kondensatbildung vor sich gehen konnte. Der Wechsel der CCl_4 - und Kohlensäureströme erfolgte in Intervallen von 5 zu 5 Minuten. Der Zufluß von CCl_4 in den Vergaser wurde mittelst des Hahnes am kapillaren Trichterrohr so reguliert, daß pro Minute ca. 20—25 Tropfen zum Verdampfen kamen. Die Verdrängung der Zersetzungsprodukte aus dem Rohre geschah durch einen lebhaften Strom sorgfältigst vorgetrockneter Kohlensäure (3—4 Blasen pro Sekunde). Die jeweilige vollständige Verdrängung des POCl_3 aus dem Rohr durch Kohlensäure gab sich dadurch zu er-

kennen, daß das Auftreten von Dämpfeschwaden in der Absorptionsvorlage aussetzte. Der mittlere Teil des Rohres wurde im Verlaufe der Versuchsdauer auf Dunkelrotglut gehalten. Der Inhalt des Schiffchens färbte sich bei Destillationsbeginn schwarz, gegen Ende der Reaktion ging die Farbe allmählich in ein gleichmäßiges Hellgrau über und veränderte sich nicht weiter. Nach einstündiger Einwirkungsdauer der intermittierenden Ströme löschten wir die Flammen und leiteten bis zum Erkalten des Apparates Kohlensäure durch denselben. Die darauffolgende Prüfung des Rückstandes im Schiffchen ergab Abwesenheit von Phosphorsäure, desgleichen lieferten die gesonderten Auszüge des Rohres, sowie auch des Glaswollefilters mit Molybdänlösung nicht die geringste Reaktion auf Phosphorsäure mehr. Das Destillat erwies sich als kupferfrei und die Phosphorsäurebestimmung in ihm ergab:

0,1440 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0913 g P_2O_5 , = 37,47 % (Theorie: 37,30 %).

Der Versuch V unter denselben Bedingungen wie IV (intermittierendes Destillationsverfahren und einstündige Einwirkungsdauer) gab gleichfalls eine quantitative Ausbeute an Phosphorsäure im Destillat bei völliger Abwesenheit von Phosphorsäure sowohl im Rohrauszuge, wie auch in der Auskochung des Gasfilters:

0,3112 g Substanz gaben im Destillat 0,1826 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1164 g P_2O_5 , = 37,41 % (Theorie: 37,30 %).

Die durch die Versuche IV und V erzielte quantitative Trennung der Phosphorsäure vom Kupfer vollzog sich in je einstündiger Einwirkungsdauer, wobei eine Rückbildung des Metallphosphates nicht beobachtet worden ist. Eine Gegenüberstellung der Resultate der ersten drei Versuche gibt ohne weiteres den Vorteil des intermittierenden Destillationssystems zu erkennen.

2. Trennung der Phosphorsäure von Silber.

I. Versuch. 0,3564 g Ag_3PO_4 wurden in der beim Kupfer beschriebenen Weise mit ca. 2,0 g Quarzpulver verrieben und im Quarzschiffchen nach vorhergegangenem sorgfältigem Trocknen dem Destillationsprozeß unterworfen. In Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit dieses Salzes durch Kohlenstoff-

tetrachlorid erhitzten wir das Rohr zunächst während einer Stunde mäßig und steigerten darauf die Temperatur im Laufe einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stunde bis zur beginnenden Dunkelrotglut. Unter diesen Verhältnissen bewirkte auch hier das intermittierende Verfahren einen quantitativen Reaktionsverlauf. Im Rohre selbst fand sich nur eine geringe Menge von Hexachloräthansublimat. Das gebildete Chlorsilber hinterließ vollständig im Schiffchen in pulverförmiger Beschaffenheit. Weder der salpetersaure Rohrauszug, noch die Auskochung des Glaswollefilters ergaben mit Molybdän eine Phosphorsäurereaktion; auch der Rückstand im Schiffchen erwies sich als phosphorsäurefrei.

Eine direkte Vorausbestimmung des Phosphorsäuregehaltes des uns zu den Versuchen vorliegenden Kahlbaumschen Präparates hatte nach Abscheidung des Silbers als Silberchlorid für 0,3010 g Substanz = 0,0816 g $Mg_2O \cdot P_2O_5$, = 0,0520 g P_2O_5 , = 17,27 % gegeben. — Das Destillat unseres obigen Versuches lieferte nun = 0,0960 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0612 g P_2O_5 , = 17,17 %.

Ein zweiter Versuch mit 0,3230 g Ag_3PO_4 führte unter denselben Temperaturverhältnissen und der gleichen Einwirkungsdauer ebenfalls zu einem quantitativen Ergebnis, denn wir erhielten hier = 0,0871 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0555 g P_2O_5 , = 17,19 %.

3. Trennung der Phosphorsäure von Blei.

I. Versuch. Zur Anwendung gelangte $Pb_3(PO_4)_2$ mit einem Gehalt von 17,71 % P_2O_5 aus 0,6200 g nach der Molybdänsäuremethode = 0,1722 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1098 g P_2O_5 . — In Anbetracht des hohen spez. Gew. des Präparates wurden für diesen Versuch 0,6926 g eingewogen und nach sorgfältigem Verreiben mit 2 g Quarzpulver im Quarzschiffchen gleichmäßig verteilt. Die Destillationsdauer betrug $\frac{1}{2}$ Stunde bei mäßiger Hitze, welche man im Laufe einer weiteren Stunde auf Hellrotglut steigerte, also in Summa $1\frac{1}{2}$ Stunde.

Die Sublimation des Bleichlorids aus dem Schiffchen begann unmittelbar nach Einleiten des CCl_4 -Dampfes; dasselbe gelangte mit dem Gasstrom zu einem geringen Teil in die erste Schicht des vorgelegten 10 cm langen Glaswollefilters. Um einem eventuellen Heraussublimieren des Bleichlorids aus der Glaswolle vorzubeugen, treibt man das flüssige CCl_4 -Kondensat aus derselben nur nach Maßgabe seines Auftretens da-

selbst durch vorsichtige Anwendung einer Fächelflamme in die Vorlage hinüber, gleichzeitig mit der Verdrängung der Zersetzungsprodukte durch Kohlensäure. Den Rückstand im Schiffchen, das Sublimat im Rohr und Gasfilter lösten wir gesondert in verdünnter heißer Salpetersäure und erhielten bei der Prüfung dieser Flüssigkeiten auf etwa zurückgebliebene Phosphorsäure mit Mo-Lösung nicht die geringste Färbung, wonach die Reaktion einen quantitativen Verlauf gehabt hatte. Die Flüssigkeit in der Vorlage wurde wie in den vorhergegangenen Versuchen auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rest mit heißem Wasser aufgenommen, durch Filtration von den darin schwimmenden Flocken befreit und Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt, welche Bestimmung

0,1784 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1188 g P_2O_5 , = 17,87 % (Theorie: 17,71 %) lieferte.

Der II. Versuch wurde, was Quarzmischung, Temperaturverhältnisse, sowie Reaktionsdauer anlangt, unter den gleichen Bedingungen, wie der erste vorgenommen und ergab gleichfalls ein quantitatives Resultat, nämlich für 0,6016 g Substanz = 0,1679 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1070 g P_2O_5 , = 17,79 % (Theorie: 17,71 %).

4. Trennung der Phosphorsäure von Cadmium.

Versuch I sollte zunächst nur Anschluß über das qualitative Verhalten des vorliegenden Cadmiumphosphates im Tetrachlorkohlenstoffstromen geben. Zu dem Zwecke wurde ein Quantum von ca. 0,4 g reiner Substanz im Quarzschiffchen der Einwirkung intermittierender Gasströme ausgesetzt. Bei beginnender Rotglut schmolz der Inhalt des Schiffchens zusammen und die dünnflüssige Schmelze verflüchtigte sich aus demselben, nach ca. einstündiger Reaktionsdauer, unter Bildung eines weißen Sublimates im Rohr bis auf einen kleinen Rückstand. Letzterer widerstand dauernd der höchsten, mittelst des Ofens zu erzielenden Temperatur. Er erwies sich als heißem Wasser unlöslich, ging jedoch bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung und ergab bei einer vorgenommenen Prüfung mit dem Molybdänreagenz die deutliche Anwesenheit von Phosphorsäure. Der salpetersaure Rohrauszug hingegen war frei von Phosphorsäure. Aus diesem Versuche ging hervor, daß ein quantitatives Destillationsresultat,

150 Jannasch u. Leiste: Üb. d. quant. Verflüchtigung etc.

infolge der Schmelzbildung, ohne Zuschlag von Quarzpulver zu der Substanz nicht zu erzielen sei.

II. Versuch: Angewandte Substanzmenge 0,4722 g mit ca. 2,0 g Quarzpulver verrieben, ferner das im Rohr vorgelegte Glaswollefilter 10 cm lang. Die Substanz wurde unter Erhitzung des Quarzschiffchens im Kohlensäurestrom vorgetrocknet und nach sorgfältigem Entfernen des kondensierten Wasserdampfes aus der Glaswollschicht mittelst der Fächelflamme der Einwirkung intermittierender Gasströme ausgesetzt. Im Verlaufe der Destillation hatte sich im Rohr ein weißes krystallinisches Sublimat von Cadmiumchlorid abgeschieden. Nach einstündiger Einwirkungsdauer bei dunkler und darauffolgender $\frac{1}{2}$ stündiger bei Hellrotglut war weder im Schiffchen, noch im Rohr bzw. im Glaswollefilter Phosphorsäure nachweisbar. Die Destillation hatte also einen quantitativen Verlauf gehabt. Die erhaltenen Vorlagenflüssigkeiten dampften wir nunmehr zur Trockne, nahmen wieder mit angesäuertem Wasser auf und filtrierten von den in der Lösung suspendierten organischen Flocken ab.

Die Phosphorsäurebestimmung des Filtrates gab = 0,2066 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1317 g P_2O_5 , = 27,89 %.

III. Versuch mit einem größeren Quantum an Cadmiumphosphat. Eingewogen wurden 0,5112 g. Sämtliche Versuchsbedingungen wie im vorhergegangenen Falle, bis auf die Reaktionsdauer, welche wir in Anbetracht der größeren Substanzmenge auf 2 Stunden verlängerten, was auch hier zu einem quantitativen Ergebnis führte.

Erhalten = 0,2233 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1424 g P_2O_5 , = 27,85 %.

Die direkte Bestimmung der Phosphorsäure des vorliegenden Präparates ergab für 0,4932 g = 0,2158 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1372 g P_2O_5 , = 27,81 %.

5. Trennung der Phosphorsäure von Quecksilber.

I. Versuch. 0,6096 g Quecksilberoxydphosphat, mit ca. 3,0 g Quarzpulver feinst verrieben und in einem Quarzschiffchen verteilt, wurden in der Annahme der leichten Zersetzlichkeit dieser Substanz einer $1\frac{1}{2}$ stündigen Einwirkung intermittierender Gasströme bei beginnender Rotglut ausgesetzt. Sogleich nach Einleiten des CCl_4 -Dampfes begann im Rohre

die Bildung eines weißen Sublimats, welches trotz seiner leichten Flüchtigkeit nur zu einem geringen Teil in die vorgelegte Glaswollschicht eindrang. Eine Prüfung des Rohrauszuges, sowie des Gasfilters ergab Abwesenheit von Phosphorsäure, im Schiffchen jedoch war etwas davon zurückgeblieben.

Um ein Bild von dem Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurde die überdestillierte Phosphorsäure bestimmt = 0,1330 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0848 g P_2O_5 , = 13,91 % (Theorie: 17,42 %).

Damit erwies sich der größte Teil der Phosphorsäure unseres Präparates als verflüchtigt, und es war ein quantitativer Verlauf entweder durch Erhöhung der Temperatur oder Verlängerung der Reaktionsdauer zu erwarten.

Der II. Versuch wurde zunächst unter Beibehalt der gleichen Einwirkungsdauer ($1\frac{1}{2}$ Stunde), sowie derselben Versuchsanordnungen jetzt bei Hellrotglühhitze vorgenommen.

Die Phosphorsäurebestimmung im Destillat bestätigte die Richtigkeit der obigen ersten Annahme, denn sie ergab für 0,5480 g Substanz = 0,1504 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0958 g P_2O_5 , = 17,48 % (Theorie: 17,42 %).

Versuch III, unter gleichen Bedingungen wie Versuch II wiederholt, ergab ebenfalls die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure, nämlich aus 0,5032 g = 0,1381 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0881 g P_2O_5 , = 17,51 %.

Die Filtrate der NH_4MgPO_4 -Fällungen in den Destillaten von II und III waren vollständig frei von Quecksilber, mithin hatten die vorgelegten Gasfilter das entstandene Quecksilberchlorid quantitativ zurückgehalten.

Die Phosphorsäurebestimmung in unserem zur Verwendung gelangten Präparate lieferte für 0,4932 g = 0,1347 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0859 g P_2O_5 , = 17,42 %.

6. Trennung der Phosphorsäure von Wismut.

I. Versuch. Als Ausgangsmaterial diente ein käufliches Wismutphosphat. Eingewogene Substanzmenge = 0,6292 g, mit 3,0 g Quarzpulver verrieben. Diese quantitativen Trennungen bereiteten anfänglich einige Schwierigkeiten. Das bei der Zersetzung des Phosphates entstehende Wismutchlorid, dessen Auftreten im Schiffchen und im Rohr zu erwarten war, hat den verhältnismäßigen niedrigen Siedepunkt von 435° . Es konnte daher wohl vorausgesetzt werden, daß bei einer höheren, zur quantitativen Spaltung des Phosphates in $POCl_3$ und Wismutchlorid etwa erforderlichen Temperatur ein Zurück-

halten des letzteren im Glaswollefilter bei der hier gasförmigen Beschaffenheit desselben schwer erreichbar sein würde.

Um zunächst einzig und allein das Verhalten des Wismutchlorids unter unsern Versuchsverhältnissen kennen zu lernen, verfahren wir folgendermaßen.

Das Rohr erhielt, wie meistens, einen 10 cm langen Glaswollebausch, die mit verdünnter Salpetersäure beschickte erste Vorlage wurde aber ganz fortgelassen und durch einen Fraktionierkolben von 200 ccm Inhalt ersetzt, dessen seitliches entsprechend gebogenes Ansatzrohr wir an die ebenfalls verdünnte Salpetersäure als Sperrflüssigkeit enthaltende Kugeltreppe anschalteten. Das etwa vom Glaswollefilter nicht zurückgehaltene Wismutchlorid sollte dann mit dem flüssigen phosphoxychloridhaltigen CCl_4 -Destillat zusammen im Fraktionierkolben durch Wasserkühlung kondensiert werden, um hier nach beendeter Reaktion und Extraabdestillation der niedriger siedenden Flüssigkeiten im Kohlensäurestrom bei 110° — 115° zu hinterbleiben.

Vor Beginn der Einwirkung wurde die Substanz im Kohlensäurestrom getrocknet und darauf nur der unmittelbar unter dem Schiffchen befindliche Teil des Rohres auf Dunkelrotglut gebracht; den vorderen Rohrteil hingegen erwärmten wir nur so weit mit der Fächelflamme, als damit der Bildung eines Flüssigkeitskondensates im Gasfilter vorgebeugt war.

Unter Einwirkung der intermittierenden Gasströme von CCl_4 und Kohlensäure traten mit dem Kondensat zugleich weiße Nebel in der trockenen Vorlage auf, welche sich aber an den gekühlten Wandungen vollständig niederschlugen. Nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkungsdauer bei dunkler Rotglut wurden die Heizflammen verlöscht, um den Apparat in einem langsamen Kohlensäurestrom erkalten zu lassen. Als darauf der flüssige Inhalt des Fraktionskolbens mittelst freier Flamme vorsichtig in die Kugeltreppe abdestilliert war (ohne den Kohlensäurestrom dabei zu unterbrechen), hinterblieb an den Wandungen des Kolbens eine geringe Menge eines weißen Sublimates. Dasselbe wurde mittelst heißer Salpetersäure herausgelöst und zeigte bei Prüfung durch Molybdänlösung die Abwesenheit von Phosphorsäure. In dem Rohre und der Glaswolle fand sich der größte Anteil an gebildetem Wismutchlorid

vor. Dieses wurde durch Auskochen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht und gab mit Molybdänlösung gleichfalls keine Reaktion auf Phosphorsäure. Eine Prüfung des Rückstandes im Schiffchen (der Inhalt desselben war nicht gesintert und konnte quantitativ herausgeschüttet werden) ergab, daß größere Mengen von Phosphorsäure in demselben zurückgeblieben waren. Somit hatte die Zersetzung des Phosphates zu keinem quantitativen Ergebnis geführt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in der Kugelrohr-Sperrflüssigkeit wurde in gleicher Weise wie früher vorgenommen. Um etwaige, durch das Destillat mitgerissene Spuren von Wismut bei der Phosphorsäurefällung in Lösung zu halten, erhielt das Destillat nach Verjagen der Salpetersäure einen Zusatz von 2,0 g Zitronensäure.

Erhalten = 0,1268 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0808 g P_2O_5 , = 12,84 %.

Eine Sonderanalyse unseres Bi-Phosphates nach der Molybdänmethode ergab für 0,5246 g Substanz = 0,2810 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1218 g P_2O_5 , = 23,21 %.

In dem Filtrat der Phosphorsäurefällung konnte mit Ammoniumsulfid kein Wismut nachgewiesen werden.

Dieser Versuch hatte somit gezeigt, daß eine 1½ stündige Destillationsdauer bei dunkler Rotglut circa die Hälfte der in 0,6 g Substanz enthaltenen Phosphorsäure zu verflüchtigen vermag und ferner, daß bei zweckentsprechend angeordneten Versuchsbedingungen es gelingen mußte, auch ohne Zwischenschaltung einer trockenen Vorlage, das Wismutchlorid nur mit einem Glaswollefilter allein von dem Phosphoroxychlorid zu trennen.

II. Versuch. Unter Beibehalt der früheren Reaktionsdauer, sowie des Hitzegrades wurden hier nur 0,3992 g eingewogen usf., ferner gelangte ein ca. 15 cm langes festgestopftes Glaswollefilter zur Anwendung. Die Vorlagen enthielten dieses Mal wieder mit Salpetersäure angesäuertes Wasser. Das das Glasfilter enthaltende Ende des Rohres schoben wir vollständig aus dem Ofen heraus und erwärmten es während der Destillation mittelst einer daruntergestellten Mikroflamme nur so weit, als es das Trockenhalten der Glaswolle erforderte. Ferner wurde bloß die unmittelbar unter dem Schiffchen befindliche Flammenreihe angezündet, das ganze Rohr aber zur Erzielung

eines gleichmäßigen Temperaturgefälles nach der Glaswolle hin mit Kacheln abgedeckt. Die Zersetzung der Substanz ging ähnlich, wie im vorherigen Versuche vonstatten, aber es gelang durch die neue Anordnung, das Wismutchlorid vollständig im Rohre resp. dem Gasfilter zurückzuhalten. Rohr und Glaswolleauszug ergaben keine Reaktion auf Phosphorsäure, im Schiffchen hingegen waren abermals erhebliche Mengen derselben zurückgeblieben.

Die Phosphorsäurefällung im Destillat, nach Verarbeitung desselben in der üblichen Weise und Zugabe von 1,5 g Zitronensäure, ergab = 0,0936 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0597 g P_2O_5 , = 14,95 % (Theorie: 23,21 %).

Das Filtrat dieser Fällung enthielt kein Wismut.

Mithin ist bei obigem Versuche ebenfalls nur annähernd die Hälfte der Phosphorsäure aus der Substanz zur Verflüchtigung gekommen. Dies ließ darauf schließen, daß ein quantitatives Ergebnis ohne Anwendung eines höheren Hitzegrades, wie bei Versuch I und II, nicht zu erwarten sei.

Versuch III bestätigte nochmals unsere Voraussetzung, indem 0,5935 g Substanz sogar nach 2½ stündiger Destillationsdauer bei dunkler Rotglut nicht zur vollständigen Zersetzung gelangten.

Versuch IV, welcher in allen Einzelheiten den im Versuch II getroffenen Vorkehrungen entsprach, führte endlich zu einem quantitativen Ergebnis.

0,3100 g Substanz, mit 2,0 g Quarzpulver gemischt, erwiesen sich nach 1½ stündiger intermittierender Destillation jetzt bei heller Rotglut frei von Phosphorsäure. Die Glaswolle, sowie auch die Rohrwandungen hatten ebenfalls keine Spur davon zurückgehalten.

Die $MgNH_4PO_4$ -Fällung im Destillat ergab = 0,1137 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0725 g P_2O_5 , = 23,40 % (Theorie: 23,21 %).

Versuch V, unter gleichen Bedingungen, ebenfalls bei heller Rotglut mit 0,4021 g Substanz wiederholt, ergab nach zweistündiger Einwirkungsdauer des CCl_4 , entsprechend dem größeren angewandten Quantum an Wismutphosphat, gleichfalls eine quantitative Ausbeute an Phosphorsäure im Destillat.

Erhalten = 0,1469 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0936 g P_2O_5 , = 23,29 % (Theorie: 23,20 %).

7. Trennung der Phosphorsäure von Aluminium.

Die quantitativen Ergebnisse der bisherigen Zersetzungen von Metallphosphaten mittelst des intermittierenden Destil-

lationsverfahrens ließen auch von der Anwendung desselben auf das Aluminiumphosphat günstige Resultate erwarten. Bekanntlich bildet hier das Aluminiumphosphat nach den bisherigen Untersuchungen von Jannasch und Jilke¹⁾ in der ganzen Reihe der zur $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe gehörigen Phosphate die einzige Ausnahme. Sämtliche Versuche, die Phosphorsäure daraus quantitativ zu isolieren, scheiterten stets an ihrer Rückbildung im vorgelegten Glaswollefilter, da die Ausbeuten je nach Versuchsanordnung nur 3,78 %—21,51 % gegenüber einem theoretischen Gehalt von 35,69 % betragen. Die Versuche zur Aufklärung dieses eigentümlichen Verhaltens wurden damals nicht weiter fortgesetzt und so blieb daher eine universelle Anwendung der CCl_4 -Methode auf beliebige Phosphatgemenge vorläufig noch ausgeschlossen. Da die intermittierende Methode ihrem Wesen nach hauptsächlich einer Rückbildung von Phosphorsäure während des Destillationsprozesses vorbeugen sollte (siehe w. o.), so mußte sie auch geeignet sein, über die Ursachen des von Jannasch und Jilke stets beobachteten Zurückbleibens der Phosphorsäure in der Glaswollschicht Aufschluß zu geben. Zu diesem Zwecke wurden nunmehr die folgenden Experimente angestellt.

I. Versuch. 0,2462 g AlPO_4 , mit ca. 3,0 g Quarzpulver verrieben und in einem Quarzschiffchen gleichmäßig verteilt, wurden der Einwirkung intermittierender Ströme von CCl_4 und Kohlensäure bei dunkler Rotglut im Verlaufe von 2 Stunden ausgesetzt. Das Schiffchen mit der Substanz trockneten wir stets vor Reaktionsbeginn direkt im Destillationsrohre bei mäßiger Hitze unter Durchleiten von Kohlensäure. Nach beendeter Phosphorsäure-Destillation hatte sich in der (ca. 10 cm langen) vorgelegten nicht erwärmten Glaswollschicht flüssiges Kondensat angesammelt. Dieses wurde jetzt unter vorsichtiger Anwendung der Fächelflamme vertrieben und darauf das Rohr und die Glaswolle mittelst eines Stromes von unaufgespaltenem (chlorfreien) CCl_4 ausgespült. Alle Reste von Kondensat in dem Gasfilter gelangten schließlich im Kohlensäurestrom zur Vorlage. Hiernach erwies sich der Inhalt des Schiffchens vollkommen frei von Phosphorsäure, während die gesondert vor-

¹⁾ Ber. 40, 3605 (1907); dies. Journ. 80, 113 (1909).

genommenen Untersuchungen der Rohrwandungen, sowie der Glaswolle deutliche Reaktion auf Phosphorsäure mit Molybdänlösung zeigten.

Die Bestimmung der überdestillierten Phosphorsäure in der Vorlage führte zu $0,0710 \text{ g Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $= 0,0453 \text{ g P}_2\text{O}_5$, $= 18,39 \%$ (Theorie: $35,69 \%$).

Da sich im Rohre, sowie in der Glaswolle eine reichliche Abscheidung von organischem Sublimat vorfand, so lag zunächst die Annahme nahe, daß unter Einfluß des Aluminiumchlorids eine Bildung von organischen, phosphorsäurehaltigen Verbindungen vor sich gegangen und das Zurückbleiben derselben im Rohre auf ihre Schweraufnehmbarkeit in den CCl_4 -Dampf zurückzuführen sei. Es mußte daher im nächsten Versuch das sorgfältige Herauslösen eines solchen Sublimates mittelst sehr reichlicher Mengen von kondensiertem CCl_4 vorgenommen werden.

II. Versuch. Da bei der Flüchtigkeit des Aluminiumchlorids die Möglichkeit einer Schmelzebildung im Schiffchen ausgeschlossen war und ein Zuschlag von Quarz zur Substanz die Feststellung des Endpunktes der Umsetzung verhindert hätte, so gelangten dieses Mal $0,2570 \text{ g AlPO}_4$ ohne jede Quarzzugabe zur Anwendung. Destillationsdauer = 2 Stunden bei heller Rotglut; der das Glaswollefilter enthaltende Rohrteil im Verlaufe der Operation blieb kalt. Während dieser Zeit verflüchtigte sich der gesamte Inhalt des Schiffchens vollständig und es erschien am Ende quantitativ rein. Nach beendeter Zersetzung der Substanz wurden die Flammen gelöscht und Kohlensäure bis zum Erkalten des Apparates durch denselben geleitet. Das Herauslösen der im Rohre befindlichen organischen Substanz geschah mittelst reichlich durchgeleiteter Mengen von CCl_4 , dessen Dämpfe sich im abgekühlten Rohr zur Flüssigkeit kondensierten. Der letzte Anteil des in der Glaswolle verbliebenen CCl_4 wurde im Kohlensäurestrom durch Anwendung der Fächelflamme in die Vorlage hinüberdestilliert. Auch diesmal gab der Rohrauszug, sowie die salpetersaure Auskochung der Glaswolle deutliche Reaktion auf Phosphorsäure, wonach also selbst das sorgfältigste Herausschaffen der organischen Substanz aus Rohr und Gasfilter nicht zu dem erwarteten Erfolge führte.

Die hier zur Verwendung gekommene Substanz wurde vor Reaktionsbeginn nur im Luftbade bei 150° – 160° vorgetrocknet, da nach früherer Angabe ein Ausglühen des Phosphates im Kohlensäurestrom eine erhöhte Schwerzersetzlichkeit Ursache (a. a. O.). Es lag somit immer noch die Möglichkeit vor, daß ein etwa verbliebener Wassergehalt der Substanz an der Rückbildung der Phosphorsäure im Rohr die Schuld trage. Um auch diese Eventualität gänzlich aus den Versuchsbedingungen zu eliminieren, sollte die nächste Destillation unter Anwendung eines absolut wasserfreien, also ausgeglühten Phosphates vorgenommen werden, auch auf die Gefahr einer größeren Schwerzersetzlichkeit desselben hin, weil einer solchen ja durch entsprechend verlängerte Reaktionsdauer begegnet werden konnte.

Der Versuch III wurde daher durch anhaltendes Ausglühen der Substanz im Kohlensäurestrom vor Beginn der Einwirkung eingeleitet. Die Menge des Phosphates betrug ca. 0,25 g, da wir zunächst nur die qualitativen Ergebnisse kennen lernen wollten. Zur besseren Beobachtung des Vorganges selbst wurde dieses Mal der Glaswollepfropfen ganz fortgelassen und an Stelle der angesäuerten, Wasser enthaltenden Vorlage ein vorgetrockneter Fraktionierkolben zwischen den Apparat und der Kugeltreppe eingeschaltet, in der Voraussetzung, auf dem Wege der fraktionierten Destillation das phosphoroxychloridhaltige CCl_4 -Kondensat von dem Aluminiumchlorid trennen zu können. Nach $1\frac{1}{2}$ -stündiger Einwirkung intermittierender Gasströme bei Hellrotglut hatte sich der Inhalt des Schiffchens vollständig verflüchtigt, eine Beobachtung, welche die frühere Annahme widerlegte, wobei jedoch nicht ausgeschlossen bleibt, daß ausgeglühtes Aluminiumphosphat bei seiner Destillation in einem bloßen Tetrachlorkohlensstoffstrom ein merklich anderes Verhalten zeigt als wie damals im Chlortetrakohlensstoffdampf. Während der Destillation schied sich im Rohre ein weißes Sublimat ab, welches wir auch im vorgelegten Fraktionierkolben nachträglich vorfanden. Nachdem in gleicher Weise wie bisher das Rohr in ununterbrochenem Durchleiten von Kohlensäure erkaltet war, wurde das erhaltene Destillat mittels vorsichtiger Anwendung einer freien Flamme in die Kugeltreppe hinüber gebracht und der

Rückstand im Kohlensäurestrom getrocknet. Die salpetersauren Auszüge der trockenen Vorlage, sowie der Rohrwandungen ergaben wiederum, beide gesondert untersucht, deutliche Phosphorsäurereaktionen. Da bei diesem Versuch jede Wirkung von Feuchtigkeit auf die Rückbildung der Phosphorsäure vollständig wegfiel, konnte also nur die Annahme Geltung behalten, daß bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in der Hitze eine Bildung von komplexen phosphorsäurehaltigen Verbindungen vor sich geht, weshalb die bisher eingeschlagenen Methoden für eine quantitative Trennung der Phosphorsäure von Aluminium scheitern mußten.

Der Versuch IV bezweckte, durch Auflösen von ca. 10 Gewichtsprozenten Brom in dem für die Destillation bestimmten Quantum an Kohlenstofftetrachlorid, die Bildung von weniger flüchtigem Aluminiumbromid, um die Reaktion bei gleichzeitiger Erhitzung der ganzen Rohrlänge vornehmen zu können; aber auch diese Abänderung führte zu keinem brauchbaren Resultat, da abermals Phosphorsäure in beträchtlicher Menge im Rohr zurückblieb. Der Zusatz von Brom zum CCl_4 bewirkte ausschließlich eine Reaktionsbeschleunigung, da das Schiffchen sich bereits nach einstündiger Einwirkungsdauer frei von Substanz erwies; sonst verlief dieser Versuch dem dritten vollkommen analog.

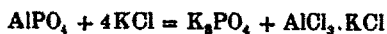
Der Versuch V hatte nunmehr folgende Anordnung. Das Destillationsrohr wurde auf seine ganze Länge mit bei 150° vorgetrockneter Glaswolle gestopft, derart, daß der Pfropfen unmittelbar nach dem Schiffchen seinen Anfang nahm, in der Annahme, hierdurch eine Geschwindigkeitsdifferenz im Übergange der beiden Zersetzungsprodukte (AlCl_3 und POCl_3) hervorbringen zu können und möglicherweise ihre Trennung bei höherer Temperatur zu bewirken. Die Verflüchtigung der Substanz aus dem Schiffchen erfolgte hier abermals in $1\frac{1}{2}$ Stunden; Rohr und Glaswolle jedoch ergaben wiederum Reaktion auf Phosphorsäure.

Das Quantum an übergegangener Phosphorsäure bestimmten wir im Destillat und fanden für 0,2376 g Substanz = 0,0666 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = 0,0425 g P_2O_5 , = 17,38% (Theorie: 35,69%).

Das Ergebnis dieses Versuches näherte sich somit demjenigen von Versuch I.

Aus obiger Versuchsreihe ist ersichtlich, daß die alleinige Ursache einer Rückbildung des Aluminiumphosphats in besonderen Eigenschaften des höchst reaktionsfähigen AlCl_3 zu suchen sei. In der Literatur finden sich Angaben darüber, daß das AlCl_3 auch eine komplexe Verbindung mit PCl_3 einzugehen vermag. Es muß aber im vorliegenden Falle auch mit der Möglichkeit einer Bildung solcher Doppelsalze gerechnet werden¹⁾, zumal beide Komponenten unmittelbar nach ihrem Auftreten, bzw. Freiwerden, in gasförmigem Zustande in der Wärme aufeinander einwirken.

Da nun andererseits das Aluminiumchlorid auch mit Metallsalzen komplexe Verbindungen bildet, von denen einige, wie z. B. das $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$, sich durch ihre Beständigkeit bei hoher Temperatur auszeichnen, so eröffnete sich uns schließlich eine Möglichkeit, das bei der Zersetzung des Aluminiumphosphats auftretende Aluminiumchlorid im status nascens festzubinden. Falls die Bildung einer derartigen sehr stabilen Verbindung, z. B. mit Chlorkalium, im Schiffchen vor sich ginge, mußte sie den Destillationsprozeß der Phosphorsäure in der günstigsten Art fördern. Es wäre außerdem noch eine Umsetzung des Gemisches von Aluminiumphosphat und überschüssigem Kaliumchlorid im Sinne der Gleichung



denkbar, in welchem Falle die ganze Destillation sich auf die Verflüchtigung der Phosphorsäure aus dem Kaliumphosphat zurückführen ließe, welche Trennung ja mit keinerlei Schwierigkeiten verbunden ist.

Ein von dieser Voraussetzung ausgehender Versuch sollte nun in der Tat zu einem positiven Resultat führen, welches auch für die allgemeinere Anwendung der CCl_4 -Methode eine Bedeutung hat.

VI. Versuch. — Es handelte sich zunächst darum, über das Verhalten eines Gemenges von AlPO_4 und KCl gegen Kohlenstofftetrachlorid in der Glühhitze Aufschluß zu erhalten. Zu dem Zwecke wurden ca. 0,3 g AlPO_4 mit der 3—4fachen

¹⁾ Nach Casselmann (Ann. Chem. 98, 200) entsteht Aluminiumphosphorochlorid direkt aus beiden Chloriden. Es hat einen Siedep. von 165° und ist in überschüssigem POCl_3 löslich.

Gewichtsmenge von Chlorkalium, zuvor bei 150° getrocknet, im Achatmörser zu einem homogenen Gemisch verrieben und dieses Gemisch im Quarzschiffchen der Einwirkung intermittierender CCl_4 - und Kohlensäuredämpfe im Laufe zweier Stunden bei Hellrotgluthitze ausgesetzt. Das Rohr bekam kein Glaswollfilter, da wir ein Auftreten eines Metallchlorides bei dieser Versuchsanordnung nicht erwarteten. Die erste Vorlage und die Kugeltreppe enthielten wie immer mit Salpetersäure angesäuertes Wasser. Nach Beendigung des Versuches hatte sich im Rohre eine weiße, vermutlich organische Substanz abgesetzt und der Inhalt des Schiffchens ein oberflächlich zusammengesintertes Aussehen angenommen. Die salpetersaure Auskochung des Rohres ergab dieses Mal mit Molybdän nicht die geringste Reaktion auf Phosphorsäure, auch konnte die Anwesenheit von Aluminium in derselben nicht wahrgenommen werden. Es lag somit, da sich Kaliumchlorid hier nicht verflüchtigt hatte, in dem Rohrsublimat wirklich eine organische Verbindung vor, frei von etwa zurückgehaltener Phosphorsäure. Der Rückstand im Schiffchen enthielt nicht die kleinste Spur von Phosphorsäure mehr.

Das Destillat wurde zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und zur Prüfung auf Phosphorsäure und Aluminium in zwei Teile geteilt. Der eine gab mit Ammoniak nach dreistündigem Stehen auf dem Dampfbade keinen Niederschlag = Abwesenheit von Tonerde, der andere hingegen mit Molybdänlösung eine reiche Phosphorsäurefällung. Dieser qualitative Versuch zeigte mithin eine vollständig erreichte Loslösung der Phosphorsäure von dem Aluminium an.

Den Versuch VII führten wir nun auf Grund des obigen Ergebnisses quantitativ durch, und zwar unter Benutzung von 0,1724 g AlPO_4 , mit 1,5 g sorgfältig vorgetrocknetem Chlorkalium verrieben, welches Gemisch wir ohne Glaswollvorlage während anderthalb Stunden bei heller Rotglut der Destillation in der übliche Weise unterwarfen. Vor Beginn der CCl_4 -Einleitung wurden die letzten Spuren von Wasser aus der Substanz durch mäßiges Erhitzen im Kohlensäurestrom entfernt. Im Schiffchen hinterblieb nach beendeter Destillation eine weiße, krystallinisch gesinterte Masse, welche

mit warmem Wasser vollständig in Lösung ging. Sie enthielt die Tonerde, Phosphorsäure aber war in ihr nicht nachweisbar. Im Rohre fand sich nur in dem kühler gehaltenen Teil eine Sublimatablagerung vor. Der Salpetersäureauszug derselben gab weder eine Reaktion auf Phosphorsäure, noch auf Aluminium. Das Destillat wurde nach Eindampfen zur Trockne mit angesäuertem Wasser aufgenommen, von der organischen Substanz abfiltriert und mit Magnesiamixtur (nach Zugabe von etwas Zitronensäure) gefällt.

Diese Bestimmung lieferte $0,0962 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = $0,0613 \text{ g P}_2\text{O}_5$, = $35,45 \%$ (Theorie: $35,59 \%$).

Versuch VIII, mit einem größeren Quantum ausgeführt. Die Verwendung von $0,8500 \text{ g AlPO}_4$ zusammen mit $8,5 \text{ g}$ Kaliumchlorid, in zwei Quarzschiffchen verteilt, führte bei gleicher Destillationsdauer und denselben Hitzegraden ebenfalls zu einem quantitativen Resultat. Die Rückstände in den beiden Schiffchen wurden hier gesondert auf Anwesenheit von Phosphorsäure geprüft und ergaben beide mit Molybdänlösung nicht die geringste Gelbfärbung. Dasselbe Verhalten zeigte auch der Rohrauszug. Nach Zugabe von Zitronensäure zu dem aufbereiteten Destillat lieferte die Phosphorsäurebestimmung darin = $0,1960 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = $0,1249 \text{ g P}_2\text{O}_5$, = $35,70 \%$ (Theorie: $35,69 \%$).

In den Filtraten der Magnesium-Ammoniumphosphatfällungen von den Versuchen VII und VIII konnte die Gegenwart von Tonerde nicht nachgewiesen werden.

Die letzten drei Versuche führten zu dem positiven Ergebnis, daß durch Zugabe von überschüssigem Chlorkalium das Aluminium im Schiffchen quantitativ zurückgehalten und somit der Bildung von flüchtigen komplexen, phosphorsäurehaltigen Aluminiumverbindungen im Rohre während des Destillationsprozesses wirksam vorgebeugt werden kann.

8. Trennung der Phosphorsäure von Zinn.

Zur Anwendung gelangte ein käufliches Zinnphosphat, in welchem wir nach dem Trocknen bei 120° zuvörderst den Phosphorsäuregehalt ermittelten. Hierzu wurde in der schwach salzsauren Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff herausgefällt und schließlich im Filtrat nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs die Phosphorsäure abgechieden, wobei $0,5582 \text{ g}$ Substanz = $0,2370 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = $0,1511 \text{ g P}_2\text{O}_5$, = $27,69 \%$ lieferten.

Nach den bisherigen Versuchen verursachten sämtliche Trennungen der Phosphorsäure von Metallen, deren Chloride feste, krystallinische Körper bilden, keine größeren Schwierig-

keiten. Mittelst eines vorgelegten Glaswollefilters war es stets gelungen, die Metallchloride quantitativ im Rohr zurückzuhalten. Das alleinige abweichende Verhalten des Aluminiumphosphats hatte dann durch unsere obige Versuchsreihe ihre positive Erledigung gefunden. Daß sich eine Trennung der Phosphorsäure von Zinn in bisheriger Weise, also durch einen Zuschlag von Quarzpulver zu dem Ausgangsmaterial, sowie durch einen vorgelegten langen Glaswollebausch, unmittelbar bewerkstelligen lassen würde, schien von vornherein ausgeschlossen, da das bei der Reaktion als Nebenprodukt auftretende Zinnchlorid eine schon bei 114° siedende Flüssigkeit ist. Ganz abgesehen von einem wohl aussichtslosen Zurückhalten auf mechanischem Wege zeigt das Zinnchlorid auch in bezug auf sein Verhalten gegen Phosphoroxychlorid eine frappante Ähnlichkeit mit dem Aluminiumchlorid. Nach Casselmann¹⁾ entsteht nämlich durch direktes Zusammenbringen der berechneten Mengen von SnCl_4 und POCl_3 eine weiße krystallinische Doppelverbindung der Formel $2\text{SnCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$, die bei 55° schmilzt und bei 180° unzersetzt destilliert, eine Tatsache, welche die Abdestillation der Phosphorsäure aus Zinnphosphat ebenso unvollständig gestalten mußte wie ehemals bei dem Aluminiumphosphat. Aber auch hier eröffnete sich der Ausweg, das aus der Reaktion hervorgehende Zinnchlorid im status nascens an Chlorkalium fesseln zu können, da es analog dem Aluminiumchlorid gleichfalls die Fähigkeit besitzt, mit den Alkalichloriden zu beständigen Doppelsalzen zusammen zu treten. Dieses voraussichtliche Bindemittel für das Zinnchlorid fand bei unserem letzten Destillationsversuch eine vollgültige praktische Bestätigung.

Versuch I bezweckte, zunächst über das allgemeine Verhalten von Zinnphosphat gegenüber dem CCl_4 bei höherer Temperatur Aufschluß zu gewähren.

Zu diesem Zweck setzten wir ca. 0,4 g Substanz ohne Quarzzuschlag der Einwirkung intermittierender Ströme von CCl_4 und Kohlensäure bei dunkler Rotglut während einer Stunde aus. Der vordere, einen 10 cm langen Glaswollepfropfen enthaltende Rohrteil befand sich außerhalb des Ofens und wurde nur in dem Maße mit der freien Flamme erwärmt,

¹⁾ Ann. 91, 241; 95, 213.

als es für den Übergang des sich in demselben ansammelnden Kondensats absolut nötig erschien. Sogleich nach Einleitung des CCl_4 begann sich die Substanz unter Ausstoßen reichlicher Mengen eines dichten weißen Rauches zu zersetzen. Diese Nebel verdichteten sich allmählich in der kalt gehaltenen Glaswollschicht, gingen aber bei dem jeweiligen Anwärmen derselben mittelst Fächelflamme in das Destillat über. Im Verlaufe von ca. $\frac{3}{4}$ stündiger Einwirkung hatte sich der Inhalt des Schiffchens nahezu verflüchtigt, bei schließlicher Steigerung der Hitze auf Rotglut schlug die weiße Farbe desselben plötzlich in schwarz um, sicherlich infolge der Abscheidung von etwas Kohlenstoff. Nach ca. $\frac{1}{4}$ Stunde enthielt das Schiffchen außer diesem schwarzen Anfluge keine auffällige Substanzmenge mehr. Als der letzte Rest des Kondensats in die Vorlage hinübergebracht und das Rohr im Kohlensäurestrome erkaltet war, wurde das Quarzschiffchen mit Salpetersäure ausgekocht. Nach Abfiltrierung der in dieser Lösung suspendierten Kohlenstoffflocken gab sie jedoch mit Molybdän eine deutliche Reaktion auf Phosphorsäure. Die einstündige Einwirkungsdauer hatte mithin nicht ausgereicht. Die Anwesenheit von Phosphorsäure zeigte auch der salzsaure Auszug des Destillationsrohrs (inkl. Glaswolle). Das zur Trockene gedampfte Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Mit Schwefelwasserstoff ließen sich in demselben große Mengen von Zinn erkennen, welche trotz vorsichtigster Erwärmung der Glaswollschicht von derselben nicht zurückgehalten worden waren. Eine quantitative Trennung des Zinns von der Phosphorsäure war also auf diesem Wege nicht zu erzielen. Weiter handelte es sich noch darum, die für die vollständige Verflüchtigung der gesamten Substanz aus dem Schiffchen benötigte Temperatur, bzw. die Einwirkungsdauer festzustellen.

II. Versuch. Der unter den Versuchsbedingungen der vorigen Probe im Schiffchen hinterbliebene kleine Rest an Phosphorsäure machte es notwendig, das Ausgangsmaterial dieses Mal mit einem Zuschlag an Quarzpulver zu versehen. Es wurden deshalb ca. 0,45 g Substanz, mit ca. 2,0 g Quarzpulver verrieben, einer $1\frac{1}{2}$ stündigen Einwirkung des CCl_4 ausgesetzt, wobei wir die Temperatur im Laufe der letzten $\frac{1}{2}$ Stunde bis auf Hellrotglut steigerten. Im Rohre trat ein

gelblich-weißes Sublimat reichlich auf, welches zum Teil in die Glaswolle eindrang. Das Destillat hatte ein milchig-weißes, trübes Aussehen, das sich selbst bei längerem Stehen nicht weiter veränderte. Nachdem das CO_2 -Kondensat aus der Glaswolle mittelst freier Flamme im Kohlensäurestrom in die Vorlage hinübergebracht und das Rohr unter fortgesetzter Durchleitung von Kohlensäure erkaltet war, ergab die Prüfung des Schiffchens, sowie des Rohrauszuges (Wandungen und Glaswolle) die vollständige Abwesenheit von Phosphorsäure. Das zur Trockne eingedampfte Destillat wurde mit heißer verdünnter Salzsäure aufgenommen, von den in demselben suspendierten Flocken (organische Substanz) durch Filtration befreit und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff behandelt. Hierbei bildete sich ein reichlicher Niederschlag von Zinnsulfid. Da der Rückstand im Schiffchen dieses Mal nur aus Quarzpulver bestand, hatte die angewandte Temperatur zur vollständigen Zersetzung der Substanz genügt, eine quantitative Trennung der Phosphorsäure von dem Zinn aber, wie man kaum erwarten durfte, war nicht geglückt.

Nunmehr sollte versucht werden, das bei der Zersetzung des Phosphates auftretende flüchtige SnCl_4 im Entstehungszustande an ein Alkalichlorid zu binden, um auf diese Weise durch die Bildung eines Zinn-Doppelsalzes einerseits einer Verbindung von POCl_3 und SnCl_4 wirksam vorzubeugen und andererseits die Verflüchtigung von Chlorzinn an sich zu verhindern.

III. Versuch. 0,3510 g Zinnphosphat wurden mit ca. 3,5 g zuvor sorgfältig bei 130° vorgetrocknetem Kaliumchlorid im Achatmörser zu einem homogenen Gemisch verrieben, in einem Quarzschiffchen gleichmäßig verteilt und zur Entfernung der letzten Spuren von Wasser aus der Substanz im Rohr bei mäßiger Hitze im Kohlensäurestrome getrocknet. Die Destillationsdauer betraßen wir dieses Mal auf 2 Stunden, wobei der angewandte Hitzegrad die dunkle Rotglut nicht überschritt. Die Reaktion nahm innerhalb dieser Zeit einen quantitativen Verlauf, denn sowohl im Rohr, wie im Rückstande des Schiffchens konnten nicht die geringsten Mengen von Phosphorsäure mehr nachgewiesen werden. Die mit Salzsäure angesäuerte Vorlageflüssigkeit wies keinerlei Trübung auf. Nach ihrem Eindampfen

zur Trockene lösten wir den Rückstand mit einigen Tropfen konz. Salzsäure und heißem Wasser auf, filtrierten und fällten endlich nach Zugabe von ca. 1,0 g Zitronensäure, um etwaige mit überdestillierte Spuren von Zinn in Lösung zu halten, mit Magnesiummischung.

Diese Phosphorsäure-Bestimmung ergab = 0,1528 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0974 g P_2O_5 , = 27,76 % (Theorie: 27,69 %).

In dem Phosphorsäurefiltrat konnte die Gegenwart von Zinn nicht nachgewiesen werden.¹⁾ Es war somit durch Zugabe von Kaliumchlorid zu dem Phosphat quantitativ zurückgehalten worden und die Abtrennung der Phosphorsäure auf diesem Wege gelungen.

9. Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien.

Die bisherigen durchgeführten Trennungen der Phosphorsäure von Kali und Natron, bei welchen ein mit Chlor gesättigter CCl_4 -Dampf zur Anwendung gelangt war, bedurften für ihren quantitativen Verlauf eine Reaktionsdauer von 8 bis 9 Stunden. Durch gänzliches Fortlassen des Chlors und Arbeiten in reinem CCl_4 gelang es, die erforderliche Zeit beispielsweise für KH_2PO_4 auf $3\frac{1}{2}$ Stunden zu reduzieren (a. a. O.). In sämtlichen Fällen gelangte hierbei die Substanz in Mischung mit Quarzpulver zur Anwendung. Über das Verhalten von reinem KH_2PO_4 für sich lagen noch keine Angaben vor; es konnte dieses daher zum Gegenstand neuer Versuche gemacht werden, wobei auch ein eventueller Einfluß eines Zuschlages von Kaliumchlorid auf den Verlauf des intermittierenden Destillationsverfahrens studiert werden sollte. Folgende Versuchsreihe brachte hierfür die erforderlichen Anhaltspunkte.

I. Versuch. Als Ausgangsmaterial diente krystallisiertes KH_2PO_4 , welches fein verrieben und bei 110° getrocknet zur Anwendung kam.

Substanzmenge = 0,2800 g im Quarzschiffchen ohne jegliche Zuschläge; Einwirkungsdauer = $3\frac{1}{2}$ Stunden bei höchster, mittelst unserer Ofenheizung überhaupt zu erzielender Temperatur (helle Rotglut). Das primäre Kaliumphosphat wurde zunächst, um mit wasserfreier Substanz arbeiten zu können, durch Glühen im Destillationsrohr in Metaphosphat, KPO_3 , übergeführt und letzteres darauf den intermittierenden Gasströmen

¹⁾ Nach dem Ansäuern der Flüssigkeit und Hindurchleiten von H_2S -Gas.

ausgesetzt. Der schließliche Rückstand im Schiffchen bildete eine weiße zusammengesetzte Masse, welche in heißem Wasser leicht löslich war und sich als stark phosphorsäurehaltig erwies, denn bei der Analyse erhielten wir noch daraus 0,0841 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0539 g P_2O_5 , = 19,27 %.

Das Destillat, welches diesmal viel Hexachloräthan enthielt, verarbeiteten wir wie üblich mit dem Ergebnis von 0,0542 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0345 g P_2O_5 , = 12,34 % (Theorie: 52,22 %).

Der an 52,22 % fehlende Anteil von Phosphorsäure mußte demnach im Rohr selbst zurückgeblieben sein, worin sich reichliche Mengen eines weißen Sublimates vorfanden. In der Tat ergab nun die Prüfung des salpetersauren Rohrauszuges eine reichliche Molybdänauffällung. Das Kaliumphosphat hatte also unter obigen Verhältnissen nur eine schlechte Ausbeute an verflüchtigter Phosphorsäure gegeben, während der größere Anteil letzterer sich der eigentlichen Umsetzung entzog.

Der Versuch II sollte Aufschluß bringen über das Verhalten von reinem KH_2PO_4 bei mäßiger Temperatur und einer Durchschnitts-Einwirkungsdauer von 2 1/2 Stunden. 0,2916 g des Salzes wurden hierzu in der gleichen Weise wie im I. Versuch vorbereitet, jetzt aber nur bei dunkler Rotglut hatte die angegebene Zeit über im CCl_4 -Strome erhitzt. Das Rohr erwies sich danach völlig frei von Phosphorsäure, ebenso das Destillat, während der Schiffcheninhalt noch alle Phosphorsäure einschloß, da seine Analyse = 0,2383 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1519 g P_2O_5 , = 52,15 % gab.

Unter obigen Versuchsbedingungen war also die Phosphorsäure quantitativ im Schiffchen zurückgeblieben, ein Resultat, welches unter Umständen geeignet ist, als Grundlage für eventuelle Trennungen der Phosphorsäure von andern, pyrogenen weniger beständigen Säuren zu dienen. In einer demnächst erscheinenden Mitteilung über die Trennung der Phosphorsäure von der Wolframsäure werden wir auf diesen Gegenstand des Näheren zurückkommen.

Versuch III, mit 0,5534 g Kaliumphosphat, einem Zuschlage von 3 g Kaliumchlorid und Kohlensäurestrom-Trocknung des Gemenges, zeigte bei einer Tetrachlorkohlenstoff-Reaktionsdauer von 1 1/2 Stunden Dunkelrot- und darauffolgender 1/2 stündiger von Hellrotglut, daß wir die Zeit für das relativ große Quantum Substanz zu gering bemessen hatten. Der Rückstand im Schiffchen war dieses Mal nur gesintert und bildete keine Schmelze. In heißem Wasser gelöst, ergab ihre Phosphorsäurebestimmung = 0,1526 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0972 g P_2O_5 , = 17,77 %.

Der Rohrauszug enthielt nur Spuren von Phosphorsäure, aber den größten Teil derselben fanden wir zu fast 34 % in der Vorlage.

IV. Versuch. Die Substanzmenge wurde hier auf 0,3076 g reduziert bei der gleichen Menge an Kaliumchlorid wie im vorausgegangenen Experiment. Die Einwirkungsdauer verlängerten wir auf 1 1/2 Stunden Hellrotglut nach einer Stunde Dunkelrotglühhitze. Es zeigte sich jedoch, daß diese Reaktionszeit für ein quantitatives Ergebnis noch nicht völlig genügt hatte, denn wir erhielten im Destillat = 0,2310 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1472 g P_2O_5 , = 47,88 % (Theorie: 52,22 %).

Der fehlende Anteil an Phosphorsäure fand sich in annähernd gleichen Verhältnissen in den gesonderten Auszügen des Rohres, sowie des Rückstandes im Schiffchen vor. Die Phosphorsäurebestimmung im Schiffchen ergab = 0,0090 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0057 g P_2O_5 , = 1,83 %, während sich in der P_2O_5 -Fällung des Rohrauszuges = 0,0076 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0048 g P_2O_5 , = 1,54 % vorfanden. Somit verbürgte eine entsprechend verlängerte Destillationsdauer für den nächsten Versuch eine quantitative Ausbeute.

Versuch V, in gleicher Weise mit 0,3450 g KH_2PO_4 vorgenommen, nahm bei einer Einwirkungsdauer von 2 Stunden dunkler und darauffolgenden $1\frac{1}{2}$ Stunden heller Rotglut einen quantitativen Verlauf. Der zu einer krystallinischen glasklaren Masse im Schiffchen zusammengeschnmolzene Rückstand gab keine Reaktion mit Molybdänlösung, auch der Auszug des Rohres stellte sich als phosphorsäurefrei heraus.

Die gesamte Phosphorsäure befand sich dieses Mal im Destillat, denn wir erhielten daraus = 0,2820 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1798 g P_2O_5 , = 52,11 % (Theorie: 52,22 %).

Damit hatten die Versuchsreihen über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure in einem Tetrachlorkohlenstoffstrom aus den Phosphaten der Metalle der Schwefelwasserstoff-, wie der Ammonsulfidgruppe usf. ihren vorläufigen Abschluß erreicht und bereits allgemeinere Grundlagen dieses früheren analytischen Problems geschaffen, so daß wir uns nun auch in der Lage befanden, das rationelle Prinzip der Tetrachlorkohlenstoffmethode beispielsweise bei der Analyse der natürlichen Phosphate, der Aschen usw. zu erproben.

Alle vorangegangenen Untersuchungen hatten uns in Summa gezeigt, daß durch Zuschlag von Quarzpulver zu dem Ausgangsmaterial die Phosphorsäure sich aus sämtlichen Phosphaten der alkalischen Erden, der Alkalien, der Metalle der Schwefelammonium-, sowie auch der Schwefelwasserstoffgruppe quantitativ verflüchtigen läßt. Eine besondere Ausnahme hiervon bildeten nur die Phosphate des Aluminiums und des Zinns, welche infolge abweichenden Verhaltens ihrer Spaltungsprodukte hierzu eines besonderen Zuschlages von Kaliumchlorid bedurften.

Der Weg für das jeweilig einzuschlagende Verfahren bei Mineralphosphaten und verwandten Produkten war damit im allgemeinen vorgezeichnet.

Salze von zweibasischen organischen Säuren mit o-, m-, p-Toluidin und a,m-Xylidin;

von

F. Grünwald.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe
an der K. k. Technischen Hochschule in Wien.]

Der Zweck der folgenden Arbeit ist die Untersuchung der Salze von zweibasischen Säuren mit den Toluidinen und a,m-Xylidin, deren Kenntnis noch eine sehr unvollkommene ist. Diese Untersuchung bildet eine Ergänzung und Fortsetzung der Arbeiten von W. Suida über die Salzbildung der Aminophenole mit Monocarbonsäuren¹⁾ und R. Medinger über Salze der Aminophenole mit zweibasischen Säuren.²⁾

Es wurde bei der Salzdarstellung in der Weise vorgegangen, daß die Komponenten im molekularen Verhältnisse gemischt, mit wenig heißem Wasser übergossen und durch kurzes Aufkochen gelöst und zur Reaktion gebracht wurden. Die Lösung wurde, um vom überschüssigen Toluidin bzw. Xylidin zu trennen, filtriert und erkalten gelassen. Es trat in den meisten Fällen nach kurzer Zeit reichliche Krystallabscheidung ein. Die Ausbeute betrug gewöhnlich 40—50%. In einigen Fällen jedoch trat Krystallbildung erst nach dem Einengen der Lösung und Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe ein. — Die gebildeten Salze wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, zunächst an der Luft, dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Einige Salze von zweibasischen Säuren mit den Toluidinen und mit a,m-Xylidin sind bereits bekannt, so vor allem sämtliche Oxalate, von denen es saure und neutrale gibt, sowie die sauren weinsäuren Salze, das saure p-Toluidinmalonat und das saure p-Toluidinsuccinat.³⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 84, 233.

²⁾ Das. [2] 86, 345.

³⁾ Beilstein, Handbuch, III. Aufl., II. Bd., S. 480, 454, 474; Ber. Dtsch. pharm. Ges. 13, 494; Compt. rend. 146, 287.

Malonsäure und Toludine.

A. o-Toluidin.

Die zur Bildung eines sauren Salzes berechneten Mengen von o-Toluidin und Malonsäure wurden aufeinander einwirken gelassen. Es bildeten sich große, kurze, farblose Prismen vom Zersetzungspunkt 108°, welche leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther sind.

1. 0,1525 g gaben 0,3193 g CO₂ und 0,0851 g H₂O.

2. 0,1544 g gaben 0,3229 g CO₂ und 0,0862 g H₂O.

3. 0,3602 g gaben 20,5 ccm N bei 16° und 740 mm.

Berechnet für C₁₀H₁₁NO₄:

Gefunden:

C	56,9	1.	57,1	2.	57,03 %
H	6,1		6,2		6,2 „
N	6,6		6,8		— „

Es hatte sich demnach das saure Salz gebildet.

Alle Versuche, das neutrale Salz in wäßriger Lösung herzustellen, mißlingen. — Ich griff nun zu einem anderen Lösungsmittel, und zwar zu Aceton, mit welchem ich die beiden Komponenten am Rückflußkühler mehrere Stunden lang erhitze. Aus der Lösung schieden sich plötzlich Krystalle ab, welche die ganze Mutterlauge eingeschlossen hielten. Diese wurde durch Waschen mit Äther entfernt und die Krystalle nach dem Trocknen analysiert. Es hatte sich wieder das saure Salz gebildet (Zersetzungspunkt 108°).

Um nun einen eventuellen Einfluß des Lösungsmittels auszuschalten, mischte ich die beiden Komponenten direkt und ließ sie längere Zeit ohne Lösungsmittel in der Wärme aufeinander einwirken. Es trat Salzbildung ein. Dieses Salz wurde mit Äther ausgefällt, bestand aber wieder aus saurem Toluidinmalonat (Zersetzungspunkt 108°).

B. m-Toludin.

Es wurden auf 1 Mol. Malonsäure 2 Mol. m-Toluidin einwirken gelassen. Aus der Lösung schieden sich erst Krystalle ab, nachdem sie auf dem Wasserbade etwas eingeengt wurde, und die Gefäßwände hierauf mit einem Glasstabe gerieben wurden. Es hatte sich wieder ein saures Salz gebildet, welches in farblosen Prismen vom Zersetzungspunkt 93° krystallisiert. — Versuche mit anderen Lösungsmitteln führten zu denselben Resultaten.

170 Grünwald: Salze von zweibasischen org. Säuren etc.

1. 0,1988 g gaben 0,4054 g CO₂ und 0,1335 g H₂O.
2. 0,1700 g gaben 0,3586 g CO₂ und 0,0980 g H₂O.
3. 0,3881 g gaben 23 ccm N bei 14° und 741 mm.

Berechnet für C₁₀H₁₁NO₄:

C	58,9
H	6,1
N	6,6

Gefunden:

1.	57,05	2.	56,78 %
	6,2		6,4 „
	6,78		— „

Bernsteinsäure und Toluidine.

A. o-Toluidin.

Es bildet sich das saure Salz in langen, farblosen Prismen, die sich an der Luft schwach rosa färben. Das Salz ist unbeständig und zersetzt sich bei 60°.

1. 0,1852 g gaben 0,2909 g CO₂ und 0,0828 g H₂O.
2. 0,1474 g gaben 0,3178 g CO₂ und 0,0915 g H₂O.
3. 0,4380 g gaben 23,5 ccm N bei 12,3° und 740 mm.

Berechnet für C₁₀H₁₁NO₄:

C	58,6
H	6,7
N	6,2

Gefunden:

1.	58,7	2.	58,7 %
	6,8		6,9 „
	6,05		— „

B. m-Toluidin.

Das m-Toluidin gibt mit Bernsteinsäure ebenfalls nur ein saures Salz, welches in Wasser schwerer löslich ist, als das o-Toluidinsuccinat und beständiger als dieses ist. Es krystallisiert in farblosen Säulen vom Zersetzungspunkt 121°.

1. 0,1500 g gaben 0,3234 g CO₂ und 0,0918 g H₂O.
2. 0,1424 g gaben 0,3064 g CO₂ und 0,0846 g H₂O.
3. 0,4822 g gaben 21 ccm N bei 12° und 749 mm.

Berechnet für C₁₁H₁₃NO₄:

C	58,6
H	6,7
N	6,2

Gefunden:

1.	58,8	2.	58,7 %
	6,8		6,62 „
	6,4		— „

Äpfelsäure und Toluidine.

A. o-Toluidin.

Es wurde nur ein saures Salz gefunden, welches in farblosen Blättchen vom Zersetzungspunkt 120° krystallisiert, in Wasser leicht, in Äther unlöslich ist.

1. 0,1420 g gaben 0,2843 g CO₂ und 0,0819 g H₂O.
2. 0,1500 g gaben 0,3008 g CO₂ und 0,0837 g H₂O.
3. 0,3238 g gaben 19 ccm N bei 15° und 749 mm.

Berechnet für C₁₁H₁₃NO₂:

C	54,5
H	6,2
N	5,8

Gefunden:

1.	54,62	2.	54,7	%
	6,4		6,22	"
	5,9		—	"

B. m-Toluidin.

Ich erhielt unter allen schon früher angegebenen Bedingungen nur ein saures Salz. Es krystallisiert in kurzen, farblosen Nadeln vom Zersetzungspunkt 103°.

1. 0,1455 g gaben 0,298 g CO₂ und 0,0824 g H₂O.
2. 0,1514 g gaben 0,3031 g CO₂ und 0,0858 g H₂O.
3. 0,3242 g gaben 17 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für C₁₁H₁₃NO₂:

C	54,5
H	6,2
N	5,8

Gefunden:

1.	54,8	2.	54,6	%
	6,3		6,34	"
	6,0		—	"

C. p-Toluidin.

Beim Abkühlen der Lösung äquimolekularer Mengen der Bestandteile schieden sich neben dem gebildeten Salz auch noch die Krystalle von p-Toluidin aus. Diese wurden durch Waschen mit Äther vollständig entfernt. Es hatte sich das saure Salz in farblosen Nadeln vom Zersetzungspunkt 153° gebildet.

1. 0,1502 g gaben 0,3009 g CO₂ und 0,0864 g H₂O.
2. 0,1617 g gaben 0,3239 g CO₂ und 0,0946 g H₂O.
3. 0,3058 g gaben 15,8 ccm N bei 12° und 746 mm.

Berechnet für C₁₁H₁₃NO₂:

C	54,5
H	6,2
N	5,8

Gefunden:

1.	54,71	2.	54,62	%
	6,39		6,50	"
	6,01		—	"

Fumarsäure mit Toluidinen.

A. o-Toluidin.

Es bildet sich das saure Salz, welches im Wasser sehr schwer löslich ist und farblose, sechseckige Blättchen vom Zersetzungspunkt 150° bildet.

1. 0,1328 g gaben 0,2892 g CO₂ und 0,0699 g H₂O.
2. 0,1524 g gaben 0,3314 g CO₂ und 0,0782 g H₂O.
3. 0,300 g gaben 16,4 ccm N bei 21° und 749 mm.

172 Grünwald: Salze von zweibasischen org. Säuren etc.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4$:		Gefunden:	
C	59,2	1. 59,30	2. 59,32 %
H	5,8	5,85	5,70 „
N	6,3	6,42	— „

B. m-Toluidin.

m-Toluidin gibt mit Fumarsäure ebenfalls nur ein saures Salz. Dieses krystallisiert in farblosen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. Zersetzungspunkt 165° .

- 0,1455 g gaben 0,3164 g CO_2 und 0,0720 g H_2O .
- 0,1502 g gaben 0,3245 g CO_2 und 0,0757 g H_2O .
- 0,3004 g gaben 16 ccm N bei 29° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4$:		Gefunden:	
C	59,2	1. 59,3	2. 58,92 %
H	5,8	5,99	5,59 „
N	6,3	6,31	— „

C. p-Toluidin.

In der ersten Krystallfraktion war neben viel saurem Salz noch p-Toluidin abgeschieden, welches wieder durch Waschen mit Äther entfernt wurde. Es ergab sich wieder ein saures Salz in farblosen Prismen vom Zersetzungspunkt 175° .

- 0,1364 g gaben 0,2966 g CO_2 und 0,0700 g H_2O .
- 0,1382 g gaben 0,3015 g CO_2 und 0,0734 g H_2O .
- 0,3252 g gaben 13 ccm N bei 15° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4$:		Gefunden:	
C	59,2	1. 59,32	2. 59,50 %
H	5,8	5,71	5,91 „
N	6,3	6,40	— „

Salze des a-m-Xylidins mit zweibasischen Säuren. Malonsäure mit Xylidin.

Unter allen gewählten Bedingungen bildet sich nur ein saures Salz. Dieses krystallisiert in farblosen, dünnen Nadeln vom Zersetzungspunkt 93° .

- 0,1454 g gaben 0,3186 g CO_2 und 0,0890 g H_2O .
- 0,1500 g gaben 0,3278 g CO_2 und 0,0911 g H_2O .
- 0,3005 g gaben 16,1 ccm N bei 11° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4$:		Gefunden:	
C	59,56	1. 59,75	2. 59,60 %
H	6,7	6,80	6,75 „
N	6,2	6,33	— „

Bernsteinsäure mit Xylidin.

Es entsteht nur ein saures Salz, dieses bildet große farblose Prismen vom Zersetzungspunkt 89°.

Es ist beständiger als das o-Toluidinsuccinat.

1. 0,1682 g gaben 0,3492 g CO₂ und 0,1089 g H₂O.
2. 0,1510 g gaben 0,3328 g CO₂ und 0,0996 g H₂O.
3. 0,3100 g gaben 16,3 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für C₁₁H₁₁NO₄:

C	60,03
H	7,11
N	5,9

Gefunden:

1.	60,19	2.	60,01 %
	7,19		7,28 "
	6,05		— "

Weinsäure mit Xylidin.

Beim Abkühlen einer heißen Lösung von 1. Mol. Weinsäure und 2 Mol. Xylidin erstarrt die ganze Lösung auf einmal zu einer gallertartigen Masse mit warzenförmigen Einschlüssen. Die Mutterlauge läßt sich nur schwer entfernen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Waschen mit Äther und Trocknen bei 100° konnte das Salz analysenrein dargestellt werden. Es bildet farblose Prismen vom Zersetzungspunkt 170°.

1. 0,1446 g gaben 0,2808 g CO₂ und 0,0814 g H₂O.
2. 0,1502 g gaben 0,2930 g CO₂ und 0,0816 g H₂O.
3. 0,3000 g gaben 13,4 ccm N bei 11° und 749 mm.

Berechnet für C₁₃H₁₁NO₆:

C	58,13
H	6,27
N	5,20

Gefunden:

1.	52,96	2.	53,20 %
	6,25		6,08 "
	5,23		— "

Fumarsäure mit Xylidin.

Es entstand nur ein saures Salz, welches farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen vom Zersetzungspunkt 178° bildet.

1. 0,1524 g gaben 0,3397 g CO₂ und 0,0874 g H₂O.
2. 0,1460 g gaben 0,3260 g CO₂ und 0,0854 g H₂O.
3. 0,3004 g gaben 16,1 ccm N bei 14,5° und 757 mm.

Berechnet für C₁₃H₁₇NO₆:

C	60,76
H	6,3
N	5,9

Gefunden:

1.	60,81	2.	60,94 %
	6,30		6,52 "
	6,20		— "

Kupfer- und Nickelsalze der sauren Toluidinmalonate, Succinate, Oxalate und des a-m-Xylidinmalonates.

Die vorher beschriebenen Untersuchungen haben ergeben, daß nur saure Salze des o,m,p-Toluidins und des a-m-Xylidins mit den angewandten zweibasischen Säuren beständig sind. Es war nun von Interesse festzustellen, ob diese sauren Salze durch Metallhydroxyde neutralisiert werden können, bzw. mit Metallen noch neutrale Salze zu liefern vermögen. Zu diesem Zwecke wurden die sauren Salze in wenig Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Metallhydroxyd einige Minuten lang gekocht. Das Metallhydroxyd (auch Carbonat wurde verwendet) mußte frisch gefällt sein, da es sonst nicht reagierte.

Es bildeten sich in den meisten Fällen dunkle Lösungen, welche filtriert wurden. Aus ihnen schieden sich beim Abkühlen nach kürzerer oder längerer Zeit gefärbte Krystalle ab, die durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Da es sich in erster Linie darum handelte, festzustellen, ob überhaupt die Bildung eines neutralen Salzes stattgefunden hat, wurden die gebildeten Produkte nur in der Weise analysiert, daß das Metall durch Veraschen des Salzes und Glühen nach vorherigem Befeuchten mit Salpetersäure bestimmt, ein Krystallwassergehalt durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz ermittelt wurde. Nur bei o- und m-Toluidinmalonatkupfersalz wurde eine vollständige Analyse durchgeführt, da bei diesen eine genaue Bestimmung des Krystallwassers von Interesse war.

Zunächst wurde versucht, neutrale Natrium- und Kaliumsalze herzustellen. Zu diesem Zwecke ließ ich auf die wäßrige Lösung von Toluidinmalonat, die zur Bildung eines neutralen Salzes berechnete Menge von Natriumcarbonat bzw. Kaliumcarbonat in der Wärme einwirken. Es bildete sich aber nicht das erwartete Salz, sondern es trat Abscheidung von o-Toluidin und Bildung eines Natrium- bzw. Kaliumsalzes der Malonsäure ein. — Auch die Anwendung von Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat führte zu demselben Resultate.

Kupfersalze.

A. Saures o-Toluidinoxalat.

Beim Kochen von saurem o-Toluidinoxalat mit Kupferhydroxyd oder Kupfercarbonat bildete sich eine lichtblaue Lösung und ein weißer Niederschlag (aus Kupferoxalat bestehend). Aus der Lösung schieden sich beim Abkühlen schwach bläulich gefärbte Blättchen in großer Menge ab.

Sie bestanden aus saurem o-Toluidinoxalat mit einem Kupfergehalt von 2–3% und sind scheinbar von Spuren eines anderen gebildeten Kupfersalzes verunreinigt. Es gelang mir nicht, dieses Kupfersalz in größerer Ausbeute und frei von o-Toluidinoxalat herzustellen.

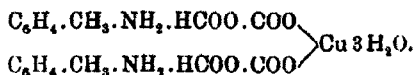
B. Saures m-Toluidinoxalat.

Hier bildete sich mit Kupferhydroxyd eine tiefblaue Lösung, aus welcher zunächst grüne und blaue Krystalle ausfielen; nachdem von diesen abfiltriert worden war, bildeten sich bei längerem Stehenlassen der Lösung große kupfersulfat-ähnliche Krystalle.

1. 0,4952 g gaben 0,0447 g Wasser und 0,0757 g CuO, entsprechend 0,06064 g Cu.

2. 0,5214 g gaben 0,0808 g CuO, entsprechend 0,06464 g Cu.

Berechnet für eine Formel:



Gefunden:

Cu	12,3	1.	12,26	2.	12,4%
H ₂ O	10,6		11,—		„

Es hat sich also ein neutrales, in Wasser und Alkohol lösliches Salz gebildet.

C. Saures p-Toluidinoxalat.

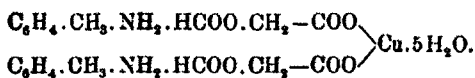
Trotz langem Erwärmen des Oxalates mit Kupferhydroxyd trat keine Salzbildung ein.

A. Saures o-Toluidinmalonat.

Hier entstand eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher beim Erkalten reichliche Krystallabscheidung eintrat. Diese Krystalle sind blaugrün gefärbt und gehen beim Trocknen bei 100° in ein wasserfreies grünes Salz über.

- 0,1500 g gaben 0,2286 g CO₂ und 0,0564 g H₂O.
- 0,400 g gaben 0,055 g CuO, entsprechend 0,0440 Cu.
- 0,7215 g gaben 0,1010 g CuO, entsprechend 0,08080 Cu.

Berechnet für eine Formel:



		Gefunden:	
C	41,9	41,6	— %
H	5,93	5,95	— „
Cu	11,0	11,0	11,2 „
H ₂ O	15,8	16,0	— „

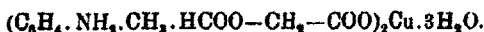
Es ergab sich also wieder ein neutrales Salz.

B. Saures m-Toluidinmalonat.

Beim Neutralisieren der Lösung des Malonates mit Kupfercarbonat entstand ein neutrales Salz in stahlblauen Krystallen, welche sich beim Trocknen bei 100° grün färben.

- 0,1514 g gaben 0,2491 g CO₂ und 0,0723 g H₂O.
- 1,3304 g gaben beim Trocknen bei 100° 0,1312 g H₂O.
- 0,5140 g gaben 0,0854 g CuO, entsprechend 0,0683 g Cu.
- 0,6242 g gaben 0,103 g CuO, entsprechend 0,0823 g Cu.

Berechnet für ein Salz:



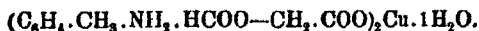
		Gefunden:	
C	44,8	45,1	— %
H	5,4	5,3	— „
Cu	13,0	13,3	13,2 „
H ₂ O	10,0	9,9	— „

C. Saures p-Toluidinmalonat.

Dieses Salz liefert ein dunkelblaues Kupfersalz.

- 0,1733 g gaben einen Trockenverlust von 0,0630 g und 0,02710 g CuO, entsprechend 0,021767 g Cu.
- 0,4467 g gaben 0,0703 g CuO, entsprechend 0,05624 g Cu.

Berechnet für ein neutrales Salz:



		Gefunden:	
Cu	12,6	1. 12,5	2. 12,7 %
H ₂ O	3,6	3,61	— „

Es bildeten sich also in allen Fällen neutrale Kupfersalze der Toluidinmalonate, deren Krystallwassergehalt 5,3 und 1 aq.

beträgt, so daß es den Anschein hat, als ob die Menge des Krystallwassers abhängig ist von der Stellung der CH_3 - und NH_2 -Gruppen im Toluidinmolekül und zwar fällt der Krystallwassergehalt vom o- über m- zum p-Salz in der Reihenfolge 5, 3, 1.

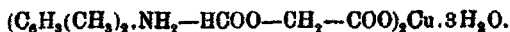
Kupfersalz des a-m-Xylidins.

Beim Kochen einer Lösung von saurem a-m-Xylidinmalonat mit Kupferhydroxyd bildet sich eine dunkelgrüne Lösung und beim Erkalten scheiden sich blaue Blättchen aus, welche nach dem Trocknen bei 100° gelbgrün gefärbt sind.

1. 1,5158 g gaben 0,1420 g H_2O und 0,2111 g CuO , entsprechend 0,1689 g Cu.

2. 0,5252 g gaben 0,0731 g CuO , entsprechend 0,0584 g Cu.

Berechnet für ein neutrales Salz:



		Gefunden:	
Cu	11,1	11,3	11,4 %
H_2O	9,5	9,3	— „

Die sauren Toluidinsuccinate gaben mit Kupferhydroxyd keine Salze. Es ergaben sich ähnliche Verhältnisse, wie sie schon früher beim o-Toluidinoxalat beobachtet wurden.

Die wäßrige Lösung der sauren Toluidinsuccinate wurde durch Kochen mit Kupferhydroxyd dunkel gefärbt. Beim Erkalten schieden sich grüne Krystalle ab, die als die ursprünglichen sauren Toluidinsuccinate, verunreinigt durch Spuren von Kupfersalz (1—2 % Cu), erkannt wurden.

Nickelsalze.

A. Saures o-Toluidinmalonat.

Beim Kochen mit Nickelhydroxyd bildet sich eine violette Lösung, bei Überschuß des Hydroxydes ist sie grün gefärbt. Es schieden sich nach dem Filtrieren zuerst große violette prismatische Krystalle ab, welche aus saurem o-Toluidinmalonat, durch Spuren von Nickelsalz gefärbt, bestanden. Von diesen wurde abfiltriert und die Lösung etwas durch Verdampfen auf dem Wasserbade eingeengt. Es bildete sich am Boden der Krystallisierschale ein dichter Belag eines grünen, schlecht

krystallisierenden Salzes, welches als das neutrale Nickelsalz des sauren o-Toluidinmalonates identifiziert wurde und besonders leicht löslich in Wasser ist. Man kann es aus wäßriger Lösung mit Alkohol als wasserfreies Salz fällen. Dieses zieht an der Luft jedoch begierig Wasser an und zerfließt. Das Trocknen bei 100° lieferte keinen konstanten Wert, da Zersetzung des Salzes unter Verflüchtigung von o-Toluidin eintrat. Beim Veraschen trat lebhaftes Verbrennen ein, das höchstwahrscheinlich durch die Gegenwart des Nickels, welches als Sauerstoffüberträger wirkt, hervorgerufen wurde. Aus den Nickelbestimmungen ist zu schließen, daß dieses Salz wahrscheinlich 6 Mol. Krystallwasser enthält.

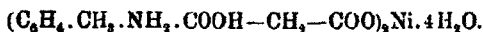
B. Saures m-Toluidinmalonat.

Aus der violetten Lösung schieden sich beim Erkalten rotviolette Blättchen aus, welche beim Veraschen lebhaft verbrennen. Nach dem Trocknen bei 100° ist das Salz rot gefärbt.

1. 0,5332 g gaben 0,055 g H₂O und 0,0696 g NiO, entsprechend 0,05498 g Ni.

2. 0,4356 g gaben 0,0574 g NiO, entsprechend 0,045302 g Ni.

Berechnet für ein Salz:



		Gefunden:	
Ni	10,6	10,3	10,4 %
H ₂ O	—	—	13,0 „

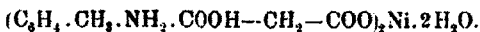
C. Saures p-Toluidinmalonat.

Beim Kochen der Lösung des Salzes mit Nickelhydroxyd trat Grünfärbung ein und es schieden sich schon in der Wärme rhombische grüne Blättchen ab, welche in Wasser sehr schwer löslich sind und beim Veraschen lebhaft verbrennen. — Die Wasserbestimmung lieferte keine konstanten Werte.

1. 0,2346 g gaben 0,0326 g NiO, entsprechend 0,0258 g Ni.

2. 0,4428 g gaben 0,0622 g NiO, entsprechend 0,04925 g Ni.

Berechnet für ein neutrales Salz:



		Gefunden:	
Ni	11,3		11,1 %

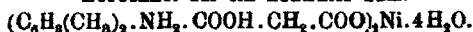
Es nimmt also auch bei diesen Salzen der Krystallwassergehalt vom o- über m- zum p-Salz ab, und zwar hier wahrscheinlich in der Reihenfolge 6, 4, 2. Allerdings müßte dies noch durch vollständige Analysen bestätigt werden.

Nickelsalz des sauren a-m-Xylidinmalonates.

Aus der dunkelgrünen Lösung bilden sich erst Krystalle beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe. Sie sind taubengrau gefärbt.

1. 0,5292 g gaben 0,0662 g NiO, entsprechend 0,05229 g Ni.
2. 0,4646 g gaben 0,0576 g NiO, entsprechend 0,0455 g Ni.

Berechnet für ein neutrales Salz:



		Gefunden:	
Ni	10,09	9,9	9,6 %.

Die Wasserbestimmung gab keine konstanten Werte.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß unter den eingehaltenen Bedingungen nur saure Salze der Toluidine und des a-m-Xylidins mit den angeführten Säuren existieren. Während bei den Amidophenolen der o-Verbindung die größte salzbildende Fähigkeit zukommt, welche durch die nahen Beziehungen der o-Amidophenolsalze zu Oxazolen bedingt ist, konnte bei den Toluidinen kein Unterschied in der Salzbildung konstatiert werden.

Es wurden ferner gemischte neutrale Salze hergestellt, indem man das noch vorhandene typische Wasserstoffatom der Säure durch ein Metall, welches schwach basenbildenden Charakter hat, ersetzt. — Hier ist nun ein Einfluß der Stellung der CH_3 - zur NH_2 -Gruppe im Toluidin auf den Krystallwassergehalt bemerkbar, indem dieser vom o- über m- zum p-Salz abnimmt.

Zum Schlusse erlaube ich mir Herrn Professor Dr. W. Suida für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, sowie für die vielen Ratschläge meinen ergebensten Dank auszu- drücken.

Über einige Derivate des o-Oxychinolins;

von

Hans Schüller.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der K. k. Technischen Hochschule in Wien.]

Der amphotere Charakter des o-Oxychinolins läßt die Möglichkeit offen, daß dieses Oxychinolin bei Kondensationen sich wie ein Phenol, bzw. wie ein Amin verhält. Bei Substitutionen in dem Benzolkern des o-Oxychinolins könnte daher der Substituent in die ana-, bzw. in die m-Stellung, oder in die Parastellung des Chinolins eintreten.

Ich beabsichtigte nun, die Einwirkung von Formaldehyd auf das o-Oxychinolin zu studieren und soll in dem folgenden über die gewonnenen Resultate berichtet werden. Speziell die Untersuchung des Nitrosoderivates des Kondensationsproduktes läßt schließen, daß der Eintritt der Methylengruppe unter den gegebenen Bedingungen in zwei Moleküle o-Oxychinolin in der ana-Stellung erfolgt.

Kondensation von o-Oxychinolin mit Formaldehyd.

Fein zerriebenes Oxychinolin wurde unter guter Eiskühlung in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter weiterer Kühlung tropfenweise Formaldehyd (40prozent. Formalin) zugegeben. Es empfahl sich, so viel Schwefelsäure zu verwenden, daß das Oxychinolin gerade klar in Lösung ging und dann ganz langsam, besonders im Anfang der Reaktion, unter sehr gutem Rühren das Formalin zuzugeben. Man wartet vorteilhaft mit der nächsten Zugabe von Formaldehyd immer so lange, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Die langsame Zugabe von Formalin soll ca. 8 Stunden dauern. Hierauf läßt man weitere 2 Stunden stehen, wobei die Masse eventuell von schon gebildetem Kondensationsprodukt fest wird. Wenn noch Formaldehydgeruch wahrnehmbar ist, kann man die Masse aufarbeiten, wenn nicht, fügt man noch Formaldehyd zu. Wenn

der Formaldehydgeruch nicht mehr verschwindet, gießt man die Masse in kaltes Wasser, läßt 1—2 Stunden lang stehen, wobei sich ein gelber krystallinischer Niederschlag absetzt. Durch die Kühlung wird die Abscheidung wesentlich beschleunigt. Man filtriert und wäscht mit kaltem Wasser. Im Filtrat fällt man durch teilweises Abstumpfen der Schwefelsäure mit Natriumacetat oder Natriumcarbonat weitere Mengen des gelben Körpers aus. Nach abermaligem Filtrieren kann schließlich im Filtrat durch vollständige Neutralisation unverändertes o-Oxychinolin zurückgewonnen werden, so daß bei der Kondensation, obgleich sie nur bis zu etwa 50% verläuft, eigentlich kein Oxychinolin verloren geht. Es wurden noch viele Versuche bei geänderten Versuchsbedingungen (höhere Temperatur usw.) gemacht, doch ergaben diese entweder gar kein Kondensationsprodukt, oder dieses nur in sehr geringer Ausbeute.

Auch wurde versucht, analog der Synthese von Tetramethyldiamidodiphenylmethan, aus Dimethylanilin und Formaldehyd in absolut alkoholischer Lösung unter Salzsäurezugabe zu arbeiten, doch ohne Erfolg.¹⁾

Schwefelsaures Salz des Dioxydichinylmethans.

Der gelbe Körper erwies sich als schwefelsaures Salz des Dioxydichinylmethans, $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$.

Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ebenso in schwefelsäurehaltigem Wasser. Aus heißem Wasser krystallisiert es in schönen, zu sternförmigen Büscheln vereinigten Nadeln aus. Das Salz ist in der Wärme tiefer gelb gefärbt als in der Kälte. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, in heißem jedoch löslich. In Äther, Benzol, Chloroform löst es sich nicht. Löslich ist es aber in Nitrobenzol und Pyridin. Es schmilzt bei 198°—200°. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, gibt es eine tiefrote Färbung, mit Eisenchloridlösung gibt es die Oxychinolinreaktion (Grünfärbung). Aus heißer wäßriger Lösung erhält man mit Ammoniak, Natriumacetat oder Carbonat die freie Base.

Die Analysen des schwefelsauren Salzes, bei 105° getrocknet, ergaben:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 54, 240.

182 Schüller: Über einige Derivate des o-Oxychinolins.

- I. Die Schwefelsäurebestimmung wurde durch Umsetzen des Salzes mit Natriumcarbonat, Abfiltrieren der freien Base und Bestimmung der Schwefelsäure im Filtrat vorgenommen.
 0,5982 g gaben 0,3447 g BaSO₄.
- II. 0,2168 g gaben 0,4521 g CO₂ und 0,0794 g H₂O.
- III. 0,1518 g gaben 0,3170 g CO₂ und 0,0544 g H₂O.
- IV. 0,1764 g gaben 10,4 ccm N bei 11° und 752 mm.
- V. 0,2002 g gaben 12,1 ccm N bei 13° und 756 mm.

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,00	—	56,91	56,96	—	— %
H	4,00	—	4,08	3,98	—	— „
N	7,00	—	—	—	6,92	7,06 „
H ₂ SO ₄	24,50	24,39	—	—	—	— „

Dioxydichinylmethan.

Aus dem schwefelsauren Salz wurde durch Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt. Schon beim Digerieren des schwefelsauren Salzes in wäßriger Suspension mit Ammoniak und gelindem Erwärmen fällt die Base als weißer, amorpher Niederschlag aus. Sie unterscheidet sich in vielen Punkten vom o-Oxychinolin. Sie ist stärker basisch als Oxychinolin, weil sie durch Ammoniak gefällt wird (Oxychinolin löst sich in Ammoniak), ist mit Wasserdampf nicht mehr flüchtig, schmilzt nicht, sondern zersetzt sich bei 247° unter Bräunung (Schmelzpunkt des Oxychinolins 75°). Dioxydichinylmethan und dessen Salze sind viel schwerer löslich als Oxychinolin und seine Salze. Die Base ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, sie löst sich in Nitrobenzol und Pyridin. Durch sehr vorsichtiges langsames Auskrystallisierenlassen aus einer heißen, eben gesättigten Pyridinlösung erhält man sechseckige längliche Krystalle.

Die Base ist auch in verdünnter Essigsäure unlöslich, dagegen ist sie in sehr verdünnter Kalilauge löslich.

Es wurde versucht, die Base in alkalischer Lösung mit diazotierten Aminen zu kuppeln und die Farben der Kupplungsprodukte mit den analogen des Oxychinolins zu vergleichen. Bei der Kupplung der Basen mit salzsaurem Diazobenzol waren nur geringe Farbenunterschiede wahrzunehmen, während bei der Kupplung mit diazotiertem m-Toluidin schon ein größerer Unterschied (Oxychinolin gibt einen karminroten, Dioxydichinylmethan

einen zinnoberroten Farbstoff) und bei der Kupplung mit diazotiertem α -Naphthylamin ein noch größerer Unterschied (Oxychinolin gibt einen gelbbraunen, Dioxydichinylmethan einen rotbraunen Farbstoff) gefunden wurde.

Die Analysen der Basen ergaben:

- I. 0,1534 g gaben 0,4221 g CO_2 und 0,0685 g H_2O .
- II. Nach wiederholtem Umkrystallisieren der Base aus Pyridin:
0,1497 g gaben 0,4140 g CO_2 und 0,0616 g H_2O .
- III. 0,1123 g gaben 9,1 ccm N bei 15° und 756 mm.
- IV. 0,1989 g gaben 16,2 ccm N bei 16° und 748 mm.
- V. Es wurde mittels des Beckmannschen Apparates eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung durchgeführt.
In 19,4 g Pyridin wurden 0,7455 g Substanz gelöst.
Temperaturerhöhung $4,95^\circ - 5,32^\circ = 0,37^\circ$.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	75,50	75,05	75,43	—	—	— %
H	4,63	4,96	4,67	—	—	— "
N	9,27	—	—	9,39	9,32	— "
Molekulargewicht	302	—	—	—	—	305 "

Salzsaures Salz des Dioxydichinylmethans, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$.

Durch Lösen der Base in Salzsäure und Kochen unter Zugabe von Wasser, daß gerade vollständige Lösung eintritt, fällt bei folgendem Abkühlen das salzsaure Salz in blätterigen, seidenglänzenden Krystallen aus. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop denen des schwefelsauren Salzes ganz ähnlich und sind auch sternförmig angeordnete Nadelchen. Das salzsaure Salz ist zum Unterschiede vom schwefelsauren nur schwach gelb gefärbt. Es ist in Wasser schwerer löslich als das schwefelsaure Salz und gibt in heißer wäßriger Lösung ebenfalls die Oxychinolinreaktion. Es schmilzt nicht und zersetzt sich bei 260° unter Bräunung. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, in heißem Wasser löslich, besser noch in verdünnter Salzsäure; in kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, in heißem löslich. In Äther, Chloroform und Benzol löst es sich nicht, dagegen ist es in Nitrobenzol und Pyridin löslich

Analysen des salzsauren Salzes.

- I. 0,4762 g gaben 0,3624 g AgCl .
- II. 0,1734 g gaben 0,3863 g CO_2 und 0,0677 g H_2O .

184 Schüller: Über einige Derivate des o-Oxychinolins.

- III. 0,1552 g gaben 0,3465 g CO₂ und 0,0537 g H₂O.
 IV. 0,2164 g gaben 14,2 ccm N bei 15° und 752 mm.
 V. 0,1734 g gaben 11,5 ccm N bei 13° und 750 mm.

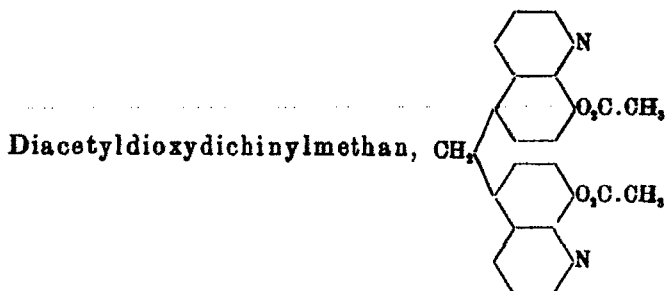
	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	60,80	—	60,76	60,89	—	— %
H	4,26	—	4,38	4,20	—	— "
N	7,46	—	—	—	7,57	7,52 "
HCl	19,46	19,36	—	—	—	— "

Chlorzinkdoppelsalz des Dioxychinylmethans, (C₁₉H₁₄N₂O₂·2HCl)₂·ZnCl₂.

Durch Zusatz einer Lösung von Chlorzink zu einer Lösung von salzsaurem Salz in heißem Wasser im Überschuß erhält man beim Erkalten schöne gelbgrüne Krystalle des Doppelsalzes. Dasselbe ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol löslich und in Äther unlöslich. Es krystallisiert in prismenartigen Gebilden. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bilden sich grüne Substanzen.

- I. 0,5931 g gaben beim Veraschen 0,0548 g ZnO.
 II. 0,6421 g gaben 0,4228 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Zn	7,38	7,59	— %
Cl	16,00	—	16,30 "



Durch Kochen der Base mit der 3—4fachen Menge geschmolzenen Natriumacetats, gelöst in der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid, am Rückflußkühler durch 1—2 Stunden kann das Diacetylderivat des Dioxydichinylmethans erhalten werden.

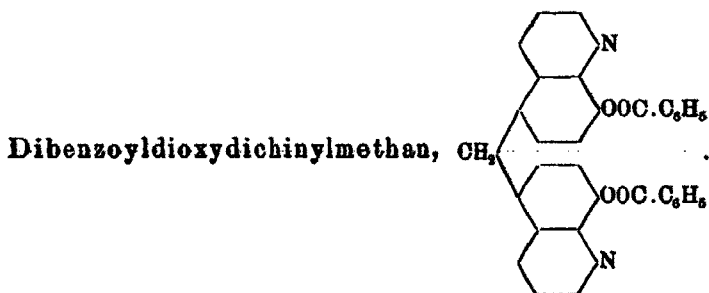
Es tritt hierbei vollständige Lösung und Dunkelfärbung der Lösung ein. Beim vorsichtigen Verdünnen der Reaktions-

masse mit Wasser fielen Klumpen klebriger Konsistenz aus, außerdem entstand eine milchig getrübe Flüssigkeit, welche durch gelindes Erwärmen klar wurde, indem sich weitere Mengen klebriger Masse abschieden. Nach dem Filtrieren und Waschen mit essigsäurehaltigem Wasser wurde der Körper in Alkohol gelöst. Es gelang aber nicht, ihn aus dieser Lösung kristallinisch zu erhalten. In feuchtem Zustande erweicht der Acetylkörper schon bei Wasserbadtemperatur, in trockenem Zustande schmilzt er bei 160°. Bei längerem Einwirken von Alkohol dürfte Verseifung eintreten, da der Geruch nach Essigester wahrnehmbar wird. Ebenso tritt an der Luft langsame Zersetzung ein, da selbst die gereinigte Substanz nach Essigsäure riecht.

Analysen des Acetylkörpers.

- I. 0,2077 g gaben 0,5363 g CO₂ und 0,0826 g H₂O.
- II. 0,1865 g gaben 0,4888 g CO₂ und 0,0767 g H₂O.
- III. 0,1819 g gaben 8,3 ccm N bei 16° und 748 mm.
- IV. 0,2108 g gaben 18,2 ccm N bei 12° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	71,50	70,42	71,44	—	— %
H	4,66	4,42	4,57	—	— "
N	7,25	—	—	7,28	7,32 "



Durch Lösen der Base in der 10fachen Menge Pyridin und Versetzen mit der berechneten Menge Benzoylchlorid [nach der Methode von Einhorn¹⁾] wurde das Dibenzoylderivat des Dioxydichinylmethans erhalten. Man arbeitet vorteilhaft in einer Schüttelflasche und gibt das Benzoylchlorid unter Kühlung tropfenweise zu und schüttelt nach jeder Zugabe einige Minuten.

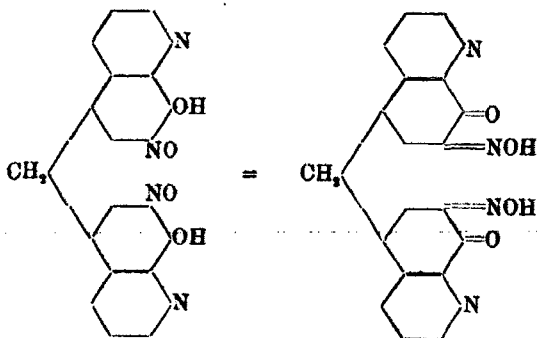
¹⁾ Ann. Chem. 307, 7.

Nach 6—8 Stunden gießt man die Flüssigkeit in viel Wasser, wobei ein klebriger Niederschlag ausfällt, der später krystallinisch wird. Durch Filtrieren und Waschen des Körpers mit Wasser erhält man das Benzoylderivat. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich und konnte aus diesem Lösungsmittel in Form ganz kleiner Krystalle erhalten werden. Der Körper riecht aromatisch, an Benzoesäureester erinnernd.

- I. 0,1637 g ergaben 0,4561 g CO_2 und 0,0685 g H_2O .
 II. Nach Vertreiben anhaftender Reste von Pyridin durch Abdampfen mit Wasser und Trocknen bei 105° .
 2,2050 g ergaben 0,5837 g CO_2 und 0,0810 g H_2O .
 III. 0,1872 g ergaben 9,2 ccm N bei 19° und 754 mm.
 IV. 0,2248 g ergaben 10,7 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	77,64	75,99	77,65	—	— %
H	4,81	4,65	4,39	—	—
N	5,49	—	—	5,58	5,53 „

Dinitrosodioxydichinylmethan = Dichinylmethan-
dichinonoxim.



Das schwefel- oder salzsaure Salz des Dioxydichinylmethans wurde in viel Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, gut mit Eis gekühlt und tropfenweise unter Rühren mit der berechneten Menge einer Natriumnitritlösung versetzt. Beim längeren Stehen der Flüssigkeit setzte sich ein gelber krystallinischer Körper ab. Nach dem Abfiltrieren der Substanz konnten im Filtrat durch Abstumpfen mit Natriumacetat weitere Mengen des gelben Körpers gefällt

werden. Derselbe wurde durch wiederholtes Lösen in Soda-lösung und Fällen mit verdünnter Essigsäure gereinigt. Beim Lösen in Sodalösung blieben immer Rückstände von bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukten zurück. Bei Fällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure fällt zuerst ein roter gallertartiger Körper aus, welcher beim Erwärmen wieder in den gelben krystallinischen Körper übergeht. Der Nitrosokörper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer und in Äther unlöslich. Er löst sich in Pyridin. Beim Erwärmen verpufft er bei ca. 130°.

Der Nitrosokörper zeigt das Verhalten eines Orthochinonoxims, indem er mit Eisen- und Nickelsalzen Lacke liefert, weshalb er auch mit Eisen gebeizte Fasern anfärbt.

Diese Eigenschaften kommen nach Kostanecki¹⁾ nur Orthochinonoximen zu und dadurch erscheint die Konstitution der Base bestimmt. Die Parastellung zur Hydroxylgruppe im Benzolkern des Dioxydichinylmethans ist durch die Bindung an den Methankohlenstoff des Formaldehydrestes besetzt; daher tritt die Nitrosogruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe und gibt unter Umlagerung dann ein Orthochinonoxim. Der Nitrosokörper gibt in mineralsaurer Lösung mit Metallsalzen Niederschläge, welche in Mineralsäuren mehr oder weniger löslich, in verdünnter Essigsäure aber unlöslich sind. Dieses Verhalten ist ganz analog dem Verhalten der meisten Nitrosophenole (z. B. das α -Nitroso- β -naphtoß).

In der schwefelsauren, mit essigsaurem Natron versetzten Lösung des Nitrosokörpers erzeugt

Eisensulfat	eine grüne Fällung,
Quecksilberchlorid	„ zinnoberrote Fällung,
Kupfersulfat	„ braunrote „ „
Silbernitrat	„ gelbrote „ „
Zinnchlorür	keine „ „ ;
Bleinitrat	gibt in schwefelsaurer Lösung eine scharlachrote Fällung,
Zinksulfat	„ „ „ „ „ gelbe „ „
Kobaltnitrat	„ „ „ „ „ tief braunrote „ „
Nickelsulfat	„ „ „ „ „ ziegelrote „ „
Magansulfat	„ „ „ „ „ gelbbraune „ „
Goldchlorid	„ „ „ „ „ rotgelbe „ „

¹⁾ Ber. 24, 152.

188 Schüller: Über einige Derivate des o-Oxychinolins.

Analyse des Dinitrosodioxydichinylmethans.

- I. 0,1622 g gaben 0,3774 g CO₂ und 0,0511 g H₂O.
 II. 0,2943 g gaben 0,5484 g CO₂ und 0,714 g H₂O.
 III. 0,1485 g gaben 19,6 ccm N bei 15° und 743 mm.
 IV. 0,1667 g gaben 22,7 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Berechnet:	Gefunden:				%
		I.	II.	III.	IV.	
C	63,33	63,45	63,25	—	—	
H	3,33	3,50	3,39	—	—	„
N	15,56	—	—	15,21	15,59	„

Kurz zusammengefaßt wurde also durch Kondensation von o-Oxychinolin mit Formaldehyd eine Base dargestellt, welche als Diphenylmethanderivat aufgefaßt wird. Durch das salzsaure und schwefelsaure Salz wurde der unveränderte Charakter als tertiäre Basis nachgewiesen und durch die Acetyl- und Benzoylderivate die intakte Hydroxylgruppe im Benzolkerne bestimmt. Außerdem wurde noch ein Chlorzinkdoppelsalz beschrieben und durch ein Nitrosoprodukt die Konstitution der Base aufgeklärt.

Versuche, welche zu keinem positiven Resultate führten, sind folgende:

1. Aus Oxychinolin, Oxalsäure und Schwefelsäure wurde versucht, Trichinylprodukte zu erhalten. Der Erfolg blieb aus: wahrscheinlich dürfte die stärker ausgeprägte Basennatur des amphoteren Oxychinolins die Ausbeute, welche schon beim Phenol klein ist, noch mehr herabdrücken.

2. Analog der Aurindarstellung aus Phenol, Ameisensäure und Zinkchlorid wurde auch versucht, aus Oxychinolin aurinartige Produkte zu erhalten. Manchmal entstanden rotgefärbte Schmelzen, welche beim Aufarbeiten infolge der Verschiedenartigkeit der zahlreichen Produkte unüberwindliche Schwierigkeiten boten.

3. Tetrachlorkohlenstoff mit Oxychinolin in Gegenwart von Aluminiumchlorid im Autoklaven erhitzt, ergab auch undefinierbare rote Produkte.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida, für seine Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung der vorstehenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zur Kennzeichnung der Flamme;

von

Nic. Teclu.

Die in den ersten Monaten dieses Jahres erschienenen Abhandlungen von W. A. Bone: Oberflächenverbrennung¹⁾, ferner H. v. Jüptner: Flammenlose Gasfeuerung, ein neues Heizverfahren²⁾ und von H. Mache: Über die sogenannte „Flammenlose“ Gasheizung³⁾ enthalten abweichende Ansichten über den Vorgang bei der Verbrennung von Gasen, welcher Umstand die Verlassung bot, auf Grund einschlägiger Beobachtungen⁴⁾ diese Frage näher zu erörtern.

W. A. Bone stellt die Behauptung auf, daß sowohl nicht entzündliche⁵⁾, als auch entzündliche⁶⁾ Gasgemenge flammenlos verbrennen können.

Zur Begründung der flammenlosen Verbrennung nicht entzündlicher Gasgemenge werden die Versuche von Davy, Henry, Graham, Dulong, Thénard, Döbereiner, Faraday, De la Rive und Fletscher angeführt und die hier auftretenden Erscheinungen nicht einwandfrei gedeutet. Es wird nämlich hierbei übersehen, daß die Verbrennung, zum Unterschiede von den gewöhnlichen chemischen Wechselwirkungen, als die chemische Vereinigung von Grundstoffen unter Licht- und Wärmeentwicklung aufgefaßt wird und demnach die erwähnten Versuche nicht als Verbrennungen angesehen werden können. Wenn auch bei diesen Vorgängen, als Folge des sich vollziehenden chemischen Prozesses, das

¹⁾ Ber. 18./1. (1913).

²⁾ Die Naturwissenschaften. Heft 1. 3./1. (1913).

³⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 26, 21./3. (1913).

⁴⁾ Dies. Journ. 44, 52, 79 und 82.

⁵⁾ Von H. v. Jüptner und H. Mache nicht besprochen.

⁶⁾ Von H. Mache bestritten.

Entstehen von Wärme beobachtet werden kann, so fehlt hierbei die für die Verbrennung kennzeichnende Lichterscheinung, welche nicht außerhalb, sondern innerhalb der chemischen Aktion aufzutreten hätte. Es müßte bei diesen Prozessen, da hier Gase chemisch aufeinander wirken und auch gasförmige Produkte entstehen, als Beweis einer stattfindenden Verbrennung der Lichtträger ebenfalls ein Gas sein, wodurch dann, da bekanntlich die Flamme ein glühendes¹⁾ Gas ist, als Ergebnis eines chemischen Prozesses, die Flamme gleichzeitig zur Erscheinung kommen.

Hinsichtlich der flammenlosen Verbrennung von entzündlichen Gasgemengen wird auf die sogenannte Oberflächenverbrennung hingewiesen.

Wählt man zur Erörterung dieser Frage ein einfaches Beispiel und verbrennt, wie man zu sagen pflegt, Leuchtgas an der Luft, so bildet sich bekanntlich die gewöhnliche, gelbleuchtende Flamme, welche, sobald dem Gase vor seiner Verbrennung an der Luft überdies noch auf irgend eine Art Luft beigemischt wird, sich wesentlich verändert. Sie spaltet sich in zwei Teile, welche in ihrer Form, Färbung und Temperatur verschieden sind und auch der ursprünglichen Flamme nicht mehr gleichen. Der eine Teil der Flamme verbraucht nur beigemischte Luft, der andere dagegen, nicht nur solche, sondern auch Luft aus seiner Umgebung.

Bei Steigerung der Luftzufuhr trennen sich dann diese Flammenteile voneinander und bilden zwei selbständige Flammen. Während in der ursprünglichen gelbgefärbten Flamme die Verbrennung der Leuchtgasbestandteile nicht vollständig vor sich geht und geringe Mengen von Kohlenstoff zur Abscheidung gelangen, vollzieht sich dieser Verbrennungsprozeß in den beiden neuentstandenen Flammen restlos zu gasförmigen flüchtigen Produkten. Hierbei fällt die Temperatur der Flamme, welche Luft aus ihrer Umgebung verbraucht, und die der andern steigt.

Durch weiteres Vermehren der Luftzufuhr werden die Temperaturunterschiede der beiden Flammen im Verhältnisse mit der Zunahme ihres Abstandes immer größer, bis die kältere

¹⁾ Auch die Flamme des reinen Wasserstoffgases ist, wenn auch nicht bei greller Beleuchtung, so doch bei finsterner Umgebung sichtbar.

schließlich auslöscht und die heißere die erreichbar höchste Temperatur erlangt; letztere bildet dann den alleinigen Herd der Verbrennung, solange die beigemischte Luft nicht vermindert wird.

Auch die früher erwähnte heiße Flamme läßt sich teilen und zwar in beliebig viele kleinere Flammen von gleicher Beschaffenheit, wenn man die Anordnung trifft, daß das mit Luft gemischte Leuchtgas aus entsprechend vielen Ausflußöffnungen ausströmt; sie treten dann gesondert auf, sobald die Ausströmungsöffnungen weit genug voneinander angebracht sind und fließen ineinander, wenn das Gegenteil der Fall ist, wie dies mit einem Platin- oder Eisendrahnetz veranschaulicht werden kann, oder beim Fletscher- und Mecker-Brenner und insbesondere aber bei der sogenannten Oberflächenverbrennung zu sehen ist.

Die Annahme einer flammenlosen Gasfeuerung, welche voraussetzt, daß innerhalb der Grenzen der Entzündungstemperatur Gase ohne vorherige Flammenbildung verbrennen können, ist demnach nicht gerechtfertigt. Bei der in Frage stehenden Verbrennungsart des Leuchtgases fehlt die Flamme keineswegs, sie ist nur, da sie im Verhältnis zur Glut des angrenzenden festen Körpers sehr schwach leuchtet, für das geblendete Auge nicht sichtbar.

Desgleichen ist die Wirkung der Glut an den Mündungen der Gasausflußöffnungen bei der sogenannten Oberflächenverbrennung, welche die Verbrennungstemperatur um bedeutendes steigert, leicht erklärlich. Letztere ist nämlich im wesentlichen von der Verbrennungswärme und diese wieder von der absoluten Temperatur der Verbrennung abhängig; um diese zu erhöhen, funktioniert die Glut als Vorwärmer.

Man kann die erwähnte Wirkung sehr anschaulich demonstrieren, indem man zwei möglichst gleiche und große Schmetterlingsflammen mit ihren Breitseiten allmählich einander nähert. Mit der Abnahme des Abstandes zwischen den beiden Flammen wächst ihre Leuchtkraft, ohne daß vermehrte Gasmengen zur Verbrennung kämen und die Lichtwirkung wird besonders auffallend, wenn die Flammen bis auf wenige Millimeter einander genähert sind. Auch hier wiederholt sich ein analoger Vorgang: es wird die absolute Temperatur des Gases und der

192 Teclu: Zur Kennzeichnung der Flamme.

Luft durch die gegenseitig wirkende Glut des Kohlenstoffs der beiden Flammen erhöht, wodurch die Verbrennungswärme zunimmt und mit dieser steigt dann auch die Verbrennungstemperatur und dementsprechend auch die Leuchtkraft der beiden Flammen.

Diese Erörterungen führen demnach zu der Folgerung, daß die Annahme, sowohl flammenloser Verbrennungen von Gasen, als auch außergewöhnlich wirkender Kräfte bei der Verbrennung des Leuchtgases mit Luft, nicht begründet zu sein scheint.

Wien, am 6. Mai 1913.

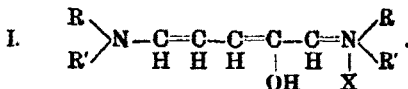
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium
der Technischen Hochschule zu Dresden.

CV. Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein;

von

W. König.

Die Frage nach der Konstitution der Furfurolfarbstoffe, jener gut krystallisierenden, meist tiefroten Umsetzungsprodukte von Furfurol mit primären und sekundären aromatischen Aminen und deren Salzen, ist bereits vor mehreren Jahren, im Gegensatz zu der bis dahin herrschenden Schiffschen Auffassung, gleichzeitig von Zincke¹⁾, Dieckmann²⁾ und mir³⁾ dahin beantwortet worden, daß es sich um Analoga der sogenannten Pyridinfarbstoffe handelt. Von diesen unterscheiden sich die Furfurolfarbstoffe, wie aus der Tatsache der leichten Bildung von β -Oxypyridiniumsalzen bei ihrer Spaltung hervorgeht, nur dadurch, daß an der chromophoren Methinkette in β -Stellung ein Wasserstoffatom durch ein Hydroxyl ersetzt ist. Sie besitzen also die Strukturformel I.



In meiner eben zitierten Arbeit ist nun bereits darauf hingewiesen worden, daß es gelingt, auch blaue, mit den Furfurolderivaten eng verwandte, basische Farbstoffe zu synthetisieren, wenn man die chromophore Kette um zwei Glieder verlängert, d. h., wenn man an Stelle des Furfurols das durch Kondensation mit Acetaldehyd aus jenem ziemlich leicht zu gewinnende Furfurakrolein als Ausgangsmaterial wählt. Es wurde damals als wahrscheinlich hingestellt, daß die so entstehenden Farbstoffe strukturelle Analogien mit den sogenannten Cyaninfarbstoffen aufweisen müßten, eine Ansicht, die immer

¹⁾ Ber. 38, 3824.

²⁾ Ber. 38, 4122.

³⁾ Dies. Journ. [2] 72, 555.

noch zu Recht besteht, obwohl sie von dem Verfasser jüngst etwas modifiziert worden ist.¹⁾

Näheres über die Bildungsweise und die Eigenschaften jener blauen Farbstoffe ist seinerzeit noch nicht mitgeteilt worden. Die diesbezüglichen Arbeiten sind von mir neuerdings von verschiedenen Gesichtspunkten aus wieder in Angriff genommen worden und haben mancherlei interessante Resultate geliefert. So wurde durch Darstellung einer großen Zahl dieser Farbstoffe ihre Zusammensetzung einwandfrei erhärtet, so konnte ferner Einblick in den Mechanismus der Reaktion gewonnen und damit auch Licht über die eigentliche Furfuroreaktion verbreitet werden, und schließlich gestattete das experimentelle Material auch die Ableitung gewisser Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution der neuen Verbindungen.

Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung und Konstitution der Furfurakroleinfarbstoffe.

Die Bildung der Farbstoffe ist bereits von Schmidt²⁾ beobachtet worden, der angibt, daß sich eine Lösung von Furfurakrolein in Eisessig auf Zugabe von Anilin intensiv grün färbt. Welche Substanzen die Träger dieser Reaktion sind, ist aber von ihm nicht festgestellt worden, hat er doch nicht einmal erkannt, daß es sich um rein blaue Produkte handelt.

Durch Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln ist es mir dagegen gelungen, eine ganze Anzahl dieser Farbstoffe als chemische Individuen zu isolieren. Dargestellt wurden im wesentlichen Perchlorate, außerdem einige Bromide der betreffenden Farbstoffbasen. Erstere haben nämlich den Vorteil, verhältnismäßig schwer löslich zu sein und gut zu kristallisieren, Eigenschaften, die für die Reindarstellung der Farbstoffe deswegen große Bedeutung haben, weil diese durchweg außerordentlich zersetzlich sind, worauf seinerzeit schon hingewiesen wurde, und wofür weiter unten die Erklärung gegeben wird. Es muß also von Anfang an auf analysenreines

¹⁾ Dies Journ. [2] 86, 166 (1912).

²⁾ Ber. 13, 2342.

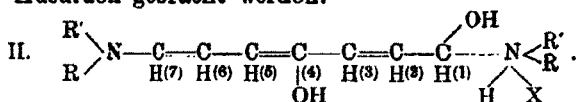
Material hingearbeitet werden, da Umkrystallisieren ausgeschlossen ist. Die Zersetzlichkeit hängt übrigens sehr von der Natur des Lösungsmittels ab. Je stärker dissoziierende Fähigkeiten dieses besitzt, um so größer ist sie. Deshalb ist Methylalkohol für die Darstellung der Farbstoffe schlecht geeignet, während Isobutylalkohol verhältnismäßig wenig zersetzend wirkt. In praxi wurde Äthylalkohol verwendet. Besonders gut, weil mit ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen und relativer Schwerlöslichkeit begabt, lassen sich Derivate cyclischer sekundärer Amine, wie Tetrahydrochinolin, Thallin (Paramethoxytetrahydrochinolin) usw. gewinnen. Aus diesem Grunde wurden die Untersuchungen über Konstitution und Bildungsweise der Farbstoffe im wesentlichen an Abkömmlingen dieser Basen angestellt. Doch wurden auch noch zahlreiche andere Derivate synthetisiert, so aus Anilin, m-Toluidin, p-Anisidin, p-Methyltetrahydrochinolin, Monomethylanilin, Dihydro- α -methylindol, α -Methylphenmorpholin usw.

Die Darstellung erfolgte durchweg so, daß 1 Mol. Furfurakrolein in sehr wenig Alkohol gelöst und mit 1 Mol. der Säure — alkoholischer Bromwasserstofflösung oder ganz konzentrierter Überchlorsäure — versetzt wurde. Nach vorherigem Abkühlen durch Kältemischung erfolgte Zusatz von 2 Mol. der betreffenden Base. Bei der Darstellung der Perchlorate erwies es sich vorteilhafter, nicht bei so niedriger Temperatur zu arbeiten. Die Farbstoffe krystallisierten meistens sehr bald aus in Gestalt prächtig glänzender, unter dem Mikroskop ein wundervolles Farbenspiel zeigender Nadeln. In einigen Fällen mußte zur Einleitung der Krystallisation vorsichtig tropfenweise Äther zugegeben werden. Die Reinigung erfolgte bei den Bromiden nur durch Aufgießen auf saubere Tonteller und mehrfaches Auswaschen erst mit einer gekühlten Mischung von Alkohol und Äther, dann mit Äther allein. Die Perchlorate konnten meist direkt abgesaugt und gut auf dem Filter ausgewaschen werden. So dargestellt bilden die Farbstoffe schön blau- oder grünschimmernde Krystalle, die sich mehr oder weniger leicht in Alkohol mit violett- bis grünblauer Farbe lösen. Die Lösungen verblassen indessen beim Stehen sehr bald; beim Kochen entfärben sie sich fast momentan. Die Schmelzpunkte der Farbstoffe liegen ziemlich niedrig und

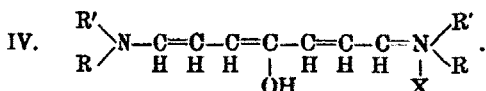
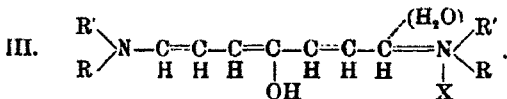
196 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

sind im allgemeinen wegen allmählich fortschreitender Zersetzung unscharf.

Die Zusammensetzung der primär erhaltenen Verbindungen entspricht durchweg einem Additionsprodukt von 1 Mol. Furfurakrolein, 2 Mol. Base und 1 Mol. Mineralsäure. Die Konstitution kann deshalb zunächst durch die Formel II zum Ausdruck gebracht werden.



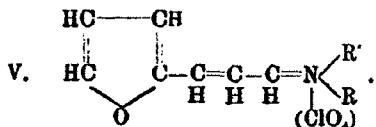
Da aber offenbar auch wasserfreie Farbstoffe darstellbar sind, wie aus der weiter unten zu schildernden Synthese aus den wasserfreien Zwischenprodukten und wasserfreiem Amin hervorgeht, so sind — ganz wie bei den Pyridinfarbstoffen — die Elemente des Wassers als Krystallwasser anzunehmen, das als solches natürlich durch Nebenvalenzen gebunden ist. Man kann deshalb den Farbstoffen besser die Formeln III bzw. IV zuerteilen, von denen die letztere die Analogie zu den Pyridinfarbstoffen am deutlichsten hervortreten läßt.



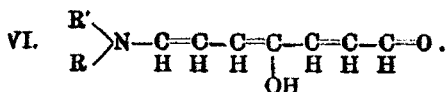
Bildungsmechanismus der Furfurakrolein- und Furfurolfarbstoffe.

Die oben erwähnte außerordentlich große Zersetzlichkeit der Furfurakroleinfarbstoffe in alkoholischer oder wäßriger Lösung ließ zunächst vermuten, daß eine Spaltung in die Komponenten stattfindet. Bei näherer Untersuchung ergaben sich jedoch Anzeichen dafür, daß nicht beide Moleküle desamins abgespalten werden, sondern nur eines. Diese Vermutung wurde zur Gewißheit, als verschiedene, aus sekundären Aminen, wie Thallin, Paramethyltetrahydrochinolin, Monomethylanilin, dargestellte Furfurakroleinfarbstoffperchlorate mit Eisessig ge-

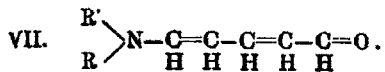
kocht wurden. Es entstanden dabei unter Abspaltung eines Moleküls Amin recht beständige Substanzen, denen nach vorgenommener eingehender Untersuchung die Formel V zugeschrieben werden mußte.



Diese Konstitution war zwar von vornherein sehr wahrscheinlich gewesen, aber sie kam doch nicht allein in Betracht. Es hätte nämlich auch möglich sein können, daß bei Annahme der Hydratform der Farbstoffe (Formel II) eine Abspaltung von Amin am Atom C₁ stattgefunden hätte unter Bildung eines Aldehyds VI bzw. dessen Perchlorats.



Denn die von Zincke¹⁾ entdeckten und neuerdings von Blumrich²⁾ auf meine Veranlassung eingehend studierten, aus Pyridinfarbstoffen hervorgehenden Aldehyde der Formel VII liefern wohlcharakterisierte Perchlorate, die äußerlich weitgehende Ähnlichkeit mit den obigen Furfurakroleinspaltprodukten aufweisen.



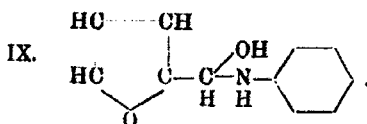
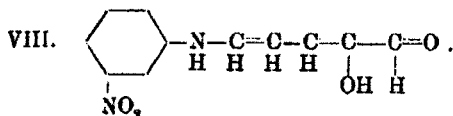
Dazu kam noch, daß von Schiff³⁾ beim Studium der Furfurolreaktion gewisse Beobachtungen gemacht worden waren, die durch die Existenz solcher aldehydartiger Verbindungen erklärbar schienen. Der genannte Forscher glaubte nämlich festgestellt zu haben, daß Furfurol in alkoholischer Lösung mit Metanitrilamin ohne Austritt von Wasser eine Farbstoffbase erzeuge, die nur einmal den Rest des Nitrilamins ent-

¹⁾ Ann. Chem. 338, 107.

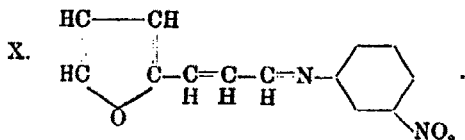
²⁾ K. Blumrich, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der gemischten Pyridinfarbstoffe aus sekundären Aminen; Dr.-Ing.-Dissertation, Dresden 1912.

³⁾ Ann. Chem. 201, 368.

halte, deren intensiv gefärbte Salze demnach nicht den normalen Furfurolfarbstoffen entsprechen könnten. Es lag nun nahe, anzunehmen, daß dieses Metanitrilinderivat möglicherweise die Formel VIII haben könnte, anstatt der von Schiff vermuteten Konstitution IX, die dem ausgesprochenen Farbcharakter der Substanz kaum Rechnung trägt.



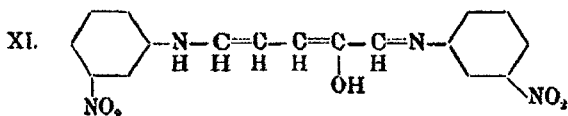
Zur Klärung der Verhältnisse schien es zunächst wichtig, aus Furfurakrolein analoge Metanitrilinderivate darzustellen. Es zeigte sich, daß sich beide Substanzen außerordentlich leicht, im Verhältnis 1 : 1, unter Wasseraustritt kondensieren. Das entstehende Produkt bildet hellgelbe Nadeln und entspricht nach dem Analysenergebnis zweifellos der Konstitution X.



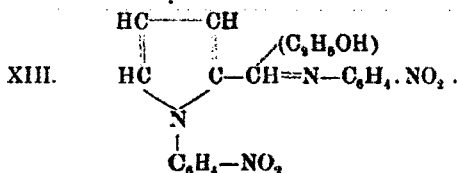
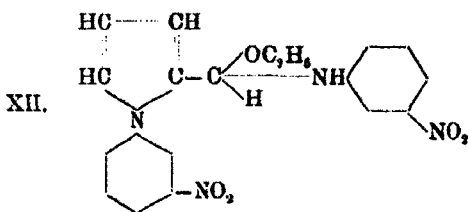
Es liefert ein gut krystallisierendes, orangerot gefärbtes, mit gelber Farbe in Alkohol lösliches Perchlorat. Dieses Salz hat nun weit mehr Ähnlichkeit mit den oben erwähnten Spaltprodukten der Furfurakroleinfarbstoffe, als mit dem Schiff'schen Furfurolmetanitrilinderivat, dem ja ausgesprochene Farbnatur eigen ist. Es machte sich daher eine Nachprüfung der Schiff'schen Arbeiten nötig. Nach den Angaben dieses Forschers wurde Furfurol mit Metanitrilin kondensiert. Die in guter Ausbeute erhaltene, in ihren Eigenschaften mit der Schiff'schen Verbindung übereinstimmende Substanz lieferte jedoch bei der Analyse etwas andere Werte für Kohlenstoff als Schiff angibt, nämlich 59,3% C anstatt 56,3%. Mehrere Stickstoffbestimmungen, die Schiff überhaupt nicht ausgeführt hat, ergaben übereinstimmend fast genau den Wert 15%. Für

König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein. 199

die von dem genannten Forscher angenommene Verbindung berechnen sich jedoch nur annähernd 12%. Das deutete schon ohne weiteres darauf hin, daß zwei Mol. Nitranilin in Reaktion getreten waren. Die Bestätigung hierfür lieferte eine Molekulargewichtsbestimmung der orangeroten Farbbase in Phenol, die den Wert 353 ergab. Die nunmehr naheliegende Annahme, daß das Produkt die normale Furfurolfarbstoffbase XI sei, erwies sich jedoch bei näherem Studium ebenfalls als kaum zutreffend.

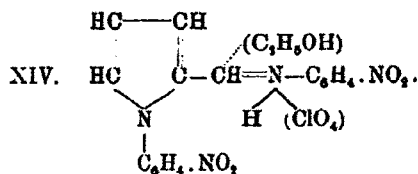


Die Base ist nämlich recht stabil, während die aus den normalen Furfurolfarbstoffen hervorgehenden Basen äußerst unbeständig sind, weil sehr leicht Hydrolyse zu Amin und Furfurol erfolgt. Auch gelang es nicht, durch Spaltung des zugehörigen Perchlorats das Metanitrophenyl- β -oxypyridiniumperchlorat zu erhalten. Endlich stimmte auch das Analysenergebnis nur sehr mäßig auf diese Zusammensetzung. Es zeigte sich nun, daß die orangerote Base, die ja in Alkohol hergestellt war, 1 Mol. Äthylalkohol enthielt, und jetzt stimmten sowohl die Analysenergebnisse wie die Molekulargewichtsbestimmung recht gut auf die empirische Formel $C_{19}H_{18}O_6N_4$, welche 59,6% C, 4,8% H und 14,7% N verlangt bei einem Molekulargewicht von 382. Eine solche empirische Formel läßt sich zwanglos in das Strukturbild XII bzw. XIII auflösen.



200 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

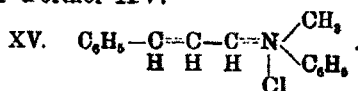
Denn es ist wohl verständlich, daß eine so gebaute Base rote Farbsalze liefern kann. In der Tat erhält man mit Perchlorsäure, die ja zur Erzielung eines einheitlich zusammengesetzten Salzes besonders geeignet ist (im Gegensatz zu den Halogenwasserstoffsäuren, die sich leicht zu mehreren Molekülen addieren), ein in Alkohol mit roter Farbe lösliches Produkt, welches der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_4N_4 \cdot HClO_4 + C_2H_5OH$ entspricht und deshalb die Konstitution XIV haben dürfte.



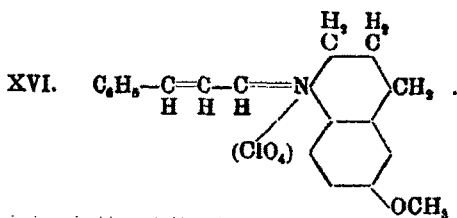
Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß die Schiff'schen Furfurolderivate mit 1 Mol. Metanitrilanilin aus der Literatur zu streichen sind, daß also auch bis jetzt Verbindungen der Formel VIII bzw. IX noch fehlen und demnach auch nicht zu Analogieschlüssen für die Zusammensetzung der oben erwähnten Spaltprodukte der Furfurakroleinfarbstoffe (V) verwendet werden können. Diese Formel V hat also jetzt außerordentlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Um sie ganz sicher zu stellen, wurden 1. genaue Analysen gemacht, die dartaten, daß die Perchlorate um 1 Mol. H_2O ärmer sind, als die Perchlorate der durch die Formel VI gekennzeichneten hypothetischen Aldehyde; 2. wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Spaltprodukte untersucht, wobei das Phenylhydrazon des Furfurakroleins neben abgespaltenem Amin resultierte und nicht das Phenylhydrazon jenes Aldehyds VI, 3. endlich wurde eines der Zwischenprodukte spektroskopisch untersucht, indem seine Absorptionskurve im sichtbaren Teil des Spektrums und im Ultraviolett ermittelt und mit derjenigen eines entsprechenden Zimtaldehydderivates verglichen wurde. Bekanntlich entspricht das Furfurol weitgehend dem Benzaldehyd, es war also zu vermuten, daß Furfurakrolein sich dem Zimtaldehyd analog verhalten würde. Nun hat schon Zincke¹⁾ kurz erwähnt, daß er ein Kondensationsprodukt dieses Aldehyds mit

¹⁾ Ann. Chem. 338, 134 Anm.

Monomethylanilin und Salzsäure erhalten habe, das indessen wegen großer Zersetzlichkeit nur in Gestalt des Platinchlorid-doppelsalzes zu identifizieren war. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel XV.



Von der Voraussetzung ausgehend, daß Perchlorate derartiger Cinnamylidenbasen wegen ihrer größeren Stabilität leichter zu gewinnen sein würden, wurde Zimtaldehyd mit Thallin und Überchlorsäure in alkoholischer Lösung kondensiert. In der Tat weist das hierbei erhaltene Produkt eine bemerkenswerte Beständigkeit auf, da es sich unzersetzt aus Alkohol krystallisieren läßt, ja sogar durch Kochen mit Wasser nur verhältnismäßig wenig hydrolysiert wird. Es bildet prächtige, orangefarbene Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten, wie aus der Analyse und der Tatsache hervorgeht, daß die Substanz auch nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid denselben Schmelzpunkt wie vorher besitzt. Die Verbindung entspricht unzweifelhaft der Strukturformel XVI.



Auf Grund dieser Befunde erschien es jetzt möglich, aus Furfurakrolein in ganz ähnlicher Weise die oben beschriebenen Spaltungsprodukte der blauen Farbstoffe (Formel V) direkt zu synthetisieren. Dies gelang in der Tat bei Anwendung von 1 Mol. Base, wenig Alkohol und guter Kühlung. Die auf diese Weise, z. B. aus Thallin und Paramethyltetrahydrochinolin in trefflicher Ausbeute erhaltenen Substanzen erwiesen sich als identisch mit den betreffenden Spaltprodukten. Wie diese stellen sie gut krystallisierende rote¹⁾, recht beständige Substanzen dar.

¹⁾ Das Derivat des p-Methyltetrahydrochinolins wurde auch noch in einer gelben Modifikation beobachtet. Näheres siehe *Experim. Teil*, S. 220.

Um den spektroskopischen Vergleich des Thallinderivates mit dem entsprechenden Zimtaldehydabkömmling durchzuführen, erschien es angebracht, erst die Absorptionskurven von Furfurol, von Furfurakrolein und von Zimtaldehyd zu konstruieren und auch den Einfluß von Säure — spez. Überchlorsäure — auf die genannten Aldehyde festzustellen. Da es nicht ausgeschlossen war, daß diese Säure, in Analogie zu Salpetersäure, selektiv im Ultraviolett absorbiere, wodurch Komplikationen der Kurven hätten hervorgerufen werden können, wurde auch diese Substanz spektrographisch untersucht. Es ergab sich, daß sie recht durchlässig ist und nur bei sehr starken Konzentrationen einseitig absorbiert (vgl. Fig. 1). Furfurol zeigt in der Kurve große Ähnlichkeit mit der von Waliaschko¹⁾ ermittelten Kurve des Benzaldehyds, doch ist die Absorption wesentlich nach längeren Wellen hin verschoben. Überchlorsäure ist ohne nennenswerten Einfluß. Der Boden des Hauptabsorptionsbandes wird nur — ähnlich wie bei Benzaldehyd — nach etwas größeren Schichtdicken hinaufgerückt (vgl. Fig. 1). Ganz analog liegen die Verhältnisse bei Zimtaldehyd und Furfurakrolein. Die Kurven ähneln sich außerordentlich und verlaufen fast genau zwischen denselben Schichtdicken. Nur ist auch hier wieder beim Furfurakrolein eine beträchtliche Verschiebung der Absorptionsbänder nach Rot hin zu konstatieren (vgl. Fig. 2).

Der spektroskopische Vergleich der Thallinderivate von Zimtaldehyd und Furfurakrolein ergab ein ganz ähnliches Bild: die Kurven ähneln sich zum Verwechseln. Das Furfurakroleinderivat ist bloß ganz wesentlich tiefer gefärbt (vgl. Fig. 3).

Der Ersatz der Kohlenstoffbrücke —C=C— durch ein H H

Sauerstoffatom hat also ganz allgemein einen stark bathochromen Effekt zur Folge.

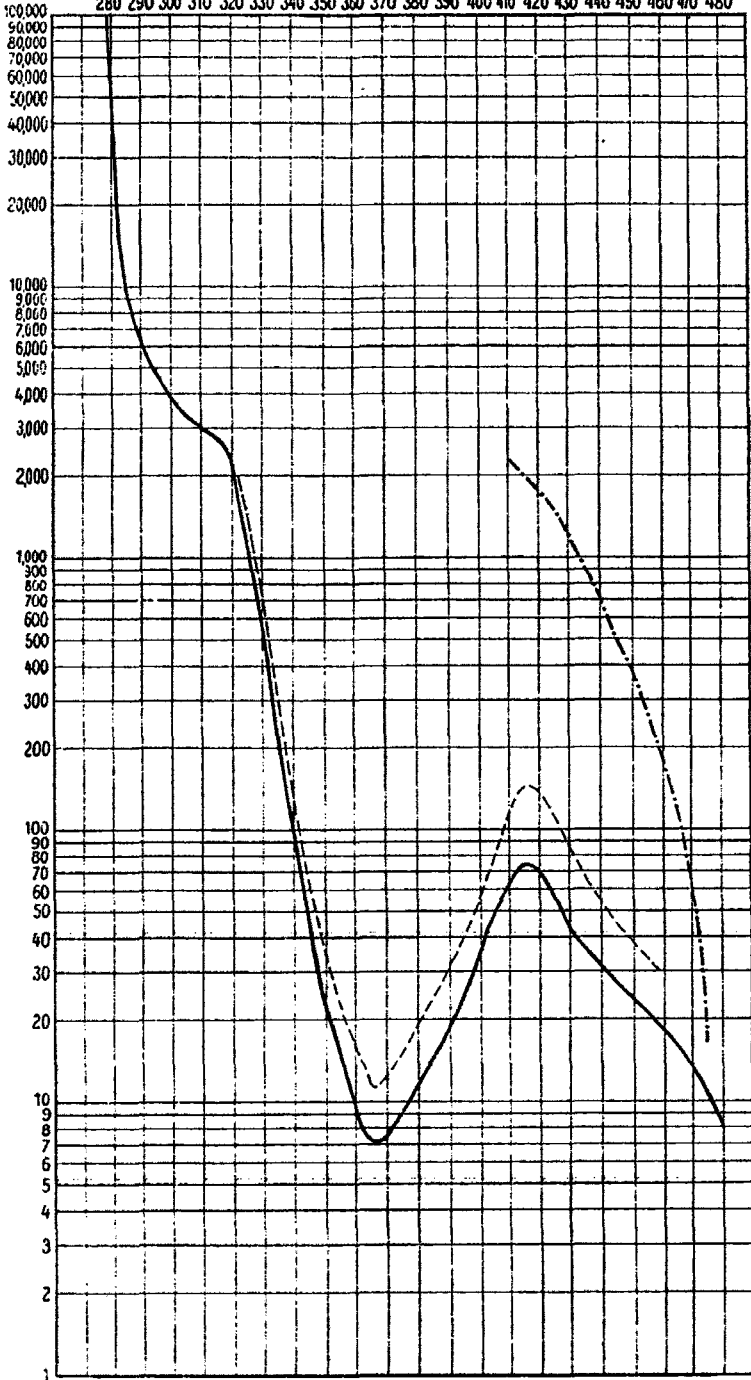
Aus diesen Untersuchungen geht demnach zur Evidenz hervor, daß die Kondensationsprodukte von Furfurakrolein mit 1 Mol. sekundärem aromatischen Amin und 1 Mol. Säure unzweifelhaft die oben angeführte Formel V besitzen.

¹⁾ Vgl. Ley, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. 97.

Schwingungszahlen $\times 10^{-1}$

280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480

Logarithmen der Schichtdicken in mm



— = Furfurol (n/10000)

Schwingungszahlen $\times 10^{-1}$

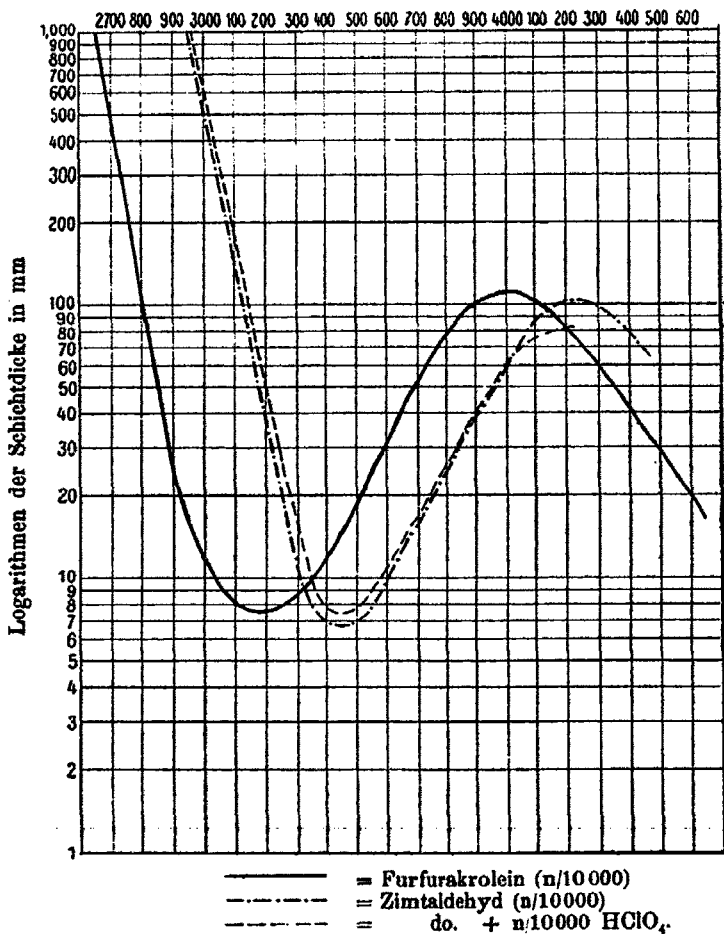
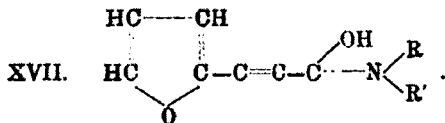


Fig. 2.

Die Bildung dieser Produkte wird man sich so zu denken haben, daß erst Addition des Amins stattfindet zu einer Verbindung XVII.



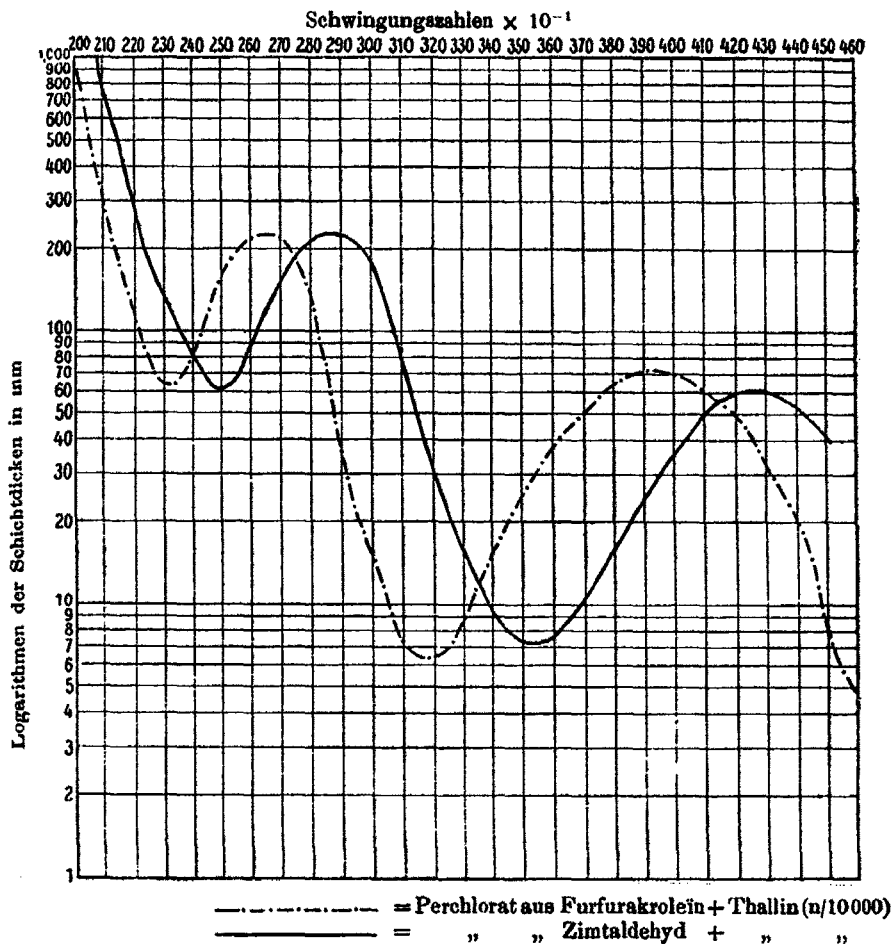
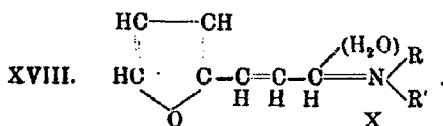


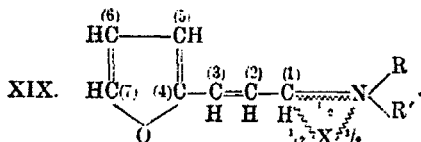
Fig. 3.

Auf einen solchen Vorgang deutet nämlich die ziemlich beträchtliche Wärmeentwicklung hin, die beim Zusammenbringen von Zimtaldehyd resp. Furfurakrolein mit den sekundären Aminen auftritt. In der zweiten Phase erfolgt Anlagerung von Säure, wobei primär kristallwasserhaltige Verbindungen XVIII entstehen, die aber im Falle der Perchlorate, welche bekanntermaßen nur in sehr seltenen Fällen Krystallwasser festhalten können, sofort in die wasserfreien Verbindungen übergehen.



So außerordentlich ähnlich sich nach dem Vorstehenden die Zimtaldehyd- und Furfurakroleinabkömmlinge in physikalischer Hinsicht verhalten, so tiefgehende chemische Unterschiede weisen sie auf bei der Einwirkung eines zweiten Moleküls Amin. Während die ersteren völlig unbeeinflusst bleiben, gehen die Furfurakroleinderivate mit größter Leichtigkeit in die oben erwähnten blauen Farbstoffe über. Man braucht nur eines der fein zerriebenen Perchlorate mit dem Amin zu übergießen, um sofort eine tiefblaue Lösung zu erhalten, die auf Zusatz von gekühltem Alkohol, in welchem die Farbstoffe zum Teil schwer löslich sind, meist sofort zu einem Brei von blauen Krystallen erstarrt. Je größer die Konzentration der reagierenden Komponenten ist, um so vollständiger verläuft die Farbstoffbildung, denn schon in einigermaßen verdünnter alkoholischer Lösung macht sich der spaltende Einfluß des Solvens stark geltend. Man kann diesen zum Teil durch Zugabe überschüssiger Base paralisieren, so daß also ein ausgesprochener Fall von Massenwirkung vorliegt.

Was den näheren Chemismus dieser Addition von Amin anbelangt, so kann man sich ihn, unter Zugrundelegung der Partialvalenztheorie von Kauffmann¹⁾ in der von Gebhard²⁾ modifizierten Form etwa folgendermaßen vorstellen. Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß die oben für die Zwischenprodukte gegebene Formel V besser etwa durch die folgende XIX ersetzt wird.



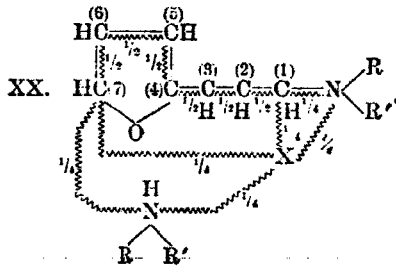
Nach Kauffmann beruht ja die auxochrome Wirkung der Aminogruppe darauf, daß sie nach dem Chromophor hin einen

¹⁾ H. Kauffmann, Die Valenzlehre.

²⁾ K. Gebhard, Dies. Journ. 84, 561.

über die Dreiwertigkeit hinausgehenden Valenzbetrag betätigt und gleichzeitig einen gleichgroßen Betrag zu anderweitigen — sei es direkten, sei es indirekten, d. h. beispielsweise durch ein Säureanion vermittelten — Eingriffen in den Chromophor zur Verfügung stellt. Auf diese Weise werden Kohlenstoffatome mit stark zersplitterten Valenzfeldern geschaffen, d. h. eigentliche „Carboniumatome“, die als Hauptsitz der Farbe anzusehen sind. Rechnet man nun im Sinne von Gebhard, z. B. mit halben Valenzeinheiten¹⁾, so resultiert das obige Formelbild XIX.

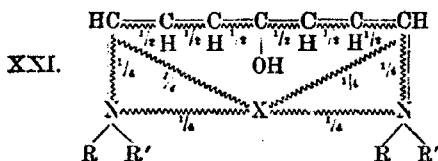
Da, wie aus der leichten Bildung merichinoider Salze hervorgeht, Säureanionen von Imoniumverbindungen besonders geneigt sind, ihre Valenzkräfte auf mehrere Stickstoffatome zu verteilen (d. h. nach Kauffmann zu zersplittern), so wird sich bei Einwirkung eines zweiten Moleküls Amin etwa der durch das Formelbild XX illustrierte Zustand einstellen, wenn man die — allerdings willkürliche — Annahme macht, daß das Anion X auf Kosten der Bindung zum ersten Stickstoffatom $\frac{1}{4}$ Valenzeinheiten gegen das zweite betätigt.



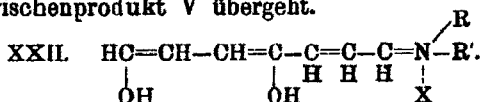
Denn es müssen ja unter diesen Umständen für einen Moment am Kohlenstoffatom (7) $2 \times \frac{1}{4}$ Valenzeinheiten disponibel sein, die jedoch alsbald von X und dem Amin mit Beschlag belegt werden. Auf diese Weise entsteht eine lockere

¹⁾ Eine solche Auffassung der Salze von Azomethinverbindungen (inkl. der cyklischen quaternären Ammoniumsalze) wird in der bereits abgeschlossenen Dr. Ing.-Dissertation von Herrn Dipl.-Ing. v. Lamailsky, welche umfangreiches experimentelles — vor allem spektroskopisches — Material enthält, eingehender diskutiert. — In der Formel XIX sind die wohl zweifellos vorhandenen Valenzlinienbeziehungen des X zu dem Atom C, sowie zu dem Furan-Sauerstoff der Einfachheit halber vernachlässigt worden.

additionelle Verbindung, in welcher ein gewisser Zwangszustand herrscht und die sich infolgedessen zu einem symmetrischen Gebilde umgruppiert, indem der in die Nachbarschaft des Furan-sauerstoffatoms gelangte Imidwasserstoff von diesem in Anspruch genommen wird. Hierdurch entsteht die Konfiguration XXI, die eben nichts weiter ist, als die im Sinne der modernen Valenzlehre vervollkommnete, d. h. den „merchinoiden Zustand zum Ausdruck bringende oben angeführte chinoide“ Formel IV der blauen Farbstoffe.

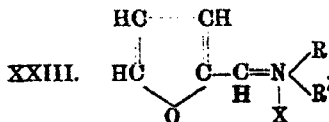


Sie läßt erkennen, daß Hydroxyionen, selbst in der geringen Konzentration, wie sie in wäßrigem Alkohol vorhanden sind, dadurch, daß sie sich an einem α -Kohlenstoffatom festsetzen, Abspaltung eines Moleküls Amin bewirken können, was zur Folge haben muß, daß sich für einen Moment eine Substanz XXII bildet, die indessen durch Ringschluß sofort in das Zwischenprodukt V übergeht.



Ebenso erklärt sich leicht die Abspaltung eines Moleküls Amin aus den blauen Farbstoffen beim Erhitzen mit Essigsäure durch einen acetolytischen Vorgang.

Die eben angestellten Erörterungen sind *mutatis mutandis* auf die Furfurolfarbstoffe selbst zu übertragen. Auch bei deren Bildung wird man die Entstehung von Zwischenprodukten XXIII anzunehmen haben.



Nur ist deren Aufspaltungstendenz wegen der kürzeren Kette offenbar so groß, daß sie nicht mehr gefaßt werden können, sondern gleich durch Addition eines zweiten Moleküls Amin in die Farbstoffe selbst übergehen.

Bezüglich der Nomenklatur ist zu bemerken, daß sich auf Grund der üblichen Regeln eine einwandfreie Bezeichnungsweise für die Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte kaum ausfindig machen läßt. Man könnte wohl die Farbstoffe von dem Kohlenwasserstoff: Heptatriën ableiten und beispielsweise die aus Methylanilin entstehende Verbindung als Brommethylat des α -Methylphenylamino- δ -oxy- γ -phenylimino-heptatriëns bezeichnen; eine solche Nomenklatur versagt aber natürlich bei den von cyklischen sekundären Aminen derivierenden Farbstoffen. Eine sinngemäße Bezeichnungsweise läßt sich für derartige Verbindungen — einschließlich der Pyridin- und Furfurolfarbstoffe usw. — am besten auf Grund der oben abgeleiteten erweiterten Formeln XIX und XXI geben. Dies soll jedoch später in anderem Zusammenhange näher erörtert werden. Hier würde es zu weit führen, und es werden deshalb die betreffenden Substanzen in vorliegender Arbeit im wesentlichen als Umsetzungsprodukte der betreffenden Komponenten bezeichnet und durch ihr Formelbild charakterisiert werden.

Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution.

Während die eine fünfgliedrige Methinkette als Chromophor enthaltenden Furfurolfarbstoffe ein Band in Grün aufweisen, verschiebt sich die Absorption bei den Furfurakroleinfarbstoffen mit der siebengliedrigen Kette nach Orange, so daß bereits blaue Produkte resultieren. Daraus erhellt der große Einfluß, den eine Verlängerung der konjugierten Kohlenstoffkette um je 2 C-Atome besitzt. Dieser Einfluß ist größer, als der irgend einer auxochromen Gruppe. An der Farbvertiefung ist also offenbar jedes Kohlenstoffatom der Kette mit einem bestimmten Effekt beteiligt, der entweder darauf beruht, daß die Zahl der zersplitterten Kohlenstoff-Valenzfelder vermehrt ist, oder darauf, daß die Valenzlinien, welche an den Enden der konjugierten Kohlenstoffkette zum Vorschein kommen müssen, wegen deren größerer Länge, verstärkte Streuung aufweisen.¹⁾ Letzteres scheint das wichtigere Moment zu sein, denn nur dann, wenn die konjugierte Kette ununterbrochen

¹⁾ Im Sinne der modernen, elektronischen Auffassung der Valenz würde dies bedeuten, daß die Lockerung der Elektronen an den endständigen Kohlenstoffatomen besonders groß geworden ist.

verläuft, was stets nur bei Einfügung von 2 n-Kohlenstoffatomen der Fall ist, wird die Farbe vertieft. Die Wirkungsweise der größeren Streuung kann man sich so denken, daß durch sie die Einbeziehung von Valenzlinien des Anions erleichtert wird, wodurch wiederum die Zersplitterung der Valenz bei den α -Kohlenstoffatomen besonders groß werden muß.

Über die Wirkung der auxochromen Gruppen ist Folgendes zu sagen: Die Hydroxylgruppe, welche am Chromophor sitzt, bewirkt eine wesentliche Vertiefung der Farbe, wie aus dem Vergleich der Furfurolfarbstoffe mit den entsprechenden Pyridinfarbstoffen hervorgeht.¹⁾ Die den Furfurakroleinfarbstoffen entsprechenden hydroxylfreien Substanzen sind zwar bis jetzt noch nicht bekannt, sie werden aber sicher erhöhte Farbe aufweisen müssen und sind vermutlich violett²⁾, denn die jüngst³⁾ von mir beschriebenen, eine neungliedrige Kohlenstoffkette enthaltenden Indolfarbstoffe, welche ebenfalls in diese Gruppe gehören, besitzen rein blaue Farbe.

Von viel bedeutsamerem Einfluß für das Zustandekommen der Farbe sind die endständigen auxochromen Aminogruppen. Ihre spezielle Natur macht sich in genau demselben Sinne geltend, wie bei den Pyridinfarbstoffen. Wie ich gemeinsam mit G. A. Becker vor einiger Zeit⁴⁾ gezeigt habe, verschieben die auxochromen Aminogruppen das Hauptabsorptionsband um so weiter nach dem roten Ende des Spektrums zu, je mehr ihnen Affinität zum Eingriff in den Chromophor, d. h. in erster Linie in die beiden endständigen α -Kohlenstoffatome der chromophoren Kette zur Verfügung steht. Aus diesem Grunde zeigt sich auch bei den Furfurakroleinfarbstoffen, daß die Reste cyclischer sekundärer Amine viel stärker wirken, als die von Aminen mit offener Seitenkette. Im einzelnen ergibt sich aus der spektroskopischen Untersuchung genau dieselbe Reihenfolge der Aminreste wie bei den Pyridinfarbstoffen. Die Maxima der Absorption, die wegen

¹⁾ Vgl. hierzu die Dr. Ing.-Dissertation von G. Ebert: „Über im Pyridinskelett substituierte Pyridinfarbstoffe“, Dresden 1913.

²⁾ Andere violette Farbstoffe mit einer siebengliedrigen chromophoren Methinkette sind bereits aufgefunden worden und sollen demnächst beschrieben werden.

³⁾ Dies. Journ. 87, 241.

⁴⁾ Dies. Journ. 85, 353.

König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein. 211

der Zersetzlichkeit der Farbstoffe in alkoholischer Lösung nur auf $\mu\mu$ genau bestimmt werden konnten, sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, die das Gesagte deutlich illustriert.

Farbstoffe aus Furfurakrolein.

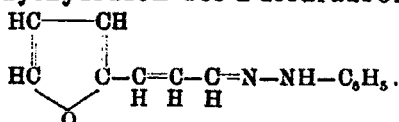
Base	Säure	Maximum der Absorption in $\mu\mu$
Anilin	HClO ₄	625
m-Toluidin	"	631
p-Anisidin	"	644
Methylanilin	"	599
Tetrahydrochinolin	"	632
ana-Methyltetrahydrochinolin	"	637
p-Methyltetrahydrochinolin	"	640
α -Methylphenmorpholin	"	654
Thallin	HBr	656
Dihydro- α -Methylindol	"	657

Experimentelles.

A. Präparativer Teil.

Das Furfurakrolein wurde nach der von Röhmer¹⁾ modifizierten Schmidtschen Vorschrift gewonnen. Es empfiehlt sich, das Präparat aus Ligroin umzukristallisieren, wodurch es am ehesten von gelben Nebenprodukten befreit wird. Man erhält es so in Gestalt reinweißer Nadeln vom Schmp. 54° und dem Sdp. 143° bei 37 mm.

Phenylhydrazon des Furfurakroleins:



Es bildet sich außerordentlich glatt aus den Komponenten in alkoholischer Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fallen zitronengelbe Nadeln aus, die nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Benzin in fast farblose Krystalle vom

¹⁾ Ber. 31, 283.

212 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

Schmp. 132° übergehen. Es bleibe dahingestellt, ob diese Umwandlung etwa auf der Bildung von Stereoisomeren beruht.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als das weiter unten zu beschreibende Zwischenprodukt aus Furfurakrolein und Thallinperchlorat in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Phenylhydrazin umgesetzt wurde. Beim Abdampfen der hellgelb gewordenen Lösung blieb eine Schmiere zurück, in der lange, aus Thallin bestehende Krystalle verteilt waren. Die Schmiere wurde durch Auflösen in Methylalkohol, Wiederausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren des getrockneten Niederschlages aus Benzin gereinigt. Die Substanz erwies sich durch ihren bei 132° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch die Mischprobe als identisch mit obigem Phenylhydrazon.

0,0871 g gaben 10,0 ccm N bei 15° und 743 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON_2$:

N 13,2

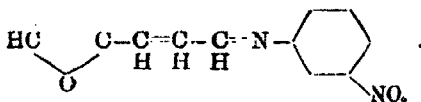
Gefunden:

13,6 %.

Kondensationsprodukt aus Furfurakrolein und

m-Nitranilin,

HC—CH



Erhitzt man äquimolekulare Mengen der Komponenten, gelöst in der 10fachen Menge Alkohol, zum Kochen, so scheidet sich ein Krystallbrei aus, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 105° liefert. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

0,1435 g gaben 15 ccm N bei 14° und 740 mm.

Ber. für $C_{13}H_{10}O_3N_2$:

N 11,6

Gefunden:

11,9 %.

Versetzt man die alkoholische Lösung dieser Schiff'schen Base mit der berechneten Menge Überchlorsäure, so krystallisiert ein Perchlorat in gut ausgebildeten, orangefarbenen Prismen. Die Substanz weist große Ähnlichkeit mit den unten zu beschreibenden Farbstoffzwischenprodukten aus Furfurakrolein auf, ist dagegen in ihren Eigenschaften, besonders hinsichtlich ihrer Farbnatur, stark verschieden von dem Perchlorat des Kondensationsproduktes von Furfurol mit m-Nitranilin.

Beim Übergießen mit einer primären oder sekundären aromatischen Base erfolgt sofort Bildung eines blauen Farbstoffes.

0,0865 g gaben 0,0884 g AgCl.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_2N_2 \cdot HClO_4$:

Cl 10,35

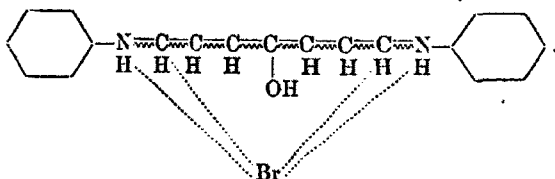
Gefunden:

10,9 %.

Farbstoffe.

Die Darstellung der blauen Furfurakroleinfarbstoffe geschah ganz allgemein so, wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde. Als typische Beispiele seien zunächst die beiden folgenden aufgeführt; bei den anderen Farbstoffen gestaltete sich die Darstellung ganz analog.

Farbstoffbromid aus Anilin,



1 g Furfurakrolein und 1,53 g Anilin werden in 5 ccm Äthylalkohol gelöst. Die Flüssigkeit wird mit Eis-Kochsalz-Kältemischung auf ca. -20° heruntergekühlt, worauf man allmählich 4,5 ccm alkoholischer Bromwasserstoffsäure hinzufügt, die man erhalten hat durch Vermischen von 1 ccm konzentrierter wässriger Säure ($s = 1,49$) mit 4 ccm Äthylalkohol. Nach einiger Zeit beginnt sich aus der tief blaugrün gefärbten Flüssigkeit ein dicker, schwarzer, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Brei des Farbstoffes auszuschcheiden. Wenn die Krystallisation — was manchmal der Fall ist — nicht spontan erfolgt, setzt man einen Tropfen Wasser und dann unter Umrühren überschüssigen Äther zu. Zur Reinigung gießt man den Krystallbrei auf Ton und wäscht ihn mit Äther aus. Nach dem Trocknen wiederholt man auf einem anderen Tonteller dieselbe Manipulation mit Wasser und schließlich mit einer Mischung von einem Teil Methylalkohol und ca. vier Teilen Äther. Das so erhaltene dunkelblaugrüne Krystallpulver wird im Exsiccator getrocknet. Die Substanz löst sich spielend leicht in Äthyl- und Methylalkohol mit intensiv blauer,

214 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

einen Stich ins Grüne aufweisender Farbe. Das Maximum der Absorption liegt bei 625 $\mu\mu$. Die Lösungen verblässen sehr bald. Der Farbstoff schmilzt bei ca. 102°.

0,1518 g gaben 0,0726 g AgBr.

Ber. für $C_{19}H_{19}ON_2Br.H_2O$:
Br 20,54

Gefunden:
20,35 %.

Perchlorat des Anilinfarbstoffes.

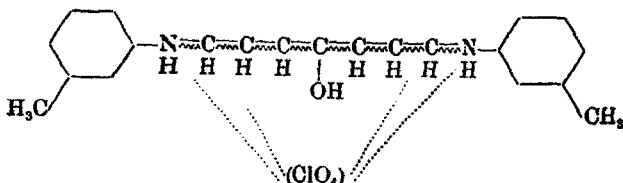
0,6 g Furfurakrolein und 1 g Anilin geben, in 20 ccm kaltem Äthylalkohol gelöst, beim Versetzen mit 0,7 ccm 50 prozent. $HClO_4$ direkt einen Brei blauer Nadeln, nachdem sich die Lösung vorher braun und grün gefärbt hat. Reinigung wie beim Bromid. Schmp. 90°.

0,1592 g gaben 0,0557 g AgCl.

Ber. für $C_{19}H_{19}O_2N_2Cl.H_2O$:
Cl 8,66

Gefunden:
8,65 %.

Farbstoffperchlorat aus m-Toluidin,



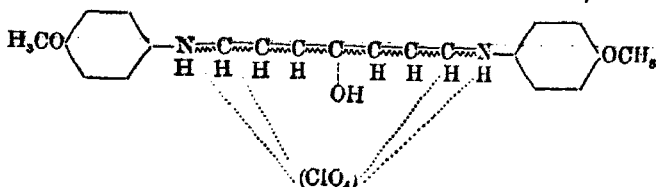
Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in äthylalkoholischer Lösung dargestellt, bildet der Farbstoff prächtig blaugrüne Nadeln vom Schmp. 108°. Das Maximum der Absorption liegt bei 631 $\mu\mu$.

0,0706 g gaben 0,0405 g H_2O und 0,1507 g CO_2 .

Ber. für $C_{21}H_{23}O_2N_2Cl$:
C 57,9
H 5,8

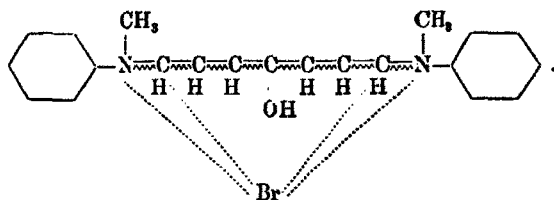
Gefunden:
58,2 %
6,3 „.

Perchlorat des p-Anisidinfarbstoffes,



Bildet sich etwas schwieriger, offenbar wegen erleichterter hydrolytischer Spaltung.¹⁾ Schmp. ca. 115°. Hauptabsorption bei 644 $\mu\mu$.

Bromid des Monomethylanilinfarbstoffes,



1 g Furfurakrolein, 1,8 g Monomethylanilin und 5 ccm Methylalkohol werden in einer Kältemischung allmählich mit 4,5 ccm der oben beschriebenen Bromwasserstoffsäure versetzt. Es tritt sofort grünblaue Färbung auf, die mehr und mehr zunimmt. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, bestehend aus feinen blauen Nadeln, die beim Betrachten unter dem Mikroskop ein wundervolles Farbenspiel zeigen. Man reinigt den Körper durch Abpressen auf Ton und sorgfältiges Auswaschen mit Äther. Er bildet dann reinblaue, schimmernde Nadeln vom Schmp. 103°. Seine alkoholischen Lösungen sind blau mit einem Stich ins Violette gefärbt. Die Nuance ist nahezu identisch mit der des gewöhnlichen blauen Cyanins, nur um eine Schattierung tiefer. Die Lösung verändert beim Stehen ihre Farbe immer mehr nach Rot zu. In dünner Schicht sieht sie schließlich grün aus.

Kocht man die methylalkoholische Lösung des Farbstoffes mit Wasser, so wird, wie am Geruch leicht zu erkennen ist, Methylanilin abgespalten. Am glattesten erfolgt die Spaltung, wenn der Lösung ein wenig Natriumcarbonat hinzugefügt wird. — Gegen Anilin verhält sich das unzersetzte Methylanilid ganz analog wie die vom Pyridin derivierenden Körper: Es wird in das blaugrün gefärbte Dianilid übergeführt.

¹⁾ Mit p-Bromanilin gelang es aus demselben Grunde überhaupt nicht, den Farbstoff in Substanz zu isolieren, obwohl er sich natürlich in beträchtlicher Menge bildet. Der verringerte basische Charakter des Amins wirkt eben sehr begünstigend für die Zersetzung.

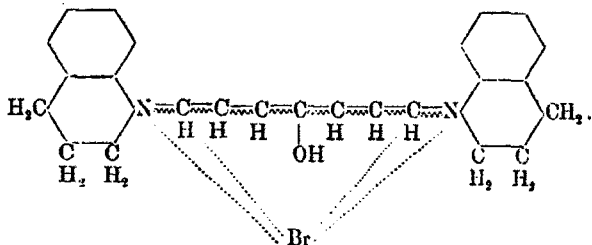
216 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

- 0,2312 g gaben 0,1084 g AgBr.
- 0,2164 g gaben 12,4 ccm N bei 12° und 756 mm.

Ber. für $C_{21}H_{27}ON_2Br \cdot H_2O$:		Gefunden:
Br	19,17	19,58 %
N	6,73	6,73 „

Das zugehörige Perchlorat wurde zunächst nur schmierig erhalten, konnte aber durch vorsichtiges Behandeln mit Alkohol und Äther in prächtig glänzende, blaue Krystallnadeln vom Schmp. 110° verwandelt werden. Seine alkoholische Lösung ist wie diejenige des Bromids violettblau. Das Maximum der Absorption liegt bei 599 $\mu\mu$.

Farbstoffbromid aus Tetrahydrochinolin,

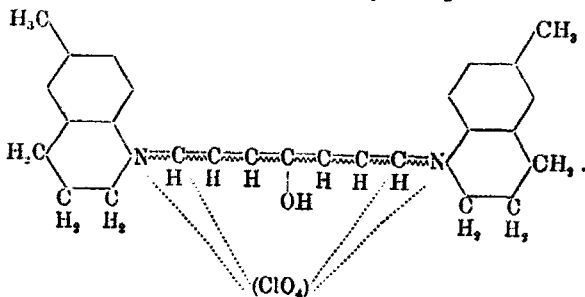


Zur Darstellung braucht nicht stark gekühlt zu werden, da sich die Verbindung außerordentlich glatt bildet in Gestalt prachtvoll blauer Nadeln, die in trockenem Zustande lange Zeit unzersetzt haltbar sind. Schmp. ca. 125°. Die Hauptabsorption der alkoholischen, rein blauen Lösung des Farbstoffes liegt bei 632 $\mu\mu$.

0,2642 g gaben 0,1089 g AgBr.		
Ber. für $C_{25}H_{27}ON_2Br \cdot H_2O$:		Gefunden:
Br	17,0	16,75 %

Das entsprechende Perchlorat entsteht noch glatter, so daß es sich ohne weiteres bei einem Reagensglasversuch analysenrein gewinnen läßt. Es bildet prächtig blaue Nadeln vom Schmp. 118°.

Farbstoffperchlorat aus Tetrahydro-p-Toluchinolin,



Die Substanz bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur in hochprozentiger Ausbeute, da sie ziemlich schwer löslich in Alkohol und relativ beständig ist. Schmp. 182°. Der Farbstoff scheint beim Trocknen im Vakuum bei 60° Wasser zu verlieren, wofür das Ergebnis folgender Analyse¹⁾ spricht.

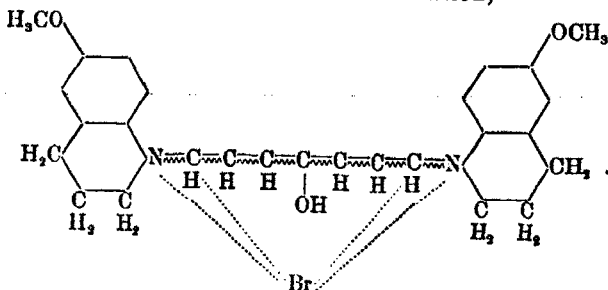
0,1901 g gaben 0,5408 g AgCl.

Ber. für C₁₁H₉O₂N₂Cl:
Cl 7,11

Gefunden:
7,13 %.

In ganz analoger Weise wurde aus ana-(5)-Methyltetrahydrochinolin ein etwas leichter löslicher blauer Farbstoff vom Schmp. 126° gewonnen, dessen Hauptabsorption bei 637 $\mu\mu$ liegt.

Farbstoffbromid aus Thallin,



Bei der Darstellung dieser Verbindung ist es rätlich, einen gewissen Überschuß von Thallin in ganz konzentrierter

¹⁾ Die Chlorbestimmung der Perchlorate wurde in einfachster Weise durch Glühen mit chemisch reinem Natriumcarbonat im Platintiegel und Ausfällen der in verdünnter Salpetersäure gelösten Schmelze mit Silbernitrat bewirkt.

218 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

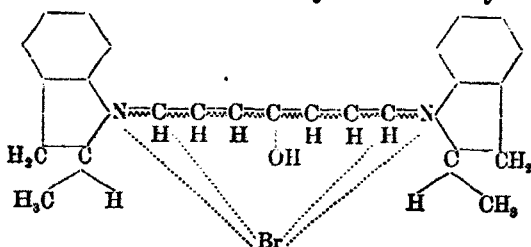
alkoholischer Lösung zur Verwendung zu bringen und nicht allzu stark zu kühlen. Der Farbstoff bildet blaugrün schillernde, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 129°. Das Maximum der Absorption liegt bei 656 $\mu\mu$.

0,1147 g gaben 0,2549 g CO₂ und 0,0633 g H₂O.

Ber. für C ₁₇ H ₂₁ O ₃ N ₂ Br.H ₂ O:		Gefunden:
C	61,23	60,65 %.
H	6,27	6,13 „.

Das entsprechende Perchlorat bildet noch schwerer lösliche, ganz ähnlich aussehende Nadeln vom Schmp. 121°.

Farbstoffbromid aus Dihydro- α -methylindol,



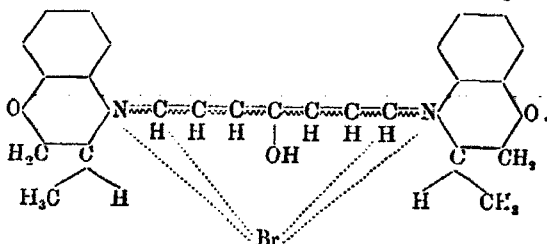
Das Produkt ist leichter löslich als die Tetrahydrochinolin-derivate und fällt deshalb erst auf Zusatz von Alkohol und Äther aus. Es bildet metallisch glänzende, grüne Nadelchen vom Schmp. 138°. In alkoholischer Lösung weist es von allen dargestellten Farbstoffen die tiefste Färbung auf, da sein Absorptionsmaximum bei 657 $\mu\mu$ liegt.

0,1943 g gaben 10,1 ccm N bei 13° und 756 mm.

Ber. für C ₂₁ H ₂₇ ON ₂ Br.H ₂ O:		Gefunden:
N	6,0	6,2 %.

Das zugehörige Perchlorat ist etwas leichter zu gewinnen, da es schwerer löslich ist. Schmp. 131°.

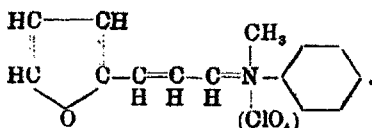
Farbstoffbromid aus α -Methylphenmorpholin,



Es ist erforderlich, einen Überschuß an Base zu nehmen, da der Farbstoff relativ zersetzlich ist. Schmp. 121°. Maximum der Absorption 654 $\mu\mu$.

Spaltungs- resp. Zwischenprodukte der Furfurakroleinfarbstoffe.

Kondensationsprodukt von Furfurakrolein mit 1 Mol. Methylanilinperchlorat,



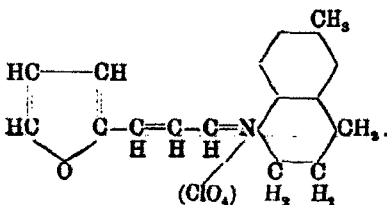
Die Substanz wurde gewonnen durch Spaltung des oben beschriebenen Methylanilinfarbstoffes mit Eisessig. Die Lösung färbt sich schon bei kurzem Erhitzen grün und schließlich gelb. In der Kälte krystallisierten dann schmutziggelbe Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in rein zitronengelbe Krystalle vom Schmp. 176° übergingen.

0,1302 g gaben 0,2583 g CO₂ und 0,0556 g H₂O.

Ber. für C ₁₄ H ₁₄ O ₄ NCl:		Gefunden:
C	53,9	54,1 %
H	4,5	4,75 „

Die Substanz verwandelt sich beim Übergießen mit Methylanilin sofort wieder in den ursprünglichen violettblauen Farbstoff zurück.

Kondensationsprodukt aus Furfurakrolein und Tetrahydro-p-toluchinolin-Perchlorat,



Die Verbindung wurde auf doppelte Weise dargestellt.
1. ganz ähnlich wie die vorige Substanz durch Kochen des

220 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

entsprechenden Farbstoffes mit Eisessig und 2. durch direkte Synthese. Letztere sei kurz geschildert.

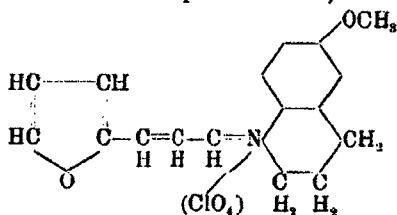
0,6 g Furfurakrolein, gelöst in 30 ccm Alkohol, wurden mit 0,7 ccm 50 prozent. Überchlorsäure versetzt, worauf man eine Lösung von 0,73 g Base und 10 ccm Alkohol zusetzte, unter gleichzeitiger Kühlung mit Kältemischung. Es schied sich ein brauner Krystallbrei ab, der durch Umkrystallisieren aus Eisessig ein Gemisch langer gelber und roter Nadeln lieferte vom Schmp. 204°. Genau dasselbe Gemisch war bei der Darstellung des Zwischenproduktes durch Spaltung des blauen Farbstoffes erhalten worden. Erhitzt man es längere Zeit auf 140°—150°, so erfolgt keine Gewichtsabnahme, doch gehen die gelben Nadeln größtenteils in die roten über, was sich unter dem Mikroskop recht gut beobachten läßt. Eine Trennung der roten und gelben Modifikationen durch irgendwelche Lösungsmittel gelang nicht. Daß die gelbe Form nicht etwa Krystallwasser enthält, geht aus dem eben beschriebenen Trockenversuch und aus der Tatsache hervor, daß beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid die Substanz unverändert zurückgewonnen wurde. Die Analyse des Gemisches stimmte scharf auf die erwartete Zusammensetzung. Die auffallende Erscheinung wurde bisher noch nicht näher untersucht. Sie kann entweder darauf beruhen, daß sich geometrische Isomere gebildet haben, von denen das eine farbiger ist als das andere, oder es handelt sich um einen ausgesprochenen Fall von sogenannter Chromoisomerie im Sinne von Hantzsch. Das Produkt würde dann mehr den Zustand der Ammoniumform, das andere den der Carboniumform repräsentieren. An der Stabilisierung der beiden Formen, die alle beide sehr beständig sind und nebeneinander existieren können, könnte sehr wohl die geometrische Konfiguration mit schuld sein.

0,1176 g des Gemisches der roten und gelben Formen gaben 4,0 ccm N bei 13° und 767 mm.

0,1392 g gaben 0,2954 g CO₂ und 0,0650 g H₂O.

Ber. für C ₁₇ H ₁₃ O ₂ NCl:		Gefunden:
C	58,1	57,9 %
H	5,1	5,2 „
N	4,0	4,1 „

Kondensationsprodukt aus Furfurakrolein und
Thallinperchlorat,



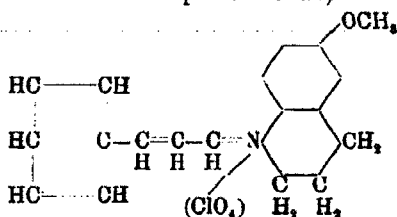
Beim Zusammenbringen einer gekühlten Lösung von 0,6 g Furfurakrolein in 0,7 ccm 50 prozent. HClO_4 und 35 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0,8 g Thallinbase in 10 ccm Alkohol trat eine olivbraune Färbung auf, und es schied sich sehr bald ein ziegelroter Krystallbrei ab. Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig, wodurch etwas beigemengter blauer Farbstoff entfernt wurde, entstanden rote, bläulich schillernde Nadeln, die ganz das Aussehen der Chromsäurekrystalle zeigten. Schmp. 188° . Die Absorptionskurve ist im theoretischen Teil zu finden.

0,1150 g gaben 0,0457 g AgCl.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NCl}$:
Cl 9,65

Gefunden:
9,83 %.

Kondensationsprodukt aus Zimtaldehyd und
Thallinperchlorat,



Der Aldehyd vereinigt sich mit Thallinbase unter Wärmeentwicklung zu einem Additionsprodukt. Setzt man dann Alkohol und 1 Mol. Überchlorsäure zu, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Am besten verwendet man von vornherein eine alkoholische Lösung, indem man beispielsweise 2,6 g Zimtaldehyd und 3,2 g Thallin in 40 ccm Äthylalkohol in der

222 König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein.

Hitze löst und 3 ccm 40 procent. Überchlorsäure zusetzt. Die beim Erkalten auskrystallisierende Substanz wird aus viel Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält prächtige, orangefarbene, oft zu farrenkrautartigen Gebilden verwachsene Krystalle. Schmp. 204°. Da das Salz aus Essigsäureanhydrid mit demselben Schmelzpunkt krystallisiert, kann es kein Krystallwasser enthalten, was durch die Analyse bestätigt wird. Die Substanz ist verhältnismäßig beständig, denn sie läßt sich sogar aus Wasser zum großen Teil unzersetzt krystallisieren. Wegen der Absorptionskurve vgl. Fig. 3 S. 205.

0,1116 g gaben 0,0430 g AgCl.

0,0940 g gaben 3,2 ccm N bei 13° und 758 mm.

0,1586 g gaben 0,3871 g CO₂ und 0,0746 g H₂O.

Ber. für C ₁₉ H ₂₀ O ₈ NCl:		Gefunden:
C	60,5	59,8 %
H	5,1	5,4 „
N	3,74	4,0 „
Cl	9,4	9,54 „

Das dem Perchlorat entsprechende Bromid ist in analoger Weise zu gewinnen und stellt, aus Alkohol krystallisiert, lange orangefarbene Nadeln vom Schmp. 185° dar. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,1880 g gaben 0,0916 g AgBr.

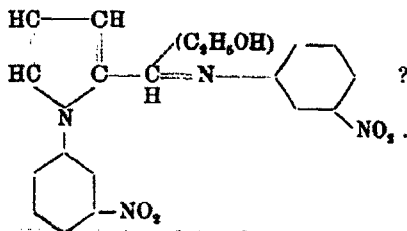
Ber. für C₁₉H₂₀ONBr₂·H₂O:

Br 21,27

Gefunden:

21,3 %.

Farbbase aus Furfurole und m-Nitranilin,



Die Darstellung erfolgte genau nach den Angaben von Schiff.¹⁾ Nach mehrtägigem Stehen schieden sich orange-

¹⁾ Ann. Chem. 201, 357.

König: Über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein. 223

gelbe Krusten ab, die aus Alkohol weiter umkrystallisiert wurden und den Schmp. 167°—168° zeigten.

Analysenresultate.

- I. 0,1006 g gaben 0,2187 g CO₂ und 0,0412 g H₂O.
- II. 0,1012 g gaben 0,2214 g CO₂ und 0,0406 g H₂O.
- III. 0,1523 g gaben 19,3 ccm N bei 13° und 766 mm.
- IV. 0,2605 g gaben 83,9 ccm N bei 13° und 761 mm.

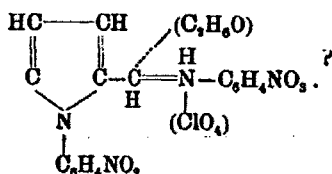
Berechnet für		Berechnet für	Gefunden:	
C ₁₇ H ₁₇ O ₄ N ₄ · C ₂ H ₅ O:		C ₁₁ H ₁₀ O ₄ N ₂ (nach Schiff):		
C	59,6	56,4	59,3	59,0 %
H	4,8	4,3	4,5	4,3 „
N	14,7	11,95	15,0	15,35 „

Molekulargewichtsbestimmung.

Im Eykmanschen Depressimeter gaben 0,2449 g Substanz, in 8,0140 g Phenol (Konstante: 72) gelöst, eine Schmelzpunktdesspression von 0,56°.

Berechnet für		Berechnet für	Gefunden:
C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N ₄ :		C ₁₁ H ₁₀ O ₄ N ₂ (nach Schiff):	
M	382	234	353.

Perchlorat der Base,



Es bildet sich leicht beim Zusatz der äquivalenten Menge Überchlorsäure zur alkoholischen Lösung der Base als dicker, braunroter, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Krystallbrei. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 173° unter Zersetzung.

Die alkoholische Lösung ist rein rot gefärbt.

0,1362 g gaben 13,6 ccm N bei 11° und 763 mm.

Berechnet für		Berechnet für	Gefunden:
C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N ₄ · HClO ₄ · C ₂ H ₅ O:		C ₁₁ H ₁₀ O ₄ N ₂ · HClO ₄ :	
N	11,65	8,36	12,0 %.

B. Spektroskopischer Teil.

Die Ermittlung der Absorption der Farbstoffe im sichtbaren Teil des Spektrums wurde mit dem äußerst handlichen von der Firma Zeiss vor einigen Jahren konstruierten Gitterspektroskop vorgenommen, welches direkte Ablesung der Wellenlängen in A.-E. gestattet. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe. Zur Verwendung gelangten konzentrierte, ganz frisch hergestellte Lösungen. Es ist nötig, die Messungen außerordentlich schnell vorzunehmen, da die Geschwindigkeit der Spaltung, die sich in Entfärbung äußert, bei den meisten Farbstoffen sehr groß ist.

Die Verwendung eines nach speziellen Angaben von Zeiss schon vor längerer Zeit neu konstruierten Absorptionsgefäßes mit veränderlicher Schichtdicke erleichterte die Untersuchung außerordentlich. Dieses Absorptionsgefäß ist vor allen Dingen auch für Ultraviolettuntersuchungen zu verwenden, bei denen es mir und meinen Mitarbeitern die trefflichsten Dienste geleistet hat. Es ist nebstehend abgebildet.

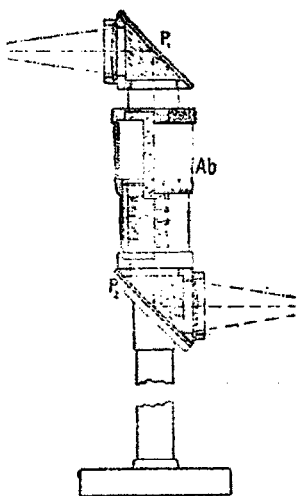


Fig. 4.

Das eigentliche Gefäß *Ab* besteht aus einem unten gut abgeschliffenen, gläsernen Hohlzylinder, der von einer mittels Bleiring und Schraubendichtung angepreßten, planparallelen Quarzplatte abgeschlossen ist. In diesen Zylinder kann durch Schrauben ein vertikaler Quarz-

zylinder auf $\frac{1}{100}$ mm genau eingesenkt werden. Zwei rechtwinklige Quarzprismen (P_1 und P_2), vor denen Kondensatorlinsen aus Quarz angebracht sind, gestatten es, das horizontal einfallende Licht vertikal durch das Gefäß und hernach wieder horizontal in den Spektralapparat zu senden. Die Hauptvorzüge dieses Absorptionsgefäßes sind die folgenden:

1. Das ziemlich große Intervall zwischen der herzustellenden maximalen Schichtdicke 20 mm und der minimalen Schichtdicke von 0,01 mm ermöglicht es in sehr vielen Fällen, Absorptionskurven bei einer einzigen Verdünnung aufzunehmen; 2. die Einstellung geschieht infolge der vertikalen Stellung außerordentlich genau und bequem im Handumdrehen; 3. man kann fast jedes Lösungsmittel verwenden, weil eine Kittung des Gefäßes vermieden ist.

Die Bestimmung der Absorptionsgrenzen im ultravioletten Teil wurde auf photographischem Wege mittelst eines kleinen, sehr empfehlenswerten, weil für die meisten Untersuchungen vollkommen ausreichenden Quarzspektrographen von Gehrke & Reichenheim¹⁾ ausgeführt. Als Lichtquelle diente eine Funkenstrecke zwischen einer Ferromolybdän- und einer Ferrowolframelektrode. Die benutzte Anordnung, bei welcher zwei Funkenstrecken parallel und dazwischen kaskadenartig drei große Kondensatoren geschaltet waren, erzeugt ein Spektrum, das zwischen dem eines Funkens und dem eines Bogens liegt und Linien beider vereinigt. Es ist bei weitem kontinuierlicher als das reine Eisenspektrum und erstreckt sich fast gleichmäßig bis zu Wellenlängen von ca. 2200 A.-E.

Als oberste und unterste Aufnahme auf jeder Platte wurde das Spektrum des Heliums gewählt. Die Aufnahmen wurden so ausgeführt, daß die Logarithmen der aufeinander folgenden Schichtdicken linear anstiegen, wodurch die auf den Platten sichtbaren Kurven schon die übliche Form aufwiesen. Die Colorplatten²⁾ wurden bei jeder Aufnahme 25 Sekunden lang bei einer Spaltbreite von 0,02 mm belichtet und dann 5 Minuten lang mit stets frischem Ortholentwickler von 16° im Dunkeln entwickelt.

Um die Absorptionsgrenzen in A.-E. angeben zu können, wurde eine sogenannte Standardplatte auf folgende Weise hergestellt.³⁾ Eine Platte, auf welcher die Spektren von He, Hg,

¹⁾ Zu beziehen von der Firma Fuess, Steglitz.

²⁾ Westendorp & Wehner, Köln.

³⁾ Diese Arbeit konnte von Herrn Dr. K. Blumrich (vgl. dessen oben zitierte Dissertation) im Wissenschaftlich-Photographischen Institut des Herrn Prof. Dr. R. Luther ausgeführt werden, dem dafür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Cd, Zn, Pb, Cu und Ferromolybdän-Ferrowolfram untereinander aufgenommen waren, wurde auf Bromsilberpapier im Verhältnis 1:6 vergrößert. Auf dieser Vergrößerung ließen sich unter Benützung des Atlas von Hagenbach und Koenen und der physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Boernstein leicht die Linien der Spektren identifizieren. Nun wurde der Abstand jeder Linie der Vergrößerung von einem beliebigen Punkte, etwa der Linie 3188 A.-E. des Heliums als Ordinate, und die dafür gefundene Wellenlänge als zugehörige Abszisse aufgetragen. Durch die erhaltenen Punkte ließ sich die Dispersionskurve des Quarzprismas des Spektrographen legen. Nach dieser Kurve konnte die Zeichnung einer Skala erfolgen, auf der oben und unten die wichtigsten Linien des Heliumspektrums eingetragen wurden. Hierauf wurde die Zeichnung wieder auf den Maßstab der Aufnahmen verkleinert und Diapositive davon hergestellt. Die aufgenommenen Spektrophotogramme wurden ausgewertet, indem man die Standardplatte und die Absorptionsaufnahmen mit ihren Heliumlinien zur Deckung brachte.

Die Kurven sind nach den so erhaltenen Ablesungen in üblicher Weise konstruiert. Sie sind im theoretischen Teil abgebildet.

Dresden, April 1913.

Zur Kenntnis des Oxindols und Thiooxindols;

von

Charles Marschalk.

[Aus dem organischen Laboratorium der Städt. Höheren Chemieschule zu Mülhausen i/Elsaß.]

Vor einiger Zeit habe ich an anderer Stelle über die Umwandlungen des Oxindols in sein Sauerstoff- bzw. Schwefelisologes berichtet.¹⁾ Unterdessen wurden die Arbeiten weiter geführt, manches Neue ist hinzugekommen, manche der beschriebenen Methoden verbessert worden, und da ich mich wegen meines im August 1912 erfolgten Übertritts in die Industrie genötigt sehe, die Arbeiten auf diesem Gebiete einzustellen, erachte ich es für zweckmäßig, über meine bisherigen Resultate zusammenfassend zu referieren.

Seitdem A. Wahl²⁾ in seinen interessanten Arbeiten gezeigt hat, daß das Oxindol eine reaktionsfähige Methylengruppe besitzt, die imstande ist, sich mit aromatischen Aldehyden und Ketonen unter Bildung von Chromogenen zu kondensieren, hat diese Verbindung an Interesse sehr gewonnen. Die schwere Zugänglichkeit des Oxindols wirkte aber stark hemmend auf das Studium dieses Gebietes. Es ist mir nun gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, welches erlaubt, in relativ einfacher Weise größere Mengen von Oxindol zu gewinnen.

Als Ausgangsmaterial diente mir das heute leicht zugängliche Isatin; mit Natriumhydrosulfit läßt sich dasselbe in wäßriger Suspension glatt zum Dioxindol reduzieren, wobei die Konzentrationsverhältnisse derart gewählt werden können, daß beim Erkalten das Dioxindol in guter Ausbeute auskristallisiert. Behandelt man das Dioxindol in wäßrig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam und einem Überschuß von Kohlensäure, so erhält man in befriedigender Ausbeute das Oxindol.

¹⁾ Ber. 45, 582, 1481.

²⁾ Wahl und Baguard, Compt. rend. 148, 714 (1909); Bull. soc. chim. [4] 11, 713 (1912).

Bekanntlich ist das Oxindol als Laktam der o-Amidophenyllessigsäure aufzufassen, entsteht aus dieser Säure spontan und läßt sich auch mit Barytwasser bei 150° zum Baryumsalz der genannten Säure aufspalten. Es erschien mir nun interessant zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, von dem o-amidophenyllessigsäuren Baryum ausgehend zur o-Diazophenyllessigsäure zu gelangen. Der Ersatz der Diazogruppe in letzterer Verbindung durch die Radikale OH bzw. SH hätte einerseits zur bereits bekannten o-Oxyphenyllessigsäure geführt, andererseits zur noch unbekanntenen o-Mercaptophenyllessigsäure. Die erstgenannte dieser Säuren geht bei der Destillation in ihr Laktam, das Isocoumaranon, über, wie bereits v. Baeyer und Fritsch¹⁾ gezeigt haben, die Wahrscheinlichkeit war also groß, daß auch die Säure, welche an Stelle der OH-Gruppe das Radikal SH besäße, ein inneres Anhydrid bilden würde, eine Verbindung, die als das Schwefelisologe des Oxindols aufzufassen wäre und von der ich analoge Reaktionen erhoffte. Dies war insofern begründet, als auch das Sauerstoffisologe des Oxindols, das Isocoumaranon, sich unter geeigneten Verhältnissen mit aromatischen Aldehyden und Ketonen kondensieren läßt, genau wie das Oxindol.²⁾

Meine Versuche in dieser Richtung haben meine Erwartungen vollauf bestätigt.

Die Aufspaltung des Oxindols zum o-amidophenyllessigsäuren Baryum erfolgt sehr glatt und kann leicht mit größeren Mengen im Autoklaven durchgeführt werden.

Zur Diazotierung der erhaltenen Säure benutzte ich das Verfahren, welches v. Baeyer und Fritsch³⁾ vor Jahren zur Darstellung der o-Diazobenzoylameisensäure aus isatinsäurem Natrium verwendet haben: Das Gemisch aus o-amidophenyllessigsäurem Salz (Baryum- bzw. Natriumsalz) mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung wurde in gekühlte Säure eingetragen; dadurch wird erreicht, daß die im ersten Moment freigesetzte o-Amidophenyllessigsäure sofort diazotiert wird, bevor sie Zeit findet, in ihr Laktam überzugehen.

¹⁾ Ber. 17, 975 (1884).

²⁾ Ber. 42, 834.

³⁾ Ber. 17, 973.

Durch Verkochen der erhaltenen Diazolösung wurde die o-Oxyphenylelessigsäure erhalten, durch Destillation dieser letzteren das Isocumaranon. Die Überführung des Oxindols in sein Analogon der Cumaronreihe war somit verwirklicht.

Etwas größere Schwierigkeiten bereitete die Umwandlung in sein Schwefelisologes. Der Ersatz der Diazogruppe in der o-Diazophenylelessigsäure durch das Radikal SH wurde einerseits nach Gattermann mit Kaliumkupferrhodanür über die o-Rhodanphenylelessigsäure bewerkstelligt, andererseits nach Leukhart mit Kaliumxanthogenat; auf die Reindarstellung des intermediär erhaltenen Xanthogenats habe ich verzichtet.

Nach beiden Methoden, von denen jedoch nur die letztgenannte praktischen Wert hat, erhielt ich dasselbe Mercaptan. Bei der Destillation desselben oder bei Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, am besten Phosphorpentoxyd in Benzollösung¹⁾, erfolgte Ringschluß unter Bildung des Schwefelisologen des Oxindols, des 2-Keto-dihydro-1-thionaphtens, das ich aus Analogie zu seinem Stellungsisomeren, dem Thioindoxyl, als Thiooxindol ansprechen möchte.

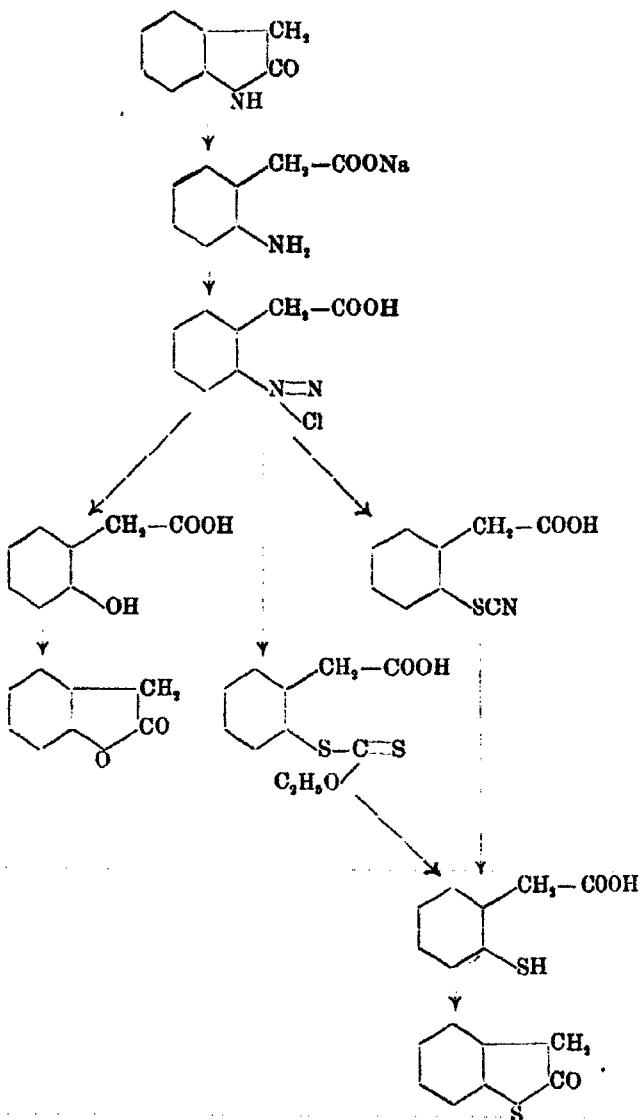
Durch die erwähnten Synthesen ist gleichzeitig eine genetische Verknüpfung der Indolreihe mit der Cumaron- und Thionaphtenreihe gegeben. (Vgl. die Strukturformel auf der folgenden Seite.)

Wir haben uns nun eingehend mit dem Studium des Thiooxindols beschäftigt und konnten dabei feststellen, daß es sich in seinem chemischen Verhalten dem Oxindol sehr analog verhält, in anderen Reaktionen hat es gewisse Ähnlichkeit mit dem Isocumaranon.

Wie dieses wird es durch kochendes Alkali aufgespalten zum entsprechenden Salz der o-Mercaptophenylelessigsäure, aus dem durch Ansäuern die freie Säure erhalten werden kann.

In kalter Natronlauge ist das Thiooxindol ebenfalls löslich, läßt sich mit Äther nicht extrahieren, und wird beim Ansäuern wieder unverändert in Freiheit gesetzt; diese Tatsache läßt darauf schließen, daß das Thiooxindol in einer tautomeren Form reagieren könnte, ähnlich dem Thioindoxyl. Das Oxindol

¹⁾ Vgl. Ber. 45, 1542.



ist ja, wie schon v. Baeyer angibt, ebenfalls in Alkali leichter löslich als in Wasser, läßt sich allerdings der alkalischen Lösung mit Äther entziehen; diese letztere Tatsache würde dennoch die Existenz eines Natronsalzes nicht ausschließen,

denn es sind verschiedene Fälle bekannt, in denen sich Phenole aus ihren alkalischen Lösungen mit Äther extrahieren lassen.

Die Verhältnisse liegen beim Oxindol jedoch komplizierter, da immerhin Salzbildung an der Imidgruppe denkbar ist, eine Möglichkeit, die beim Thiooxindol wegfällt. Sowohl bezüglich der eventuellen Tautomerie beim Thiooxindol, als auch in der Deutung der Schmelzpunktverschiedenheiten verschiedener Thiooxindolpräparate muß ich mich jeder Voreiligkeit enthalten; ich begnüge mich, die gemachten Beobachtungen anzuführen, da ich leider nicht mehr die nötige Zeit hatte, um diese theoretisch interessanten Fragen restlos zu lösen. Erwähnt sei nur, daß Störmer zwei Modifikationen des Isocumaranon¹⁾ gefaßt hat²⁾, eine labile und eine stabile, es wäre also nicht ausgeschlossen, daß auch beim Thiooxindol ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Am eingehendsten haben wir die Reaktionen der Methylengruppe des Thiooxindols studiert und darin eine große Analogie zum Oxindol feststellen können.

Das Thiooxindol reagiert leicht mit salpetriger Säure unter Bildung des von Friedländer³⁾ aus Thionaphtenchinon erhaltenen Thionaphtenchinon-3-oxims. Es kuppelt ferner in essigsaurer Lösung mit diazotierten Aminen der Benzol- und Naphthalinreihe unter Bildung von Farbstoffen; ob dieselben als wahre Azokörper aufzufassen sind, oder identisch sind mit den Phenylhydrazonen des Thionaphtenchinons, darüber können wir uns hier kein abschließendes Urteil erlauben.

Auffallend ist die große Unregelmäßigkeit im Reaktionsvermögen des Thiooxindols mit aromatischen Aldehyden. Wir haben bisher nur zwei wohldefinierte Kondensationsprodukte erhalten können, diejenigen mit p-Dimethylamidobenzaldehyd und mit o-Methoxybenzaldehyd. Die genannten Chromogene, welche den Isoindogeniden und Isooxindogeniden³⁾ analog als Isothioindogenide angesprochen werden sollen, bilden sich mit großer Leichtigkeit; den einfachsten Repräsentanten aus Benzaldehyd hingegen konnten wir bis jetzt nicht erhalten.

Gegen alkoholisches Kali verhalten sich die Isothio-

¹⁾ Ann. chem. 313, 83.

²⁾ Ber. 41, 236.

³⁾ Ber. 42, 829; Revue générales des matières colorantes 1909, 314.

indogenide analog den Isooxindogeniden, sie werden aufgespalten, vermutlich zu den entsprechenden Zimtsäurederivaten.¹⁾

Das größte Interesse beanspruchen jedoch diejenigen Kondensationsreaktionen, welche, vom Thiooxindol ausgehend, zu indigoiden Farbstoffen führen. Ebenso wie aus Oxindol lassen sich mit geeigneten Komponenten Farbstoffe vom Indirubintypus und vom Isoindigotypus aufbauen. So erhielten wir z. B. mit α -Isatinanilid den 3-Thionaphten-2-indolindigo, mit Acetnaphtenchinon den 3-Thionaphten-acetnaphtenindigo; das Thionaphtenchinon-dimethylanil liefert das Thioindrubin; alles Farbstoffe, die Friedländer²⁾ bereits auf anderem Wege erhalten und beschrieben hat.

Die Versuche, das Analogon des Isoindigos, den Isothioindigo durch Kondensation des Thiooxindols mit Thionaphtenchinon darzustellen, konnten leider nicht mehr zu Ende geführt werden, hingegen ist es uns gelungen, den 3-Thionaphten-3-indolindigo³⁾ und zwei seiner Halogenderivate darzustellen durch Kondensation von Thiooxindol mit Isatin bzw. Halogenisatinen. Es sind dies braune Farbstoffe, die sich jedoch nicht unzersetzt verküpfen lassen.

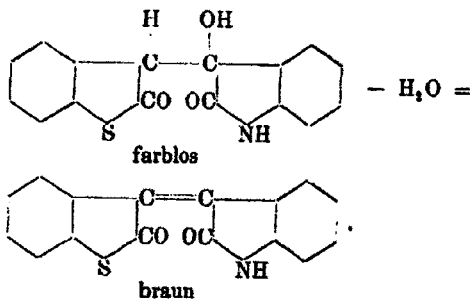
Bei Gelegenheit dieser Kondensationen konnten wir eine Zwischenphase festhalten, die dafür zu sprechen scheint, daß bei indigoiden Kondensationen intermediär eine Anlagerung ähnlich der Aldolkondensation stattfindet, und daß dieses farblose Zwischenprodukt durch intramolekulare Wasserabspaltung erst in den eigentlichen Farbstoff übergeht. So erhielten wir beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen Isatin und Thiooxindol nach wenigen Minuten ein farbloses, gut krystallisiertes Produkt, dessen Zusammensetzung einem Additionsprodukt beider Moleküle entspricht. Dieser farblose Körper läßt sich durch geeignete Kondensationsmittel in einen braunen Farbstoff verwandeln, den man auch direkt

¹⁾ Ber. 42, 835.

²⁾ Mon. Chem. 29, 373.

³⁾ Vgl. Wahl u. Baguard, Compt. rend. 156, 898 (1913); genannte Autoren glaubten seinerzeit den 3-Thionaphten-3-indolindigo durch Kondensation von Thionaphtenchinon mit Oxindol erhalten zu haben, konnten aber später feststellen, daß unerwarteterweise Thioindigoscharlach entstanden war; vgl. auch Kalle, D.R.P. 241327.

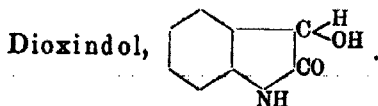
aus Thiooxindol und Isatin bzw. o-Mercaptophenylessigsäure + Isatin unter geeigneten Reaktionsbedingungen erhalten kann. Wir glauben, den Vorgang durch folgende Formeln illustrieren zu können.



Jedenfalls erscheint uns dies als die ungezwungenste Erklärung der beobachteten Tatsachen. Die Bestätigung dieser Auffassung könnte nur durch ein genaueres Studium dieser Verbindungen erbracht werden.

Zum Schluß sei eine Bildungsweise des Thiooxindols erwähnt, welche wir in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Grandmougin aufgefunden haben und die sich an die frühere Beobachtung von Curtius und Thun¹⁾ anschließt, wonach Isatin mit Hydrazinhydrat ein Hydrazid liefert, welches beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Oxindol und Stickstoff zerfällt. Wir ließen analog Hydrazinhydrat auf Thionaphtenchinon einwirken und erhielten beim Erhitzen des erhaltenen Hydrazids unter Stickstoffentwicklung Thiooxindol. Da das Thionaphtenchinon technisch leicht zugänglich ist, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß diese Bildungsweise des Thiooxindols sich eventuell als Darstellungsmethode verwerten läßt.

Experimenteller Teil.



Ein Gemisch von 100 g Isatin und 1 l Wasser wird in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt und portionsweise

¹⁾ Dies. Journ. 44, 188.

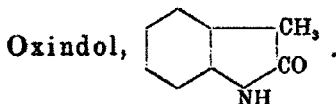
234 Marschalk: Zur Kenntniss d. Oxindols u. Thiooxindols.

170 g Natriumhydrosulfit eingetragen. Nach Zusatz der letzten Portion wird noch während 20 Minuten gekocht, nach dem Abkühlen, sobald sich die Verunreinigungen zusammengeballt haben, abfiltriert und zur Krystallisation in Eis gestellt. Nach mehrstündigem Stehen ist die größte Menge des Dioxindols in derben, fast farblosen Krystallen ausgefallen. Die Ausbeute beträgt etwa 75 g. Wir haben auch mehrere Male 200 g Isatin auf einmal reduziert mit dem gleichen Erfolg.

Ich bin von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht worden, daß schon vor mir Kalb (München) die Reduktion des Isatins mit Hydrosulfit beschrieben habe; ich bedauere, die betreffenden Angaben übersehen zu haben; jedenfalls ist meine Arbeitsweise bedeutend einfacher und zur Darstellung größerer Mengen Dioxindol viel geeigneter als die von Kalb beschriebene.

Zur Darstellung des Oxindols konnte das rohe Dioxindol sofort Verwendung finden; aus absolutem Alkohol oder aus Benzol umkrystallisiert schmilzt es bei 167°–168°, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte beinahe farblos.

Betreffs des Schmelzpunktes und der Schwefelsäurereaktion vgl. Heller, Ber. 37, 946 (1904); Marschalk, Ber. 15, 583.

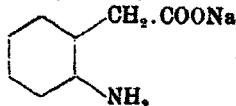


Eine Lösung von 50 g rohem Dioxindol in 450 ccm Alkohol wird in 1500 ccm Wasser gegossen. In diese Lösung wird unter Turbinieren ein kräftiger Kohlensäurestrom eingeleitet. 500 g 5 Prozent Natriumamalgam werden allmählich eingetragen, und zwar verteilt man es am besten auf etwa 10 Portionen à 50 g in Zeitabschnitten von etwa 20 Minuten. Eiskühlung ist nicht notwendig, die Temperatur darf bis 30°–35° steigen, sehr wichtig dagegen ist, daß der Kohlensäurestrom kräftig und regelmäßig sei, zweckmäßigerweise wird er bei Zusatz einer frischen Amalgammenge zeitweise verstärkt; man achte darauf, daß die Flüssigkeit nie alkalisch werde. Wir verwenden eine Kohlensäureflasche mit Reduktionsventil. Nach vollständigem Verbrauch des Amalgams, was am besten daran erkannt wird, daß eine kleine, herauspipettierte Menge des Quecksilbers mit

verdünnter Säure keine Gasentwicklung mehr gibt, wird im Scheidetrichter vom Quecksilber getrennt und in die klare, wäßrig-alkoholische Lösung des Oxindols Wasserdampf eingeleitet. Der Alkohol wird vollständig abgeblasen, das Oxindol, welches mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, bleibt in der sodaalkalischen Lösung zurück und kann derselben am besten in einem Flüssigkeitsextraktionsapparate durch Äther entzogen werden. Aus der ätherischen Lösung isoliert man das Oxindol in bekannter Weise und destilliert es zur Reinigung aus einer Kaliglasretorte. Ausbeute 25 g.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde es in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 126°—127° erhalten.

o-Amidophenylessigsäures Natrium,



Wir haben bisher immer zunächst das Baryumsalz dargestellt und dieses zum Natronsalz umgesetzt; ein kleiner Versuch schien zu ergeben, daß auch mit Natronlauge direkt das Natronsalz erhältlich sei, weitere Versuche in dieser Richtung wurden jedoch nicht unternommen.

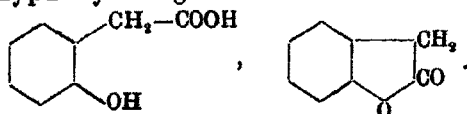
78 g Oxindol, 129 g Barythydrat, 1400 ccm Wasser wurden ca. 3 Stunden lang im Autoklaven auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird durch Kohlensäure das überschüssige Barythydrat gefällt, abgesaugt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht aus o-amidophenylessigsäurem Baryum, das durch Krystallisation aus wenig heißem Wasser gereinigt werden kann. Zur Darstellung des Natronsalzes verwendet man jedoch das Rohprodukt. Die Aufspaltung des Oxindols erfolgt sehr glatt und mit guter Ausbeute.

Zur Überführung des Baryumsalzes in das Natronsalz führen wir folgendermaßen: 142 g Baryumsalz werden in 640 ccm Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 39 g Soda versetzt; nach einigem Kochen und Rühren wird heiß vom ausgefallenen Baryumcarbonat abgesaugt, gründlich mit heißem Wasser nachgespült, das Filtrat eingeeengt und schließlich auf 500 ccm aufgefüllt. Man erhält auf diese Weise eine Lösung des Natriumsalzes, von welcher 100 ccm einem Gehalt

236 Marschalk: Zur Kenntnis d. Oxindols u. Thiooxindols.

an 28,4 g Baryumsalz entsprechen. Diese Lösung wurde direkt zur Darstellung der *o*-Mercaptophenylessigsäure verwendet und könnte zweckmäßigerweise auch zur Darstellung der *o*-Oxyphenylessigsäure dienen.

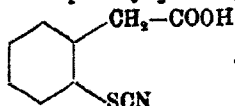
o-Oxyphenylessigsäure und Isocumaranon,



10 g Oxindol, 16 g Barythydrat und 250 ccm Wasser werden in einem Autoklaven 3 Stunden lang auf 150° erhitzt.

In die erkaltete Lösung des Baryumsalzes werden 5,1 g Natriumnitrit eingetragen und mit Eis gekühlt. Die kalte Lösung läßt man in überschüssige eiskalte, verdünnte Schwefelsäure einfließen. Nach längerem Turbinieren wird die Diazolösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei reichlich Stickstoffentwicklung erfolgt, gleichzeitig setzt sich auch ein starker Niederschlag von Baryumsulfat ab. Der abfiltrierten Lösung wird mit Äther die gebildete *o*-Oxyphenylessigsäure entzogen und isoliert. Zur Reinigung derselben führte ich sie in das Lakton, das Isocumaranon, über (vgl. v. Baeyer und Fritsch).¹⁾ Letzteres bildete beim Verdunsten aus Äther große farblose Krystalle, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 49° schmolzen. Durch Rückverwandlung des Laktons in die Säure mit Alkali und Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt ich farblose Nadeln vom Schmp. 147°. Ihre Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett und sie erwies sich als identisch mit der zum Vergleich nach v. Kostanecki, Lampe und Gasplicky²⁾ dargestellten *o*-Oxyphenylessigsäure.

[*o*-Rhodan-phenyl]-essigsäure,



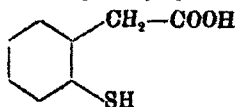
Ein inniges Gemisch von 11 g *o*-amidophenylessigsäurem Baryum, 3,5 g Natriumnitrit und 100 ccm Eiswasser wird unter Turbinieren in ein Gemenge von 100 g Eis und 17,5 g reiner, konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen eingetragen. Nach

¹⁾ Ber. 17, 974.

²⁾ Ber. 42, 829.

erfolgter Diazotierung läßt man die Diazolösung einfließen in ein auf ca. 70° erwärmtes Gemisch von Kupferrhodanür und Rhodankalium (aus 20 g Kupfersulfat und 20 g Rhodankalium). Unter lebhafter Stickstoffentwicklung erfolgt die Bildung der o-Rhodanphenylessigsäure. Nach Aufhören der Stickstoffentwicklung wird vom Rhodankupfer abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat mit Äther extrahiert. Nach Abdunsten des Lösungsmittels wird der halb feste Rückstand mit Sodalösung aufgenommen und aus der Lösung die o-Rhodanphenylessigsäure durch Ansäuern unter Eiskühlung in festem Zustande abgeschieden. Die Säure läßt sich durch fraktionierte Fällung ihrer Benzollösung mittels Ligroin, Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin in Form von gelben Nadeln vom Schmp. 105°–106° rein erhalten. Die Reindarstellung ist aber mit großen Verlusten verbunden, es konnten nur sehr geringe Mengen davon erhalten werden. Analysen vgl. Ber. 45, 1483.

[o-Mercapto-phenyl]-essigsäure,



Ich habe schon früher (Ber. 45, 1483) die Darstellung dieser Säure beschrieben; wir haben in der letzten Zeit die Methode etwas modifiziert; die frühere Arbeitsweise besitzt nur noch historisches Interesse. Näheres darüber vgl. Ber. 45, 1483.

Am besten verfährt man in folgender Weise: Man bereitet sich folgende Lösungen und kühlt sie sorgfältig mit Eis.

- | | | |
|-----|---|-----------------------------------------------------------------------------|
| I | { | 100 ccm o-amidophenylessigsäures Natron (vgl. oben),
10 g Natriumnitrit. |
| II | { | 100 g Eis,
39 ccm Salzsäure, konz. rein. |
| III | { | 52 g Natriumcarbonat,
45 g Kaliumxanthogenat,
200 ccm Wasser. |

Hierauf läßt man unter Turbinieren I in II eintropfen, läßt noch bis zur vollständigen Diazotierung etwa 15 Minuten lang turbinieren und trägt hierauf die Diazolösung in III unter Eiskühlung und kräftigem Rühren ein. Die gebildete Diazo-

verbindung bleibt als Natronsalz in Lösung und zersetzt sich ruhig unter Stickstoffentwicklung schon bei 0°. Man läßt unter Kühlung so lange turbinieren, bis eine kleine Probe der gelben Lösung beim Erwärmen im Reagenzglas keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt; hierauf bringt man die sodaalkalische Lösung des Xanthogenats in einen Schütteltrichter und säuert vorsichtig mit Salzsäure an, wobei die Xanthogenatverbindung ausfällt. Sie wird mit Äther ausgeschüttelt und isoliert. Auf die Reindarstellung dieses Zwischenproduktes haben wir verzichtet; es wurde direkt zum Mercaptan verseift.

Verseifung: Die Xanthogenverbindung wurde mit 100 ccm Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung von 26 g Kaliumhydroxyd in 13 ccm Wasser versetzt und während 1½ Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wurde hierauf abgedampft, der Rückstand mit Eis versetzt und vorsichtig mit kalter Salzsäure angesäuert; unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung scheidet sich die gebildete o-Mercaptophenyllessigsäure zuerst ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Oft erhielten wir auf diese Weise ein rein krystallinisches Produkt, in anderen Fällen waren die Krystalle durch ölige Beimengungen verunreinigt, die sich jedoch durch Abpressen auf Ton entfernen lassen. Man erhält auf diese Weise bis zu 17 g rohes Mercaptan. Zur Darstellung von Thiooxindol wurde direkt das rohe Mercaptan verwendet.

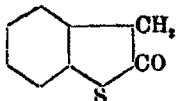
Zur Reindarstellung der o-Mercaptophenyllessigsäure kann man das Rohprodukt aus heißem Wasser oder besser aus Benzol-Ligroin krystallisieren, besser ist es jedoch, den Weg über das Thiooxindol einzuschlagen und letzteres durch Behandlung mit Natronlauge in der Hitze in das Mercaptan zurückzuverwandeln; nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man es in farblosen, sternförmig gruppierten Blättchen vom Schmp. 96°—97°. Die o-Mercaptophenyllessigsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, ferner schwer löslich in Ligroin.

Dieselbe o-Mercaptophenyllessigsäure wurde in kleinen Mengen aus der weiter oben beschriebenen o-Rhodanphenyllessigsäure erhalten. 1,5 g o-Rhodanphenyllessigsäure wurden in mäßig verdünnter Natronlauge gelöst und unter Zusatz von 3 g Natriumsulfid zur Trockne gedampft. Beim Ansäuern der

Reaktionsmasse mit verdünnter Salzsäure fällt ein krystallinisches Produkt aus, das, aus heißem Wasser umkrystallisiert, in farblosen Blättchen vom Schmp. 96°—97° erhalten wird.

Identifizierung und Analyse vgl. Ber. 45, 1484.

2-Keto-dihydro-1-thionaphten, Thiooxindol,



Das Thiooxindol ist als inneres Anhydrid der *o*-Mercaptophenyllessigsäure aufzufassen und kann auf verschiedene Weise aus derselben erhalten werden:

a) Aus der *o*-Mercaptophenyllessigsäure

1. durch Destillation,

2. durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid,

3. durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Benzollösung. Letzteres Verfahren eignet sich vorläufig am besten zur Darstellungsmethode.

b) Ferner entsteht Thiooxindol, wie Grandmougin und ich nachweisen konnten, aus dem Hydrazid des Thionaphtenchinons beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.

a) 1. Erhitzt man die *o*-Mercaptophenyllessigsäure, so spaltet sie Wasser ab und bei 260°—265° geht ein schwach gelbliches Öl über. Man nimmt das Öl aus dem Destillat mit Äther auf und trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium. Nach dem Abdunsten des Äthers fraktioniert man und erhält ein bei 260°—264° unter 733 mm Druck siedendes, gelbliches Öl, das in der Kälte zu weißen Krystallnadeln erstarrt, die schon bei Handwärme schmelzen. Um die Krystalle von geringen Mengen eines nicht erstarrenden Öles zu befreien, preßt man sie auf Ton ab.

a) 2. 5 g rohes Mercaptan wurden 1½ Stunden lang mit 10 g Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und hierauf in heißes Wasser gegossen. Nach völliger Zersetzung des Essigsäureanhydrids wurde das gebildete Thiooxindol mit Wasserdampf übergetrieben, es schmilzt bei 33°—34°.

a) 3. 20 g *o*-Mercaptophenyllessigsäure (roh aber trocken) werden in Benzollösung 2 Stunden lang mit 20 g Phosphor-

pentoxyd am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Benzol-lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit wenig Benzol ausgekocht und aus den vereinigten Lösungen das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Thiooxindol in farblosen, harten, beim Zerdrücken knisternden Krystallen vom Schmp. 44° — 45° erhalten wird. Da das Thiooxindol in Wasser beinahe unlöslich ist, so kann man es nach Abkühlung des Destillats mit Eis direkt durch Absaugen gewinnen. Die Ausbeute beträgt etwa 10 g.

b) Thionaphtenchinon und Hydrazinhydrat.

3,2 g Thionaphtenchinon werden in siedendem absolutem Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von 1,0 g Hydrazinhydrat zugesetzt. Es wird noch während einiger Minuten zum Sieden erhitzt, hierauf mit Wasser versetzt bis zur beginnenden Krystallabscheidung. Gelbliche Blättchen vom Schmp. 128° . Aus Mangel an Material und Zeit konnte diese Verbindung, die höchstwahrscheinlich das dem Hydrazisatin entsprechende Hydrazid des Thionaphtenchinons ist, noch nicht näher untersucht und charakterisiert worden. Erhitzt man sie jedoch über ihren Schmelzpunkt, so zersetzt sie sich unter Stickstoffentwicklung; gleichzeitig tritt der charakteristische Thiooxindolgeruch auf. Es gelang uns auch, durch Wasserdampfdestillation das Thiooxindol krystallinisch zu isolieren und sowohl durch seinen Schmp. 44° — 45° , als auch durch seine Überführung in das charakteristische [p-Dimethylamido-benzyliden]-thiooxindol einwandfrei zu identifizieren.

Eigenschaften des Thiooxindols.

Das Thiooxindol ist eine farblose Verbindung, die bei 260° — 264° unter 733 mm Druck siedet und je nach ihrer Herkunft entweder bei 44° — 45° oder bei 33° — 34° schmilzt. Es ist uns augenblicklich nicht möglich, darüber definitiv zu entscheiden, ob diesen beiden Schmelzpunkten zwei verschiedene Modifikationen entsprechen, wir wollen hier nur diejenigen Beobachtungen anführen, die zu dieser Frage in Beziehung stehen.

Durch Destillation des Thiooxindols mit Wasserdampf erhält man in der Regel ein Produkt, das in derben Prismen

erstarret und bei 44°—55° schmilzt. Destilliert man diese Substanz bei gewöhnlichem Druck, so erhält man ein Produkt, das in feinen Nadelchen erstarret und schon bei Handwärme schmilzt. Dasselbe Produkt erhält man bei Darstellung des Thiooxindols aus dem Mercaptan durch Destillation. Wir haben auch Fälle beobachtet, in welchen das mit Wasserdampf nach der gleichen Methode (Ringschluß mit P_2O_5) gewonnene Thiooxindol bei 33°—34° schmolz. Dieses Produkt wurde in kalter Natronlauge gelöst, filtriert und unter Kühlung angesäuert; wir erhielten ein Thiooxindol vom Schmp. 43°—44°, dies ist aber der einzige Versuch, bei welchem es gelungen ist, die tiefer schmelzende Substanz in höher schmelzende zu verwandeln. Es ist uns z. B. nicht gelungen, durch Impfen der hochschmelzenden mit der tiefschmelzenden oder umgekehrt den Schmelzpunkt zu verändern. Das Thiooxindol, welches mittels Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, schmolz nach der Wasserdampfdestillation bei 33°—34° und gab im Gegensatz zum gewöhnlichen hochschmelzenden mit Eisenchlorid sofort eine tiefblaue Reaktion; der Versuch, durch Auflösen in gekühlter Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure unter Kühlung ein hochschmelzendes Produkt zu erhalten, führte nicht zum gewünschten Ziel, das umgefällte Thiooxindol schmolz wieder bei 33°—34° und zeigte nach wie vor die blaue Eisenchloridreaktion. Analysiert wurde bisher nur das tiefschmelzende Produkt, vgl. Ber. 45, 1485. Diskussion dieser Tatsachen siehe im theoretischen Teil.

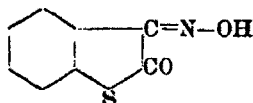
Das Thiooxindol hat einen intensiven charakteristischen Geruch, es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig schon in der Kälte, in Wasser ist es in der Hitze schwer löslich, in der Kälte beinahe unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, eine Eigenschaft, die sehr wertvoll für seine Isolierung und Reinigung ist. Behandelt man Thiooxindol mit eiskalter Natronlauge, so geht es allmählich in Lösung und läßt sich mit Äther nicht extrahieren, bei vorsichtigem Ansäuern mit gekühlter Salzsäure erhält man es unverändert zurück. Kocht man hingegen die alkalische Lösung einige Zeit, so erhält man beim Ansäuern die o-Mercaptophenyl-essigsäure, das Thiooxindol ist aufgespalten worden.

Verhalten des Thiooxindols gegen Reduktionsmittel.

3 g Thiooxindol wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, mit Zinkstaub versetzt und ca. 10 Stunden lang am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde die Lösung in einen Destillierkolben gebracht, stark mit Natronlauge übersättigt und durch die alkalische Lösung Wasserdampf geblasen. Es gingen geringe Mengen eines farblosen Öles über, welches auch in Eis nicht erstarren wollte und intensiv nach Thionaphten roch; der Geruch erinnerte auch sehr an den des Cumarans. Die geringe Ölmenge, die wir in Händen hatten, genügte nicht zur näheren Charakterisierung. Obgleich die Ähnlichkeit mit Thionaphten sehr groß war, möchte ich dennoch dahingestellt sein lassen, ob nicht vielleicht ein Dihydroderivat dieses letzteren vorlag.

Reaktionen der CH_2 -Gruppe des Thiooxindols.

Thionaphtenchinon-3-oxim,



In eine kalte Lösung von 1 g Thiooxindol in wenig Eisessig trägt man allmählich unter Rühren 0,7 g Natriumnitrit ein. Nach wenigen Minuten scheiden sich auf Zusatz von Wasser hellgelbe Krystalle ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form langer, dünner, gelber Nadeln erhalten werden, die bei 181° unter Gasentwicklung schmelzen.

Friedländer¹⁾ gibt als Schmelzpunkt des Thionaphtenchinon-3-oxims 186° an, trotzdem unterliegt es keinem Zweifel, daß die beiden Verbindungen identisch sind.

Verhalten des Thiooxindols gegen Diazoverbindungen.

1. Farbstoff mit Diazoniumchlorid.

5 g Anilin werden mit 15 g HCl (konz.) und 5 g NaNO_2 in üblicher Weise diazotiert und die Diazolösung auf 200 ccm verdünnt.

¹⁾ Ber. 41, 236.

Eine Lösung von 1,5 g Thiooxindol in möglichst wenig Eisessig wird tropfenweise und unter kräftigem Rühren in ein Gemisch von 40 ccm obiger Diazolösung und der nötigen Menge Natriumacetat eingetragen. Alsbald fällt ein orangeroter, flockiger Niederschlag aus. Nach längerem Rühren unter Eiskühlung wird der gebildete Farbstoff abgesaugt, getrocknet und aus Xylol-Ligroin umkrystallisiert; es bildet intensiv rote, glänzende Nadeln, welche bei 159°—160° schmelzen. Der Farbstoff könnte identisch sein mit dem Phenylhydrazon des Thionaphtenchinons (Friedländer, Schmp. 165°—166°, Ber. 41, 236).

0,1547 g gaben 15,5 ccm N bei 20° und 743 mm.

$C_{14}H_{10}OSN_2$. Ber. N 11,02 Gef. 11,87 %.

2. Farbstoff mit p-Nitrodiazoniumchlorid.

7 g p-Nitranilin wurden mit 11 ccm HCl (konz.) und 3,8 g $NaNO_2$ in bekannter Weise diazotiert und die filtrierte Diazolösung auf 500 ccm verdünnt. 0,75 g (1 Mol.) Thiooxindol werden in wenig Eisessig gelöst und in ein Gemisch von 50 ccm obiger Diazolösung und Natriumacetat eingerührt. Der Farbstoff scheidet sich alsbald in orangeroten Flocken ab; nach längerem Turbinieren wird er abgesaugt, getrocknet und aus viel Xylol umkrystallisiert; intensiv rote Kryställchen, schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmp. 271° bis 272°.

0,1583 g gaben 19,8 ccm N bei 19° und 743 mm.

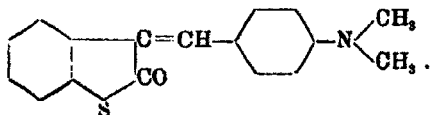
$C_{14}H_9O_3SN_2$. Ber. N 14,05 Gef. 14,24 %.

3. Farbstoffe mit α - und β -Diazonaphtalinchlorid.

Eine Lösung von 1,7 g Thiooxindol in wenig Eisessig wird tropfenweise und unter Rühren eingetragen in eine mit Natriumacetat versetzte filtrierte Diazolösung aus 1,4 g α - bzw. β -Naphtylamin, 3 ccm HCl und 0,7 g Natriumnitrit. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Farbstoffe werden aus Amylalkohol umkrystallisiert, sie bilden beide derbe, braune Nadelchen. Die Verbindung aus α -Naphtylamin schmilzt bei 192°—193°, diejenige aus β -Naphtylamin schmilzt bei 154°—156°.

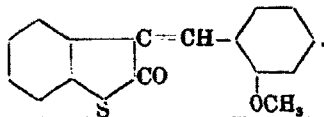
Isothioindogenide.

[p-Dimethylamido-benzyliden]-thiooxindol,



1 g Thiooxindol wird mit 1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel mehrere Stunden lang unter Rückfluß erwärmt. Die Lösung färbt sich bald orangerot, und nach längerem Kochen scheiden sich prachtvolle, stahlblau-metallglänzende, im durchfallenden Licht blutrot gefärbte Kristalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 164°—165° schmelzen. Mit konzentrierter Salzsäure bildet sich eine gelbe Lösung, offenbar unter Bildung des Chlorhydrats, das mit viel Wasser zu hydrolysieren scheint. Wolle und Seide werden auf saurem Bade in orangen Tönen angefärbt. Analysen vgl. Ber. 45, 1485.

[o-Methoxy-benzyliden]-thiooxindol,

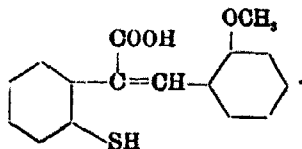


3,75 g o-Methoxybenzaldehyd (vgl. Ber. 37, 2347) werden mit 5,2 g Thiooxindol in äthylalkoholischer Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin 2 Stunden lang unter Rückfluß erwärmt. Die alkoholische Lösung ist intensiv gelb gefärbt und beim Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt in schönen, gelben Nadeln aus. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert zeigen sie den Schmp. 96°—98°.

0,1500 g gaben 0,3958 g CO₂ und 0,0640 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₃ SO ₂ .	Ber.	C 71,64	H 4,48 %
	Gef.	C 71,93	H 4,77 „

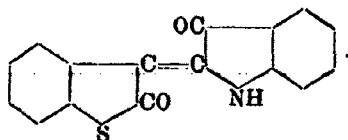
2'-Methoxy-2-mercaptostilben- α -carbonsäure,



5,75 g o-Methoxybenzylidenthiooxindol werden in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und die Lösung in alkoholisches Kali, bereitet aus 3 g Kaliumhydroxyd, eingetragen. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade hat sich die anfangs gelbe Lösung entfärbt und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem weißen Krystallbrei. Die abgesaugte Mutterlauge liefert beim Eindampfen auch noch eine erhebliche Menge des gebildeten Salzes. In kaltem Wasser löst sich das Kaliumsalz leicht auf, beim Ansäuern seiner wäßrigen Lösung scheidet sich ein weißer Körper ab, welcher durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin in kleinen Krystallrosetten, aus verdünntem Alkohol in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 134°—136° erhalten wird. Höchstwahrscheinlich kommt der Verbindung obige Konstitution zu.

Indigoide Farbstoffe aus Thiooxindol.

3-Thionaphten-2-indolindigo,

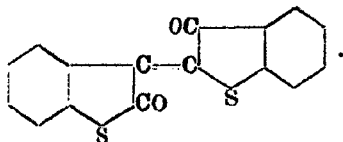


Erhitzt man eine Lösung molekularer Mengen Thiooxindol und α -Isatinanilid im Essigsäureanhydrid längere Zeit am Steigrohr zum Sieden, so färbt sich die Lösung fuchsinrot und beim Abkühlen krystallisiert der Farbstoff in violettschwarzen, bronzeglänzenden Nadeln aus. An Stelle des Thiooxindols kann auch die o-Mercaptophenylessigsäure verwendet werden, an Stelle von α -Isatinanilid das α -Isatinchlorid. Aus Xylol umkrystallisiert schmilzt der Farbstoff bei 250° und zeigt alle Eigenschaften des von P. Friedländer beschriebenen 3-Thionaphten-2-indolindigos. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner

246 Marschalk: Zur Kenntnis d. Oxindols u. Thiooxindols.

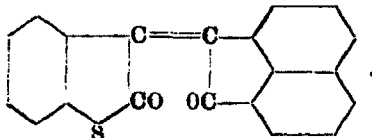
Farbe und gibt mit rauchender Schwefelsäure eine violettrote Lösung; mit Sodalösung wird sie entfärbt, doch erscheint die Farbe beim Ansäuern wieder.

3-Thionaphten-2-thionaphtenindigo (Thioindirubin),



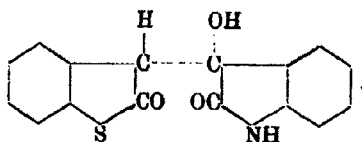
0,75 g Thiooxindol werden mit 1,4 g Thionaphtenchinon-2-p-dimethylanil in Eisessiglösung unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Der Farbenumschlag nach Rot erfolgt sofort, nach etwa 5 Minuten scheidet sich der Farbstoff krystallinisch ab; in diesem Augenblick muß die Reaktion unterbrochen werden, denn längeres Erhitzen schadet der Ausbeute und der Reinheit des Farbstoffes. Aus Xylol umkrystallisiert erhält man ihn in prachtvollen roten Nadeln vom Schmp. 205°—207°. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelboliver Farbe, die sich beim Erhitzen braun verfärbt. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des von Friedländer auf anderem Wege bereits erhaltenen Thioindirubins überein. Ein direkter Vergleich des Absorptionsspektrums unseres Farbstoffes mit demjenigen des authentischen Thioindirubins wies auch auf die vollständige Identität beider Verbindungen hin.

3-Thionaphtenacenaphtenindigo,



1,8 g Acenaphtenchinon und 1,5 g Thiooxindol werden in Eisessig gelöst und unter Zusatz von 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Sofort erfolgt Rotfärbung, nach etwa 20 Minuten scheidet sich der Farbstoff in feinen roten Nadeln vom Schmp. 229°—230° aus.

Additionsprodukt aus Isatin und Thiooxindol,



Erhitzt man ein Gemisch von 2 g Thiooxindol und 2 g Isatin in 20 ccm Methylalkohol ohne jeglichen Zusatz, so bräunt sich die Lösung zuerst, nach kurzem Sieden scheiden sich derbe, farblose Kryställchen aus, die Ausbeute ist sehr gut. Nimmt man an Stelle von Methylalkohol Äthylalkohol, so erhält man dasselbe Resultat. Die beiden Verbindungen sind absolut identisch, der Alkohol tritt dabei nicht in Reaktion; die Analysenresultate weisen darauf hin, daß ein Additionsprodukt entstanden ist, welchem aus bereits erwähnten Gründen wahrscheinlich obige Konstitution zuzuschreiben ist. Beim Erhitzen für sich zeigt die Verbindung keinen eigentlichen Schmelzpunkt; bei 135° färbt sie sich rosa, bei etwa 145° ist sie schon rot, von 150° ab intensiv rot, zwischen 155° und 160° schmilzt sie. Sie ist in Alkohol in der Kälte schwer löslich, in der Hitze geht sie unter Gelbfärbung in Lösung und krystallisiert beim Erkalten in farblosen Nadeln aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit brauner Farbe. Mit Natronlauge färben sich die Krystalle zunächst rotbraun, beim Erhitzen gehen sie unter Gelbfärbung in Lösung, beim Ausäuern erhält man eine orange gefärbte Lösung. Die Verbindung ist schwefel- und stickstoffhaltig.

N-Bestimmung im Kondensationsprodukt in Äthylalkohol.

0,1799 g gaben 7,8 ccm N bei 20° und 742 mm.

$C_{16}H_{11}O_3SN$. Ber. N 4,71 Gef. 4,91 %.

0,3391 g gaben 14,8 ccm N bei 19° und 741 mm.

Ber. N 4,71 Gef. 4,96 %.

N-Bestimmung im Kondensationsprodukt in Methylalkohol.

0,2972 g gaben 13,1 ccm N bei 19° und 741 mm.

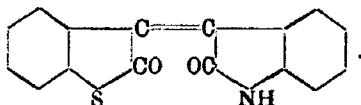
Ber. N 4,71 Gef. 5,01 %.

Verbrennung des Kondensationsproduktes aus Methylalkohol.

0,1655 g gaben 0,3923 g CO_2 und 0,0600 g H_2O .

$C_{16}H_{11}O_3SN$. Ber. C 64,64 H 3,70 %
Gef. C 64,65 H 4,08 „

3-Thionaphten-3-indolindigo,



Der braune Farbstoff, für den ich im theoretischen Teil obige Konstitutionsformel wahrscheinlich gemacht habe, läßt sich auf verschiedene Weise erhalten:

1. Aus gleichen Mengen Thiooxindol und Isatin in Eisessiglösung in der Hitze unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure.

Diese Bildungsweise ist jedoch sehr unsicher, es darf nur während weniger Minuten erhitzt werden, wobei die Lösung intensiv braun wird; erhitzt man länger, so verschwindet das Ganze.

2. Aus dem farblosen Additionsprodukt durch Erhitzen in Eisessiglösung unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure.

Am zweckmäßigsten verarbeitet man nur sehr kleine Mengen auf einmal in Reagenzgläsern; auch hier wurde die Beobachtung gemacht, daß zu langes Sieden schadet. Schon nach 2 Minuten muß die Reaktion unterbrochen werden; durch Zusatz einiger Tropfen Wasser zur tiefbraunen Lösung scheiden sich seidenglänzende Nadeln ab, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 230° schmelzen. Auf diese Weise lassen sich jedoch auch nur sehr schwer geringe Mengen der gewünschten Substanz erhalten; bedeutend einfacher und besser erwies sich folgendes Verfahren, welches uns als Darstellungsweise diente.

3. Ein Gemisch von 1 g Thiooxindol und 1 g Isatin wird mit einer Mischung von 5 ccm Eisessig und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und bei Laboratoriumstemperatur gut durchgeschüttelt; es entsteht eine tiefbraune Lösung, welche nach mehrstündigem Stehen in kaltes Wasser eingerührt wird, wobei sich das braunschwarze Reaktionsprodukt abscheidet. Es wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und zweckmäßigerweise am Soxhletapparat mit Alkohol extrahiert, wobei alles in Lösung geht; beim Erkalten der alkoho-

lischen Lösung krystallisiert der Farbstoff in braunschwarzen, seidenglänzenden, büschelförmig angeordneten Nadelchen aus, die bei 230°¹⁾ schmelzen und identisch sind mit dem nach 1. und 2. erhaltenen Farbstoff. Die Ausbeuten sind befriedigend.

4. Man behandelt das farblose Additionsprodukt aus Isatin + Thiooxindol mit einem Gemisch von 1 Teil Eisessig und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei Laboratoriums-temperatur; indem man im übrigen wie unter 3. verfährt, gelangt man mit guter Ausbeute zu einem braunen Farbstoff, der vollständig identisch ist mit dem weiter oben erhaltenen.

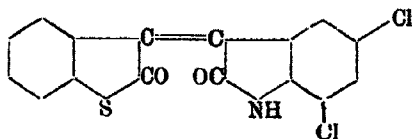
5. Schließlich sei erwähnt, daß auch bei Behandlung eines äquimolekularen Gemisches von o-Mercaptophenylelessigsäure und Isatin mit Eisessig-Schwefelsäure (1:2) der gewünschte braune Farbstoff glatt gebildet wird.

Der braune Farbstoff löst sich sehr schwer in Äther und kaltem Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit tiefbrauner Farbe, gegen Alkalien ist er empfindlich und wird in der Hitze zerstört. Versetzt man eine heiße alkoholische Lösung desselben mit einer wäßrigen Hydrosulfidlösung, so wird sie momentan entfärbt, verküper scheint er jedoch nicht zu sein. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen scheint er etwas zu sublimieren. Er ist N- und S-haltig.

0,1598 g gaben 0,4068 g CO₂ und 0,0542 g H₂O.

C ₁₆ H ₈ O ₂ SN.	Ber. C 68,81	H 3,22 %
	Gef. C 69,42	H 3,79 „.

3-Thionaphten-3-[5-7-Dichlorindol]-indigo,

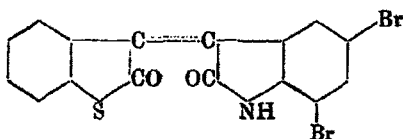


1 g 5-7-Dichlorisatin und 0,7 g Thiooxindol werden in 15 ccm Eisessig-Schwefelsäure (1:2) gelöst und die braune Lösung 3 Stunden lang unter öfterem Umschütteln sich selbst

¹⁾ Zur Bestimmung dieser hohen Schmelzpunkte, insbesondere zur Identifizierung verschiedener Präparate, eignete sich sehr gut die von E. Havas in der Chemiker-Zeitung 1912, Nr. 148 beschriebene Methode.

überlassen. Hierauf wird die Mischung in kaltes Wasser eingeleitet und das getrocknete braunschwarze Reaktionsprodukt aus Benzoesäureäthylester umkrystallisiert. Schwarzbraune Nadelchen vom Schmp. 330°, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen zu braunen Nadelchen; die Lösungen des Farbstoffs sind tiefbraun. Höchstwahrscheinlich kommt ihm obige Konstitution zu.

3-Thionaphten-3-[5-7-Dibromindol]-indigo,



1,5 g 5-7-Dibromisatin und 0,7 g Thiooxindol werden genau wie oben mit Eisessig-Schwefelsäure (1:2) in der Kälte behandelt. Der erhaltene Farbstoff krystallisiert aus Benzoesäureäthylester in braunen Nadelchen, die bei 331° schmelzen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und beim vorsichtigen Erhitzen sublimieren. Die Lösungen des Farbstoffs sind tiefbraun gefärbt, wir nehmen vorläufig obige Konstitution an.

Eine Reihe der hier zusammengefaßten Untersuchungen habe ich in Gemeinschaft mit den Herren L. Dilbeck und H. Dechaîne durchgeführt, es sei ihnen auch an dieser Stelle mein bester Dank für ihre Unterstützung ausgesprochen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. E. Noelting und Herrn Prof. E. Grandmougin meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das fördernde Interesse, das sie meinen Arbeiten stets entgegengebracht haben.

Über Kondensationen von Aldehyden mit einseitig n-substituierten Paradiaminen;

von

Richard Schlögl.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe
der K. k. Technischen Hochschule in Wien.]

Das Verhalten von Aldehyden gegenüber o-Diaminen der Benzolreihe hat durch die bekannten Arbeiten von Ladenburg, O. Hinsberg, O. Fischer u. a. eine eingehende Bearbeitung gefunden. Für die p-Diamine gilt dies nicht und doch bieten auch hier die Kondensationsprodukte mit Aldehyden ein nicht geringes Interesse.

Die Labilität der p-Diamine ließ es wünschenswert erscheinen, zunächst einseitig n-substituierte Derivate derselben, welche wesentlich beständiger sind, mit Aldehyden in Wechselwirkung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurden p-Amidoacetanilid (Monoacetyl-p-phenylendiamin), p-Amidooxanilsäure und p-Amidophenylglycin einerseits und Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd und Furfurol andererseits gewählt.

1. Kondensationen von Aldehyden mit p-Amido- phenylglycin.

Das zu den Versuchen benutzte p-Amidophenylglycin wurde nach dem im Patente der Farbwerke Meister, Lucius & Brüning¹⁾ beschriebenen Verfahren durch Reduktion des p-Nitrophenylglycins (erhalten aus p-Nitroanilin und Monochloressigsäure) dargestellt. Läßt man auf dieses in der Wärme Formaldehyd in wäßriger Flüssigkeit einwirken oder leitet man Formaldehyddampf auf das Glycin, so tritt sofort eine Rotfärbung der Substanz ein. Trotz aller Bemühungen gelang es jedoch nicht, ein einheitliches, analysenreines Produkt zu erzielen.

¹⁾ D. R. P. 88 483.

252 Schlögl: Über Kondensationen von Aldehyden etc.

Acetaldehyd in eine Aufschlammung des Glycins in Alkohol gebracht, bewirkte in kurzer Zeit eine Braunfärbung, welche Erscheinung durch Erwärmen oder durch den Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wesentlich beschleunigt und verstärkt wird. Kühlt man die Flüssigkeit rasch ab, so scheiden sich braune Flocken ab, welche gesammelt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Äther gewaschen, beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ein dunkelbraunes, in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver ergeben. Die Substanz beginnt sich bei 280° zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

0,2132 g gaben 0,4864 g CO_2 und 0,1310 g H_2O .

0,2102 g gaben 26 ccm Stickstoff bei $16,5^{\circ}$ und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$:

C	62,50
H	6,25
N	14,61

Gefunden:

62,22%
6,82 „
14,39 „

Ein ganz ähnliches Verhalten wie der Acetaldehyd zeigten die anderen erwähnten Aldehyde gegenüber dem Glycin, nur war bei der Kondensation stets Wärmezufuhr notwendig. Die erzielten Produkte besitzen eine zinnoberrote bis karmoisinrote Färbung mit Ausnahme jenes mit Furfurol erhaltenen, welches einen dunkelbraunvioletten Ton zeigte. Alle Produkte, mit Ausnahme der mit Furfurol und mit Zimtaldehyd erhaltenen, sind in Wasser und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Furfurol- und die Zimtaldehydkondensate sind in Wasser und Alkohol löslich. Mit Lauge tritt in allen Fällen ohne Ausnahme leicht eine Aufspaltung in die Komponenten ein; die freie Amidogruppe läßt sich dann ohne weiteres diazotieren und mit R-Salz zum Farbstoff kuppeln.

Das Produkt aus Salicylaldehyd zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen.

0,1724 g gaben 0,4186 g CO_2 und 0,0838 g H_2O .

0,1854 g gaben 17,0 ccm N bei $14,5^{\circ}$ und 741,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$:

C	66,67
H	5,18
N	10,37

Gefunden:

66,21 %
5,41 „
10,51 „

Das aus Zimtaldehyd erhaltene Präparat schmolz beim Erwärmen bei 120°.

0,2131 g gaben 0,5663 g CO₂ und 0,1162 g H₂O.

0,1561 g gaben 14,0 ccm N bei 16° und 742 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ N ₂ O ₂ :		Gefunden:
C	72,85	72,46 %
H	5,71	6,05 „
N	10,00	10,29 „

Das Produkt, welches mit Protocatechualdehyd erzielt wurde, zersetzte sich wieder beim Erwärmen, ohne vorher zu schmelzen.

0,2074 g gaben 0,4780 g CO₂ und 0,0974 g H₂O.

0,1933 g gaben 16,4 ccm N bei 16,5° und 749,1 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ :		Gefunden:
C	62,93	62,86 %
H	4,89	5,18 „
N	9,79	9,71 „

Vanillin ergab ein Kondensationsprodukt, das sich ebenfalls beim Erwärmen zersetzte, ohne zu schmelzen.

0,2306 g gaben 0,5387 g CO₂ und 0,1158 g H₂O.

0,1963 g gaben 16,0 ccm N bei 16° und 757,5 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ :		Gefunden:
C	64,00	63,71 %
H	5,33	5,58 „
N	9,33	9,47 „

Das Kondensationsprodukt mit Furfurol zeigte den Schmelzpunkt 135°.

0,2231 g gaben 0,5193 g CO₂ und 0,1023 g H₂O.

0,1646 g gaben 17,0 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₃ :		Gefunden:
C	63,93	63,48 %
H	4,91	5,09 „
N	11,47	11,59 „

2. Kondensation von Aldehyden mit p-Amidophenylloxaminsäure.

Die zu den Versuchen verwendete p-Amidophenylloxaminsäure konnte leicht nach den Angaben von G. Koller¹⁾ aus p-Phenylendiamin und Oxalsäure gewonnen werden. Eine

¹⁾ Ber. 36, 410—417.

254 Schlögl: Über Kondensationen von Aldehyden etc.

Kondensation derselben mit Formaldehyd oder Acetaldehyd gelang nicht. Hingegen konnten derartige Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd, Vanillin, Zimtaldehyd und Furfurol gewonnen werden, wenn man die alkoholische Suspension der Oxaminsäure schwach mit Salzsäure ansäuerte und diese Lösung nach dem Zufügen des Aldehyds erwärmte. Beim folgenden Abkühlen schieden sich die in Alkohol schwer löslichen Kondensationsprodukte in Form ihrer salzsauren Salze vollständig ab. Sie wurden abfiltriert, wiederholt mit verdünnter Salzsäure und hierauf mit Äther an der Saugpumpe gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ohne Zusatz von Salzsäure gelingt die Abscheidung der Produkte nur sehr schlecht. Die gewonnenen Substanzen sind leicht wieder verseifbar; sie erscheinen mit steigendem Kohlenstoffgehalt von gelb bis rot gefärbt und lösen sich in Wasser und Alkohol nur sehr wenig. Alle Körper sind chlorhaltig.

Das mit Benzaldehyd erhaltene Produkt besaß den Schmelzpunkt 180° .

0,1791 g gaben 0,3865 g CO_2 und 0,0734 g H_2O .

0,1890 g gaben 15,1 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$:		Gefunden:
C	59,11	58,85 %
H	4,26	4,55 "
N	9,19	9,27 " .

Das Produkt mit Vanillin schmilzt bei 170° .

0,1852 g gaben 0,3700 g CO_2 und 0,0745 g H_2O .

0,1924 g gaben 13,8 ccm N bei 17° und 743,2 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$:		Gefunden:
C	54,53	54,48 %
H	4,27	4,46 "
N	7,98	8,13 " .

Der Schmelzpunkt des Zimtaldehydkondensationsproduktes liegt bei 125° .

0,1970 g gaben 0,4486 g CO_2 und 0,0760 g H_2O .

0,1958 g gaben 14,6 ccm N bei $16,5^{\circ}$ und 739,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$:		Gefunden:
C	61,71	62,11 %
H	4,53	4,28 "
N	8,47	8,45 " .

Das Produkt aus Furfurol endlich schmolz bei 130°.

0,1887 g gaben 0,3588 g CO₂ und 0,0650 g H₂O.

0,1921 g gaben 16,2 ccm N bei 15,5° und 752,5 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₄ Cl:		Gefunden:
C	52,97	53,28 %
H	3,73	3,94 „
N	9,5	9,75 „

3. Kondensation von Aldehyden mit p-Amidoacetanilid.

Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigte p-Amidoacetanilid wurde unter ganz gleichen Umständen, also auch in Gegenwart von Salzsäure, wie dies bei den Versuchen mit p-Amidophenylloxaminsäure beschrieben wurde, mit den Aldehyden in Reaktion gebracht. Positive Resultate konnten indes nur mit Benzaldehyd, Vanillin und Zimtaldehyd gewonnen werden. Die erhaltenen Kondensationsprodukte zeigten auch hier mit zunehmendem Molekulargewicht eine Steigerung des Schmelzpunktes; sie lösen sich etwas in Wasser unter teilweiser Hydrolyse. In den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie nahezu unlöslich.

Das mit Benzaldehyd erzielte Produkt schmolz bei 165° und war wie die anderen Kondensationsprodukte chlorhaltig.

0,1806 g gaben 0,4380 g CO₂ und 0,0910 g H₂O.

0,1806 g gaben 15,4 ccm N bei 14,5° und 758 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₅ N ₂ OCl:		Gefunden:
C	65,57	65,34 %
H	5,46	5,58 „
N	10,20	9,97 „

Vanillin ergab ein bei 208° schmelzendes Produkt.

0,1755 g gaben 0,3840 g CO₂ und 0,0885 g H₂O.

0,1755 g gaben 13,5 ccm N bei 16° und 762 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	59,90	59,67 %
H	5,30	5,60 „
N	8,73	8,98 „

Das Kondensationsprodukt mit Zimtaldehyd zeigte den Schmelzpunkt 195°.

0,1880 g gaben 0,4688 g CO₂ und 0,0895 g H₂O.

0,1801 g gaben 14,7 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2OCl$:	Gefunden:
C 67,88	68,01 %
H 5,80	5,16 „
N 9,31	9,50 „

Intermediäre Additionsprodukte, wie solche von O. Dimroth und R. Zoeppritz¹⁾ beschrieben wurden, konnten in den vorliegenden Fällen nicht beobachtet werden. Alle untersuchten Körper zerfallen beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit Alkalilaugen allmählich unter Aufnahme von Wasser wieder in ihre Komponenten, am leichtesten die Produkte aus p-Amidophenylglycin.

Bezüglich der Nomenklatur dieser Verbindungen erscheint mir die Bezeichnung als Anile am zutreffendsten. Danach wären die erhaltenen Substanzen folgendermaßen zu benennen:

Acetaldehydanilglycin,	} Chlorhydrat.
Salicylaldehydanilglycin,	
Zimtaldehydanilglycin,	
Protocatechualdehydanilglycin,	
Vanillinanilglycin,	
Furfurolanilglycin,	
Benzaldehydaniloxaminsäure,	
Vanillinaniloxaminsäure,	
Zimtaldehydaniloxaminsäure,	
Furfurolaniloxaminsäure,	
Benzaldehydacetaminoanil,	}
Vanillinacetaminoanil,	
Zimtaldehydacetaminoanil,	

Alle gewonnenen Körper sind gefärbt. Sie enthalten alle die chromophore Azomethingruppe.²⁾

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die mir gewährte Unterstützung bei der Durchführung derselben meinen aufrichtigsten Dank hier auszusprechen.

¹⁾ Ber. 35, 984.

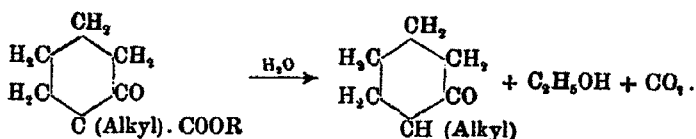
²⁾ Vgl. A. Weil, Ber. 27, 3317; R. Möhlau, Ber. 31, 2250.

Alkylierung von Ketonen mittels β -Ketonoxalestern;

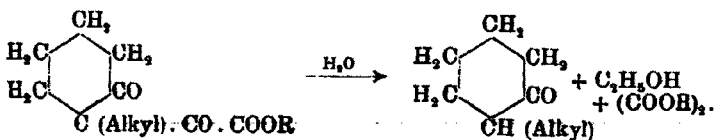
von

A. Kötz und K. Blendermann.

β -Ketonoxalester hatten nach Versuchen von Kötz¹⁾ und Schülern sich bisher insofern für die Einführung von Alkylen in cyclische Ketone brauchbar erwiesen, als die aus ihnen durch Kohlenoxydabspaltung entstehenden Cyklo- β -ketoncarbonester sich alkylieren ließen und bei der „Ketonspaltung“ alkylierte Cykloketone bildeten.



Neuere Versuche²⁾ ergaben, daß sich β -Ketonoxalester der Fett- und hydroaromatischen Reihe direkt alkylieren und durch „Ketonspaltung“ in alkylsubstituierte Ketone überführen lassen.



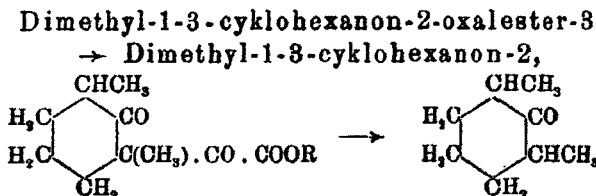
Acetonmethyloxalester \rightarrow Methyläthylketon.

58 g Aceton und 146 g Oxalester wurden stark abgekühlt und zu dieser Mischung stark abgekühltes Natriumäthylat (23 g Na und 460 g abs. Alkohol) gegeben. Der ausgeschiedene Natriumacetonoxalester wurde abfiltriert und getrocknet. 100 g davon wurden mit 100 g (anstatt der berechneten 80 g) Jodmethyl am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum Eintritt neutraler Reaktion (etwa 7 Stunden lang) erhitzt. Der

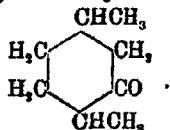
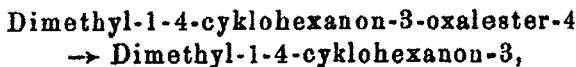
¹⁾ Ann. Chem. 357, 192.

²⁾ Kurze Notiz Ber. 45, 3702 (1912).

gebildete Acetonmethyloxalester wurde mit der berechneten Menge 10prozent. Natronlauge versetzt und 1—2 Stunden lang gekocht. Das gebildete Methyläthylketon wurde mit Wasserdampf übergeblasen, ausgeäthert und über Calciumchlorid getrocknet. Die Destillation gab in guter Ausbeute das Keton vom Siedepunkt 81°.



Unter starker Kühlung wurde zu einer Mischung von 63 g Oxalester und 50 g o-Methylhexanon eine kalte Lösung von 10 g Natrium in 200 ccm Methylalkohol allmählich gegeben. Das Reaktionsprodukt wurde 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Methylalkohols wurde der Rückstand mit 65 g Methyljodid bei Wasserbadtemperatur erhitzt, bis neutrale Reaktion beobachtet werden konnte. Das wie oben aus dem gebildeten Dimethyl-1-3-cyklohexanon-2-oxalester-3 (in einer Ausbeute von 16 g) gewonnene Dimethyl-1-3-cyklohexanon-2 vom Siedepunkt 174° bis 176° war identisch mit dem von Kötz und J. Meyer¹⁾ aus Dimethyl-1-3-cyklohexanon-2-carbonester-3, von Kötz und Schaeffer²⁾ aus Methyl-1-oxymethylen-3-cyklohexanon-2 erhaltenen Keton (vgl. Ber. 45, 3705). Schmelzpunkt des Oxims 119°.



Aus durch Hydrolyse von Pulegon gewonnenem m-Methylcyklohexanon wurde auf ähnliche Weise mittels Oxalester,

¹⁾ Dissert. Göttingen 1913, S. 37.

²⁾ Dissert. Göttingen 1913; Ber. 45, 1954 (1912).

Natriumäthylat und Methyljodid Dimethyl-1-4-cyklohexanon-3 gewonnen. Man braucht aber das Gemisch nur 1 Stunde lang sich selbst zu überlassen. Es bewährte sich, die Alkoholabdestillation im Vakuum in einer Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen. Das Keton ging bei 51° unter 10 mm Druck als wasserklares Öl von menthonartigem Geruch über. 50 Proz. Ausbeute.

0,1571 g gaben 0,4895 g CO₂ und 0,1561 g H₂O.

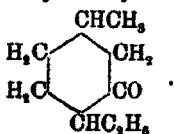
Berechnet für C ₈ H ₁₄ O:		Gefunden:
C	76,19	76,80 %
H	11,11	11,38 „

Das Oxim hatte den Schmelzpunkt 97°—98°.

0,1646 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für C ₈ H ₁₃ ON:		Gefunden:
N	9,93	10,13 %

Methyl-1-äthyl-4-cyklohexanon-3-oxalester-4 →
Methyl-1-äthyl-4-cyklohexanon-3,

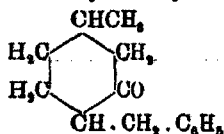


Der Natrium-4-methyl-1-cyklohexanon-3-oxalester-4 wurde wie oben gewonnen und mit Jodäthyl etwa 12 Stunden lang gekocht. Das durch Hydrolyse gebildete Keton ging als stark lichtbrechendes, wasserklares, nach Menthon riechendes Öl unter 17 mm Druck bei 81°—82° über.

0,1605 g gaben 0,4527 g CO₂ und 0,1615 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₆ O:		Gefunden:
C	77,14	76,92 %
H	11,43	11,26 „

Methyl-1-benzyl-4-cyklohexanon-3-oxalester-4 →
Methyl-1-benzyl-4-cyklohexanon-3,



Der aus 25 g m-Methylcyklohexanon, 32 g Oxalester, 5 g Natrium und 100 ccm abs. Alkohol dargestellte Natriummethyl-

cyklohexanonoxalester wurde nach Abdestillieren des Alkohols mit 30 g Benzylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion trat beim Sieden lebhaft ein. Das wie üblich gewonnene Keton ging unter 15 mm Druck bei 176° als wasserklares, stark lichtbrechendes, sehr süßlich riechendes Öl über.

0,1970 g gaben 0,5984 g CO₂ und 0,1542 g H₂O.

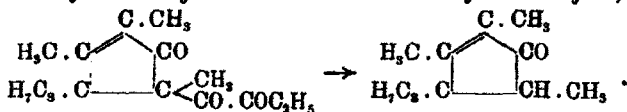
Berechnet für C₁₁H₁₈O:

C 83,17
H 8,91

Gefunden:

82,84 %
8,76 „ .

Methylisothujonoxalester → Methylisothujon,



50 g Isothujon wurden mit 48,7 g Oxalester und 7,7 g Natrium, die in 150 ccm abs. Alkohol gelöst waren, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurden 60 g Jodmethyl hinzugegeben und bis zur neutralen Reaktion gekocht. Der vom Natriumjodid befreite Methylisothujonoxalester ging unter 11 mm Druck bei 183° über.

0,1119 g gaben 0,2764 g CO₂ und 0,0856 g H₂O.

Berechnet für C₁₅H₂₂O₄:

C 67,67
N 8,27

Gefunden:

67,37 %
8,36 „ .

Der Ester gab kein Semicarbazon.

Die Verseifung zum Methylisothujon mit 10prozent. Natronlange ging ziemlich schwer, so daß dieser Prozeß wiederholt werden mußte. Das Keton siedet bei 229°—231°. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. Es zeigt die Eigenschaften des von Kötzt und Schaeffer¹⁾ aus Oxymethylenisothujon erhaltenen Methylisothujons.

0,1213 g gaben 0,3543 g CO₂ und 0,1176 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₁₈O:

C 79,52
H 10,85

Gefunden:

79,70 %
10,85 „ .

Göttingen, Juni 1913.

¹⁾ Dissert. Göttingen 1903.

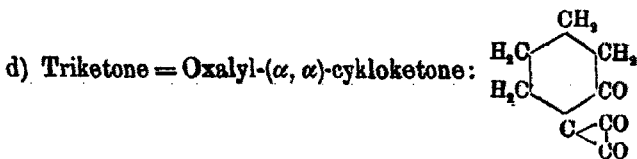
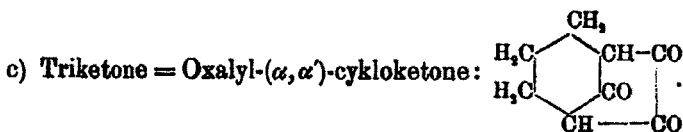
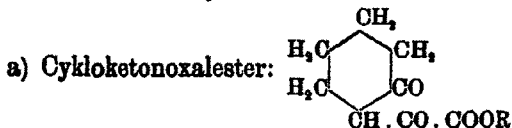
Die Einwirkung von Oxalester auf cyklische Ketone;

von

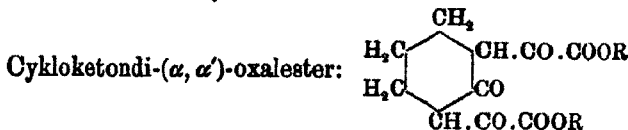
A. Kötz und J. Meyer.

Die Möglichkeiten bei der Wechselwirkung von Oxalester und cyclischen Ketonen lassen die Bildung folgender Stoffe erwarten:

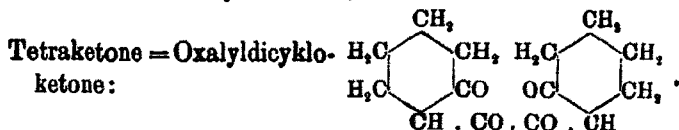
I. Aus 1 Mol. Cykloketon + 1 Mol. Oxalester:



II. Aus 1 Mol. Cykloketon + 2 Mol. Oxalester:



III. Aus 2 Mol. Cykloketon + 1 Mol. Oxalester:



I. 1 Mol. Cykloketon + 1 Mol. Oxalester.

I. 1. Aus einem Molekül cyclischen Ketons und einem Molekül Oxalester wurden unter Austritt eines Moleküls Alkohol folgende Cykloketonoxalester gewonnen:

1. Cyklopentanon-2-oxalester-1¹⁾, Kp.₁₄ 138°—139°;
2. Isothujon-2-oxalester-1¹⁾, Kp.₁₁ 182°—184°;
3. Thujon-2-oxalester-1¹⁾, Kp.₁₁ 168°—170°;
4. Cyklohexanon-2-oxalester-1²⁾, Kp.₁₇ 165°;
5. Cykloheptanon-2-oxalester-1³⁾, Kp.₁₃ 146°—148°.

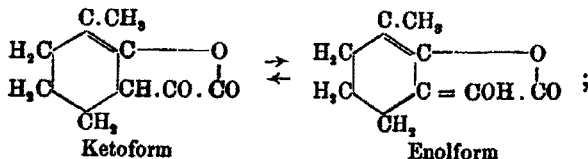
Es stellte sich heraus, daß die ersten drei Cykloketonoxalester mit dem Carbonyl und —CO—COOB in einem Fünfring sehr beständig sind, während die beiden letzten — Sechsring- und Siebenringabkömmlinge — beim Erhitzen leicht unter Kohlenoxydabspaltung in Cyklo-β-ketoncarbonester übergehen.

Von Abkömmlingen des Fünfrings erhielt Ruhemann⁴⁾ den Methyl-1-cyklopentanon-3-oxalester-4, Kp.₁₄ 150°, und den Hydrindon-1-oxalester-2, F. 74°—75°. Kötzt⁵⁾ und seine Schüler Michels und Hesse gewannen u. a. aus den o-, m-, p-Methylcyklohexanon-2-oxalester über die 3,4,5-Monomethylcyklohexanon-2-oxalester-1 die 3,4,5-Monomethylcyklohexanon-2-carbonester-1.

Kötzt und Sauer⁶⁾ stellten aus dem 1,4-Dimethylcyklohexanon-3 über den 1,4-Dimethylcyklohexanon-3-oxalester-2 den 1,4-Dimethylcyklohexanon-3-carbonester-2 dar.

I. 2. Aus einem Molekül cyclischen Ketons und einem Molekül Oxalester wurden unter Austritt zweier Moleküle Alkohols folgende Cykloketenoloxalsäurelactone erhalten:

1. Methyl-1-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton, F. 141°,



¹⁾ Kötzt, Ann. Chem. 348, 111 (1906).

²⁾ Kötzt u. Michels, Ann. Chem. 350, 212 (1906).

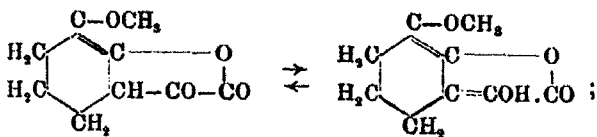
³⁾ Kötzt u. Kárpáti, Dissert. Göttingen 1910, S. 53.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. London 101, 1729—1739 (1912); C. Bl. 1912, II, S. 1812.

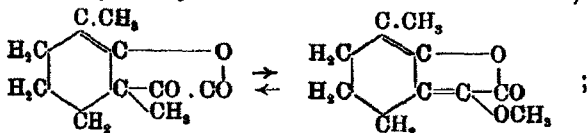
⁵⁾ Ann. Chem. 348, 91 (1906); 342, 314 (1905).

⁶⁾ Privatmitteilung.

2. Methoxy-1-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton, F. 51°,



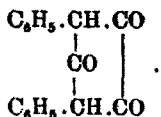
3. Dimethyl-1-3-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton, F. 87°,



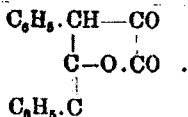
4. Dimethyl-1-4-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton, F. 158°—159°;

5. Isopropyl-1-methyl-4-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton, F. 142,5°.

Aus den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen ist zu schließen, daß für die Bildung der Cykloketonoxalester niedere Temperatur und kurze Reaktionsdauer, für das Entstehen der Cykloketenoloxalsäurelactone höhere Temperaturen und längere Zeiten maßgebend sind; ferner ist zu bemerken, daß die Lactonbildung zurzeit nur bei in 2-Stellung zum Carbonyl substituierten Cykloketonen beobachtet worden ist; hiermit im Einklang stehen Beobachtungen Claisens¹⁾ in der Fettreihe: 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Oxalester, die Acetonoxalester geben, reagieren nur unter Austritt von 1 Mol. Alkohol miteinander, 1 Mol. Diäthylketon oder Dibenzylketon jedoch von 2 Mol. Alkohol. Die dabei entstehenden Stoffe faßt Claisen als Dimethylcyklopentantrion und Diphenylcyklopentantrion auf,

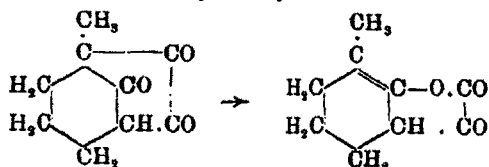


Beim Erhitzen des letzteren über seinen Schmelzpunkt entsteht das Lacton

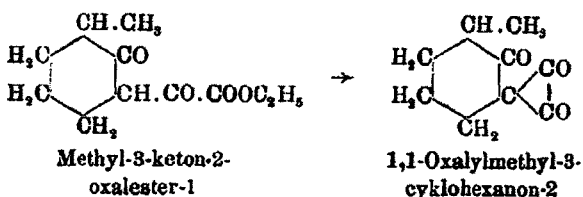


¹⁾ Ann. Chem. 284, 247 (1895).

Ob aus dem Methyl-3-cyklohexanon-2-oxalester-1 sich das Lacton über das 1,3-Oxalylmethyl-3-keton-2



bildet, ließ sich nicht feststellen; gegen diese Annahme spricht die Tatsache, daß Kondensationen analog der Acetessigestersynthese unter Alkoholaustritt bis jetzt nur beobachtet sind, wenn die neben dem Carbonyl stehende reaktivierte Gruppe das Methyl oder Methylen, aber nicht das Methin waren; aus diesem Grunde ist auch die Annahme des Verlaufs der Kondensation von 1 Mol. Methylcyklohexanon und 1 Mol. Oxalester unter Austritt von 2 Mol. Alkohol gemäß der Formelbilder:



hinfällig.

Die Frage, ob in dem Methyl-1-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton, F. 141°, die Ketoform oder die Enolform vorliegt, wurde für die Ketoform dadurch beantwortet, daß Lösungen in Äthylalkohol zunächst mit Eisentrichlorid keine charakteristische Färbung gaben. Erst nach 10 Minuten zeigte sich eine deutliche Rotfärbung, die nach weiteren 15 Minuten sehr intensiv wurde. Das Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform hatte sich eingestellt. Bei Anwendung von Methylalkohol und Benzol, die ungefähr gleich wirken, sind die entsprechenden Zahlen 25 und 20 Minuten.

Das Dimethyl-1-3-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton vom F. 87° — aus *o*-Methylcyklohexanon + Oxalester + Natriumäthylat + Methyljodid gewonnen — dürfte in der Enolform vorliegen. Denn erstens nahm das Lacton bei der Reduktion in Gegenwart von kolloidalem Palladium für zwei doppelte Bindungen Wasserstoff auf; zweitens wirkten Semi-

carbazid und Hydroxylamin nicht ein, und drittens ergab die Hydrolyse nicht das 1,3-Dimethylcyklohexanon-2, sondern das Monomethyl-2-cyklohexanon-1.

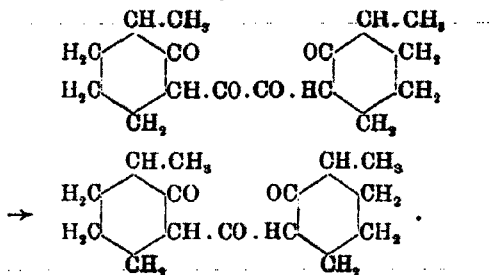
II. 1 Mol. Cykloketon + 2 Mol. Oxalester.

In der Fettochemie gelingt es nach Claisen¹⁾, Diels²⁾, Sielisch und Müller 2 Mol. Oxalester in 1 Mol. Keton einzuführen: $\text{CO} < (\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOR})_2$; cyclische Ketone in dieser Weise umzusetzen, gelang bisher nur Ruhemann³⁾ beim nicht substituierten Cyklopentanon zum Cyklopentanon-2-5-dioxalsäureester, F. 114^o—115^o.

III. 2 Mol. Cykloketon + 1 Mol. Oxalester.

Oxalyldiketone, wie z. B. $(-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2$, sind in der Fettochemie nach Claisen⁴⁾ leicht zu erhalten. Auf die Bildung solcher Tetraketone in der hydroaromatischen Reihe ist wohl das Entstehen von kristallinischen Triketonen als Nebenprodukt bei der Darstellung der β -Ketocarbonester der Hexamethylenreihe zurückzuführen.

Aus Cyklohexanon entstand ein Nebenprodukt $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, aus o-Methylcyklohexanon ein Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$, aus m- und p-Methylcyklohexanon Nebenprodukte der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Über die Entstehung der Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ besteht zurzeit die Vermutung, daß primär gebildete Oxalyldihexanone beim Erhitzen — analog den Ketonoxalestern — Kohlenoxyd abgespalten haben:



Auch die Färbung mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung charakterisiert die Körper als 1,3-Diketone.

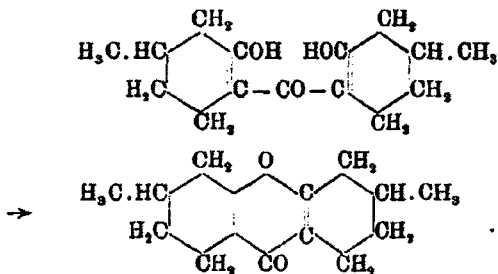
¹⁾ Ber. 24, 111 (1891).

²⁾ Ber. 39, 1328 (1906).

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Ber. 21, 1141 (1888).

Die um ein Molekül ärmeren Nebenprodukte beim m- und p-Methylcyklohexanon, die keine Eisenchloridreaktion mehr zeigen, können als aus den 1,3,5-Triketonen unter Wasserantritt entstandene γ -Pyronderivate¹⁾ aufgefaßt werden:



Experimenteller Teil.

Suberon-2-oxalester-1.²⁾

33 g Cykloheptanon, 15 g Oxalester und 6,8 g Natrium in 110 ccm abs. Alkohol wurden nach Kötzt und Hesse (Ann. Chem. 342, 314) auf Cykloheptanon-2-oxalester verarbeitet. Als der rohe Ester der Kohlenoxydabspaltung durch Erhitzen unterworfen wurde, entstanden bei der Destillationen drei Fraktionen: 2,5 g bei 210°—230°, 2,5 g bei 230°—240°, 7 g bei 240°—250°. Nach wiederholter Destillation der höchsten Fraktion im Vakuum von 13 mm erhielt man einen bei 146° bis 148° siedenden Anteil, der durch FeCl₃ rot gefärbt wurde, Oxalsäurereaktion zeigte und dessen Analyse auf die Zusammensetzung des Suberonoxalesters stimmte.

0,1724 g gaben 0,3941 g CO₂ und 0,1179 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₁₆O₄:

C	62,20
H	7,54

Gefunden:

62,51%
7,63 „

Methyl-1-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lakton.

50 g o-Methylcyklohexanon wurden durch 10 g Natrium, die in 200 ccm Alkohol gelöst waren, mit 70 g Oxalester kon-

¹⁾ Ber. 24, 111 (1891); 37, 3740 (1904); 38, 1461 (1905).

²⁾ Kárpáti, Diss. Göttingen 1910, S. 52.

densiert. Nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf dem Sandbade zur Trockne eingedampft. Darauf wurde das Reaktionsgemisch mit einer eisegekühlten Mischung von 25 g konz. H_2SO_4 und 100 ccm Wasser angesäuert. Bei der Wasserdampfdestillation geht etwas Öl über, im Kolben scheidet sich das gewünschte Produkt als feste, braune Masse und in farblosen Krystallen beim Abkühlen aus. Durch Verreiben mit wenig Äther wurden die Schmierer entfernt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert zeigte der Körper den Schmelzpunkt 141° .

0,1889 g gaben 0,3316 g CO_2 und 0,0774 g H_2O .
 0,1712 g gaben 0,4072 g CO_2 und 0,0986 g H_2O .

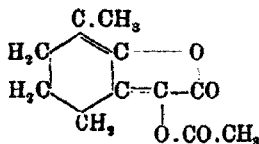
Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:		Gefunden:	
C	65,1	65,11	64,87 %
H	6,0	6,23	6,12 „

Aus 50 g o-Methylhexanon wurden 25 g Lakton gewonnen. Es reduziert Fehlingsche Lösung und gibt mit Eisenchlorid nach einigem Stehen eine intensiv rote Färbung. 3,6 g wurden in der monomolekularen Menge Natronlauge gelöst; beim Fällen mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Lakton zurück erhalten.

0,1696 g gaben 0,4025 g CO_2 und 0,0902 g H_2O .

Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:		Gefunden:	
C	65,1	64,72 %	
H	6,00	5,95 „	

Das Acetat des Laktons,



wurde durch Erhitzen von 2 g mit 14 g Essigsäureanhydrid zum Sieden (1 Stunde lang) erhalten. Als das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen wurde, schied sich am Boden ein dunkelbraunes Öl ab. In dem Maße, wie das Anhydrid in Lösung ging, erstarrte das Acetat. Es wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. F. 78° .

268 Kötze u. Meyer: Die Einwirkung von Oxalester etc.

0,1620 g gaben 0,3765 g CO₂ und 0,0824 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₄ :		Gefunden:
C	63,5	63,38 %
H	5,8	5,69 „

Dimethyl-1,3-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lakton.

Nach dem Verfahren von Kötze und Blendermann¹⁾ wurden 100 g o-Methylcyklohexanon mit Oxalester, Natriumäthylat und Methyljodid in Reaktion gebracht. Nachdem bei der Wasserdampfdestillation zunächst Öl übergegangen war, begann sich im Kühler und in der Vorlage ein krystallinischer, farbloser Körper auszuscheiden. Er ging nicht besonders leicht mit Wasserdampf über, wurde aber auf diese Weise rein erhalten. Die Ausbeute betrug ungefähr 85% des angewandten Ausgangsmaterials. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 87°. Der Körper ist in heißem Wasser etwas löslich, aus dem er sich beim Abkühlen in langen Nadeln abscheidet. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt er keine Färbung. Beim Aufbewahren in sehr gut verschlossenen Gefäßen oder im evakuierten Exsikkator ist er leidlich haltbar. Ein Oxim oder Semicarbazon konnten nicht erhalten werden.

0,214 g ergaben in 19,7 ccm Benzol die Depression 0,27.

0,387 g ergaben in 19,7 ccm Benzol die Depression 0,49.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
Molekulargewicht	180	204 und 205.

0,1921 g gaben 0,4687 g CO₂ und 0,1126 g H₂O.

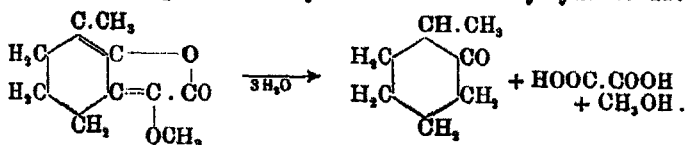
0,1790 g gaben 0,4397 g CO₂ und 0,1046 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
C	66,7	66,54 66,99 %
H	6,7	6,56 6,53 „

Bei einem zweiten Versuche wurden wiederum 100 g o-Methylhexanon kondensiert. Doch wurde nicht aus alkalischer, sondern aus neutraler Lösung mit Wasserdampf destilliert. Es wurde jedoch nicht die gesamte Menge überdestilliert, sondern das Lakton wurde teilweise aus dem Kolbenrückstand gewonnen. Die Ausbeute betrug 77% des Ausgangsmaterials.

¹⁾ Dies. Journ. 88, 258 (1913).

Verseifung des Dimethylaktons zu *o*-Methylcyclohexanon,



a) 2 g Lakton wurden mit 2 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und etwas Alkohol zur Hydrolyse 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Mit Äther wurde das Öl von der wäßrigen Lösung des oxalsauren Natriums getrennt. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wurde das Keton destilliert und an Semicarbazid gebunden.

Erhalten wurden 1,5 g Semicarbazon.

Berechnet: 1,24 g Methylhexanon,

1 g Oxalsäure

Gefunden: 0,98 g Methylhexanon = 79%, 0,66 g Oxalsäure = 74%.

b) 31 g Lakton wurden mit 50 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser durch dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade hydrolysiert. Durch Wasserdampf wurden daraus 16,2 g Öl gewonnen. 12,2 g wurden in das Semicarbazon verwandelt. Nach dem Umkrystallisieren wurde daraus das Keton regeneriert und mit Wasserdampf überblasen. Da das Öl sehr stark wasserlöslich ist, muß man gut ausäthern. Der Siedepunkt des Öles und der Schmelzpunkt des Oxims zeigten, daß *o*-Methylhexanon vorlag.

0,1340 g gaben 0,3708 g CO₂ und 0,1297 g H₂O.

Berechnet für C₇H₁₂O:

C 75,0
H 10,7

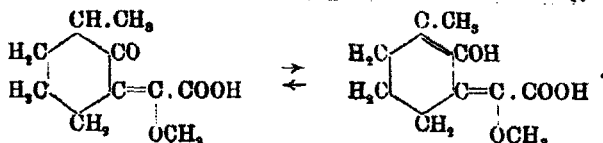
Gefunden:

75,47 %
10,83 „ .

Reduktion des Dimethylaktons mittels kolloidalem Palladium.

0,5 g nahmen, mit 0,05 g Pd versetzt, 121 ccm Wasserstoff auf. Berechnet waren für zwei Doppelbindungen C₁₀H₁₂O₃ → C₁₀H₁₆O₃, 123,5 ccm.

Aufspaltung des Dimethylaktons zur Säure C₁₀H₁₄O₄.



Mit der berechneten monomolekularen Menge Kalilauge wurde das Lakton durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade aufgespalten. Von etwas unverändertem Ausgangsmaterial — der Zusatz von Lauge geschah sehr vorsichtig, damit die Verseifung nicht zu weit geht — wurde abfiltriert und aus der Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure die freie Säure gefällt. Über das Ammoniumsalz läßt sie sich gut reinigen, wenn man vorsichtig in wenig Ammoniak löst und mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt. Die Säure ist farblos und schmilzt nach mehrfacher Reinigung bei 139°. 5 g Lakton + 1,5 g KOH → 3,5 g Säure.

0,1526 g gaben 0,3376 g CO₂ und 0,0952 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₄O₄:

C	60,6	Gefunden:
		60,35 %
H	7,1	6,98 " .

0,1756 g Silbersalz gaben 0,0622 g Ag.

Berechnet für C₁₀H₁₄O₄Ag:

Ag	35,37	Gefunden:
		35,42 % .

Methoxy-1-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lakton.¹⁾

5 g Methoxycyclohexanon wurden in Methylalkohol, dem 4,5 g Oxalester zugesetzt waren, gelöst. Die Lösung wurde in eine gekühlte Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol gegeben und diese Mischung 12 Stunden lang in den Eisschrank gestellt. Das gebildete Natriumsalz wurde dann unter Kühlung durch konzentrierte H₂SO₄ zersetzt und die Lösung mit Wasser versetzt. Eine Fraktion des ausgeätherten Öles von 110°—140° erstarrte zu einer festen, weißen Masse, die auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht krystallinisch zu erhalten war. F. 51°.

0,1954 g gaben 0,4206 g CO₂ und 0,0960 g H₂O.

Berechnet für C₉H₁₄O₄:

C	59,31	Gefunden:
		58,71 %
H	5,5	5,5 " .

Dimethyl-1-4-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäurelacton.²⁾

10 g 1,4-Dimethylhexanon-3 wurden mit 11,6 g Oxalester gemischt und in der Kälte eine Auflösung von 1,8 g Natrium

¹⁾ Sirringhaus, Diss. Göttingen 1912, S. 41.

²⁾ Bieber, Dissert. Göttingen 1905, S. 40.

in 30 ccm abs. Alkohol zu dem Gemisch gegeben. Nach 12 Stunden hatte sich ein dunkelgelber Krystallbrei gebildet, der mit verdünnter eiskalter Schwefelsäure versetzt wurde. Das ausgeätherte Öl wurde im Vakuum destilliert. Zunächst ging Oxalester über; bei 90° sank das Manometer; bei 100° schieden sich im Kolben Krystalle ab; diese wurden vom vorhandenen Öl abgesaugt und in Methylalkohol umkrystallisiert. F. 158°—159°. An der Luft sind die Krystalle unbeständig.

0,1296 g gaben 0,3171 g CO₂ und 0,0808 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₂O₃:

C 66,6
H 6,6

Gefunden:

66,7 %
6,97 „ „

Isopropyl-1-methyl-4-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton.¹⁾

35 g Menthon in 600 ccm Ligroin wurden mit 35 g Oxalester durch 5 g Natriumdraht kondensiert. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit schieden sich Mengen von großen, in Wasser unlöslichen Krystallen ab. Sie wurden zusammen mit einem dunklen Öl in Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers erstarrte die Masse, die durch wenig Äther vom Öl befreit wurde. Die Krystalle — aus heißem Methylalkohol — schmolzen bei 142,5° unter Zersetzung. Da die Substanz sich an der Luft bald zersetzte und auch im Vakuum-exsiccator nicht ohne Zersetzung getrocknet werden konnte, wurde das Analysenmaterial möglichst fein krystallinisch abgeschieden, mit Alkohol und Äther vorsichtig gewaschen und in einem Schiffchen innerhalb einer Röhre längere Zeit durch einen gereinigten trocknen Wasserstoffstrom getrocknet.

6 Analysen gaben im Durchschnitt 69,92% C und 8,86% H.

Berechnet für C₁₂H₁₈O₃: 69,28 „ C „ 7,89 „ H.

Hochsiedende Kondensationsprodukte bei der Darstellung der β-Ketocarbonester der Cyklohexanonreihe.

Die Kondensation des cyclischen Ketons wurde immer in gleicher Weise mit Oxalester und Natriumäthylat vorgenommen. Der aus dem Natriumsalz freigemachte Cyklohexanonoxalester wurde nach dem Trocknen zunächst einige Male zur Kohlen-

¹⁾ Hesse, Dissert. Göttingen 1905, S. 55.

272 Kötze u. Meyer: Die Einwirkung von Oxalester etc.

Oxydabspaltung bei gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum destilliert. Stets wurden höher siedende, zum Teil krystallinische Nebenprodukte beobachtet.

Beim Cyclohexanon lag der Schmelzpunkt des 1,3,5-Triketons unter 13 mm bei 170°; es zeigte mit FeCl₃ rotviolette Färbung.

0,2674 g gaben 0,6890 g CO₂ und 0,2016 g H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₈ O ₃ :		Gefunden:	
C	70,22	70,27	%
H	8,17	8,43	„

Aus dem Destillat scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab, die mit FeCl₃ keine Färbung mehr geben. F. 127°.

Beim o-Methylcyclohexanon lag der Siedepunkt des 1,3,5-Triketons unter 14 mm Druck bei 181°. FeCl₃ → rotviolette Färbung.

0,1678 g gaben 0,4410 g CO₂ und 0,1430 g H₂O.

0,2001 g gaben 0,5267 g CO₂ und 0,1697 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₂₂ O ₃ :		Gefunden:	
C	71,95	71,68	71,79 %
H	8,86	9,58	9,49 „

Das Nebenprodukt des m-Methylcyclohexanons war krystallinisch und konnte durch Vakuumdestillation gereinigt werden. FeCl₃ → keine Blaufärbung. F. 121°.

0,1418 g gaben 0,4019 g CO₂ und 0,1055 g H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₂₀ O ₃ :		Gefunden:	
C	77,6	77,30	%
H	8,6	8,32	„

Der Schmelzpunkt der Krystalle des Nebenproduktes vom p-Methylhexanon war 91°.

0,1811 g gaben 0,5155 g CO₂ und 0,1346 g H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₂₀ O ₃ :		Gefunden:	
C	77,6	77,68	%
H	8,6	8,31	„

Göttingen, Ende Juni 1913.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

II.

121. Die quantitative Analyse von Mineralphosphaten und
Aschen nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode;

von

Paul Jannasch und Robert Leiste.

1. Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure
in Aschen.

Nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, daß eine quantitative Trennung der Phosphorsäure in einer Asche am sichersten durch einen Zuschlag von Quarzpulver¹⁾ zur Substanz zu erzielen sei, trockneten wir zunächst unser wasserhaltiges, sehr hygroskopisches Material (eine tierische Asche) langsam im Luftbade bis zu einer Endtemperatur von 110°.

Es wurden nun zum Versuch I = 0,2424 g + 1,5 g Quarzpulver 4 Stunden lang bei heller Rotglut im intermittierenden CCl_4 -Strome behandelt. Im Rohre traten dabei geringe Mengen eines gelben Sublimats von Eisenchlorid auf, das wir aber, da es uns bei dieser Analyse nur auf die alleinige Bestimmung der Phosphorsäure ankam, nicht weiter berücksichtigten. Der Rückstand im Schiffchen enthielt neben Kalk und Magnesia größere Mengen von Kali und Natron, war jedoch absolut frei von Phosphorsäure. Das Destillat wurde wie üblich verarbeitet und die Phosphorsäure in demselben nach Zugabe von 1 g Zitronensäure, um seine geringen Eisenmengen in Lösung zu halten, mit Magnesiamixtur gefällt. Die Bestimmung ergab = 0,0970 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = 0,0618 g P_2O_5 , = 24,49%.

Der Versuch II mit 0,3616 g getrockneter Substanz und einem Zuschlag von ca 2 g Quarzpulver lieferte unter gleichen Arbeitsbedingungen = 0,1394 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = 0,0888 g P_2O_5 , = 24,56%.

Einer quantitativen Trennung der auf diese Weise von der Phosphorsäure isolierten Basen standen nunmehr nach erfolgter Kieselsäureabtrennung die nicht mehr durch Phosphorsäuregegenwart so erschwerten, einfachen analytischen Methoden zur Verfügung. Die überhaupt in der Asche vorkommende Kieselsäure ist leicht für sich zu ermitteln.

Es lag hier einzig in unserer Absicht, die quantitative Destillierbarkeit der Phosphorsäure aus einer Asche darzutun, da über diesen Gegen-

¹⁾ Vgl. Abhandl. I.



stand im Interesse einer Vervollkommnung der Aschenanalyse eine spezielle Arbeit in Angriff genommen werden soll. Wir kommen später auf diesen Gegenstand ausführlicher zurück.

2. Analyse des Triphylins.

Zur Verwendung gelangten rhombische Krystalle von grünlichgrauer Farbe aus Zwiesel (Rabenstein). Seiner Zusammensetzung nach bildet der Triphylin ein lithionhaltiges Eisenoxyduloxydmanganphosphat. Das feinst in einem Achatmörser gepulverte und gebeutelte Mineral wurde zunächst bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, worauf wir 0,3750 g davon, nach innigem Mengen mit 1,8 g Quarzpulver, in einem Quarzschiff gleichmäßig verteilt vorerst im Kohlen säurestromes mäßig ausglühten. Das Rohr enthielt hier keinen Glaswollebausch. Die Zuführung des CO_2 -Dampfes erfolgte nun bei niedriggestellten Ofenflammen. Dabei trat im Rohre sofort ein gelbes, recht flüchtiges Sublimat auf, welches sich nach ca. $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkungsdauer in reichlicher Menge im kälteren Rohrteile absetzte. Die gelbe Farbe desselben schlug allmählich über Hell- und Dunkelrot in Violett um. Die Substanz im Schiffchen nahm gleichzeitig eine intensiv gelbe Farbe an und stieß ganze Schlieren violett gefärbter Dämpfe aus, welche während des Stromwechsels in der Kohlen säureatmosphäre herumwirbelten und sich allmählich im Kugelschliff in Gestalt kleiner violetter Krystalle absetzten. Mit der Fächelflamme behandelt, schmolzen sie leicht zu braunen Tropfen zusammen und flossen in die Vorlage ab. Nach ca. 1 Stunde hörte bei dem eingehaltenen niedrigen Hitzegrad die Sublimation vollständig auf. Das gesamte im Rohr befindliche Sublimat wurde mittels freier Flamme in die Vorlage gebracht und die Temperatur des Ofens auf beginnende Rotglut erhöht. Nach einer weiteren Stunde der Einwirkung hatte die Substanz im Schiffchen eine rein-weiße Farbe angenommen und lieferte keine flüchtigen Dämpfe mehr. Die Zersetzung erwies sich somit beendet, und wir leiteten jetzt, sobald sich der letzte Anteil an Sublimat (mittels Fächelflamme übergetrieben) in der Vorlage befand, bis zum Erkalten Kohlen säure durch das Rohr. Die salpetersäurehaltige Vorlageflüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne ein-

gedampft, wobei die ursprüngliche bräunliche Färbung derselben verschwand, der Rückstand mit heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure aufgenommen und durch Filtration von geringen Mengen suspendierter organischer Substanz getrennt. Ihrer hellgelben Farbe nach enthielt die Flüssigkeit viel Eisen, weshalb wir derselben vor der Phosphorsäurefällung [mit 30 ccm Magnesiamixtur und überschüssigem Ammoniak] 2 g Zitronensäure hinzufügten. Der ausgewaschene und geglühte Niederschlag von $Mg_3P_2O_7$, besaß eine schwach gelbliche Färbung und mußte daher nach seiner Wägung auf Eisen geprüft werden. Seine Menge entzog sich aber der quantitativen Bestimmung.

Die Phosphorsäurefällung lieferte = 0,2500 g $Mg_3P_2O_7$, = 0,1594 g P_2O_5 , = 42,51 %.

Das Filtrat des Phosphorsäureniederschlages wurde nach Zugabe von reinem Ammonsulfid auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das ausgeschiedene Eisensulfür gut abgesetzt hatte. Da dasselbe aber auf dem Filter beim Auswaschen mit heißem, ammoniumsulfidhaltigem Wasser hartnäckig trübe durchlief, lösten wir es wieder mit heißer verdünnter Salzsäure, dampften diese Flüssigkeit zusammen mit dem vorher erhaltenen Filtrat in einer Berliner Rundschale ein, rauchten den Rückstand zur Zerstörung der vorhandenen Zitronensäure wiederholt mit rauchender Salpetersäure ab¹⁾, nahmen von neuem mit heißem Wasser und Salzsäure auf, versetzten mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und fällten nun das Eisen kochendheiß mit Ammoniak zu seiner Trennung von geringen Manganmengen.²⁾ Da uns bei der Filtration durch ein Doppelfilter die Flüssigkeit nicht absolut klar durchlief, wurde alles Filtrat auf dem Wasserbade konzentriert und danach erst (bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak) das in Spuren zurückgebliebene, nunmehr aber zusammengeballte Eisenhydroxyd abfiltriert. Die Bestimmung des Eisens ergab nach schwachem Glühen beider Niederschläge = 0,1862 g Fe_2O_3 . Das Filtrat der Eisenfällung wurde eingedampft, Ammon- wie Hydroxylaminsalz durch Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure zerstört³⁾, der Rest

¹⁾ Jannasch u. Routala, Ber. 45, 601 (1912).

²⁾ Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 149.

³⁾ Ber. 45, 608 (1912).

mit heißem Wasser und 1 ccm ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen und das Mangan mit Ammoniak und Wasserstoff-superoxyd gefällt. Es trat zuerst Braunfärbung, später jedoch auf dem Wasserbade flockiger Niederschlag ein. Diese Manganbestimmung gab = 0,0022 g Mn_2O_4 . Es war also bei der Abdestillation der Phosphorsäure der Hauptteil des in dem Triphylin enthaltenen Eisens nebst sehr kleinen Mengen von Mangan mit verflüchtigt worden. Die schwach geglühten Niederschläge von Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd lösten wir mit wenig konzentrierter Salzsäure, vertrieben letztere wieder, nahmen nun mit Wasser und Salpetersäure auf und prüften auf das Vorhandensein von Phosphorsäure, allein ohne jedes positive Ergebnis. Ihre Trennung von der Phosphorsäure in einer Citratlösung ist somit eine quantitative.

Der Rückstand im Schiffchen wurde zunächst zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure in eine Platinschale gespült und nach Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Wasser bedeckt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, mehrfach filtriert, bis das Filtrat klar, und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das scheinbar rückstandsfrei gebliebene Rohr spülten wir mit heißem Wasser aus und gaben diese Portionen Flüssigkeit zu dem Quarzfiltrat, worauf wir ca. 15 ccm 6prozent. Wasserstoffperoxyd zusetzten, im Becherglase über kleiner Flamme erhitzen, durch Ammoniak Mangan und Eisen fällten, heiß absetzen ließen, filtrierten und mit kochendem Wasser auswuschen, um das Filtrat nebst Waschwasser (A) zur Verarbeitung auf die Erden und Alkalien benutzen zu können. Der Mangan-Eisen-Niederschlag wurde auf dem Filter mit wenig heißer, einige Tropfen Wasserstoffperoxyd enthaltender Salzsäure gelöst¹⁾, eine Zeitlang gekocht, mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, warm durch einen geringen Überschuß von Ammoniak gefällt, der erhaltene Niederschlag auf dem Wasserbade bis zum ordentlichen Zusammenballen stehen gelassen, durch ein Doppelfilter filtriert, was diesmal völlig glatt verlief, mit kochendem Wasser gewaschen (Filtrat B),

¹⁾ Die dem Filter etwa anhaftenden letzten Spuren des Niederschlages werden durch Übergießen mit kochender Salzsäure (1:1) in Lösung gebracht, wozu man das Filter auf einer geräumigen Uhrschale ausbreitet. Das Aufkochen der Säure geschieht im Reagenrohr.

im Platintiegel mit Mikrobrenner verascht und schwach geglüht. Erhalten = 0,0026 g Fe_2O_3 . Das Filtrat B wurde fast zur Trockne gedampft, zweimal mit je 15 und 10 ccm konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, der geringe Rest mit Wasser und 1 ccm verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, mit Wasserstoffperoxyd heiß gefällt, abfiltriert, gewaschen und geglüht.

Resultat = 0,0370 g Mn_2O_4 .

Das ammoniakalische Filtrat der Manganfällung prüften wir noch auf Spuren mitgerissener Magnesia durch Konzentration und Natriumphosphatfällung.

Dor nach 12stündigem Stehen erhaltene krystalline Niederschlag wog 0,0016 g = 0,0006 g MgO.

Jetzt wurde das frühere Filtrat A eingedampft, mit Essigsäure angesäuert, kochend heiß durch 0,5 g Ammonoxalat gefällt, nach mehrstündigem Stehen filtriert usw. = 0,0018 g CaO.

Das Filtrat hiervon wurde in einer Porzellanhenkelschale eingetrocknet, alles Ammonsalz durch zweimaliges Verdampfen mit konzentrierter Salpetersäure verjagt, der Rückstand mit kochendem Wasser und etwas Salpetersäure wieder aufgenommen, in eine mittelgroße, dünnschalige Porzellanrundschaale gegeben, wieder erst für sich und dann nach dem Zusatz von Quecksilberoxyd mehrmals zur Trockne gebracht, auf einem Asbestdrahtnetz geglüht, danach mit heißem Wasser extrahiert und die gebildete Magnesia mit etwas Quecksilberoxyd zusammen abfiltriert.

Die so abgeschiedene Magnesia wog im Platintiegel ausgeglüht = 0,0050 g, daher die Analyse im ganzen 0,0056 g lieferte.

Das Magnesiafiltrat wurde mit überschüssiger Salzsäure eingetrocknet, mit wenig Wasser in einen weit- und kurzhalsigen kleinen Kolben gebracht, darin eingedampft und im Trockenschrank 1 Stunde lang auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten (verkorrt im Glockenexsiccator) übergießt man die Trockenmasse mit wenigstens 25 ccm eines wasserfreien Äther-Alkoholgemisches (gleiche Volumenteile), läßt unter öfterem Umschütteln wenigstens 1 Stunde lang stehen, filtriert den unlöslichen Anteil von Kalium-Natriumchlorid ab usw. und verarbeitet das in der Lösung befindliche Lithiumchlorid nach den Angaben des Leitfadens der Gewichtsanalyse von Jannasch, S. 327 (2. Auflage).

278 Jannasch u. Leisto: Die quantitative Analyse etc.

Die Endwägung des Lithiums geschah als Chlorid und gab = 0,0930 g, = 0,0329 g Li₂O, = 8,77 %.

Die Trennung des Kalium-Natriumchlorids erfolgte nach der Platinchloridmethode (a. a. O. S. 325 und 165). Die Zersetzung des Natrium-Platinchlorids bewerkstelligten wir durch anhaltendes Glühen. Unsere Trennung gab = 0,0103 g K₂PtCl₆, = 0,0020 g K₂O, = 0,53 % und 0,024 g NaCl, = 0,0066 g Na₂O, = 1,76 %.

Die Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes unseres Triphylins geschah nach der Pebal-Doelterschen, unlängst von Dittrich allgemein richtiggestellten Methode.¹⁾

Die schwefelsaure Lösung von 0,7182 g Substanz verbrauchte 30 ccm Kaliumpermanganat vom Titer 0,00559 g Fe pro 1 ccm, was einem Gehalte von 0,2157 g FeO [= 0,2397 g Fe₂O₃] = 30,03 % FeO entspricht. Der Gesamtgehalt an Eisen aus 0,3750 g belief sich aber auf 0,1388 g Fe₂O₃. Somit berechnet sich der wahre Eisenoxydgehalt des Minerals nach der Proportion:

$$0,3750 : 0,1388 = 0,7182 : X = 0,2658 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

und $0,2658 - 0,2397 = 0,0261 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 3,64 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3.$

Endlich glühten wir noch 0,7472 g gröbliches Triphylinpulver im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz bei mäßiger Hitze aus, wobei sich keine ins Gewicht fallenden Mengen des vorhandenen Eisenoxyduls oxydieren, und erhielten hierbei einen Verlust von 0,0072 g = 0,96 % H₂O.

Sämtliche von uns gewogenen Metalloxyde, der Kalk, die Magnesia und die Alkalien prüften wir auf Verunreinigungen, in erster Linie auf Phosphorsäure, fanden sie aber stets rein. Das erhaltene Eisenoxyd zeigte sich frei von Tonerde.

Analyse des Triphylins.

Destillat	Rückstand	Wa.	berechnet auf	%
P ₂ O ₅ = 0,1594	—	0,1594	P ₂ O ₅ = 0,1594	42,51
Fe ₂ O ₃ = 0,1362	0,0026	0,1388	FeO = 0,1126	30,03
			Fe ₂ O ₃ = 0,0136	3,64
Mn ₂ O ₄ = 0,0022	0,0370	0,0392	MnO = 0,0366	9,72
CaO —	0,0018	0,0018	CaO = 0,0018	0,51
MgO —	0,0036	0,0036	MgO = 0,0036	1,49
LiCl —	0,0930	0,0930	Li ₂ O = 0,0329	8,77
K ₂ PtCl ₆ —	0,0103	0,0103	K ₂ O = 0,0020	0,53
NaCl —	0,0124	0,0124	Na ₂ O = 0,0066	1,76
H ₂ O —	—	—	H ₂ O =	0,96
				99,92

¹⁾ Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 380, und Dittrich in den Ber. über die Versammlungen des Oberrhein. Geol. V. II. Teil, S. 92 [1910 bei J. Lang in Karlsruhe].

Die ungemein leichte Flüchtigkeit des Eisens im Triphylin, nämlich das Auftreten eines dunkelgrünen Sublimats von metallischem Glanz im Destillierrohre, sowie die Eigenschaft dieses Körpers, bei schwachem Erhitzen in violett gefärbte Nebel überzugehen, gab Veranlassung zur weiteren Untersuchung dieses bemerkenswerten Verhaltens. Insbesondere brachte uns die Erscheinung anfänglich auf die Vermutung, das Mineral könne möglicherweise geringe Mengen Jod enthalten, was aber die spezielle Prüfung darauf nicht bestätigte. Zunächst versuchten wir, die mit Wasser zersetzliche Verbindung durch Einschaltung einer Trockenvorlage in den Destillationsapparat zu isolieren. Hierzu gelangten 1,5 g Triphylinpulver zur Zersetzung im OCl_2 -Dampf. Das Rohr wurde nur auf eine etwa 5 cm über das Schiffchen hinausragende Länge schwach erhitzt, der übrige Teil aber, desgleichen der Einschliff, kalt gelassen, um die Ansammlung des Sublimates überall dort zu begünstigen. Am Beginn der Erwärmung trat wiederum ein zitronengelbes, äußerst flüchtiges, im Rohr schwer zurückhaltbares Sublimat auf. Dann nach 20 Minuten begann die Bildung des dunkelgrünen, metallglänzenden Körpers. Dieser Beschlag bildete nach Beendigung der Destillation eine vor dem gelben Sublimat deutlich abgegrenzte Zone. Da die Verbindung sich nicht ohne Zersetzung mit der freien Flamme in die Vorlage hinüberbringen ließ, wurde sie nach dem Erkalten mittels eines Glasstabes aus dem Rohre herausgelöst. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator zerfiel der kristallinische Körper zu einer braunroten, intensiv nach Phosphoroxchlorid riechenden Masse, welche, schwach erwärmt, einen Rückstand von FeCl_3 hinterließ. Damit war die Bildung einer komplexen phosphorhaltigen Verbindung erkannt.

Nach Jannasch und Jilke konnte bei sämtlichen Trennungen der Phosphorsäure von Eisen ein derartiger Vorgang nicht beobachtet werden. Allerdings gelang es ihnen früher, das Eisenchlorid mittels eines vorgelegten Glaswollefilters quantitativ im Rohr zurückzuhalten, und auch die Phosphorsäure, d. h. das Phosphoroxchlorid, war in keinem Falle mit dem entstandenen Eisenchlorid zu einer komplexen Verbindung zusammengetreten. Diese damaligen Versuche hatten alle reines Ferriphosphat zum Ausgangsmaterial, das Ferrophosphat

dagegen blieb noch ununtersucht. So kann vorläufig nur angenommen werden, daß das abweichende Verhalten von dem die Hauptmenge des Triphylins ausmachenden Anteil an Eisenoxydulphosphat verursacht wird. Einen weiteren Aufschluß hierüber erwarteten wir daher in der folgenden Analyse eines Eisenphosphates von einfachster Zusammensetzung, nämlich des Vivianits, eines wasserhaltigen Eisenoxydulphosphates.

3. Analyse des Vivianits.

Zur Untersuchung lag ein radialstengeliges Aggregat dieses Minerals aus New-Jersey (Amerika) vor, dessen bläuliche Farbe auf eine Beimengung von Eisenoxydphosphat hindeutete. Da ein Vorversuch mit 0,4 g der Substanz zu den gleichen, beim Triphylin beschriebenen Erscheinungen führte, legten wir bei dem quantitativen Versuche zur möglichsten Zurückhaltung der flüchtigen Nebenprodukte im vorderen Rohrende einen 10 cm langen, festgestopften Bausch von Glaswolle vor.¹⁾ Das Quarzschiffchen enthielt ein Gemenge von 0,4110 g Vivianit, fein gepulvert und gebeutelt, mit ca. 2,0 g Quarzpulver in Mischung. Der gesamte Wassergehalt der Substanz wurde durch mäßiges Glühen im Kohlensäurestrom ausgetrieben und darauf bei niedrigen Flammen mit dem Durchleiten des CCl_4 -Dampfes begonnen. Das flüchtige Eisenchlorid sammelte sich im kälteren Rohrteil und in der Glaswolle an, aus welcher wir das CCl_4 -Kondensat zunächst nicht mit der Fächelflamme entfernten, sondern frei in die Vorlage tropfen ließen. Unter

¹⁾ Das neuerdings in den Handel gebrachte, aus bleifreiem Glase hergestellte Präparat ist für analytische Zwecke nicht direkt verwendbar, da ein Auszug derselben mittels heißer HCl beim Verdampfen auf dem Platinblech wägbare Mengen Rückstand hinterläßt. Erfordert der Gang der Analyse eine Bestimmung des von der Glaswolle zurückgehaltenen Sublimats, so darf nur ein zuvor extrahiertes Material zur Anwendung gelangen. Dazu genügt ein dreimaliges Digerieren der Glaswolle mittels verdünnter HCl auf dem Wasserbade und ein nachhaltiges Auswaschen mit heißem Wasser. Da das Material beim darauffolgenden Trocknen leicht zerfällt, so ist es zweckmäßig, die noch feuchte Glaswolle in das Destillationsrohr einzubringen und dann den Bausch unter gleichzeitigem Erwärmen und Durchleiten von Luft mit der Wasserstrahlpumpe vorerst zu trocknen. Völlig einwandfrei wäre nur Quarzwolle [vgl. hierüber Jannasch, Dies. Journ. 78, 31 (1908)].

zunehmender Anwendung von beginnender Rotgluthitze war die Zersetzung der Substanz, dem Farbenumschlage nach zu urteilen, nach Verlauf von zwei Stunden beendet und das grüne krystallinische Sublimat, von dem gleichen Aussehen wie beim Triphylin, zum großen Teil in die Glaswollschicht eingedrungen. Dasselbe hinterblieb in der Glaswolle auch bei dem endgültigen Verjagen des CCl_4 -Kondensats. Jetzt versuchten wir, die phosphorsäurehaltige Substanz durch vorsichtige Anwendung der Fächelflamme unter gleichzeitiger Durchleitung eines Kohlensäurestromes in der Glaswollschicht selbst zu zersetzen. Nach einstündiger Operation schien es geglückt, da die grüne Farbe vollständig verschwand und die Glaswollschicht die charakteristische Eisenchloridfärbung angenommen hatte.

Das Destillat erwies sich dieses Mal als eisenfrei, während die Phosphorsäurebestimmung in demselben = $0,1390 \text{ g Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$, = $0,0886 \text{ g P}_2\text{O}_5$ = $21,56 \%$ lieferte.

Gegenüber dem normalen Gehalt des Vivianits an Phosphorsäure mit ca. $28,5\%$ stellte sich dieser Wert als zu klein heraus. Da der Rückstand im Schiffchen keine Phosphorsäure mehr enthielt, konnte der Fehlbetrag nur durch ein Zurückbleiben derselben in der Glaswolle erklärt werden. In der Tat enthielt auch der salpetersaure Auszug letzterer größere Mengen von Phosphorsäure. Die Anwendung stärkerer Hitze zur Zersetzung der komplexen, in der Glaswolle sitzenden Phosphorverbindung würde sicher mit der Gefahr einer gleichzeitigen Verflüchtigung des die ganze Filterschicht durchsetzenden Eisenchlorids verbunden gewesen sein, weshalb eine quantitative Trennung des Eisens von der Phosphorsäure auf dem obigen Wege aussichtslos erschien. Allein auch hier¹⁾ sollte uns ein Zuschlag von Chlorkalium zur Substanz zu der angestrebten Trennung verhelfen. Zu diesem Zwecke wurden $0,5718 \text{ g}$ Vivianit mit 2 g trockenem Chlorkalium verrieben und dieses homogene Gemisch einer $2\frac{1}{2}$ stündigen Destillation unterzogen. Den Zufluß des CCl_4 in den Vergaser regelten wir derart, daß die Zersetzung mehr in einer mit CCl_4 nur

¹⁾ Vgl. weiter oben (Abhandl. I) die Trennung der Phosphorsäure von der Tonerde.

schwach beladenen Kohlensäureatmosphäre vor sich ging. Im Rohre trat jetzt ein ganz geringes braungelbes Sublimat von FeCl_3 auf, welches bloß zum Teil in die vorgelegte Glaswollschicht eindrang, dagegen konnte eine Bildung des grünen krystallinischen Körpers dieses Mal nicht mehr beobachtet werden. Nach beendeter Operation zeigten sich der Kugelschliff und die Vorlageflüssigkeit vollständig frei von Eisen. Die Fällung des $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$ im Destillat besaß eine reine weiße Farbe und das Filtrat hiervon gab nach Ansäuern und Zusatz von Rhodanamon nicht die geringste Färbung.

Die Phosphorsäurebestimmung lieferte $0,2580 \text{ g Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7 = 0,1645 \text{ g P}_2\text{O}_5 = 28,77\% \text{ P}_2\text{O}_5$.

Der Rückstand im Schiffchen löste sich leicht und vollständig in heißem Wasser, desgleichen auch das Sublimat in der Glaswolle und im Rohr. Die gemeinsame Lösung wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit 15 ccm Wasserstoff-superoxyd versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zugabe von Ammoniak (bis zum deutlichen Geruch) das Eisen ausgefällt. Nachdem sich die überstehende Flüssigkeit unter öfterem Umrühren vollständig geklärt hatte, filtrierten wir ab, wuschen mit heißem Wasser, glühten schwach und wogen.

Die Bestimmung ergab $0,2710 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0,2438 \text{ g FeO}$. Das so erhaltene Eisenoxyd lösten wir in heißer, konz. Salpetersäure und prüften es mit Molybdänlösung. Es war völlig frei von Phosphorsäure. Desgleichen ließen sich im Filtrat vom Eisenhydroxydniederschlag nicht die geringsten Mengen von Phosphorsäure nachweisen. Das gewogene Eisenoxyd erwies sich auch als mangan- und aluminiumfrei.

Die Bestimmung des Gehalts an Eisenoxydul neben Oxydsalz geschah in gleicher Weise, wie solches bei der Triphyllanalyse beschrieben ist. $0,5000 \text{ g Vivianit}$ erforderten bei der Titration mit $\text{KMnO}_4 = 21,6 \text{ ccm}$ ($1 \text{ ccm KMnO}_4 = 0,00559 \text{ g Fe}$). Diese Menge entspricht $0,1552 \text{ g FeO} = 0,1727 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$; d. i. $0,5718$ Substanz: $0,2710 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0,5000 : x$; $x = 0,2370 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

Die Differenz: $0,2370 \text{ g} - 0,1725 \text{ g} = 0,0645 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$ gibt den wirklichen Gehalt zu $12,90\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ an; der durch Titration ermittelte Eisenoxydulgehalt beläuft sich auf $31,04\%$.

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte durch Glühen von $0,5210 \text{ g}$ des in einem Quarzschiffchen verteilten feinen Pulvers in darüber geleiteter trockener Luft, wobei das Schiffchen enthaltende Quarzrohr mit zwei nacheinander geschalteten Chlorcalciumröhren, dem Wäge- und dem Schutzrohr, in Verbindung stand. Erhalten = $0,1417 \text{ g H}_2\text{O} = 27,19\% \text{ H}_2\text{O}$.

Zusammenstellung der Resultate:

P_2O_5	28,77 %
Fe_2O_3	12,90 „
FeO	31,04 „
H_2O	27,19 „
		99,90 %

4. Arsenhaltiger Pyromorphit.

Zur Analyse lagen einzelne gut ausgebildete Krystalle von gelblichgrüner Farbe vor, welche an ihrer Basis kleine Mengen einer eisenhaltigen Gangart eingeschlossen enthielten. Fundort Ems. Da es sich ausschließlich um eine quantitative Trennung der einzelnen Bestandteile nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode handelte, so gelangten die Krystalle mitsamt den Einschlüssen von Gangart zur Verarbeitung. Nachdem wir die Substanz in üblicher Art vorbereitet hatten, kamen 1,1508 g des sehr feinen Pulvers, mit ca. 3,0 g Quarzpulver verrieben und in einem Quarzschiffchen gleichmäßig verteilt, zur Destillation. Das Quarzrohr erhielt einen 10 cm langen, fest gestopften Glaswollebausch, welcher zuvor in der bei der Vivianitanalyse beschriebenen Weise extrahiert war. Die Zersetzung des obigen Gemenges erfolgte derart, daß wir zunächst daraus das Wasser durch gelindes Erhitzen in einem Kohlensäurestrome austrieben und danach erst den Tetrachlorkohlenstoffdämpfen zwei Stunden lang bei geringer Glühhitze und am Ende noch $1\frac{1}{2}$ Stunden lang bei dunkler Rotglut aussetzten.

Die Reaktion begann sofort nach Durchleitung des Gasstromes. Während der Destillationsdauer hielten wir den vorderen Rohrteil so weit heiß, daß in der Glaswolle kein Kondensat auftreten konnte. Im Rohr selbst bildete sich eine starke, krystallinische Sublimatschicht, welche bis zur Mitte der Glaswolle ging. Nach beendeter Operation ließen wir den Apparat im Kohlensäurestrome erkalten. Das Vorlagedestillat besaß infolge der mitverflüchtigten Spuren von Eisen eine schwach gelbliche Färbung.

Da der gesamte Arsengehalt der Substanz wegen der Flüchtigkeit des $AsCl_3$ mit $POCl_3$ zusammen in die Vorlage gelangt war, mußte die Phosphorsäure vor ihrer Bestimmung vom Arsen geschieden werden. Diese Trennung erfolgte nach

der von Jannasch und Seidel ausgearbeiteten Methode¹⁾, welche auf der leichten Verflüchtigung der Arsenverbindungen aus kochender starker Salzsäure bei Gegenwart von Hydrazinchlorid als Reduktionsmittel und von Kaliumbromid als Katalysator beruht. Hierzu dampft man die vereinigten, reichlich salpetersäurehaltigen Vorlageflüssigkeiten zur Trockne, nimmt den Rückstand in 80 ccm konz. Salzsäure auf und destilliert diese Lösung direkt in einem geräumigen Kolben unter Zusatz von 3 g Hydrazinchlorid und 1 g Bromkalium, wozu man annähernd eine Stunde braucht.

Der Gehalt an Arsen in der Vorlageflüssigkeit wurde zunächst volumetrisch und hinterher gewichtsanalytisch bestimmt. Die Titration des Arsens geschah durch eine Lösung von bromsaurem Kalium mit Methylorange als Indikator. Ihre Zugabe erfolgte bis zur bleibenden Entfärbung.

Der Verbrauch stellte sich auf 2,8 ccm der auf eine n/10-arsenige Säure eingestellten Kaliumbromatlösung, d. i. = 2,8 · 0,00495 g = 0,0138 g As_2O_3 , = 1,20%.

Zu der titrierten Lösung fügten wir schließlich eine reichliche Menge konz. Salpetersäure, dampften bis auf ein sehr kleines Volumen ein, verdünnten wieder entsprechend mit Wasser und fällten nun das Arsen wie üblich mit Magnesiumchlorid, wodurch wir 0,0220 g $Mg_2As_2O_7$ erhielten, = 0,0140 g As_2O_3 , = 1,22%.

Nunmehr wurde der die Phosphorsäure enthaltende Rest des Destillierkolbens in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zerstörung des Hydrazinchlorids zweimal mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht. Hierauf nimmt man mit heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und 1 g Zitronensäure (geringer Eisengehalt wegen) auf und fällt mit Magnesiamixtur.

Die Bestimmung ergab = 0,2404 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1532 g P_2O_5 , = 13,32%.

Die im Schiffchen verbliebene Masse wurde mit verdünnter heißer Salzsäure unter Zugabe von Chlorwasser behandelt, der Rohrinhalt mit dem Glaswollefilter ebenfalls mit dieser Säure mehrfach ausgekocht, sowie mit kochendem Wasser

¹⁾ Ber. 43, 1208 (1910) und unsere demnächst in diesem Journal erscheinende ausführliche Abhandlung über die quantitative Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen unter Reduktion der Arsensäure durch Hydrazinsalze.

nachgespült, alle Lösung zur Trockne gedampft, mit 300 ccm Wasser + 10 ccm konzentrierter Salzsäure warm aufgenommen und von dem Quarzpulver nebst Glaswollefasern durch Filtration getrennt. In der klaren Lösung fällten wir alsdann das Blei durch stundenlanges Einleiten von Schwefelwasserstoff. Eine direkte Abscheidung des Bleis als Sulfat war infolge der gleichzeitigen Gegenwart von Kalk nicht angängig. Das Filtrat der Bleifällung schied nach 12stündigem Stehen überraschenderweise eine reichliche Menge weißer Krystallnadeln aus, welche sich bei der Prüfung als Bleichlorid charakterisierten. Da der Grund für die unvollständige Bleiausfällung durch Schwefelwasserstoff nur in einem zu hohen Gehalt der Lösung an freier Salzsäure liegen konnte, erfolgte jetzt ihre Verdünnung auf 800 ccm und darauf die Wiederholung der Schwefelwasserstofffällung in der Siedehitze unter Einleitung des Gases bis zur vollkommenen Klärung der überstehenden Flüssigkeit und bis zu deren schließlicher Erkaltung. Da es immerhin unsicher blieb, ob die wiederholte Bleifällung unter solchen Verhältnissen wirklich quantitativ verläuft, so verzichteten wir auf die weitere Fortführung der begonnenen Analyse und dampften dafür einen Teil des Bleisulfidfiltrates zur Trockne, um den Rückstand nach einer Wiederaufnahme in Wasser und wenig verdünnter Essigsäure mit Dikaliumchromat auf das Nochvorhandensein von Blei zu prüfen, was aber resultatlos ausfiel. So viel lehrte uns jedoch wiederum der Versuch, daß aus gewissen Salzsäurekonzentrationen das Blei durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig fällt, daß also auch diese Methode im Interesse genauer Bleibestimmungen skeptischer, als es immer noch vielfach geschieht, angewandt werden muß. Jetzt wurde auch der bei der Operation benutzte Glaswollebausch auf die Vollständigkeit seiner Extraktion durch chlorhaltige Salzsäure geprüft und gab, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wahrnehmbare Trübungen auf Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol.

Analyse II. 0,3796 g Pyromorphit, mit 1,5 g Quarzpulver gemischt, wurden unter den gleichen Bedingungen der vorigen Destillation 2 $\frac{1}{2}$ Stunden lang der Tetrachlorkohlenstoffeinwirkung unterworfen. Das erhaltene Destillat, welches neben der Phosphorsäure auch die arsenige Säure enthielt,

brauchte dieses Mal nur zur Bestimmung ersterer zu dienen. Wir dampften daher dasselbe unmittelbar ein und rauchten es noch einige Male mit konzentrierter Salzsäure ab, wobei sich sicher alles Arsen verflüchtigt. Den Rückstand löst man schließlich in wenig angesäuertem Wasser, fügt 1 g Zitronensäure hinzu und fällt mit Magnesiamixtur.

Hierbei erhielten wir 0,0797 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0508 g P_2O_5 , = 13,38%, welches Resultat mit dem aus Analyse 1 gut übereinstimmt.

Das Filtrat dieser Fällung ergab beim Behandeln mit Ammonsulfid eine grüne Färbung, von den Spuren des bei der Destillation mit verflüchtigten Eisens herrührend.

Nach erfolgter Zusammenballung auf dem Wasserbade betrug der Eisenniederschlag = 0,0012 g, = 0,31% Fe_2O_3 .

Der Rückstand im Schiffchen wurde dieses Mal mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht, ebenso erfolgte die dreimalige Auskochung des Rohrinhaltes mit der gleichen Säure, wonach sich die vorgelegte Glaswolle als bleifrei erwies. Die vereinigten Lösungen dampften wir nun zur Trockne, nahmen den Rückstand in 200 ccm Wasser und 2 ccm konzentrierter Salzsäure auf und fällten das Blei mit Schwefelwasserstoff. Nach einstündigem Einleiten ließen wir im Gasstrome erkalten, filtrierten unter Auswaschen mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ab, veraschten das Filter samt Niederschlag im Porzellantiegel über dem Mikrobrenner, dampften die Asche mit Salpetersäure wieder zur Trockne, behandelten sie dann mit etwa 5 ccm Wasser und wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und rauchten am Ende letztere im Nickelbecher langsam ab.

Die Wägung ergab = 0,3886 g $PbSO_4$, = 0,2859 g PbO , = 75,31%.

In dem Filtrat wurde nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes das Eisen mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd gefällt und lieferte = 0,0124 g Fe_2O_3 , = 3,29%. Die Bestimmung des Calciums im Filtrate der Eisenfällung erfolgte in essigsaurer Lösung mit Ammonoxalat. Zuvor hatten wir aber dasselbe eingetrocknet und die überschüssigen Ammonsalze mit Salpetersäure verjagt.

Die Fällung gab = 0,0014 g CaO , = 0,37%.

Zur Zerstörung des Ammonoxalates wurde jetzt das Filtrat der Calciumfällung nach dem Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und der Rückstand mit Wasser und wenig Salzsäure aufgenommen. Auf Zugabe von Na_2HPO_4 entstand nach 12stündigem Stehen eine geringe Magnesiafällung

$$= 0,0030 \text{ g Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7, = 0,0010 \text{ g MgO}, = 0,23 \text{ \%}.$$

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschah durch schwaches Glühen von 0,8844 g Substanz im Quarzrohr. Der hierbei auftretende Wasserdampf von 0,8844 g Substanz, in ein gewogenes Chlorcalciumrohr übergeführt, lieferte = 0,0050 g H_2O , = 0,56 %.

Es fehlte jetzt bloß noch eine Sonderbestimmung des Chlors und der Kieselsäure.

Hierzu wurden 0,8814 g Mineralpulver in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, wobei ein Rückstand, aus einer Kleinigkeit Gangart bestehend, verblieb. In der filtrierten Flüssigkeit fällten wir das Cl durch Silbernitrat und erhielten = 0,0882 g AgCl , = 0,0218 g Cl, = 3,20 %.

Zur Feststellung des Kieselsäuregehaltes wurde der Salpetersäurerückstand des Minerals im Platintiegel verascht und gewogen, darauf die Kieselsäure darin mit Schwefelsäure und Flußsäure verjagt und die Gewichts Differenz ermittelt = 0,0192 g, = 2,32 % SiO_2 .

Das im Pyromorphit enthaltene Chlor ist in demselben an Blei in Form von PbCl_2 gebunden. Es entsprechen einem Gehalt von 3,20 % Chlor = 12,54 % PbCl_2 ; mithin ist von dem gesamten, als PbO bestimmten Bleigehalt der Substanz ein den obigen 12,54 Prozenten äquivalenter Anteil an PbO = 10,01 % in Abzug zu bringen. Der Bleigehalt des Pyromorphits ergibt sich somit zu 65,30 % PbO + 12,54 % PbCl_2 .

Zusammenstellung der Analysenresultate:

PbO	65,30 %
PbCl_2	12,54 „
P_2O_5	13,38 „
As_2O_3	1,20 „
Fe_2O_3	3,60 „
CaO	0,37 „
MgO	0,28 „
SiO_2	2,82 „
H_2O	0,56 „

100,04 %.

Ein III. Destillationsversuch¹⁾, in welchem nur die Bestimmung der P_2O_5 und As_2O_3 im Destillat zur Ausführung gelangte, ergab für 0,7010 g Substanz = 0,1468 g $Mg_3P_2O_7$, = 0,0935 g P_2O_5 , = 13,35%.

Der durch Titration mit $KBrO_3$ ermittelte Gehalt an As_2O_3 ergab sich nach der Destillation derselben aus ihrer Salzsäurelösung zu 1,7 ccm mal 0,00495 g = 0,0084 g As_2O_3 , = 1,20%.

Im Anschluß an die Verflüchtigung der Phosphorsäure aus dem Pyromorphit durch Mischen der Substanz mit Quarzpulver seien noch zwei Versuche erwähnt, in denen das Gleiche durch Zuschlag von Kaliumchlorid bewirkt werden sollte. Das eine Mal wurden 0,5478 g Pyromorphit, mit 1,2 g Chlorkalium verrieben, einer dreistündigen Einwirkung des CCl_4 -Dampfes bei dunkler Rotglut unterzogen. Die Phosphorsäurebestimmung im Destillat ergab = 0,0056 g $Mg_3P_2O_7$, = 0,0054 g P_2O_5 , = 1,01%.

Das andere Mal lieferte eine Substanzmenge von 0,6082 g mit einem Zuschlage von 2 g Chlorcalcium nach zweistündiger Destillation bei dunkler und darauffolgender einstündiger bei heller Rotglut = 0,0430 g $Mg_3P_2O_7$, = 0,0274 g P_2O_5 , = 4,54%.

Es ist aus obigen zwei Experimenten ersichtlich, daß unter diesen Bedingungen der größte Teil der Substanz überhaupt nicht zur Zersetzung gelangt. Der Grund hierfür liegt lediglich in besonderen mechanischen Verhältnissen, denn der Schiffchenrückstand bestand in beiden Fällen aus einer dünnflüssigen Schmelze eines Alkaliplumbates. Derartige Schmelzen halten während des Destillationsprozesses die gesamte Substanz eingeschlossen und entziehen so das Phosphat beinahe vollständig der eigentlichen chemischen Einwirkung. Die beiden letzten Versuche besagen daher, daß die Wahl des jeweilig zu verwendenden Zuschlages bei einer quantitativen Mineralphosphatanalyse nur mit Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung bzw. den Charakter der bei dem Destillationsprozeß auftretenden Metallchloride zu treffen ist.

5. Fluorapatit.

Für diese Mineralanalyse lagen gut ausgebildete, grünlich gefärbte Krystalle von Renfrew County (Ontario) vor. Sie lösten sich ohne Rückstand in heißer Salpetersäure und enthielten kein Chlor. Ein mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel vorgenommener Ätzversuch zeigte eine deutliche Reaktion

¹⁾ Gleichfalls in Quarzmischung.

auf Fluor an. Für die quantitativen Bestimmungen pulverten wir 0,5 g im großen Achatmörser bis zur Samtweichheit. 0,4024 g Material wurde nun mit 1,3 g Quarzpulver innigst vermischt und das Gemenge im Quarzschiffchen gleichmäßig verteilt, um es darin der intermittierenden Einwirkung des CCl_4 -Kohlensäurestromes 2 Stunden lang bei dunkler und weitere 2 Stunden lang bei heller Rotglut auszusetzen. Im kalt gehaltenen Teile des Destillationsrohres traten hierbei geringe Mengen von Eisenchloridsublimat auf, welches teilweise mit in die Vorlage hinüberging. Nach Beendigung der Einwirkung führten wir alles im Rohr gebliebene Eisen mittelst Fächelflamme in die Vorlage über, was rückstandslos vor sich ging.

Den Inhalt der Vorlagen dampften wir zur Trockne, nahmen mit wenig verdünnter Salzsäure und Wasser wieder auf und filtrierten von der mitentstandenen organischen Substanz ab.

Um den kleinen Eisengehalt in Lösung zu halten, erfolgte die Fällung der Phosphorsäure bei Gegenwart von 1 g Zitronensäure. Sie lieferte = 0,2504 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, = 0,1597 g P_2O_5 , = 89,68%.

Im ammoniakalischen Filtrat der Phosphorsäurefällung wurde das Eisen mit Ammoniumsulfid entfernt. Kleinere Mengen dieses Niederschlages verursachen beim Abfiltrieren und Auswaschen keinerlei Schwierigkeiten, was bei größeren Quanten stets der Fall ist. Das so erhaltene Eisenoxyd wog = 0,0019 g, = 0,49%. Es schloß nicht die Spur Phosphorsäure ein.

Der pulverförmige, schwach gesinterte Rückstand im Schiffchen wurde auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure digeriert und der beigemischte Quarz abfiltriert. Diese Lösung gab mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd keinen Niederschlag, auch nicht nach längerem Erwärmen. Die Bestimmung ihres Kalkgehaltes geschah durch Ausfällung mit 2 g Ammonoxalat.

Wir erhielten hierbei = 0,2200 g CaO , = 54,67%. Die in dem Calciumoxalatfiltrat noch befindlichen geringen Mengen an Magnesia und Alkali isolierten wir wie bei der Triphylinanalyse, nämlich mit den nachstehenden Resultaten von 0,0054 g MgO , = 1,34%, 0,0104 g K_2PtCl_6 , = 0,0020 g K_2O , = 0,50%, und 0,0070 g NaCl , = 0,0037 g Na_2O , = 0,92%.

Ein Glühverlust, mit 0,5236 g gröblichem Pulver im Platintiegel über der Mikroflamme vorgenommen, führte zu einer Gewichtsabnahme von 0,0006 g, = 0,12% H_2O .

Es erübrigte nunmehr noch die Bestimmung des Fluorgehaltes unseres Apatits. Dieselbe erfolgte nach der direkten Methode von Jannasch und Röttgen durch Austreiben des Fluors als Fluorwasserstoffgas mit konz. Schwefelsäure in einem eigens hierfür konstruierten Platinapparat. Bezüglich der näheren Einzelheiten desselben, sowie der Arbeitsweise vergleiche man Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse 2. Aufl. S. 410.

Zur Analyse verwandten wir 0,6442 g Substanz, welche wir mit 20 ccm reiner konz. Schwefelsäure bei der konstanten Temperatur von 155° (Phosphorsäurebad) in vierstündigem Kohlenäure-Luftstrom zeretzten. Die Geschwindigkeit des Gasstromes regelten wir derart, daß pro Sekunde 2 Blasen Kohlenäure und 4 Luftblasen die entsprechenden Trockenflaschen passierten. Zum Dichthalten der Apparateile bewährte sich das von uns diesmal gebrauchte Guttaperchapapier ausgezeichnet. Nach Beendigung der Destillation neutralisiert man die zur Absorption der Flußsäure vorgelegte Natronlauge (2 g Natron aus metallischem Natrium in 75 ccm Wasser) mit Salzsäure und fügt dann einen reichlichen Überschuß von frischer Sodalösung hinzu, worauf man mit Calciumchlorid ausfällt, digeriert, abfiltriert, in einer geräumigen Platinschale verascht, in Essigsäure löst, vollständig eindampft, nur in kaltem Wasser aufnimmt, das restierende Calciumfluorid mit Zuhilfenahme einer kräftigen Federbartbürste¹⁾ auf einem kleinen Filter sammelt, schwach glüht und wägt. Wir erhielten = 0,0496 g CaF_2 , = 0,0241 g F, = 3,75%. Das von uns gewonnene Calciumfluorid schloß keine wägbare Menge von Schwefelsäure als Verunreinigung ein.

Eine zweite, in gleicher Weise ausgeführte Analyse von Apatit ergab für 0,4092 g Substanz

= 0,2550 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,	= 0,1626 g P_2O_5 ,	= 39,74% P_2O_5 ,
= 0,2240 g CaO,	= 54,74% CaO,	
= 0,0020 g Fe_2O_3 ,	= 0,48% Fe_2O_3 ,	
= 0,0050 g MgO,	= 1,22% MgO,	
= 0,0100 g K_2PtCl_6 ,	= 0,0019 g K_2O ,	= 0,47% K_2O ,
= 0,0071 g NaCl,	= 0,0037 g Na_2O ,	= 0,90% Na_2O ,

für 0,6576 g Substanz

= 0,0497 g CaF_2 ,	= 0,0243 g F,	= 3,68%
-----------------------------	---------------	---------

und für 0,5032 g Substanz

= 0,0005 g H_2O ,	= 0,10%
-----------------------------------	---------

¹⁾ Jannasch, Leitf. der Gewichtsanalyse 2. Aufl. S. 9 und Chem. Praktikum für Studierende der Naturw. von Max Dittrich. Quantitative Analyse S. 10.

Zusammenstellung der Analysenresultate:

	I	II
P ₂ O ₅	39,68 %	39,74 %
CaO	54,67 „	54,74 „
MgO	1,34 „	1,22 „
Fe ₂ O ₃	0,49 „	0,48 „
K ₂ O	0,50 „	0,47 „
Na ₂ O	0,92 „	0,90 „
H ₂ O	0,12 „	0,10 „
F	3,75 „	3,68 „
	101,47 %	101,33 %
Abzug von O für F	1,57 %	1,54 %
	99,90 %	99,78 %

Wir machen bei dieser Gelegenheit auf einige von Josef Loczka¹⁾ an unserem Platinapparat angebrachte Modifikationen aufmerksam, die ein absolut verlustloses Arbeiten darin gewährleisten sollen, freilich auf Kosten der angenehmeren Einfachheit der alten Einrichtung. Für direkt notwendig halten wir sie ja nicht, da die schon häufig erprobte Trichterabsorption für Gase sehr sicher funktioniert. Entbehren möchten wir vor allem nicht unser zerlegbares, wirklich praktisches Einleitungsrohr, um eventuell ohne Eintauchen und damit Vermeidung jeglichen mechanischen Spritzens arbeiten zu können. Loczka findet bei achtstündiger Arbeitszeit wägbare Mengen Schwefelsäure in dem gewogenen Calciumfluorid, worunter bei einer durchschnittlichen Einwirkungsdauer von vier Stunden der eine von uns mit Röttgen²⁾ zusammen nicht zu leiden hatte. Dieses Ergebnis ist auch abhängig von der besonderen Reinheit der konzentrierten Schwefelsäure und weiterhin von den apparativen Abänderungen selbst. Unser in der obigen Apatitanalyse isoliertes Calciumfluorid schloß keine bestimm- baren Mengen von Sulfat ein. Will man sich von solchen mechanischen Mitreißstörungen vollkommen frei halten, so braucht man bloß die Schwefelsäure durch die unflüchtige Phosphorsäure zu ersetzen³⁾, wozu eine erweiterte Versuchs-

¹⁾ Z. f. analyt. Ch. 49, 329 (1910).

²⁾ Leitfaden der Gewichtsanalyse von Jannasch, 2. Aufl. S. 412.

³⁾ A. a. O. S. 417.

reihe, die zu unternehmen sich uns noch keine Gelegenheit bot, zunächst recht erwünscht wäre. Die von Loczka beobachtete geringe Löslichkeit des Fluorcalciums in etwas freie Essigsäure enthaltenden Flüssigkeiten konnten wir bestätigen.

Aus der Anwendung der Tetrachlorkohlenstoffmethode auf die Analyse der Mineralphosphate geht klar und unzweideutig einmal eine große Vereinfachung des Analysenganges, andererseits erst eine vollständige Sicherstellung der Genauigkeit der Resultate hervor. Solange die Phosphorsäure durch Ausfällung aus kompliziert zusammengesetzten Gemengen entfernt werden muß, solange werden auch infolge der vielen und starken Mitreibungen durch die Phosphatniederschläge die analytischen Gesamtwerte unsicher hin- und herschwanken.

Die unserem rationellen Verfahren noch anhaftenden Anfangsschwierigkeiten dürften unsere in der neuen Richtung fortgesetzten Versuche bald überwunden haben. Zu diesem Endzweck beschäftigen uns gegenwärtig die Analysen des Struvits, Wagnerits, Delvauxits, Lazulits, Wawellits, Amblygonits, Türkises, Kalkmanits, Tagilits, Xenotims, Monazits und anderer Vorkommen.

Eine besondere Arbeit über die Verflüchtigung der Wolframsäure aus künstlichen und natürlichen Wolframaten liegt bereits zur Publikation in diesem Journale bereit, und mit einer gleichartigen über die Analyse der Molybdate sind wir noch beschäftigt.

Die Verflüchtigung der Vanadinsäure im Tetrachlorkohlenstoffstrom, angewandt auf künstliche und natürliche Vanadate, haben Jannasch und Henry F. Harwood des Näheren untersucht für eine demnächstige ausführliche Abhandlung ebenfalls in diesem Journale.

Zur ungestörten Verarbeitung des mineralanalytischen Teiles der Phosphorsäureverflüchtigung usf. erlies der eine von uns eine vorläufige Mitteilung an anderer Stelle.¹⁾

Heidelberg, im April 1913.

¹⁾ Ber. 43, 3185 (1910).

122. Über die Einwirkung von Cyaniden auf Aldehyde und Ketone;

von

Hartwig Franzen und Walter Ryser.

Im Jahre 1909 konnte der eine von uns¹⁾ zeigen, daß eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen beim Schütteln mit wäßrigen Lösungen von Erdalkalicyaniden feste krystallinische Verbindungen geben. Ferner hat der eine von uns²⁾ in einer ausführlichen Arbeit die Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd untersucht. Durch die vorliegende Arbeit haben die bisherigen Beobachtungen nach mehreren Seiten hin Ergänzungen erfahren.

Zunächst wurde die Einwirkung von Erdalkalicyaniden auf mehrere Ketonsäureester und Diketone untersucht. Beim Schütteln der wäßrigen Lösungen von Calcium-, Strontium-, Baryum- und Magnesiumcyanid mit Acetessigester, Benzoylessigester und Acetylaceton entstehen farblose, krystalline Niederschläge. Wir waren zunächst der Meinung, daß die Reaktion zwischen diesen Körpern in derselben Weise verlief, wie die zwischen Calciumcyanid und Benzaldehyd, daß also die Salze der entsprechenden Cyanhydrine entstünden. Das ist aber nicht der Fall; vielmehr bilden sich in recht guter Ausbeute die Salze der Ketonsäureester und Diketone, indem einfach aus dem Cyanid Cyanwasserstoff verdrängt wird. So konnte aus dem Acetessigester das Calcium-, Strontium-, Baryum- und Magnesiumsalz, die teilweise schon von Conrad dargestellt wurden, erhalten werden. Die mit Benzoylessigester erhaltenen Niederschläge konnten nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden, da sie sich sehr rasch zersetzten. Etwas bessere Resultate gab das Acetylaceton, dessen Salze wenigstens annähernd analysenrein ausfielen.

¹⁾ Ber. 42, 3293 (1909).

²⁾ Dies. Journ. [2] 86, 133 (1912).

Calciumacetessigester.

28 g Calciumoxyd (500 MM) wurden mit 200 ccm Wasser übergossen, nach Beendigung der Reaktion eine wäßrige Lösung von 27 g Blausäure (1000 MM) hinzugefügt und von etwas Ungelöstem abfiltriert. Die so erhaltene Calciumcyanidlösung wurde mit 65 g Acetessigester (500 MM) versetzt und einige Zeit kräftig geschüttelt, wobei sich der Acetessigester in eine farblose krystalline Masse verwandelt. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. 45 g eines schwach gelben Pulvers. Es empfiehlt sich, das Calciumsalz sofort nach seiner Bildung abzusaugen, da sich schon nach ganz kurzer Zeit bei Berührung mit der Mutterlauge Zersetzungserscheinungen bemerkbar machen; es färbt sich zunächst gelb und dann grün.

0,5486 g gaben 0,1879 g CaSO_4 .

0,5459 g gaben 0,1951 g CaSO_4 .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Ca}$:	I.	II.
Ca	13,40	10,41	10,51 %.

Der Calciumgehalt zeigt, daß der so erhaltene Körper noch nicht rein ist. Eine Reinigung wurde zunächst in der Weise versucht, daß der Körper mehrmals mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, jeweils scharf abgesaugt und dann im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Das zuvor schwach gelb gefärbte Salz wurde, auf diese Weise behandelt, fast farblos.

0,5000 g gaben 0,2020 g CaSO_4 .

0,5257 g gaben 0,2151 g CaSO_4 .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Ca}$:	I.	II.
Ca	13,40	11,89	12,04 %.

Der Calciumgehalt des so gereinigten Körpers stimmt zwar besser mit dem berechneten überein, erreicht ihn aber noch nicht. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte dann der Körper in Form von farblosen, feinen Nadeln in analysenreinem Zustande erhalten werden.

0,4019 g gaben 0,1790 g CaSO_4 .

0,8515 g gaben 0,3797 g CaSO_4 .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{12}H_{18}O_6Ca$:	I.	II.
Ca	13,40	13,11	13,13 %.

Strontiumacetessigester.

Eine Lösung von 70 g Strontiumcyanid (500 MM) in 500 ccm Wasser wurden allmählich unter Kühlung und fortwährendem Schütteln mit 25 g Acetessigester (500 MM) versetzt, wobei letzterer sich in eine farblose, krystalline Masse verwandelt. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. 28 g eines farblosen, krystallinen Pulvers.

0,5207 g gaben 0,2602 g $SrSO_4$.
 0,6668 g gaben 0,3330 g $SrSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{12}H_{18}O_6Sr$:	I.	II.
Sr	25,95	23,84	23,83 %.

Zur Reinigung wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisiert und daraus in feinen, farblosen Nadeln erhalten.

0,0807 g gaben 0,0439 g $SrSO_4$.
 0,1624 g gaben 0,0850 g $SrSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{12}H_{18}O_6Sr$:	I.	II.
Sr	25,95	25,95	25,81 %.

Baryumacetessigester.

5,2 g Acetessigester (40 MM) wurden mit einer Lösung von 4,5 g Baryumcyanid (20 MM) in 20 ccm Wasser unter Kühlung einige Zeit kräftig geschüttelt, wobei der Acetessigester sich in eine farblose, krystalline Masse verwandelt. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. 2 g eines farblosen, krystallinen Pulvers.

0,5999 g gaben 0,3424 g $BaSO_4$.
 0,5417 g gaben 0,3124 g $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{12}H_{18}O_6Ba$:	I.	II.
Ba	34,74	33,58	33,92 %.

Magnesiumacetessigester.

65 g Acetessigester (500 MM) wurden tropfenweise unter Kühlung und fortwährendem Schütteln zu einer Lösung von

296 Franzen u. Ryser: Einwirkung von Cyaniden etc.

25 g Magnesiumcyanid (500 MM) in 500 ccm Wasser hinzugegeben, wobei sich eine schmutzige, krystalline Masse abschied. Abgesaugt, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 37 g.

0,5161 g gaben 0,1110 g $MgSO_4$.

0,5787 g gaben 0,1306 g $MgSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{12}H_{18}O_6Mg$:		I.	II.
Mg	8,61	4,34	4,56 %.

Zur Reinigung wurde der Körper mehrmals mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, jedesmal scharf abgesaugt und zum Schluß im Vakuumexsiccator getrocknet. Nach dieser Behandlung sah der Körper bedeutend heller aus.

0,6024 g gaben 0,2379 g $MgSO_4$.

0,4725 g gaben 0,1832 g $MgSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{12}H_{18}O_6Mg$:		I.	II.
Mg	8,61	7,97	7,86 %.

Calciumacetylaceton.

6,5 g Acetylaceton wurden mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge Calciumcyanid (5,4 g) geschüttelt, wobei sich das Calciumsalz als farbloser, krystalliner Niederschlag abschied. Abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert; feine, farblose Nadeln. Ausbeute 4 g.

0,1924 g gaben 0,0936 g $CaSO_4$.

0,2644 g gaben 0,1279 g $CaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_{14}O_4Ca$:		I.	II.
Ca	18,84	14,33	14,24 %.

Strontiumacetylaceton.

6,5 g Acetylaceton wurden mit einer wäßrigen Lösung von 7 g Strontiumcyanid geschüttelt, die abgeschiedene farblose Masse abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Kryställchen; sehr schwer löslich in Alkohol.

0,2427 g gaben 0,1356 g $SrSO_4$.

0,3726 g gaben 0,2088 g $SrSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_{14}O_4Sr$:		I.	II.
Sr	30,68	26,65	26,73 %.

Magnesiumacetylaceton.

Durch Schütteln von 6,5 g Acetylaceton mit einer wäßrigen Lösung von 4 g Magnesiumcyanid und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Farblose Kryställchen. Ausbeute 2,5 g.

0,1092 g gaben 0,0566 g $MgSO_4$.

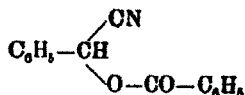
0,1272 g gaben 0,0647 g $MgSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}N_{14}O_4Mg$:		I.	II.
Mg	10,95	10,47	10,27 %.

In der weiter oben erwähnten früheren Abhandlung war nur das Calciumsalz des Mandelsäurenitrils beschrieben worden; wir haben nun noch einige weitere derartige Calciumsalze durch Schütteln von wäßrigen Calciumcyanidlösungen mit den entsprechenden Aldehyden gewonnen.

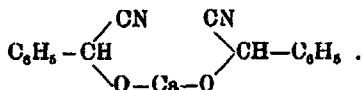
Die früher für die Darstellung des Calciummandelsäurenitrils benutzte Calciumcyanidlösung wurde durch Mischen der Lösungen äquimolekularer Mengen Calciumchlorid und Kaliumcyanid erhalten. Da es nun nicht möglich ist, das einmal dargestellte Calciumsalz weiter zu reinigen, und da bei seiner Darstellung leicht Salze eingeschlossen werden können, sind wir neuerdings von reinen Calciumcyanidlösungen, welche durch Auflösung von Calciumhydroxyd in wäßriger Blausäure erhalten wurden, ausgegangen. Es wurde so dargestellt Calcium-o-chlormandelsäurenitril, Calcium-p-methylmandelsäurenitril und Calcium-p-methoxymandelsäurenitril; auch das Calciummandelsäurenitril wurde so noch einmal in reinerem Zustande gewonnen. Es sind alles gelb bis orangegelb gefärbte Körper, die durch Wasser leicht in ihre Komponenten gespalten werden.

Um die Konstitution der aus aromatischen Aldehyden und Calciumcyanid entstehenden Körper sicher zu stellen, wurde versucht, Calciummandelsäurenitril mit Jodäthyl und mit Benzoylchlorid umzusetzen. Es gelang auch tatsächlich, durch Einwirkung von Benzoylchlorid das schon von Francis-Francis und Davis gewonnene Benzoylmandelsäurenitril,



zu erhalten; jedoch war die Umsetzung unter den gewählten Bedingungen auch nicht annähernd quantitativ. Jodäthyl dagegen wirkte auf das Salz überhaupt nicht ein.

Calciummandelsäurenitril.



28 g Calciumoxyd (500 MM) wurden mit 200 ccm Wasser abgelöscht, 64 ccm wäßrige Blausäure, enthaltend 27 g wasserfreie Säure (1000 MM), hinzugefügt und von etwas Ungelöstem abfiltriert. Die so erhaltene Calciumcyanidlösung wurde mit 53 g (500 MM) frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt und kräftig durchgeschüttelt, wobei schnell Abscheidung des festen Calciummandelsäurenitrils eintrat. Das Ganze wurde dann noch 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Da der so erhaltene Körper noch stark nach Benzaldehyd roch, wurde er fein gepulvert, mit absolutem Äther übergossen, unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang stehen gelassen, abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Hellorangefarbenes Pulver. Ausbeute 65 g, = 94% der Theorie.

0,5198 g gaben 0,2274 g CaSO_4 .

0,4928 g gaben 0,2156 g CaSO_4 .

0,6054 g verbrauchten 38,0 ccm n/10-HCl (Kjeldal).

0,6702 g verbrauchten 42,0 ccm n/10-HCl (Kjeldal).

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ca}$:

Gefunden:

Ca	13,19	12,89	12,89%
N	9,23	8,81	8,80 „

Verhalten gegen Benzoylchlorid. 25 g Calciumsäurenitril (75 MM) wurden in einer Flasche mit 150 ccm absolutem Äther übergossen, 14 g Benzoylchlorid (100 MM) hinzugefügt und 42 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Um das Calciummandelsäurenitril möglichst zu zerkleinern, wurden in die Flasche noch einige Glasperlen gegeben; durch diese wurde es so fein gemahlen, daß die Suspension sich nach 42stündigem Schütteln nur noch äußerst langsam absetzte. Dann wurde abgesaugt, was wegen der feinen Suspension mit

großen Schwierigkeiten verknüpft war, und mit Äther nachgewaschen. Der Äther wurde abdestilliert und das rückständige hellgelbe Öl im Vakuum bei einem Druck von 15 mm fraktioniert. Bei 80° ging sehr viel Benzoylchlorid über; bei 140° bis 150° destillierte dann ein Öl, welches im Kühlrohr sofort erstarrte und aus Benzoesäure bestand. Bei ca. 210° destillierte ein hellgelbes Öl, welches nach kurzem Stehen vollkommen fest wurde. Aus Alkohol farblose flache Nadeln, die bei 62° schmolzen; Francis und Davis geben den Schmelzpunkt des Benzoylmandelsäurenitrils zu 63°—64° an.

0,4960 g gaben 28,5 ccm N bei 18,5° und 748 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2N$:

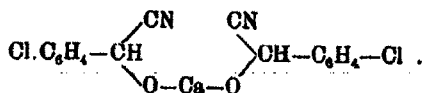
N 5,91

Gefunden:

6,06 %.

Verhalten gegen Jodäthyl. 22 g Calciummandelsäurenitril (75 MM) und 15,6 g Jodäthyl (100 MM) wurden genau so, wie es bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid geschehen war, in ätherischer Suspension 42 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Jodäthyls hinterblieb nur eine ganz geringe Menge eines dunkel gefärbten Öls, welches sich nicht destillieren ließ. — Auch ein Umsetzungsversuch mit Jodäthyl in benzoischer Suspension bei höherer Temperatur hatte keinen besseren Erfolg.

Calcium-o-chlormandelsäurenitril,



5,6 g Calciumoxyd (100 MM) wurden mit 25 ccm Wasser abgelöscht, 5,4 g Cyanwasserstoffsäure (200 MM) als 40prozent. Lösung hinzugefügt und von etwas Ungelöstem abfiltriert. Die klare Calciumcyanidlösung wurde mit 14 g frisch destilliertem o-Chlorbenzaldehyd (100 MM) versetzt und kräftig umgeschüttelt; das Ganze erstarrte nach kurzer Zeit unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einem schwach gelben Brei. Unter öfterem Umschütteln noch 12 Stunden lang stehen gelassen, abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Da der Körper noch stark nach o-Chlorbenzaldehyd roch, wurde er fein gepulvert,

300 Franzen u. Ryser: Einwirkung von Cyaniden etc.

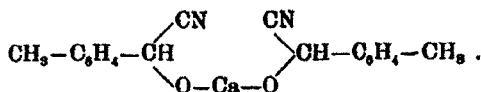
mit trockenem Äther extrahiert und wieder getrocknet. Hellgelbes Pulver. Ausbeute 11 g, = 62% der Theorie.

0,4850 g gaben 0,2182 g CaSO₄.
 0,4994 g gaben 0,2250 g CaSO₄.
 0,7510 g verbrauchten 36,1 ccm n/10-HCl (Kjeldal).
 0,8214 g verbrauchten 39,0 ccm n/10-HCl (Kjeldal).

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl ₂ Ca:	Gefunden:	
		I.	II.
Ca	10,75	13,26	13,28 %
N	7,52	6,75	6,67 „

Das so gewonnene Calciumsalz des o-Chlormandelsäurenitrils ist lange nicht so rein wie das des Mandelsäurenitrils.

Calcium-p-methylmandelsäurenitril,

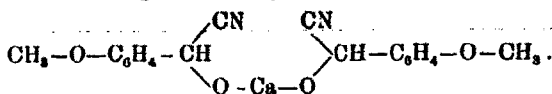


Eine Calciumcyanidlösung, bereitet aus 4 g Calciumoxyd, 36 ccm Wasser und 3,6 g Cyanwasserstoff, wurde mit 8 g p-Tolylaldehyd versetzt und einige Zeitlang kräftig geschüttelt, wobei das Ganze bald zu einem schwach orange gelb gefärbten Brei erstarrte. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Orangegelbe krystalline Masse; löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. Ausbeute 7 g, = 63% der Theorie.

0,4854 g gaben 0,1958 g CaSO₄.
 0,6514 g verbrauchten 40,4 ccm n/10-HCl (Kjeldal).
 0,7116 g verbrauchten 43,3 ccm n/10-HCl (Kjeldal).

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Ca:	Gefunden:	
		I.	II.
Ca	12,08	11,89	— %
N	8,45	8,73	8,54 „

Calcium-p-methoxymandelsäurenitril,



Eine aus 28 g Calciumoxyd (500 MM), 250 ccm Wasser und 27 g Cyanwasserstoffsäure (1000 MM) bereitete Calciumcyanid-

lösung wurde mit 68 g Anisaldehyd (500 MM) 4 Stunden lang auf einer Schüttelmaschine geschüttelt, wobei sich der Aldehyd allmählich in eine feste Masse verwandelte. Das längere Schütteln ist in diesem Falle notwendig, da der Anisaldehyd sich nicht so leicht mit Cyancalcium umsetzt wie die anderen Aldehyde. Abgesaugt, in einer Reibschale zerrieben, da sich feste Klumpen gebildet hatten, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet, fein gepulvert, zur Entfernung von noch vorhandenem Anisaldehyd mit Äther behandelt und wieder getrocknet. Lachsfarbenes Pulver. Ausbeute 85 g, = 93% der Theorie.

0,5682 g gaben 0,1982 g CaSO_4 .

0,5144 g gaben 0,1796 g CaSO_4 .

0,3862 g gaben 24,7 ccm N bei 18° und 749 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ca}$:	I.	II.
Ca	11,01	10,28	10,29 %
N	7,71	7,29	— „ .

Cyancalcium setzt sich auch mit den Oxybenzaldehyden und mit den Nitrobenzaldehyden leicht unter Bildung fester Körper um. Diese zersetzen sich aber außerordentlich leicht, so daß auf eine Analyse verzichtet wurde.

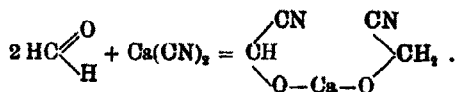
Dann wurde noch die Einwirkung von Calciumcyanidlösung auf Formaldehyd und Acetaldehyd untersucht.

Leopold Kohn¹⁾ hat bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium die Beobachtung gemacht, daß beim Eintropfen dieses Aldehydes in eine Cyancalciumlösung ein farbloser krystalliner stickstoffreier Körper entsteht. Er war sehr labil und änderte seine Zusammensetzung sehr rasch. „Zuerst in viel reinem Wasser löslich, verliert er alsbald diese Löslichkeit, während der Kalkgehalt stetig steigt. Durch eine mir noch nicht erklärliche Umsetzung wandelt sich das isolierte Salz in kürzerer Zeit vollständig in kohlen-sauren Kalk um.“

Dieser von L. Kohn beobachtete Körper wurde genau in derselben Weise dargestellt, nur daß mit reiner Calciumcyanidlösung gearbeitet wurde, während Kohn eine Mischung der wäßrigen Lösungen von Kaliumcyanid und Calciumchlorid be-

¹⁾ Wien. Mon. 20, 903 (1899).

nutzte. Der Körper zeigte im Gegensatz zu Kohns Befunden einen recht beträchtlichen Stickstoffgehalt. Die erste Annahme war natürlich die, daß Formaldehyd und Calciumcyanid in genau derselben Weise miteinander reagieren wie die aromatischen Aldehyde und Calciumcyanid, daß also das Calciumsalz des Glykolsäurenitrils entstände:



Die Analysen zeigten aber, daß der Körper viel weniger Stickstoff und viel mehr Kalk enthielt, als der Formel entsprach. Für das Calciumsalz des Glykolsäurenitrils berechnen sich

18,41 % N und 26,36 % Ca,

während der erhaltene Körper im Mittel enthielt

10,10 % N und 40,60 % Ca.

Nun berechnet sich das Verhältnis von

Ca : N zu 2,858,

Ca₂ : N zu 5,717,

Ca₃ : N₂ zu 4,287,

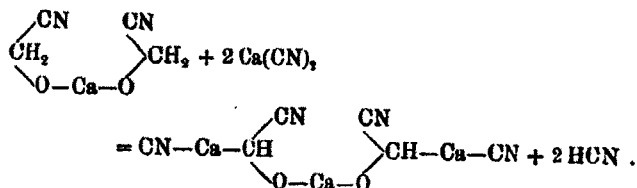
während sich aus der Analyse des aus Formaldehyd gewonnenen Körpers das Verhältnis zu 4,020 berechnet. Dieses Verhältnis macht es wahrscheinlich, daß in dem Körper 3 Ca auf 2 N kommen. Dasselbe Atomverhältnis, nur noch genauer, berechnet sich aus der Analyse des auf vollkommen analoge Weise aus Calciumcyanid und Acetaldehyd gewonnenen Körpers. Dieser enthält im Mittel

8,76 % N und 36,45 % Ca.

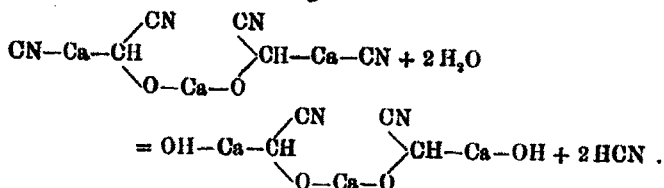
Daraus berechnet sich das Verhältnis C:N zu 4,161. Die beiden Körper enthalten jedenfalls 3 Ca auf 2 N.

Bei der Bildung dieses Körpers müssen also 3 Moleküle Calciumcyanid in Reaktion treten; von den darin enthaltenen 6 CN-Gruppen treten 2 in den Körper ein, so daß 4 Moleküle frei werden müssen. Zu einer Konstitutionsformel dieser Körper kann man vielleicht noch durch folgende Überlegung gelangen. Primär wird Cyancalcium wohl ebenso auf Formaldehyd einwirken, wie auf die aromatischen Aldehyde, d. h. es wird sich zunächst das Calciumsalz des Glykolsäurenitrils bilden. Bei der Bildung dieses Körpers wird 1 Ca und 2 CN verbraucht;

es müssen also, um das Verhältnis 3 Ca zu 2 N zu bekommen, auf das Calciumsalz des Glykolsäurenitrils noch weitere 2 Moleküle Calciumcyanid unter Freiwerden von 4 Molekülen Cyanwasserstoff einwirken. Dies kann nun nach folgender Gleichung geschehen:



Dieser Körper enthält nun aber auf 3 Ca 4 N; er muß also noch 2 N verlieren. Dies kann in der Weise geschehen, daß der Körper der Hydrolyse unter Abspaltung von 2 Molekülen Cyanwasserstoff unterliegt.



Der so erhaltene Körper enthält, wie nach der Analyse verlangt werden muß, auf 3Ca 2N. Es berechnen sich für ihn

10,64 % N und 45,52 % Ca,

während

10,10 % N und 40,60 % Ca

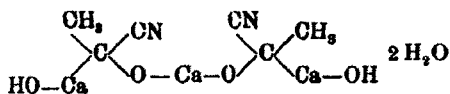
gefunden wurden. Es muß also zu dem Körper noch etwas hinzukommen, was das Molekulargewicht erhöht; ein solcher Körper kann Wasser sein. Wenn man annimmt, daß der Körper mit zwei Molekülen Wasser krystallisiert, so erhält man Werte, die annähernd mit dem gefundenen übereinstimmen.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{Ca}_3$:	Gefunden:
N 9,41	10,10 %
Ca 40,33	40,60 „

Außer Wasser könnte sich auch noch Formaldehyd anlagern. Calciumhydroxyd und Formaldehyd reagieren miteinander unter Bildung von wohl definierten Salzen und es wäre möglich, daß der in dem Körper enthaltene Rest des Calcium-

hydroxyds auch mit Formaldehyd reagiert. Berechnet man aber die möglichen Kombinationen mit Formaldehyd, so erhält man nicht so gute Werte wie mit der Annahme, daß der Körper mit zwei Molekülen Wasser krystallisiert.

Wenn dem Körper aus Formaldehyd und Calciumcyanid wirklich die eben angenommene Zusammensetzung zukommt, so muß der aus Acetaldehyd und Calciumcyanid entstehende Körper eine analoge Zusammensetzung besitzen und dann müssen die darauf stimmenden Analysenzahlen erhalten werden, und das ist in der Tat der Fall. Dem Körper würde die Konstitution



zukommen. Für diesen Körper plus 2 Mol. Wasser berechnet sich ein Gehalt von 8,60% N und 36,87% Ca, während 8,76% Na und 36,45% Ca gefunden wurden. Eine große Wahrscheinlichkeit für die angenommene Konstitution ist jedenfalls vorhanden. Mit dieser Konstitutionsformel würde auch die von L. Kohn beobachtete Erscheinung, daß der Körper beim Liegen an der Luft so leicht in Calciumcarbonat übergeht, in Übereinstimmung stehen.

Formaldehyd und Calciumcyanid. 11,2 g Calciumoxyd (200 MM), welches mit wenig Wasser abgelöscht worden war, wurde in so viel 10 prozent. Cyanwasserstoffsäure gelöst, als 10,8 g wasserfreier Säure (400 MM) entsprach und von etwas Ungelöstem abfiltriert. Zu der klaren Calciumcyanidlösung wurde langsam, unter fortwährendem Kühlen mit Wasser, so daß die Temperatur nicht über 30° stieg, allmählich 12 g Formaldehyd (400 MM) als 40 prozent. Lösung hinzugefüßt gelassen. Beim Einfallen der ersten Tropfen entstand eine Trübung, die jedoch beim Umschütteln wieder verschwand. Bei weiterem Zusatz von Formaldehyd blieb die Trübung bestehen und es setzte sich allmählich ein farbloser, krystalliner Niederschlag zu Boden. Nachdem aller Formaldehyd hinzugefüßt worden war, wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 2,6 g.

Die Stickstoffbestimmung wurde zunächst nach Kjeldahl in der üblichen Weise ausgeführt und lieferte hierbei folgende Resultate:

0,2485 g verbrauchten 14,5 ccm n/10-HCl.

0,2506 g verbrauchten 14,9 ccm n/10-HCl.

Gefunden: N 8,18 8,23 %.

Da der Verdacht entstand, daß beim Übergießen der Substanz mit der konz. Schwefelsäure Cyanwasserstoff entwich und dadurch zu niedrige Stickstoffwerte erhalten wurden, wurde bei den weiteren Analysen die Verseifung des Körpers durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Bombenrohr ausgeführt. Es wurden so tatsächlich höhere Stickstoffwerte erhalten.

0,1350 g verbrauchten 9,0 ccm n/10-HCl.

0,1215 g verbrauchten 8,7 ccm n/10-HCl.

0,1210 g verbrauchten 8,9 ccm n/10-HCl.

0,1405 g verbrauchten 10,8 ccm n/10-HCl.

0,1691 g gaben 0,2339 g CaSO₄.

0,1631 g gaben 0,2239 g CaSO₄.

Ber. für C ₄ H ₆ O ₆ N ₂ Ca ₂ :		Gefunden:			
N	9,41	9,35	10,04	10,32	10,18 %.
Ca	40,33	40,73	40,47	—	— „.

Der Körper ist in nassem Zustande recht veränderlich; schon beim Trocknen tritt langsam Verseifung ein und es spaltet sich Ammoniak ab; das Trocknen muß daher möglichst rasch geschehen.

Acetaldehyd und Calciumcyanid. 11,2 g Calciumoxyd (200 MM), welches mit wenig Wasser abgelöscht worden war, wurde in so viel 10 prozent. Cyanwasserstoffsäure gelöst, als 10,8 g wasserfreier Säure entsprach und von etwas Ungelöstem abfiltriert. Zu der klaren Calciumcyanidlösung wurde langsam unter fortwährendem Kühlen mit Wasser, so daß die Temperatur nicht über 30° stieg, allmählich 17,6 g Acetaldehyd hinzufießen gelassen. Beim Einfallen der ersten Tropfen entstand eine Trübung, die jedoch beim Umschütteln wieder verschwand. Bei weiterem Zusatz von Acetaldehyd blieb die Trübung bestehen und es setzte sich allmählich ein farbloser, krystalliner Niederschlag zu Boden. Nachdem aller Acetaldehyd hinzugefügt war, wurde der Niederschlag abgesaugt,

mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.
 Farbloses, krystallines Pulver. Ausbeute 3 g.

0,0373 g gaben 0,0462 g CaSO_4 .

0,0401 g gaben 0,0496 g CaSO_4 .

0,1236 g verbrauchten 8,1 ccm n/10-HCl.

0,0714 g verbrauchten 5,2 ccm n/10-HCl.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}_2$:		I.	II.
N	8,60	8,83	8,68 %
Ca	36,37	36,47	36,42 „

Weiter wurde dann noch die Umsetzung von Acetaldehyd mit Cyankalium studiert. Es war natürlich zu erwarten, daß hierbei ganz analoge Körper gebildet werden, wie bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf Formaldehyd; es waren also zu erwarten Milchsäure, Alanin, Dilaktamidsäure und Tri-laktamidsäure; von diesen Körpern konnten aber nur das Alanin und die Dilaktamidsäure isoliert werden. Es erübrigt sich hier, eine genaue Beschreibung der Versuche zu geben, da die Aufarbeitung des Reaktionsgemenges in genau derselben Weise durchgeführt wurde, wie bei der Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd. Eine genaue Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation des einen von uns.¹⁾

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid und Biuret;²⁾

von

R. Stollé und K. Krauch.

K. A. Hofmann und O. Ehrhart³⁾ haben in ihrer im letzten Jahre erschienenen Abhandlung „Einwirkung von Hydrazin auf Dicyandiamid“ mitgeteilt, daß bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei 100°—110° Guanazol in

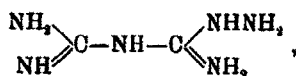
¹⁾ Walter Ryser, Über die Einwirkung von Cyaniden auf Aldehyde und Ketone, Inauguraldissertation Heidelberg 1912, Druck von Theodor Berkenbusch.

²⁾ K. Krauch, Über Hydrazinabkömmlinge des Hydrazidcarbonesters. Inaug.-Diss. Heidelberg 1912.

³⁾ Ber. 45, 2731 (1912).

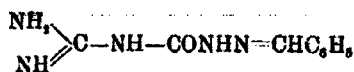
fast theoretischer Ausbeute entsteht, nachdem sie¹⁾ die Bildung von Melamazin (Pyroguanazol) beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Hydrazinsalzen und freiem Hydrazin auf höhere Temperatur festgestellt hatten. Wir haben schon vor längerer Zeit²⁾ gefunden, daß Hydrazinhydrat und Dicyandiamid je nach den Versuchsbedingungen Guanazol, Amidodicyandiamidin, Dihydrazidoamidopyridiazol, Carbohydrazid, Mono-, Di- und Triamidoguanidin liefern, und lassen nun die Ergebnisse unserer Untersuchungen folgen.

Amidobiguanid,



dürfte das Zwischenprodukt bei der Bildung von Guanazol aus Dicyandiamid und Hydrazinhydrat darstellen. Wir haben dasselbe allerdings in geringer Menge und nach ziemlich umständlichem Verfahren in Form der Benzylidenverbindung bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei 50° neben den Benzylidenverbindungen von Mono-, Di- und Triamidoguanidin herausarbeiten können; in der Hauptsache wird bei dieser Temperatur wohl Guanazol gebildet. Die besten Ausbeuten an diesem wurden, allerdings bei Anwendung eines größeren Überschusses von Hydrazinhydrat (2 $\frac{1}{2}$ Mol. auf 1 Mol. Dicyandiamid), bei einer Temperatur von 60°—70° erzielt. Zum Nachweis kleiner Mengen desselben kann mit Vorteil das noch näher zu untersuchende schwer lösliche Nitroso-guanazol, C₂H₄N₆(NO), dienen, das bei der Einwirkung von wenig Natriumnitrit auf die essigsäure Lösung des Guanazols entsteht.

Ein größerer Überschuß von Hydrazinhydrat wirkt auch bei gewöhnlicher Temperatur sowohl verseifend als spaltend auf Dicyandiamid. So wurde bei Anwendung von 5 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Dicyandiamid bei etwa 40° Amidodicyandiamidin aufgefunden; da das Chlorhydrat der Benzylidenverbindung



¹⁾ Ber. 44, 2713 (1911).

²⁾ Chem.-Zeitg. 1911, S. 1388. Sitzungsber. der Chem. Ges. Heidelberg, 17. November 1911.

in Ather nicht löslich ist, konnte es beim Schütteln der Lösung mit Benzaldehyd leicht von Benzalazin getrennt und so herausgearbeitet werden. J. Thiele und E. Uhlfelder¹⁾ haben dasselbe aus dem bei der Reduktion des Nitrodiacyandiamidins entstehenden Amidodiacyandiamidin gewonnen.

Läßt man Dicyandiamid mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bilden sich neben Guanazol Mono-, Di- und Triamidoguanidin,



die wieder in Form der Benzylidenverbindungen gefaßt und getrennt wurden. Es hat dabei wohl Spaltung des Dicyandiamids in Guanidin bzw. Amidoguanidin einerseits und Cyanhydrazin bzw. Cyanamid andererseits statt, die dann bei weiterer Einwirkung von Hydrazin und Verdrängung der Amido- bzw. Imidogruppen oder unter Anlagerung von Hydrazin die erwähnten Amidoguanidine bilden. Da bei Einwirkung von Hydrazin auf Guanidincarbonat²⁾ Dihydrazidamidopyrroldiazol entsteht, nimmt es nicht wunder, daß auch dieses bei Anwendung eines Überschusses von Hydrazin und Steigerung der Temperatur auf 70° erhalten wurde.

Bildung von Carbohydrazid wurde festgestellt, als bei der Einwirkung überschüssigen Hydrazins auf Dicyandiamid die Temperatur auf 100°—110° gesteigert wurde, indem wohl zugleich Spaltung und teilweise Verseifung stattfand.

Pellizzari³⁾ hat Hydrazidicarbonimid bei Einwirkung von Hydrazinchlorhydrat auf Biuret gewonnen. Das Diammoniumsalz des Hydrazidicarbonimids entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Biuret mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf etwa 110°. Bei Innehaltung niedrigerer Temperatur (80°—85°) gelang es auch, das schon von Pellizzari als Zwischenprodukt vermutete Amidobiuret in geringer Menge neben Hydrazidi-

¹⁾ Ann. Chem. 303, 111 (1898).

²⁾ Ber. 41, 1101 (1908); vgl. auch P. E. Bowles, „Über Thiocarbohydrazid und die Einwirkung von Hydrazin auf Guanidin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1909.

³⁾ Gazz. chim. 24 (1), 506 (1894).

carbonimid festzustellen. Das durch Schütteln mit Benzaldehyd in salzsaurer Lösung gewonnene Chlorhydrat des Benzylidenamidobiurets zeigte die schon von J. Thiele und E. Uhlfelder¹⁾, die Amidobiuret durch Reduktion von Nitrobiuret erhalten haben, angegebenen Eigenschaften.

Experimenteller Teil.

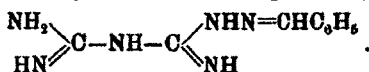
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei niederer Temperatur.

20 g fein gepulvertes Dicyandiamid wurden mit 30 g Hydrazinhydrat 8 Stunden lang auf 40° erhitzt. Dann wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und von unverändertem Dicyandiamid abfiltriert. Das Filtrat wurde gut gekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und fraktioniert mit Benzaldehyd geschüttelt. Die jeweils ausfallenden Kondensationsprodukte wurden abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach der zunächst erfolgenden Abscheidung von Benzalazin fielen bei weiterem Schütteln mit Benzaldehyd die Kondensationsprodukte fast rein weiß aus. Es wurden dabei in guter Ausbeute Dibenzaldiamidoguanidinchlorhydrat und Tribenzaltriamidoguanidinchlorhydrat erhalten. Diese wurden in Alkohol gelöst und in verdünntes wäßriges Ammoniak gegeben, wobei Dibenzaldiamidoguanidin vom Schmp. 176° und Tribenzaltriamidoguanidin vom Schmp. 196° gewonnen und durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes identifiziert wurden. Dieselben Produkte wurden erhalten, wenn wir Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei Zimmertemperatur einwirken ließen.

10 g Dicyandiamid wurden mit 30 g Hydrazinhydrat zusammengegeben und unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Schon nach einigen Stunden machte sich Ammoniakentwicklung bemerkbar. Das Dicyandiamid ging vollständig in Lösung. Bei weiterem Stehen krystallisierte dann ein Körper aus, der sich dem Mischschmelzpunkt nach als Guanazol erwies. In dem Filtrate wurden Triamidoguanidin und Diamidoguanidin in Form ihrer Benzylidenverbindungen nachgewiesen.

¹⁾ Ann. Chem. 303, 99 (1898).

Benzylidenamidobiguanid,



20 g fein gepulvertes Dicyandiamid wurden mit 10 ccm Hydrazinhydrat 10 Stunden lang auf 50° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde von unverändertem Dicyandiamid abfiltriert und die Lösung in der Kälte mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Zur Entfernung des Diamidoguanidins und Triamidoguanidins wurde mit Benzaldehyd geschüttelt und auf diese Weise auch das überschüssige Hydrazinhydrat herausgeschafft. Die Kondensationsprodukte wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde nochmals mit Benzaldehyd geschüttelt und konzentrierte Kalilauge (1:1) zugegeben. Es schied sich in Flocken ein braunes Kondensationsprodukt ab, das abfiltriert und zur Entfernung der beigemengten harzartigen Substanz mit Alkohol ausgekocht wurde. Der aus viel heißem Wasser umkrystallirückstand schmilzt bei 287°. Als Nebenprodukt wurde noch Benzalamidoguanidin vom Schmp. 178° erhalten, das in Wasser verhältnismäßig leicht löslich ist.

0,1534 g gaben 54,2 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für C₉H₁₁N₄:

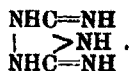
N 41,17

Gefunden:

41,25%.

Benzalamidobiguanid ist in Äther und Wasser sehr schwer löslich. Beim Spalten mit 50prozent. Schwefelsäure entsteht Benzaldehyd, der mit Hydrazinsulfatlösung Benzalazin ergab.

Guanazol,



10 g Dicyandiamid wurden mit 15 g Hydrazinhydrat auf 60°—65° erwärmt. Sobald das Reaktionsprodukt die Temperatur 67° erreicht hatte, wurde das Erhitzen unterbrochen und nur fortgesetzt, wenn die Reaktionswärme zur Erhaltung einer Temperatur von etwa 70° nicht ausreichte. Das Dicyandiamid ging dabei unter starker Ammoniakentwicklung in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion (1¹/₄ Stunde) wurde bei etwa

¹⁾ J. Thiele, Ann. Chem. 270, 35 (1892).

70° zur Trockne gedampft. Der gelblich gefärbte Rückstand wurde in wenig heißem Wasser gelöst und die braun gefärbte Lösung auf dem Wasserbade stark eingeeengt; die zurückbleibende sirupöse Krystallmasse wurde mit wenig Wasser angerührt und rasch filtriert. Die auf dem Filter zurückbleibenden farblosen Krystalle wurden dann aus 80prozent. Alkohol umkrystallisiert. Glasklare Prismen vom Schmp. 204°. Ausbeute 6 g.

0,1061 g gaben 65,8 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_5H_8N_2$:		Gefunden:
N	70,70	70,60 %.

Wurde unter Anwendung der gleichen Mengen Dicyandiamid und Hydrazinhydrat die Temperatur auf 100°—110° gesteigert, so bildete sich ebenfalls Guanazol; daneben aber auch Carbohydrazid, das in Form seiner Benzylidenverbindung herausgearbeitet wurde. Letzteres entsteht auch neben Semicarbazid, wenn Dicyandiamid mit verdünnter Hydrazinhydratlösung auf 100°—110° erhitzt wird.

Nitrosoguanazol.

1 g Guanazol, gelöst in 20 ccm Wasser, wurde unter guter Kühlung mit einer Lösung von 0,6 g Natriumnitrit in 3,3 ccm Wasser (1 Mol.) und 15 ccm verdünnter eiskalter Essigsäure (12prozent.) (3 Mol.) versetzt. Die Mischung wurde in Eiswasser eingestellt. Schon nach einigen Minuten schied sich ein kanariengelb gefärbter Niederschlag aus, der sich dauernd vermehrte, ohne daß sich dabei irgendwelche Gasentwicklung bemerkbar machte.

Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde abgesaugt und das Produkt mit eiskaltem Wasser und schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen.

0,1609 g gaben 94,2 ccm N bei 18° und 758 mm.

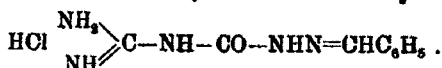
Berechnet für $C_5H_8N_2(NO)$:		Gefunden:
N	65,62	66,63 %.

Nitrosoguanazol ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit Wasser wird es unter Gasentwicklung gespalten. Wurde beim Nitrosieren mehr als 1 Mol. Natriumnitrit zugegeben, so färbte sich das ausfallende Produkt

312 Stollé u. Krauch: Einwirk. von Hydrazinhydrat etc.

orangerot, auch war deutliche Gasentwicklung sichtbar. Die Nitroverbindung spaltet salpetrige Säure schon beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Essigsäure ab. Dieselbe wurde mit Jodkalium und Benzol nachgewiesen. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure oder Eisessig wurde das rückgebildete Guanazol in Form seines Pikrates herausgearbeitet. Außerdem wurde noch eine geringe Menge eines bei 200° schmelzenden Pikrates erhalten, das vielleicht mit Guanazinpikrat identisch ist.

Salzsaures Salz des Benzylidenamidodicyandiamidins,



5 g Dicyandiamid (1 Mol.) und 15 g Hydrazinhydrat (5 Mol.) wurden zusammen eine Stunde lang stehen gelassen, wobei deutliche Ammoniakentwicklung beobachtet wurde, dann wurde 3 Stunden lang unter gelegentlichem Umschütteln auf 40°—50° erwärmt, darauf bei möglichst niedriger Temperatur das überschüssige Hydrazinhydrat im Vakuum abgetrieben. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das sich flockig abscheidende Kondensationsprodukt wurde zur Befreiung von Benzalazin mit Äther mehrfach gewaschen. Der gelblich weiße Rückstand, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte den für das salzsaure Benzylidenamidodicyandiamidin angegebenen Schmelzpunkt 224°.

Auf weitere neben Guanazol noch entstehende Produkte wurde bei diesen Versuchen nicht gefahndet.

Dihyrazidoamidopyrrodiazol,



10 g Dicyandiamid wurden mit 25 g Hydrazinhydrat in der beim Guanazol angegebenen Weise 3 Stunden lang auf 67° erhitzt. Dann wurde bei dieser Temperatur im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der gelblichweiße Rückstand wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht zur Entfernung des gebil-

deten Guanazols. Die alkoholischen Filtrate färbten sich an der Luft blaurot. Der Rückstand wurde aus 80 Prozent Alkohol umkrystallisiert. Das Dihydrasidoamidopyrrodiazol krystallisierte daraus in rosaroten Blättchen. Es verlor diese Farbe, wenn es nochmals mit wenig Hydrazinhydrat auf 70° erwärmt wurde und krystallisierte dann rein weiß. Schmelzpunkt 202°.

0,0521 g gaben 35,6 ccm N bei 19° und 754 mm.

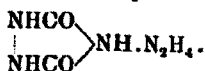
Berechnet für $C_7H_8N_6$:

N 77,77

Gefunden:

77,59 %.

Diammoniumsalz des Hydrazidicarbonimids,



10 g Biuret (1 Mol.) wurden mit 20 g Hydrazinhydrat (4 Mol.) im Fraktionierkolben 3 Stunden lang auf 108° erhitzt. Geht man mit der Temperatur bis zum Siedepunkte des Hydrazinhydrats 118°, so entsteht Carbohydrazid offenbar durch Spaltung des Biurets und Hydrazidicarbonhydrazid jedenfalls durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das nach Pellizzari als Nebenprodukt entstehende Hydrazidicarbonamid. Während des Erhitzens zeigte sich lebhaft Ammoniakentwicklung und die ganze Masse wurde allmählich fest. Alsdann wurde im Vakuum das überschüssige Hydrazinhydrat abgetrieben. Der weiße Rückstand wurde in heißem Wasser, in dem er sehr leicht löslich war, gelöst. Aus dem Filtrat schied sich unverändertes Biuret aus, das abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde eingeeengt, bis sich das Diammoniumsalz abzusecheiden begann. Dieses krystallisierte aus heißem Wasser in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 195°. Ausbeute 6—7 g.

1. 0,1509 g gaben 69,5 ccm N bei 17° und 753 mm.

2. 0,1470 g gaben 67,6 ccm N bei 16° und 755 mm.

Berechnet für

$C_2H_3O_2N_4H_4$:

N 52,68

Gefunden:

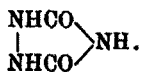
I. II.

52,71 52,32 %.

Das Diammoniumsalz des Hydrazidicarbonimids ist sehr leicht in heißem Wasser, schwer, auch in der Hitze, in Alkohol, nicht in Äther löslich. Mit verdünnter Chlorkalklösung ge-

schüttelt, tritt die schöne rosarote Färbung des Azodicarbonimids auf.

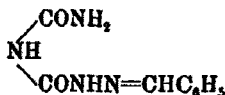
Hydrazidicarbonimid,



Das Diammoniumsalz wurde in Wasser gelöst und unter Zusatz von verdünnter Salzsäure mit Benzaldehyd geschüttelt. Das ausfallende Benzalazin wurde abfiltriert und das Filtrat nach dem Durchschütteln mit Äther auf dem Wasserbade eingedampft. Der aus wenig Wasser umkrystallisierte Rückstand erwies sich als reines Hydrazidicarbonimid vom Schmelzpunkt 240°. Ausbeute 5 g.

Die wäßrige Lösung des Hydrazidicarbonimids färbt sich mit verdünnter Chlorkalklösung schön rosarot. Die Färbung geht nach dem Ansäuern in den überschichteten Äther über.

Benzylidenamidobiuret,



10 g Biuret (1 Mol.) wurden mit 25 g Hydrazinhydrat (5 Mol.) 8 Stunden lang auf 80°—85° erhitzt. Das Gemisch wurde unter Ammoniakentwicklung allmählich zum Teil fest und wurde bei 80° im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht; die alkoholischen Filtrate wurden eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und unter Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure mit Benzaldehyd geschüttelt. Die rein weiß ausfallende Benzylidenverbindung krystallisierte aus Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmelzpunkt 207°. Der in absolutem Alkohol unlösliche Rückstand erwies sich als das Diammoniumsalz des Hydrazidicarbonimids.

0,1476 g gaben 34,7 ccm N bei 16° und 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$:

N 27,18

Gefunden:

27,03 %.

Heidelberg, Ende Juni 1913.

124. Über einige Hydrazinabkömmlinge des Chlorals und der Trichloressigsäure;

von

R. Stollé und Fr. Helwerth.

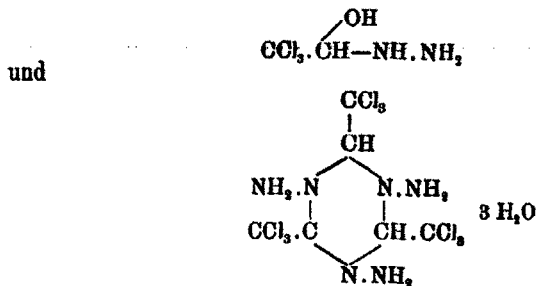
Chloraldazin bei der Einwirkung von Chloral auf Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalze zu erhalten, gelang nicht; es entstand stets das schon von G. Knöpfer¹⁾ dargestellte Chloralhydrazin.

Wir haben das letztere auf andere Weise gewonnen: Hydrazinhydrat (1 Mol.) wird tropfenweise zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von Chloralhydrat gegeben, wobei sich das Kondensationsprodukt als weißes Pulver abscheidet. Dasselbe wird aus gelinde erwärmtem Alkohol umkrystallisiert und so in schönen weißen Nadelchen erhalten, die bei 100° zu einer zunächst klaren, farblosen Flüssigkeit schmelzen. G. Knöpfer gibt 85° als Schmelzpunkt an.

0,1384 g gaben 18,8 ccm N bei 18° und 761 mm.

Berechnet für	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CCl}_3\text{.CH-NH.NH}_2 \end{array}$	Gefunden:
N	15,59	15,65 %.

Zwischen den beiden Formeln:



konnte wegen der Zersetzlichkeit des Körpers, die eine Molekulargewichtsbestimmung kaum zuläßt, keine Entscheidung getroffen werden.

¹⁾ Wien. Mon. 42, 768 (1911) und 34, 769 (1913).

Chloralhydrazin löst sich schwer in Äther und in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Chloralhydrazin, mit Benzol erwärmt, liefert nur eine trübe Flüssigkeit. Die wäßrige Lösung bleibt, mit Silbernitratlösung versetzt, zunächst klar, färbt sich aber nach kurzer Zeit schwarz unter Abscheidung von metallischem Silber. Säuren spalten Chloralhydrazin. Beim Aufbewahren, auch im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid und Kali, färbt sich Chloralhydrazin bald gelb, zuletzt braun; in der zersetzten Masse finden sich farblose Kryställchen von Hydrazinchlorhydrat. Die alkoholische Lösung des Chloralhydrazins gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, der wohl eine unbeständige Doppelverbindung darstellt, da auf Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure oder Wasser Lösung eintritt. In letzterem Falle findet dann fast augenblicklich Reduktion statt. Beim Erwärmen tritt Zersetzung der Doppelverbindung ein.

Die Benzylidenverbindung des Chloralhydrazins läßt sich dadurch gewinnen, daß zur wäßrigen Lösung desselben (1 Mol.) Benzaldehyd (1 Mol.) in wäßriger Aufschlammung unter kräftigem Umschütteln langsam zugegeben wird. Der weiße, flockige Niederschlag krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadelchen, die bei 65° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen und sich dann fast augenblicklich zersetzen.

0,1245 g gaben 11,8 ccm N bei 18° und 757 mm.

0,1248 g gaben 11,8 ccm N bei 18° und 747 mm.

0,1388 g gaben 0,2206 g AgCl.

0,2180 g gaben 0,3516 g AgCl.

Berechnet für $\text{CCl}_3 \cdot \overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{NH}-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$:		Gefunden:	
N	10,47	10,86	10,69 %
Cl	39,78	39,3	39,89 „

Die Benzylidenverbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Verbindung ist auch im Exsiccator nur kurze Zeit haltbar. Alkoholische AgNO_3 -Lösung wird beim Erwärmen reduziert.

Die Einwirkung von wasserfreiem Chloral auf Chloralhydrazin führte nur zu braun gefärbten, nicht krystallisierbaren Schmierens; auch längeres Stehenlassen von wasserfreiem Chloral mit Hydrazinchlorhydrat ergab kein Chloraldazin. Die Dar-

stellung des letzteren war unternommen worden, um durch Einwirkung von Chlor nach dem beim Benzalazin angewandten Verfahren¹⁾ das entsprechende Hydrazidchlorid zu erhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung desselben war in der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das sekundäre Hydrazid der Trichloressigsäure gegeben.

Bistrichloracetylhydrazin, $\text{CCl}_3\text{.CONHNHCOCCL}_3$, haben L. Spiegel und P. Spiegel²⁾ durch Einwirkung von $\text{CCl}_3\text{.COCl}$ auf wasserfreies, mit Äther überschichtetes Hydrazin in 40 Prozent Ausbeute erhalten, während Erhitzen von Trichloracetylchlorid mit fein gepulvertem Hydrazinsulfat im Einschlußrohr auf $150^\circ\text{--}160^\circ$ nur geringe Ausbeute an demselben Körper ergab. Das Verfahren wurde mit bestem Erfolge dahin abgeändert, daß feinst gepulvertes Hydrazinmonochlorhydrat³⁾ mit überschüssigem Trichloracetylchlorid mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Das überschüssige Trichloracetylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser behandelt, abgesaugt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Krystalle vom Schmelzpunkt 195° .

Die alkoholische Lösung von Bistrichloracetylhydrazin gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung und etwas Ammoniak einen etwas gelb gefärbten, schnell braun werdenden Niederschlag, der vielleicht die Silberverbindung des sekundären Hydrazids darstellt.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid hat bislang nur zum Bistrichlormethylfurodiazol geführt. Das sekundäre Hydrazid wurde mit überschüssigem Phosphorpentachlorid einige Stunden lang auf $150^\circ\text{--}160^\circ$ erwärmt. Die Masse wurde dann mit Äther versetzt und die von dem überschüssigen Phosphorpentachlorid abfiltrierte ätherische Lösung vorsichtig mit Eis behandelt, hierauf getrocknet und eingedunstet. Der durch Krystallisation aus Äther gereinigte Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 48° und erwies sich als Bistrichlormethyl-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 386 (1912).

²⁾ Ber. 40, 1787 (1907).

³⁾ Leicht zu erhalten durch Versetzen von Hydrazindichlorhydrat mit Hydrazinhydrat und Abdestillieren des Überschusses an letzterem im Vakuum.

318 Reverdin u. Fürstenberg: Nitroderivate etc.

furodiazol. Ob vielleicht Hydrazidchlorid entstanden, durch Behandeln mit Wasser dann in Furodiazol übergeführt worden ist, muß dahingestellt bleiben. Bistrichlormethylfurodiazol läßt sich auf bequemere Weise durch Erhitzen von Bistrichloracetylhydrazin mit Thionylchlorid gewinnen. Der nach dem Abdestillieren des Überschusses an letzterem verbleibende Rückstand kann vorteilhaft durch Destillation im Vakuum — das reine Bistrichlormethylfurodiazol siedet bei 9 mm bei 121° — gereinigt werden. Aus Äther lange Prismen vom Schmelzpunkt 48°.

0,2417 g gaben 19,6 ccm N bei 19° und 756 mm.
0,1720 g gaben 0,4898 g AgCl.

Berechnet für $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C} \cdot \text{CCl}_3$:

N	9,18
Cl	69,8

Gefunden:

9,22 %
69,6 „

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Heidelberg, Juli 1913.

Nitroderivate des p-Phenetidins;

von

Frédéric Reverdin und Ludwig Fürstenberg.

Die folgenden Untersuchungen¹⁾ wurden unternommen zum Zwecke des Studiums der Nitrierung des p-Phenetidins zum Vergleich mit der des p-Anisidins. Gelegentlich wollten wir auch bestimmen, ob die „Äthoxy“gruppe des p-Phenetidins die Nitrierung in irgend welcher Weise beeinflußt. Es ist bekannt, daß Äthylverbindungen sich bei der Nitrierung zuweilen etwas anders verhalten, als die entsprechenden Methylverbindungen.²⁾

¹⁾ Näheres in der Dissertation: Sur les dérivés nitrés de la p-phénétidine von Ludwig Fürstenberg, Genève 1913. Imprimerie E. Chaumontet.

²⁾ Reverdin u. A. de Luc, Arch. phys. nat. 28, 86 (1909).

Ein anderes Ziel unserer Bestrebungen war, die fehlenden Nitroverbindungen des p-Phenetidins, von welchen uns drei von neun theoretisch möglichen bekannt waren, darzustellen. Es ist uns nicht gelungen, alle möglichen Nitroderivate zu erhalten; wir haben nur drei neue Verbindungen dargestellt, darunter ein Trinitroderivat, das wir näher untersucht haben.

Die Nitrierungsversuche wurden mit Acylderivaten des p-Phenetidins ausgeführt. Folgende Acylderivate wurden zu diesem Zwecke dargestellt: 1. Acetyl-p-phenetidin, 2. Toluolsulfonyl-p-phenetidin, 3. o-Nitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin, 4. m-Nitrobenzolsulfonyl-p-phenetidin.

Die beiden letzten Verbindungen, die durch Einwirkung der entsprechenden Chloride auf p-Phenetidin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natrium dargestellt wurden, sind bisher unbekannt.

o-Nitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin,

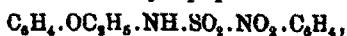


krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln vom Fp. 128°. Löslich in der Kälte in Alkohol und Eisessig; in der Hitze löslich in verdünnter Natronlauge.

0,138 g gaben 10,42 ccm N bei 20° und 730 mm.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$:	Gefunden:
N 8,34	8,33 %.

m-Nitrobenzolsulfonyl-p-phenetidin,

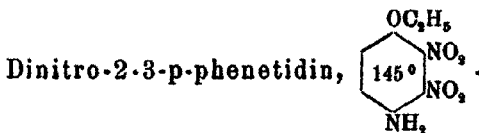


leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton (Fp. 129°—130°), krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln.

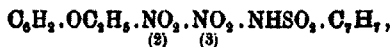
0,1759 g gaben 13,52 ccm N bei 19° und 728 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$:	Gefunden:
N 8,69	8,61 %.

Die Nitrierungsversuche wurden im allgemeinen so ausgeführt, daß man die Substanz in HNO_3 vom spez. Gew. 1,52 oder 1,4 langsam einführt, oder indem man diese Säuren in die essigsäuren Lösungen der Substanz einfließen läßt. Wir haben die Reaktionsbedingungen vielfach verändert, wir werden nur diejenigen Versuche erwähnen, die die besten Ausbeuten lieferten.



Diese schon bekannte Substanz, welche Wender¹⁾ auf einem anderen Wege erhalten hat, wurde dargestellt durch Verseifung von Dinitro-2-3-toluolsulfonyl-p-phenetidin,



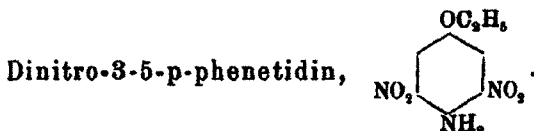
beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade.

Der letztere Körper bildet sich auch beim langsamen Einführen von 50 ccm HNO_3 , D. = 1,52, in eine gut gekühlte Lösung von 10 g Toluolsulfonyl-p-phenetidin in 60 ccm Eisessig. Die Temperatur darf nicht über 25°—30° steigen. Das Reaktionsprodukt wurde aus CH_3OH , CH_3COOH und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Fp. 161°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Unlöslich in Ligroin; löslich mit brauner Farbe in Na_2CO_3 -Lösung.

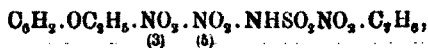
0,2647 g gaben 26,42 ccm N bei 15° und 730 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$:
N 11,02

Gefunden:
11,32 %.



Zu einer gekühlten Lösung von 10 g o-Nitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin in 60 ccm Eisessig läßt man langsam 75 ccm HNO_3 , D. = 1,4, zufließen. Gegen Ende der Reaktion erwärmt man auf dem Wasserbade auf 50°. Man erhält eine gelbe Substanz, die, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig, weiße Nadeln vom Fp. 163° bildet. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Diese Substanz ist Dinitro-3-5-o-nitrotoluolsulfonyl-p-phenetidin,



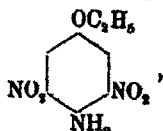
0,1021 g gaben 11,88 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}$:
N 13,14

Gefunden:
13,19 %.

¹⁾ Gazz. chim. 19, 221.

Die Stellung der Nitrogruppen dieser Substanz wurde bestimmt durch die Tatsache, daß man beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade das bekannte Dinitro-3-5-aminophenol vom Fp. 230° erhält. Bei der entsprechenden Anisidinverbindungen konnte unter denselben Bedingungen eine Verseifung an der „OH“-Gruppe nicht bemerkt werden; es wird nur die Acylgruppe am „ NH_2 “ verseift. Man kann in der p-Phenetidinreihe die doppelte Verseifung vermeiden, indem man vorsichtig während 10 Minuten auf 70° – 80° erwärmt. Man erhält dann ein Dinitro-3-5-p-phenetidin,



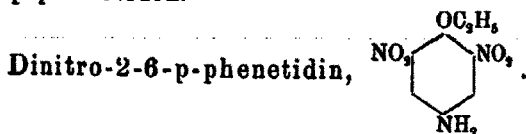
das in schönen roten Schuppen vom Fp. 138° – 139° kristallisiert. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol. Die H_2SO_4 -Lösung der Base wird durch H_2O gefällt.

0,1236 g gaben 20,6 ccm N bei 18° und 733 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$:
N 18,5

Gefunden:
18,86 %.

Dieselbe Base kann dargestellt werden, indem man Mononitro-3-toluolsulfonyl-p-phenetidin¹⁾ vom Fp. 94° in essigsaurer Lösung mit HNO_3 , D. = 1,52, bei 30° nitriert. Durch Verseifung mit konz. H_2SO_4 erhält man das Dinitro-3-5-p-phenetidin.



Zur Darstellung dieser Base haben wir p-Phenacetin angewandt. Man löst 17 g p-Phenacetin in 85 ccm konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur. In diese Lösung führt man tropfenweise 100 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konz. H_2SO_4 und HNO_3 , D. = 1,4, ein; man halte die Temperatur bei 15° – 20° . Gegen Ende der Reaktion erwärmt man auf 40° . Man gießt dann das Gemisch auf Eis. Zwecks Reinigung wird das ausgeschiedene Produkt aus H_2O , Alkohol

¹⁾ D.R.P. 164138; Friedländer 8, 108.

und Eis umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Fp. 148°. Schwer löslich in H_2O , leicht löslich in Aceton, ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig. Die Analyse ergab Zahlen, die einem Dinitro-2-6-p-phenacetin,



entsprechen.

0,0794 g gaben 11,13 ccm N bei 18° und 736 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_6N_3$:
N 15,61

Gefunden:
15,93 %.

Durch Verseifung des Dinitro-2-6-p-phenacetins beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 über freier Flamme erhält man die entsprechende Base, das Dinitro-2-6-p-phenetidid, welches in gelben Nadeln aus Eisessig krystallisiert. Fp. 172°. Schwer löslich in heißem Wasser, gut löslich in Alkohol und Eisessig. Diese Base ist leicht diazotierbar. Durch Zersetzen des Diazoderivates mit Alkohol und nachheriges Reduzieren mit $SnCl_2$ erhält man eine Base, die die Eigenschaften eines m-Diamins besitzt.

0,0949 g gaben 16,5 ccm N bei 19° und 721 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_6N_3$:
N 18,5

Gefunden:
18,95 %.

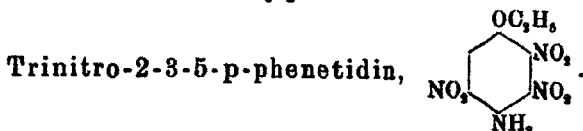
Die Konstitution dieser Base wurde bestimmt durch die Beobachtung, daß man dieselbe Verbindung beim Äthyliren der OH-Gruppe der Isopikraminsäure, welche bekanntlich die Nitrogruppen in 2- und 6-Stellung enthält. Die beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte wurden durch den Schmelzpunkt der Mischprobe identifiziert.

Es ist uns nicht gelungen, ein Dinitro-2-5-p-phenetidid zu gewinnen. Wir haben in diesem Falle einen Unterschied zwischen p-Anisidin und p-Phenetidin zu konstatieren. In der Anisidinreihe bildet sich ein Dinitro-2-5-derivat beim Nitrieren von p-Acetylanisidin¹⁾ und m-Nitrobenzolsulfonyl-p-anisidin.²⁾ Zu gleicher Zeit bildet sich bei diesen Nitrierungen im ersten Falle ein 2-6-Dinitroderivat, im zweiten Falle ein 3-5-Dinitroderivat. In der p-Phenetidinreihe konnte beim Nitrieren von m-Nitrobenzolsulfonyl-p-phenetidid ein Körper vom Fp. 178°

¹⁾ Reverdin u. Bucky, Arch. phys. nat. 22, 124 (1906).

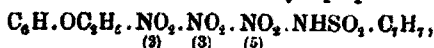
²⁾ Reverdin u. de Luc, Arch. phys. nat. 33, 216 (1912).

isoliert werden, der bei der Verseifung ein Gemisch von Dinitro-2-3- und Dinitro-3-5-p-phenetidin lieferte.



Dieser Körper wurde in derselben Weise wie die entsprechende Anisidinverbindung erhalten, indem man das Dinitro-2-3-toluolsulfonyl-p-phenetidin nochmals nitrierte.¹⁾

Trinitro-2-3-5-toluolsulfonyl-p-phenetidin,



krystallisiert in weißen Nadeln vom Fp. 217°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig; leicht löslich in Aceton und in heißem Nitrobenzol.

0,1427 g gaben 17,1 ccm N bei 20° und 736 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6N_6S$:		Gefunden:
N	13,14	13,52 %.

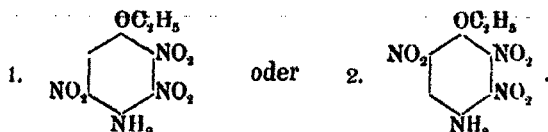
Verseifung. Man löst 1 g dieses Körpers in 3 ccm konz. H_2SO_4 und erwärmt auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang auf 70°—80°. Der durch Vermischung mit Eis gewonnene rote Niederschlag, Trinitro-p-phenetidin, krystallisiert am besten aus Methylalkohol in schönen, roten, metallglänzenden Nadeln vom Fp. 126°—127°. Leicht löslich in Aceton, löslich in der Hitze in Alkohol, Eisessig, Benzol und Nitrobenzol.

0,1258 g gaben 23,7 ccm N bei 23° und 732 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_3$:		Gefunden:
N	20,59	20,93 %.

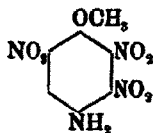
Konstitution des Trinitro-p-phenetidins.

Beim Einführen einer dritten Nitrogruppe in das Dinitro-2-3-p-phenetidin erhält man einen Körper, in welchem die dritte Nitrogruppe die Stellungen -5- oder -6- einnimmt. Man hat die Wahl zwischen zwei Formeln:



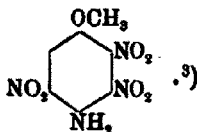
¹⁾ Roverdin, Arch. phys. nat. 34, 330 (1912).

In der p-Anisidinreihe sind die beiden möglichen Trinitroderivate bekannt. Das erste wurde durch direkte Nitration dargestellt¹⁾, das zweite durch Methylierung des Silbersalzes von Trinitroacetylaminophenol.²⁾ Meldola hat das Trinitroacetylaminophenol erhalten durch weitere Nitrierung des Dinitro-3-5-acetylaminophenols, welches keine andere Verbindung geben konnte, als ein 2-3-5-Trinitroderivat. Die entsprechende Anisidinverbindung mußte also dieselbe Konstitution besitzen. Nach Veröffentlichung der Arbeiten von Meldola hat der eine von uns angenommen, daß sein Trinitro-p-anisidin die Formel:

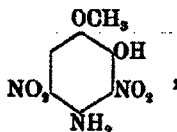


besitzt. Der letzte Körper unterscheidet sich von dem Trinitroderivat von Meldola durch seinen Schmelzpunkt und den des Acetylderivats.

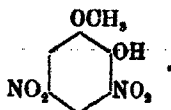
Aus neueren Untersuchungen folgt, daß das Trinitro-p-anisidin vom Fp. 127° folgende Konstitution besitzt:



Wenn man durch Substituierung einer Nitrogruppe das Hydroxyderivat des Trinitro-p-anisidins darstellt:



dann die NH_2 -Gruppe durch Diazotierung eliminiert, so erhält man ein bekanntes Dinitroguajakol vom Fp. 122° und der Konstitution:



¹⁾ Reverdin, Arch. phys. nat. 29, 476 (1910).

²⁾ Meldola u. Kuntzen, Trans. Chem. Soc. 97, 444 (1910).

³⁾ Chem.-Zeitg. 1913, S. 394.

Diese Verbindung geht durch Entmethylierung in Dinitro-3-5-brenzkatechin und durch Methylierung in Dinitro-veratrol über. Es folgt aus diesen Tatsachen, daß das Trinitro-p-anisidin von Reverdin einem 2-3-5-Trinitro-derivat entspricht und daß die in -2-Stellung befindliche Nitrogruppe labil ist. Da das Trinitro-p-phenetidin sich vollständig analog der entsprechenden Anisidinverbindung verhält, so ist ihm dieselbe Konstitution zuzuschreiben.

Derivate des Trinitro-2-3-5-p-phenetidins.

Acetylderivat: $C_6H_4(OC_2H_5)(NO_2)_3.NH.C_2H_5O$

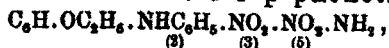
wird dargestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Trinitro-p-phenetidin bei Gegenwart von einem Tropfen konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Krystallisiert in weißen Nadeln vom Fp. 245°. Löslich in Aceton, schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig und wenig löslich in Benzol.

0,1636 g gaben 26,9 ccm N bei 19° und 720 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6N_4$:	Gefunden:
N 17,88	18,21%

Das Trinitro-p-phenetidin enthält eine bewegliche Nitrogruppe in -2-Stellung, die durch verschiedene Reste ausgetauscht werden kann. Folgende Derivate wurden dargestellt:

Phenylamino-2-dinitro-3-5-p-phenetidin,

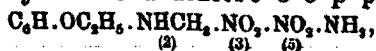


erhalten durch Einwirkung von Anilin (im Wasserbade). Krystallisiert aus Eisessig in glänzenden braunen Schuppen vom Fp. 151°—152°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Aceton.

0,1246 g gaben 20,5 ccm N bei 20° und 724 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_6N_4$:	Gefunden:
N 17,61	17,90%

Monomethylamino-2-dinitro-3-5-p-phenetidin,



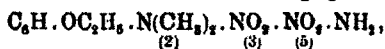
dargestellt durch Erwärmen von Trinitro-p-phenetidin in alkoholischer Lösung mit 33 prozent. Monomethylamin (im Wasserbade). Krystallisiert aus Alkohol in schönen roten Nadeln. Fp. 166°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich löslich in heißem Alkohol.

326 Reverdin u. Fürstenberg: Nitroderivate etc.

0,114 g gaben 21,88 ccm N bei 18° und 724 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_5N_4$:	Gefunden:
N 21,87	21,45 %.

Dimethylamino-2-dinitro-3-5-p-phenetidin,

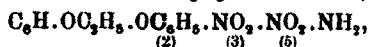


mit Dimethylamin erhalten wie das Monomethylderivat. Leichter löslich in Alkohol als der letzte Körper. Fp. 119°–120°.

0,1508 k gaben 0,2475 g CO₂ und 0,075 g H₂O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5N_4$:	Gefunden:
C 44,45	44,76 %
H 5,2	5,52 „

Phenoxy-2-dinitro-3-5-p-phenetidin,

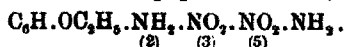


durch Einwirkung von Phenol auf das Trinitro-p-phenetidin erhalten. Krystallisiert aus Eisessig in roten Nadeln vom Fp. 185°; schwer löslich in heißem Alkohol, leichter löslich in Eisessig. Durch Eliminierung der „NH₂“-Gruppe dieser Verbindung und durch folgende Reduktion mit SnCl₂ erhält man ein m-Diamin.

0,1614 g gaben 18,82 ccm N bei 18° und 736 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_5N_3$:	Gefunden:
N 13,17	13,25 %.

Amino-2-dinitro-3-5-p-phenetidin,

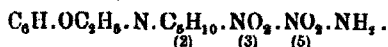


Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von 10prozent. alkoh. NH₃ auf das Trinitro-p-phenetidin in Acetonlösung erhalten. Glänzend roter Körper vom Fp. 250°. Wenig löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und Aceton. Krystallisiert gut aus Eisessig.

0,124 g gaben 25,75 ccm N bei 20° und 730 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_5N_4$:	Gefunden:
N 23,14	23,09 %.

Piperidinderivat,



Man erwärmt 1 g Trinitro-p-phenetidin mit 2 g Piperidin in alkoholischer Lösung (im Wasserbade). Man erhält schöne

rote Schuppen vom Fp. 143°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,1408 g gaben 22,68 ccm N bei 18° und 736 mm.

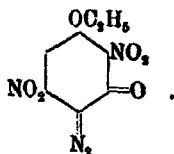
Berechnet für $C_{11}H_{18}O_6N_4$:

N 18,06

Gefunden:

18,26%.

Dinitro-2-5-äthoxy-1-chinondiazid-3-4,



Man diazotiert das Trinitro-p-phenetidin in H_2SO_4 -Lösung mit festem Nitrit, gießt das Diazoderivat auf Eis und erhält aus Eisessig einen Körper in orangegelben Prismen vom Fp. 186°. Bildet sich wahrscheinlich in derselben Weise wie das Dinitromethoxychinondiazid von Meldola und Reverdin.¹⁾

0,1962 g gaben 38,4 ccm N bei 17° und 732 mm.

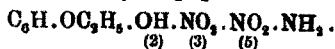
Berechnet für $C_9H_9O_6N_4$:

N 22,05

Gefunden:

22,14%.

Dinitro-3-5-hydroxy-2-p-phenetidin,



Man löst 2 g Trinitro-p-phenetidin in 20 ccm Aceton, gibt eine Lösung von 4 g Na-Acetat in 50 ccm Alkohol hinzu und erwärmt eine halbe Stunde lang im Wasserbade. Es bildet sich ein roter Niederschlag, der das Na-Salz des Hydroxyderivats darstellt. Dieses Salz ist löslich in heißem Wasser; durch Zugabe von HCl erhält man einen braunen Niederschlag, der in Alkohol in zwei Modifikationen krystallisiert: braune Nadeln und schwärzliche Krystalle mit Metallglanz. Fp. 166°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzöl.

0,0843 g gaben 13,42 ccm N bei 19° und 724 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_6N_3$:

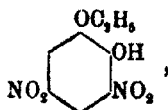
N 17,28

Gefunden:

17,23%.

Durch Eliminierung der „ NH_2 “-Gruppe aus der letzten Verbindung nach bekannter Methode erhält man das Mono-äthyl-1-dinitro-3-5-brenzkatechin,

¹⁾ Meldola u. Reverdin, Trans. Chem. Soc. 97, 1204 (1910).



das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Fp. 155° krystallisiert. Löslich in Na_2CO_3 , Alkohol, Eisessig und Äther. Schwer löslich in heißem H_2O .

0,1388 g gaben 0,2146 g CO_2 und 0,0448 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5$:		Gefunden:
C	42,10	42,17%
H	3,51	3,6 „

Das Ba-Salz dieser Verbindung krystallisiert aus H_2O in braungelben Nadeln. Schwer löslich in H_2O . Beim Erwärmen im Wasserbade tritt eine Farbenänderung ein, wahrscheinlich durch Krystallwasserverlust.

Das Ag-Salz (dargestellt aus dem Ba-Salz durch Zugabe von AgNO_3) wurde in alkoholischer Suspension im Bombenrohr mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ während einer Stunde erhitzt. Man erhält einen in Na_2CO_3 unlöslichen Körper, der nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 90° schmilzt. Die Analyse dieser Substanz lieferte folgendes Resultat:

0,055 g gaben 5,7 ccm N bei 19° und 732 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$:		Gefunden:
N	10,94	11,67%

Diese Zahlen entsprechen ungefähr einem Diäthyl-dinitro-brenzkatechin.

Blanksma hat früher¹⁾ den Diäthyläther des Dinitro-3-5-brenzkatechins vom Schmelzpunkt 78° beschrieben; dieser Forscher hat uns aber mitgeteilt, daß er neuerdings diese Verbindung wieder dargestellt und jetzt den Schmelzpunkt 94° bis 95° gefunden hat. Der Schmelzpunkt war früher irrtümlich gegeben und es ist wahrscheinlich, daß unsere Substanz noch nicht ganz rein war.

Genf, Universität.

¹⁾ Rec. Trav. chim. 24, 45.

Mitteilung aus dem Laboratorium für reine und
pharmazentische Chemie der königl. Technischen
Hochschule Stuttgart.

Über Kondensationsprodukte des m-Methoxybenzaldehyds;

von

H. Bauer und P. Vogel.

In früheren Arbeiten hat der eine von uns¹⁾ gezeigt, daß bei den Bromadditionsprodukten ungesättigter Para-Phenoläther das in α -Stellung befindliche Bromatom gegen Alkohol und Wasser eine erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzt. Diese Phenoläther schließen sich deshalb eng an die ihnen entsprechenden freien Phenole an, bei welchen die gleiche Reaktionsfähigkeit von Zincke und von Auwers gefunden wurde. Von der Ortho-Reihe wurde in dieser Richtung das o-Anethol²⁾ untersucht, während von der Meta-Reihe nur vereinzelte Versuche vorlagen. Es schien deshalb angezeigt, auch bei der letzteren Reihe eingehendere Untersuchungen anzustellen, und so stellten wir verschiedene bis jetzt noch nicht bekannte Repräsentanten derselben her. Wir haben zu diesem Zwecke den m-Methoxybenzaldehyd mit Aceton, Acetophenon und Malonsäureäthylester kondensiert.

Von diesen Kondensationsprodukten addieren das m-Methoxybenzalaceton und das m-Methoxybenzalacetophenon das Brom glatt, gleichzeitig tritt aber auch Brom in den Benzolring substituierend ein. Die Stellung des Broms ließ sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat leicht nachweisen. Wir haben hierbei eine gebromte m-Methoxybenzoesäure erhalten. Nun hat Pschorr³⁾ durch Oxydation des 2-Brom- und des 6-Brom-3-methoxybenzaldehyds die entsprechenden 2-Brom- und 6-Brom-3-methoxybenzoesäuren hergestellt. Die von uns bei der Oxydation der Bromide des m-Methoxybenzalacetons

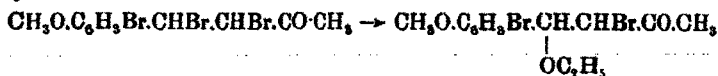
¹⁾ Ber. 37, 1128 (1904); 45, 2691 (1911).

²⁾ Ber. 36, 1184 (1903).

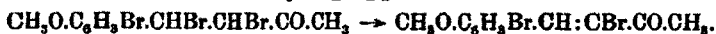
³⁾ Ann. Chem. 391, 23.

und des m-Methoxybenzalacetophenons erhaltene Brom-m-methoxybenzoesäure hat sich als identisch erwiesen mit der von Pschorr als 6-Brom-3-methoxybenzoesäure erhaltenen Säure. Unsere diesbezüglichen Versuche wurden schon ausgeführt, ehe die Publikation von Pschorr in den „Annalen“ erschienen war, und wir waren daher bestrebt, zur Konstitutionsbestimmung der Brom-m-methoxybenzoesäure größere Mengen derselben zu erhalten. Wir fanden, daß sich dieselbe auch bildet, wenn man die m-Methoxybenzoesäure, in Wasser suspendiert, mit der berechneten Menge Brom einige Stunden lang schüttelt. Gibt man einen Überschuß von Brom zu, so entsteht neben derselben auch noch eine Dibrom-m-methoxybenzoesäure, welche sich von den monobromierten Säuren durch Auskochen mit Wasser trennen läßt, da die erstere in diesem Lösungsmittel sich sehr schwer löst. Die Dibrom-m-methoxybenzoesäure schmilzt bei 201°—202°, ist in Wasser sehr schwer löslich, krystallisiert aber daraus in feinen verfilzten Nadeln.

Eine Einwirkung von Alkohol auf diese Bromide konnte nicht beobachtet werden. Das 6-Brom-3-methoxybenzalacetondibromid wird bei der Behandlung mit Natriumäthylat verschiert, ein faßbares Reaktionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Bei der gleichen Behandlung tauscht dagegen das 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenon ein Bromatom der Seitenkette gegen die Äthoxygruppe aus, es entsteht also ein Bromhydrinäther,



Kocht man aber diese Bromide mit Pyridin, so spaltet sich in beiden Fällen 1 Mol. Bromwasserstoff ab und man erhält ein m-Methoxybenzalacetone bzw. -acetophenon, in dem ein Wasserstoffatom der Äthylengruppe durch Brom ersetzt ist:



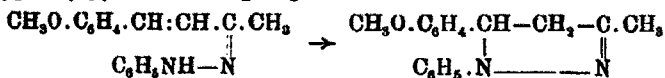
Bei dem Acetophenonderivat vollzieht sich die gleiche Bromwasserstoffabspaltung auch beim Kochen des Dibromids mit alkoholischem Ammoniak, beim Acetonderivat tritt dagegen Verharzung ein.

Der aus dem m-Methoxybenzaldehyd und Malonsäureäthylester erhaltliche m-Methoxybenzalmalonester addiert ebenfalls

ein Mol. Brom, das Dibromid konnte aber nicht gefaßt werden, dasselbe spaltet sofort wieder Bromwasserstoff ab, so daß man als Reaktionsprodukt den *m*-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, erhält.

Der *m*-Methoxybenzalmalonester läßt sich mit Alkalilauge zu der freien *m*-Methoxybenzalmalonsäure verseifen. Das Verhalten dieser Säuren gegen Brom entspricht demjenigen des Esters. Ein Mol. Brom wird addiert, sofort aber ein Mol. Bromwasserstoff abgespalten, so daß man die *m*-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure erhält. Bringt man zwei Mol. Brom zur Einwirkung, so erfolgt Substitution im Benzolring, es entsteht die 6-Brom-3-methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{COOH})_2$. Erhitzt man die freie *m*-Methoxybenzalmalonsäure, so spaltet sich Kohlendioxyd ab und es resultiert die *m*-Methoxyzimtsäure, welche sich auch nach Tiemann und Ludwig¹⁾ aus *m*-Methoxybenzaldehyd und Essigsäure erhalten läßt. Diese addiert ebenfalls ein Mol. Brom, spaltet aber sofort Bromwasserstoff ab, so daß nur die *m*-Methoxyphenylbromacrylsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, erhalten werden kann. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom tritt Substitution im Benzolringe ein, es entsteht die 6-Brom-3-methoxyphenylbromacrylsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das *m*-Methoxybenzalacetone erhält man ein Hydrazone, welches nach Auwers²⁾ durch Kochen mit Eisessig in das 1-Phenyl-3-methyl-5-*m*-methoxyphenylpyrazolin umgelagert werden kann:



Das *m*-Methoxybenzalacetophenon bildet dagegen kein Hydrazone, schon beim Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhält man das 1,3-Diphenyl-5-*m*-methoxyphenylpyrazolin. Denselben Fall konnten H. Bauer und H. Dieterle³⁾ auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Anisalcinnamalacetone beobachten. Durch Oxydations-

¹⁾ Ber. 15, 2049 (1882).

²⁾ Ber. 41, 4230 (1908); 42, 4411 (1909).

³⁾ Ber. 44, 2697 (1911).

mittel wie Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung geht das Pyrazolinderivat in das entsprechende Diphenyl-m-methoxyphenylpyrazol über.

1. m-Methoxybenzalacetone.

Zu einer Mischung von 100 g m-Methoxybenzaldehyd, 150 g Aceton und 100 g Wasser gibt man 40—50 ccm 20prozent. wäßrige Natronlauge. Sobald die Reaktion eintritt, was durch Erwärmen der Lösung bemerkbar wird, kühlt man die Flüssigkeit ab und läßt sie bei Zimmertemperatur 2—3 Tage lang stehen. Man säuert mit Essigsäure an und nimmt das Öl mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers destilliert man im Vakuum. Das m-Methoxybenzalacetone ist ein Öl, das unter 8 mm Druck bei 178° überdestilliert. Ausbeute ca. 70% der Theorie.

0,2790 g gaben 0,7660 g CO₂ und 0,1750 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₁₁O₂:

C	75,0
H	6,8

Gefunden:

74,88 %
6,97 „

Phenylhydrazon des m-Methoxybenzalacetons.

12 g m-Methoxybenzalacetone werden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 9 g Phenylhydrazin versetzt und 1/2 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich feine gelbe Krystalle aus, die abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Sie zeigen den F. P. 116°—117° und geben die Auwerssche Hydrazonreaktion. Bei längerem Liegen an der Luft, wie im geschlossenen Gefäß, zersetzt sich das Hydrazon.

0,2080 g gaben 0,5850 g CO₂ und 0,1210 g H₂O.

0,2310 g gaben 21,6 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für C₁₇H₁₅ON₂:

C	76,7
H	6,76
N	10,54

Gefunden:

76,7 %
6,5 „
10,64 „

1-Phenyl-3-methyl-5-m-methoxyphenylpyrazolin.

2 g des Methoxybenzalacetonephenylhydrazons kocht man in ca. 30 ccm Eisessig 1 Stunde lang am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die nach mehrmaligem

Umkrystallisieren aus Alkohol den F. P. 98°—94° zeigen und die Knorr'sche Pyrazolinreaktion geben. Dasselbe Pyrazolin-derivat erhielten wir auch, wenn wir direkt auf *m*-Methoxybenzalaceton Phenylhydrazin in Eisessiglösung zur Einwirkung brachten.

0,2520 g gaben 0,7090 g CO₂ und 0,1520 g H₂O.
0,2170 g gaben 20,4 ccm N bei 20° und 734 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ ON ₂ :		Gefunden:
C	76,7	76,73 %
H	6,76	6,75 „
N	10,54	10,56 „

Das Semicarbazon des *m*-Methoxybenzalacetons.

10 g *m*-Methoxybenzalaceton, in 50 ccm Alkohol gelöst mit 8 g Semicarbazidchlorhydrat und 8 g alkoholischem Kaliumacetat versetzt, scheiden nach 12stündigem Stehen gelbe Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert werden und bei 197°—198° schmelzen. Das Semicarbazon krystallisiert in feinen Nadeln, ist leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton, unlöslich in Ligroin.

0,2085 g gaben 0,4710 g CO₂ und 0,0120 g H₂O.
0,2830 g gaben 37,8 ccm N bei 23° und 739 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	61,8	61,62 %
H	6,4	6,4 „
N	18,0	18,2 „

Monobrom-*m*-methoxybenzalacetondibromid.

10 g *m*-Methoxybenzalaceton, gelöst in einer Mischung von 100 ccm Äther und 100 ccm Eisessig, werden mit 3,2 ccm, gleich 2 Mol. Brom portionenweise versetzt. Die Lösung erwärmt sich dabei unmerklich. Die rötliche Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, wobei sich ein Öl abscheidet, das mehrmals mit Wasser gewaschen wird. Beim Auswaschen verdickt sich das Öl zu einer gelblichen Masse, die erst nach langem Stehen fest wird. Um die Krystallisation zu beschleunigen, gibt man zu der gelblichen Masse, nachdem man sie vom Wasser dekantiert hat, wenig Alkohol. Die Färbung verschwindet und feine weiße Kryställchen scheiden sich aus. Man filtriert ab und krystallisiert nochmals aus Alkohol um. Das Monobrom-*m*-

334 Bauer u. Vogel: Über Kondensationsprodukte etc.

methoxybenzalacetondibromid zeigt den F. P. 112°, zersetzt sich aber bei längerem Erhitzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig.

0,2020 g gaben 0,2340 g CO₂ und 0,0600 g H₂O.

0,2010 g gaben 0,2710 g AgBr.

0,1480 g gaben 0,2000 g AgBr.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₂ Br ₂ :		Gefunden:	
C	31,8	31,6	— %
H	2,9	3,3	— "
N	57,4	57,38	57,5 "

Einwirkung von Pyridin auf das 6-Brom-3-methoxybenzalacetondibromid.

(Darstellung des 6-Brom-3-methoxybenzalacetoneinmonobromids.)

3 g des 6-Brom-3-methoxybenzalacetondibromids werden in 30 ccm Pyridin gelöst und 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird in Wasser gegossen und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich ein braunes Öl ab, das nach mehrtägigem Stehen fest wird und dann aus Alkohol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert werden kann. Man erhält es so in äußerst feinen, farblosen, flaumartigen Nadeln, welche den F. P. 64° zeigen. Oxydiert man dieses Pyridineinwirkungsprodukt in der üblichen Weise mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung, so erhält man die 6-Brom-3-methoxybenzoesäure.

Analyse:

0,1872 g gaben 0,2708 g CO₂ und 0,0504 g H₂O.

0,1561 g gaben 0,1758 g AgBr.

0,2344 g gaben 0,2634 g AgBr.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ Br ₂ O ₂ :		Gefunden:	
C	39,52	39,41	— %
H	3,00	3,01	— "
Br	47,9	47,92	47,79 "

2. m-Methoxybenzalacetophenon.

12 g Acetophenon werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 14 g m-Methoxybenzaldehyd vermischt. Die Mischung wird gekühlt und mit 10 ccm wäßriger 8prozent. Natronlauge versetzt. Das m-Methoxybenzalacetophenon scheidet sich krystalinisch aus. Sollte sich ein Öl abscheiden, so säuert man mit

Essigsäure an und nimmt in Äther auf. Nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Äthers destilliert man im Vakuum. Das Öl siedet unter 12 mm Druck bei 247°. Durch Reiben mit einem Glasstab wird es alsbald fest, worauf man es aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 65° und ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, unlöslich in Wasser.

0,2 g gaben 0,5920 g CO₂ und 0,1050 g H₂O.

Berechnet für C₁₆H₁₄O₂:

C 80,67
H 5,9

Gefunden:

80,54 %
5,87 „

Einwirkung von Phenylhydrazin auf m-Methoxybenzalacetophenon.

(1,3-Diphenyl-5-m-methoxyphenylpyrazolin.)

10 g m-Methoxybenzalacetophenon werden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit 5 g Phenylhydrazin versetzt und 3 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Öl ab, das, mit Alkohol überschichtet, fest wird. Abfiltriert und mit Tierkohle aus viel Alkohol umkrystallisiert, scheiden sich feine, grünlich gefärbte Nadeln vom F.P. 98° aus der kalten Lösung aus. In Alkohol und Aceton tritt blaue bis grüne Fluoreszenz auf. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit grüner Halochromie.

0,2032 g gaben 0,5894 g CO₂ und 0,1186 g H₂O.

0,1718 g gaben 13,8 ccm N bei 24° und 744 mm.

Berechnet für C₂₂H₁₉ON₂:

C 79,20
H 6,49
N 9,09

Gefunden:

79,11 %
6,58 „
9,04 „

1,3-Diphenyl-5-m-methoxyphenylpyrazol.

2 g des Pyrazolinderivates werden in einer Porzellanschale mit wenig Wasser angerieben und mit je 50 ccm einer 2prozent. Kaliumpermanganatlösung so oft zur Trockne eingedampft, bis die Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärbt wird, was nach Zugabe von 5 g Kaliumpermanganat der Fall ist. Die Lösung wird von abgeschiedenem Braunstein abfiltriert. Im Filtrat findet sich kein Reaktionsprodukt. Man löst daher den Braunstein in schwefeliger Säure und filtriere das ausgeschiedene

Produkt ab, das sich aus viel Alkohol umkrystallisieren läßt. Es krystallisiert in großen gelben Nadeln vom F. P. 140° und erweist sich als das 1,3-Diphenyl-5-m-methoxyphenylpyrazol.

0,1758 g gaben 0,5212 g CO₂ und 0,0853 g H₂O.

0,2102 g gaben 16,6 ccm N bei 22° und 738 mm.

0,1853 g gaben 14,3 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O:		Gefunden:	
C	80,98	80,86	— %
H	5,92	5,43	— "
N	8,59	8,87	8,75 „

6-Brom-3-methoxybenzalacetophenondibromid.

12,5 g m-Methoxybenzalacetone werden in 200 ccm Eisessig portionsweise mit 6 ccm Brom versetzt. Nach Zugabe von ca. 4 ccm Brom tritt Bromwasserstoffentwicklung auf und die Lösung färbt sich intensiv rot. Nach 3stündigem Stehen ist das Bromid krystallinisch ausgefallen. Es wird abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Es krystallisiert in derben farblosen Krystallen vom F. P. 140°, ist leicht löslich in Benzol, Ligroin, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Durch Oxydation mit 2prozent. wäßrigem Kaliumpermanganat, die in üblicher Weise vorgenommen wurde, erhielten wir die 6-Brom-3-methoxybenzoesäure.

0,2108 g gaben 0,3107 g CO₂ und 0,0695 g H₂O.

0,2020 g gaben 0,2385 g AgBr.

0,1943 g gaben 0,2293 g AgBr.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ Br ₂ :		Gefunden:	
C	40,25	40,2	— %
H	2,73	3,3	— "
Br	50,31	50,24	50,22 „

Einwirkung von Pyridin auf das 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenondibromid.

(Darstellung des 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenonmonobromids.)

10 g des 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenondibromids werden mit 100 ccm Pyridin 1 Stunde lang gekocht. Die Lösung wird in Wasser gegossen und bis zur sauren Reaktion konzentrierte Salzsäure zugegeben. Es scheidet sich ein

schwarzbraunes Öl ab, das allmählich fest wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren mittelst Tierkohle und Alkohol resultieren feine Nadeln vom F.P. 105°. Das 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenonmonobromid ist leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton.

0,1924 g gaben 0,3410 g CO₂ und 0,0598 g H₂O.

0,1997 g gaben 0,1890 g AgBr.

0,220 g gaben 0,2087 g AgBr.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ Br ₂ O ₂ :		Gefunden:	
C	48,48	48,84	— %
H	3,08	3,47	— „
N	40,40	40,28	40,87 „

Einwirkung von Natriumäthylat auf das 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenondibromid.

(Darstellung des Bromhydrinäthers, des m-Methoxybenzalacetophenons.)

3 g des 6-Brom-3-methoxybenzalacetophenondibromids werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g metallischem Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle ab. Das Reaktionsprodukt wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt den F. P. 109°—110°.

0,2016 g gaben 0,3605 g CO₂ und 0,0724 g H₂O.

0,2492 g gaben 0,2122 g AgBr.

0,1756 g gaben 0,1492 g AgBr.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ O ₂ Br ₂ :		Gefunden:	
C	48,87	48,77	— %
H	4,07	4,02	— „
Br.	36,2	36,23	36,16 „

3. m-Methoxybenzalmalonsäureäthylester.

25 g Malonsäureäthylester werden mit 20 g m-Methoxybenzaldehyd und 10 Tropfen Piperidin bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 4 Tagen gibt man wieder 10 Tropfen Piperidin zu und läßt bei denselben Bedingungen nochmals 4 Tage stehen. Man nimmt die trübe Mischung in wenig Äther auf und trocknet über entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers destilliert im Vakuum bei 10 mm

und 204°—206° ein Öl über, das durch Einstellen in Kohlen-säureschnee und Reiben mit einem Glasstab fest wird und sich aus Ligroin umkrystallisieren läßt. Der m-Methoxybenzal-malonsäureäthylester schmilzt bei 47° und krystallisiert in großen derben Krystallen. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton verhältnismäßig sehr leicht löslich.

Bei weiteren Versuchen genügte nach dem Abdestillieren das Impfen mit einem festen Krystall, um das ganze Produkt zum Erstarren zu bringen.

0,2012 g gaben 0,4767 g CO₂ und 0,1162 g H₂O.

0,1774 g gaben 0,4448 g CO₂ und 0,1089 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ O ₆ :		Gefunden:	
C	64,75	64,62	64,73 %
H	6,47	6,46	6,50 „

m-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure-äthylester.

2 g m-Methoxybenzal-malonsäureäthylester werden in 30 ccm Eisessig mit 0,5 ccm, gleich 1/2 Mol. Brom versetzt. Es entweicht deutlich Bromwasserstoff. Die rötliche Flüssigkeit gießt man in Wasser, nimmt mit Äther auf. Man schüttelt den Äther mehrmals mit Wasser, zum Schluß mit Natriumcarbonatlösung, trocknet die farblos gewordene Ätherlösung über entwässertem Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Im Vakuum bei 10 mm Druck und 208° geht der m-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäureäthylester als ein dickflüssiges Öl über, das nicht fest wurde.

0,2031 g gaben 0,3735 g CO₂ und 0,0822 g H₂O.

0,2755 g gaben 0,1461 g AgBr.

0,1958 g gaben 0,1033 g AgBr.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ O ₆ Br ₁ :		Gefunden:	
C	50,42	50,20	— %
H	4,77	4,52	— „
Br	22,41	22,56	22,45 „

m-Methoxybenzal-malonsäure.

5 g m-Methoxybenzal-malonsäureäthylester werden so lange mit 100 ccm 20prozent. Natronlauge gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Man säuert mit Salzsäure an, filtriert ab und krystallisiert aus Wasser um. Beim Reiben mit einem

Glasstab krystallisiert die *m*-Methoxybenzalmalonsäure in feinen farblosen Kryställchen vom F. P. 163° aus. In den üblichen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich.

0,17 g gaben 0,3704 g CO₂ und 0,0682 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₁₀O₅:

C 59,46

H 4,51

Gefunden:

59,42 %

4,48 „

Um zu sehen, ob es sich hier auch wirklich um eine zwei-basische Säure handelt, titrierten wir die Säure mit 1/10 n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator.

0,1848 g verbrauchten 16,5 ccm 1/10 n-Natronlauge = 0,03795 g Na.

0,1848 g der Säure verlangen 0,0382 g Na.

Gefunden durch Titration 0,0379 g Na.

Baryumsalz der *m*-Methoxybenzalmalonsäure.

5 g *m*-Methoxybenzalmalonsäure werden in wäßrigem Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade abgedampft. Zu der klaren Lösung gibt man Chlorbaryum, filtriert das entstandene Baryumsalz ab und krystallisiert aus viel Wasser um. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,1944 g gaben 0,1320 g BaSO₄.

Berechnet für C₁₁H₉O₅Ba:

Ba 38,55

Gefunden:

38,48 %.

Silbersalz der *m*-Methoxybenzalmalonsäure.

Auf dieselbe Weise wie das Baryumsalz erhält man aus völlig reinem Material mit Silbernitrat ein Silbersalz, das nicht krystallinisch ist.

0,2025 g gaben 0,1008 g Ag.

Berechnet für C₁₁H₉O₅Ag₂:

Ag 49,58

Gefunden:

49,78 %.

m-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure.

2 g *m*-Methoxybenzalmalonsäure werden in 15 ccm Äther gelöst und mit 0,5 ccm, gleich 1 Mol. Brom versetzt. Man läßt den Äther an der Luft verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus wenig Wasser um. Die *m*-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure krystallisiert in feinen, gelblichen Nadelchen vom F. P. 188° und ist in Äther und Alkohol leicht löslich.

Eine in der üblichen Weise vorgenommene Oxydation mit 2 Prozent wäßriger Kaliumpermanganatlösung ergab die *m*-Methoxybenzoesäure vom F. P. 105°.

0,1811 g gaben 0,1140 g AgBr.
 0,2011 g gaben 0,1262 g AgBr.
 0,1934 g gaben 0,3100 g CO₂ und 0,0526 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₉ O ₅ Br:		Gefunden:	
C	43,85	43,72	— %
H	2,99	3,04	— "
Br	26,58	26,79	26,70 "

6. Brom-3-methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure.

2 g m-Methoxybenzalbonsäure werden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 1,0 ccm gleich 2 Mol. Brom versetzt. Die rötlich gefärbte Eisessiglösung wird in Wasser gegossen und das entstandene Reaktionsprodukt abfiltriert. Man preßt auf einem Tonteller ab, trocknet über Nacht und krystallisiert aus viel hochsiedendem Ligroin um. Die 6-Brom-3-methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure krystallisiert in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadelchen vom F. P. 167° und ist in Alkohol und Aceton leicht löslich.

Durch Oxydation mit 2 prozent. wäßriger Kaliumpermanganatlösung in der Hitze erhält man die 6-Brom-3-methoxybenzoessäure.

0,1735 g gaben 0,2201 g CO₂ und 0,0341 g H₂O.
 0,1666 g gaben 0,1653 g AgBr.
 0,2051 g gaben 0,2033 g AgBr.

Berechnet für C ₁₁ H ₉ O ₅ Br ₂ :		Gefunden:	
C	34,37	34,6	— %
H	2,10	2,19	— "
Br	42,10	42,22	42,18 "

4. m-Methoxyzimsäure.

Erhitzt man die m-Methoxybenzalbonsäure 3—4 Stunden lang im Ölbad auf 180°, so spaltet sie Kohlensäure ab, was durch Einleiten in Baryumhydroxyd nachgewiesen werden kann, und geht in die m-Methoxyzimsäure vom F. P. 117° über. Diese läßt sich sehr leicht aus Wasser umkrystallisieren und bildet zentimeterlange farblose Nadeln.

Wir stellten die m-Methoxyzimsäure auch nach der Perkinschen Synthese her. 20 g m-Methoxybenzaldehyd, 30 g Essigsäureanhydrid (beide frisch destilliert) und 12 g wasserfreies, pulverisiertes Natriumacetat werden 8 Stunden lang im Ölbad auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt gießt man in

Wasser, destilliert mit Wasserdämpfen den überschüssigen *m*-Methoxybenzaldehyd über und kocht den Rückstand in viel Wasser mit Tierkohle. Nach dem Abfiltrieren krystallisieren farblose Nadeln vom F. P. 117° ¹⁾ aus. Die *m*-Methoxyzimtsäure löst sich unschwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Ausbeute ca. 60% der Theorie.

0,1834 g gaben 0,4531 g CO₂ und 0,0926 g H₂O.

0,2021 g gaben 0,4987 g CO₂ und 0,1031 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₀O₃:

C	67,41
H	5,82

Gefunden:

67,38	67,81 %
5,64	5,70 „

m-Methoxyphenylbromacrylsäure.

5 g *m*-Methoxyzimtsäure werden in 35 ccm Eisessig gelöst und mit 1,5 ccm, gleich 1 Mol. Brom versetzt, wobei Bromwasserstoff entweicht. Die *m*-Methoxyphenylbromacrylsäure fällt nach einigem Stehen aus, wird abfiltriert und aus Ligroin umkrystallisiert. Sie krystallisiert in feinen, farblosen Nadelchen vom F. P. 186° , die sich in Alkohol und Aceton sowie in Eisessig leicht lösen.

Durch Oxydation der *m*-Methoxyphenylbromacrylsäure mit wäßrigem Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad erhält man die *m*-Methoxybenzoesäure.

0,2002 g gaben 0,3411 g CO₂ und 0,0646 g H₂O.

0,1772 g gaben 0,0783 g AgBr.

0,1618 g gaben 0,1187 g AgBr.

0,2291 g gaben 0,1680 g AgBr.

0,1722 g gaben 0,1260 g AgBr.

Berechnet für C₁₀H₉O₃Br:

C	46,67
H	3,5
Br	31,17

Gefunden:

46,47	—	—	—	%
3,61	—	—	—	„
31,17	31,22	31,20	31,14	„

6-Brom-3-methoxyphenylbromacrylsäure.

2 g *m*-Methoxyzimtsäure werden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 1,2 ccm, gleich 2 Mol. Brom versetzt. Man gießt diese Lösung in Wasser, wobei das Reaktionsprodukt krystallinisch ausfällt. Nach dem Abfiltrieren wird es aus stark

¹⁾ Tiemann u. Ludwig geben den F. P. 115° an; Ber. 15, 2049 (1882).

342 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Die 6-Brom-3-methoxyphenylbromacrylsäure krystallisiert in weißen Nadeln vom F.P. 160° und ist in Alkohol, Eisessig und Aceton sehr leicht löslich.

Bei einer in der üblichen Weise vorgenommenen Oxydation mit 2 Prozent. Kaliumpermanganatlösung in der Hitze resultierte die 6-Brom-3-methoxybenzoesäure vom F.P. 159°.

0,1836 g gaben 0,2398 g CO₂ und 0,0411 g H₂O.

0,1849 g gaben 0,2073 g AgBr.

0,2008 g gaben 0,2250 g AgBr.

Berechnet für C₁₀H₆O₃Br₂:

C 35,71

H 2,38

Br 47,62

Gefunden:

35,62 — %

2,50 — "

47,71 47,68 "

Stuttgart, Mai 1913.

Über die Zersetzung von Trichloressigsäure durch Mercurioxyd;

von

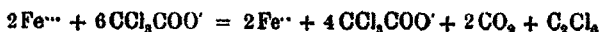
K. Brand.

Bei Versuchen, die zur Darstellung von trichloressigsäurem p-Azothioanisol-Quecksilber angestellt wurden, beobachtete ich eine eigenartige Reaktion, über die in der folgenden Arbeit berichtet werden soll.

Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Trichloressigsäure in Wasser gelbes oder rotes Quecksilberoxyd, so löst sich dieses auf, ohne daß man etwas Besonderes wahrnimmt. Erhitzt man aber die erhaltene Lösung zum Sieden, so beginnt plötzlich unter Abscheidung eines weißen krystallinen Niederschlages eine oftmals so heftige Gasentwicklung, daß der Inhalt des Reaktionsgefäßes überschäumt. Der weiße schwere Niederschlag wird von Natronlauge geschwärzt, er enthält also das Quecksilber nicht mehr in der Mercuri-, sondern in der Mercuriostufe. Bei genauer Untersuchung erwies er sich als Quecksilberchlorür. Das entweichende Gas bestand aus Kohlen-

oxyd, Kohlendioxyd und Chloroform. Letzteres konnte an dem Geruch erkannt werden. Obgleich die entweichenden Gase deutlich nach Phosgen rochen, konnte letzteres niemals analytisch nachgewiesen werden.

Die Zersetzung von trichloressigsäuren Salzen¹⁾ unter Bildung von Chloroform, Kohlendioxyd und in manchen Fällen auch unter Bildung von Kohlenoxyd ist allgemein bekannt. Sie würde auch im vorliegenden Falle nicht auffallend sein, wenn die Reaktion nicht von einer Reduktion des Quecksilbersalzes begleitet wäre, wofür von vornherein ein Grund nicht angegeben werden konnte. Eine ähnliche Reaktion, wie die eben beschriebene, war zur Zeit, als ich dieselbe beobachtete, in der mir zugänglichen Literatur nicht zu finden. Neuerdings hat F. M. Jaeger²⁾ die Zersetzung des Ferritrichloracetats unter dem Einfluß des Lichtes beschrieben; er fand, daß sich Lösungen von Ferritrichloracetat unter dem Einfluß von Licht nach der Gleichung:



zersetzen und Ferrotrichloracetat, Kohlensäure und Hexachloräthan bilden.

Das Mercurio- und Mercuritrichloracetat³⁾ sind schon vor sehr langer Zeit dargestellt worden. Es ist auffallend, daß die oben kurz beschriebene Reaktion hierbei nicht beobachtet wurde, denn sie findet auch hier statt. Ich werde später auf die Herstellung des festen Mercuritrichloracetats zurückkommen.

Allgemeiner Teil.

Die Reaktion zwischen Mercurioxyd und Trichloressigsäure nimmt bei 60° einen anderen Verlauf als bei 100°. Im letzteren Falle waren als Reaktionsprodukte Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid und Chloroform nachweisbar. Bei 60° entstehen dagegen keine nennens-

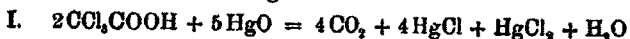
¹⁾ Über die Salze der Trichloressigsäure vgl. Beilstein, Handbuch org. Chemie I, S. 470—471 und Erg.-Bd. I, S. 168.

²⁾ Chem. Centr. 1911 II, S. 1851—1852.

³⁾ Clermont, Jb. d. Chem. 1871, S. 550; 1872, S. 496; 1873, S. 535.

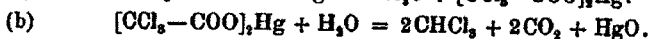
344 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

werten Mengen Kohlenoxyd und Chloroform, und die Reaktion wird durch die Gleichung:

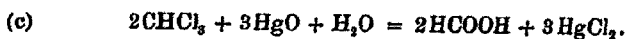


wiedergegeben. Bei 100° gehen mehrere Reaktionen nebeneinander her, eine einfache Gleichung läßt sich deshalb nicht aufstellen.

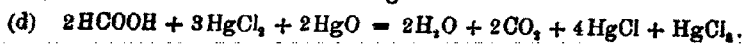
Da bei 100° Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd auch Chloroform geben, so könnte man geneigt sein zu glauben, daß auch bei 60° Chloroform als Zwischenprodukt auftritt. Unter dieser Voraussetzung ließen sich die einzelnen Phasen der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd folgendermaßen formulieren:



Das nach Gleichung (a) entstandene Quecksilbertrichloracetat zerfällt nach Gleichung (b) in Chloroform, Kohlendioxyd und Quecksilberoxyd. Letzteres würde nun aber nicht zur Abscheidung gelangen, sondern sich vielmehr in dem Maße, wie es gebildet wird, mit Chloroform zu Ameisensäure und Quecksilberchlorid umsetzen:



Aber auch bei der Ameisensäure würde die Reaktion nicht Halt machen. Ameisensäure, noch unverändertes Quecksilberoxyd und inzwischen entstandenes Quecksilberchlorid würden folgendermaßen miteinander reagieren:



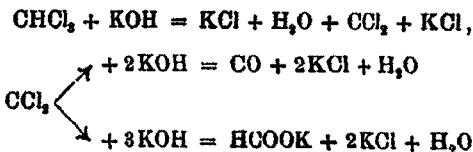
Die Gleichungen (a), (b), (c) und (d) ergeben aber vereinigt die Gleichung I.

Wie oben gesagt wurde, finden sich bei 100° auch noch Chloroform und Kohlenoxyd unter den Reaktionsprodukten. Ersteres könnte sich infolge der veränderten Versuchsbedingungen der Reaktion (c) entzogen haben, womit seine Anwesenheit unter den Reaktionsprodukten erklärt wäre. Aber auch für die Bildung von Kohlenoxyd ließe sich eine plausible Erklärung geben.

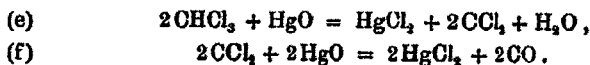
Thiele und Dent¹⁾ stellten fest, daß bei der Einwirkung

¹⁾ Ann. Chem. 302, 273; vgl. a. Geuther, Ann. Chem. 123, 121; Desgrez, Compt. rend. 125, 780.

von Kalilauge auf Chloroform außer ameisenurem Kalium nicht unbeträchtliche Mengen Kohlenoxyd entstehen. Sie formulieren die Reaktion zwischen Chloroform und Kalilauge etwa folgendermaßen:



In ganz ähnlicher Weise könnten nun auch Chloroform und Mercurioxyd miteinander reagieren:



Nun stehen aber der an sich denkbaren Annahme, daß Chloroform für die Bildung von Quecksilberchlorür usw. als Zwischenprodukt von Bedeutung sei, experimentelle Tatsachen entgegen. Spielt Chloroform wirklich die Rolle eines Zwischenproduktes, so sollte man erwarten, daß Chloroform auch bei 60° von Wasser und Mercurioxyd sehr rasch nach Gleichung (c) in Ameisensäure unter Bildung von Quecksilberchlorid verwandelt wird. Dies ist aber keineswegs der Fall und selbst bei 100° wirken Wasser und Quecksilberoxyd nur langsam auf Chloroform ein.

Weiterhin finden die in der Summengleichung I. wiedergegebenen Reaktionen aber auch statt, wenn man einen Überschuß an Trichloressigsäure anwendet. Da aber unter diesen Bedingungen von vornherein alles Quecksilberoxyd in trichloressigsäures Quecksilber verwandelt wird und etwa im Verlaufe des Prozesses entstehendes Quecksilberoxyd das gleiche Schicksal erleidet, so müßte in diesem Falle trichloressigsäures Quecksilber die Rolle des Mercurioxyds in den den Gleichungen (c), (d), (e) und (f) entsprechenden Reaktionsphasen übernehmen. Dies ist aber höchst unwahrscheinlich.

Chloroform kann also als Zwischenprodukt für die bei der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Mercurioxyd auftretenden Verbindungen schwerlich in Frage kommen. Damit verliert aber auch das eben gegebene Reaktionsschema seine Gültigkeit.

Nach Beckurts und Otto¹⁾ spaltet sich Trichloressigsäure beim Kochen mit Wasser in Chloroform und Kohlendioxyd:



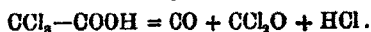
Auf diese Reaktion ist auch im vorliegenden Falle die Bildung des Chloroforms zurückzuführen. Ist auch von vornherein keine freie Trichloressigsäure unter den Reaktionsprodukten vorhanden, so bildet sie sich nach der Gleichung:



durch Hydrolyse von Quecksilbertrichloracetat. Im weiteren Verlaufe des Prozesses sorgt die entstehende freie Salzsäure dafür, daß stets freie Trichloressigsäure vorhanden ist. Diese Erklärung lehnt sich eng an die von Otto und Beckurts¹⁾ für die Bildung von Chloroform bei der Einwirkung von kochendem Wasser auf Silbertrichloracetat gegebene an.

Bei der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Mercurioxyd ist also Chloroform nur ein Nebenprodukt. Seine Bildung steht in keiner direkten Beziehung zu der des Kohlenoxyds, Mercurio- und Mercurichlorids. Nur ein Teil des bei 100° gebildeten Kohlendioxyds verdankt seine Entstehung der Reaktion II.

Nach Anselmino²⁾ reagiert Trichloressigsäure beim Erwärmen mit Phenol unter Bildung von Phosgen, Kohlenoxyd und Salzsäure nach Gleichung:



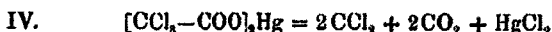
Eine ähnliche Zersetzung der Trichloressigsäure unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen ist schon deshalb ausgeschlossen, weil Phosgen aus den Reaktionsprodukten in Substanz nicht erhalten werden konnte. Größere Mengen dieser leicht zu fassenden Verbindung würden mir aber sicher nicht entgangen sein. Obendrein würde die Bildung von Phosgen keine Erklärung für die Entstehung von Mercurchlorid geben.

Ohne andere Erklärungen ausschließen zu wollen, halte ich folgende für die einfachste.

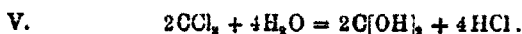
¹⁾ Ber. 14, 589. Über die Zersetzung des trichloressigsäuren Antipyrins s. Stollé, Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 20, 371—372; Chem. Centr. 1911, I, S. 12.

²⁾ Chem. Centr. 1907, I, S. 339; Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 16, 390—393.

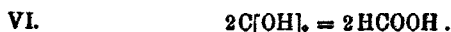
Das aus Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd gebildete trichloressigsäure Quecksilber zerfällt nach der Gleichung:



in Mercurichlorid, Kohlendioxyd und Kohlenstoffdichlorid.¹⁾ Letzteres geht unter dem Einfluß von Wasser sofort in Kohlenstoffoxydhydrat und Salzsäure über:



Das hypothetische Kohlenoxydhydrat lagert sich bei 60° fast vollständig in Ameisensäure um:



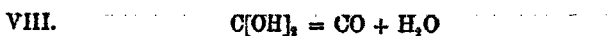
Ameisensäure, Quecksilberoxyd und Salzsäure liefern aber sofort Mercurchlorid, Kohlendioxyd und Wasser:



Wird ein Überschuß von Trichloressigsäure angewandt, so vertritt trichloressigsäures Quecksilber das Quecksilberoxyd in der Gleichung VII.

Die Gleichungen (a), IV, V, VI und VII liefern zusammen die Gleichung I und werden den experimentell gefundenen Tatsachen ohne jeden Zwang gerecht.

Bei 100° treten zu den eben genannten Prozessen noch andere. Erstens bilden sich nach Gleichung II Chloroform und Kohlendioxyd. Weiterhin geht neben der der Gleichung VI entsprechenden Umlagerung des Kohlenoxydhydrats in Ameisensäure auch noch nach der Gleichung



Anhydrierung des Kohlenstoffoxydhydrats vor sich.

Wir haben es hier also im Grunde genommen mit ganz ähnlichen Vorgängen zu tun wie bei der Bildung von Kohlenoxyd und ameisenurem Kalium aus Chloroform unter dem Einfluß von Kalilauge.²⁾ Kurz zusammengefaßt läßt sich also

¹⁾ Kohlenstoffdichlorid ist schon bei vielen Reaktionen als wichtiges Zwischenprodukt angesehen worden.

²⁾ Auch Trichloressigsäure liefert mit Kalilauge Kohlenoxyd: J. F. A. Pool, Chem. Centr. 1905, I, S. 1005—1006. Über die pyrogene Zersetzung der Trichloressigsäure, die zu CO, CO₂, HCl und Cl₂ führt, siehe Mathias Joist u. Walter Löb, Chem. Centr. 1906, I, S. 223; Z. f. Elektrochem. 11, 938—944.

über den Verlauf der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd folgendes sagen:

Es entsteht zunächst Quecksilbertrichloracetat, das in Kohlendioxyd, Mercurichlorid und Kohlenstoffdichlorid zerfällt. Letzteres geht unter dem Einflusse von Wasser in Kohlenoxydhydrat über. Dieses lagert sich bei 60° fast vollständig in Ameisensäure um, bei 100° liefert es neben Ameisensäure auch Kohlenoxyd. Die entstandene Ameisensäure wird zu Kohlendioxyd oxydiert, wobei aus einem Teile der vorhandenen Mercuriverbindungen und der gebildeten Salzsäure Mercurchlorid erzeugt wird.

Experimenteller Teil.

Die Reaktion wurde in einem Rundkolben vorgenommen, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde. Die eine Bohrung des Stopfens nahm ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr auf, dessen einer Schenkel bis fast auf den Kolbenboden reichte. Durch dieses Rohr wurden nach Beendigung der Reaktion zur vollständigen Entfernung der entstandenen Gase aus dem Kolben Sauerstoff oder Kohlensäure geleitet. Durch die zweite Öffnung des Stopfens wurde ein Scheidetrichter, dessen Ausflußrohr zu einer nicht zu engen Kapillare ausgezogen war, in den Kolben eingeführt. Das dritte Loch des Stopfens nahm zur Kondensation der Wasser- und Chloroformdämpfe einen kurzen Kugelhühler auf. An ihn schlossen sich zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Intensivwaschflaschen an. In ihnen wurde den entstandenen Gasen der letzte Rest der Feuchtigkeit entzogen. Bei den Versuchen, bei denen die entstandene Kohlensäure nicht gewogen wurde, kamen die beiden Waschflaschen natürlich in Wegfall. Der Kühler stand hier direkt mit dem Gasometer in Verbindung.

Wie schon oben erwähnt wurde, wird Chloroform von Kalilauge in ameisen-saures Kalium und Kohlenoxyd verwandelt. Deshalb mußte verhütet werden, daß Chloroform in die Kaliapparate gelangte und so zu Trugschlüssen Anlaß gab. Es wurde deshalb zwischen Trockenflaschen und Kaliapparate eine mit Brombenzol gefüllte und zur besseren Wirksamkeit mit

einer Kältemischung gekühlte Waschflasche eingeschaltet. Obendrein wurde die Kalilauge zur Kontrolle nach jedem Versuche auf Chlor geprüft. In keinem Falle konnten mehr als Spuren Chlor nachgewiesen werden. Zur Absorption der Kohlensäure dienten zwei Kaliapparate, denen ein Chlorcalciumrohr folgte. Von diesem führte ein mit Rückschlagventil versehenes Glasrohr nach dem Gasometer.

Die bei der Reaktion erhaltenen Gase wurden in der üblichen Weise und Reihenfolge analysiert. Wurde von Kupferchlorür kein Gas aufgenommen, so galt das untersuchte Gas als kohlenoxydfrei.

Die Untersuchung des Kolbeninhalts gestaltete sich folgendermaßen: Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und mit heißem Wasser quantitativ ausgewaschen. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther wurde er getrocknet, gewogen und auf seine Zusammensetzung untersucht. In dem mit Wasser auf 500 ccm gebrachten Filtrat wurde das in Lösung befindliche Mercurisalz entweder gewichtsanalytisch als Quecksilbersulfid oder aber titrimetrisch nach Rupp¹⁾ ermittelt. Letztere Methode — Reduktion des Mercurisalzes zu Quecksilber mit Formaldehyd in alkalischer Lösung und Bestimmung des Quecksilbers mit Jodlösung — ergab durchaus befriedigende Resultate, wenn vorsichtig gearbeitet wurde. Die Ermittlung der entstandenen Salzsäure wurde maßanalytisch in der von Quecksilber befreiten Lösung vorgenommen. Auch die Gesamtsäure, d. i. die freie und die an Quecksilber gebundene Säure, wurde in der mit H₂S vom Quecksilber befreiten Lösung bestimmt. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich davon, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die noch Trichloressigsäure haltende Lösung eine Reaktion im Sinne der Gleichung:



in nennenswertem Umfange nicht stattfand.

I. Versuche bei 100°.

Schon zu Anfang wies ich darauf hin, daß Quecksilberoxyd und Trichloressigsäure beim Erhitzen sehr heftig mitein-

¹⁾ Vgl. E. Schmidt, Lehrbuch der Pharmaz. Chemie.

350 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

ander reagieren. Die Mischung der beiden Komponenten muß deshalb sehr vorsichtig und allmählich vor sich gehen. Die ersten Versuche haben nur qualitativen Wert, sie dienten zur Orientierung. Die entstandenen Gase wurden deshalb direkt in das Gasometer geleitet, dessen Wasser mit Kohlensäure gesättigt war. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde noch ein abgemessenes Quantum Kohlensäure durch den Apparat gesandt, um sicher zu sein, daß auch die gesamte Menge der bei der Reaktion entstandenen Gase in das Gasometer gelangte.

Versuch 1. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

In dem Rundkolben wurden 75 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und hierzu durch den Tropftrichter eine kalte Lösung von 11 g HgO in 16,5 g CCl_3COOH und 75 ccm Wasser in kleinen Portionen gegeben. Dabei wurde das Sieden nicht unterbrochen, aber vor jedem neuen Zusatz der Lösung das Ende der heftig verlaufenden Reaktion abgewartet. Im Gasometer sammelten sich etwa 1500 ccm Gas an. Es bestand aus 250 ccm Kohlenoxyd und 1250 ccm Kohlendioxyd. Im Kolben befanden sich Chloroform — mit Hilfe der Isonitrilreaktion identifiziert —, Mercurochlorid und eine Lösung von Mercurichlorid vor.

Versuch 2. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

Der Versuch wurde genau so ausgeführt wie der vorhergehende. Erhalten wurden 2000 ccm Kohlendioxyd und 300 ccm Kohlenoxyd. Im Kolben befanden sich wiederum Chloroform, Mercurochlorid und Mercurichlorid. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde das Mercurochlorid abgesaugt. Es wog nach dem Trocknen 6,4 g. Im Filtrat wurde die gelöste Menge Mercurisalz und Säure in der oben beschriebenen Weise ermittelt. Das Mercurisalz wurde als Mercurichlorid berechnet. Gefunden wurden:

Mercurichlorid: 5,85 g	= 0,025 Mol.
Gesamtsäure: Zur Neutralisation waren	
470 ccm n/10-Natronlauge nötig . . .	= 0,047 Mol. ¹⁾
Salzsäure: Zur Fällung waren 450 ccm	
n/10- AgNO_3 -Lösung erforderlich . . .	= 0,045 Mol.

¹⁾ Auf einbasische Säuren berechnet. Das gleiche gilt auch für die folgenden Versuche.

Die Resultate zeigen, daß die gesamte Menge des angewandten HgO in $HgCl$ und $HgCl_2$ übergeführt worden ist. Die für diese Umwandlung gebrauchte Trichloressigsäure ist in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Salzsäure übergegangen. Der Rest der Trichloressigsäure — da zur Umwandlung von 0,05 Mol. HgO etwa nur 0,02 Mol. CCl_3COOH erforderlich sind, etwa 0,08 Mol. — ist durch das Kochen mit Wasser in Chloroform und Kohlendioxyd verwandelt worden, denn von den in der Reaktionsflüssigkeit gefundenen 0,047 Mol. Gesamtsäure sind 0,045 Mol. Salzsäure.

Versuch 3. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

Im Kolben wurden 4 g HgO und 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und hierzu in der oben angegebenen Weise eine Lösung von 16,5 g CCl_3COOH und 7 g HgO in 60 ccm Wasser gegeben.

Erhalten wurden 1300 ccm Kohlendioxyd und 300 ccm Kohlenoxyd. Der Kolbeninhalt zeigte dieselbe qualitative Zusammensetzung wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die quantitative Bestimmung ergab:

Mereurochlorid 6,3 g	= 0,027 Mol.
Mercurichlorid 6,5 g	= 0,024 „
Gesamtsäure	= 0,069 „
Salzsäure	= 0,052 „
Unveränderte Trichloressigsäure . .	= 0,017 „

Versuch 4. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl_3COOH .

Der Versuch wurde ganz genau so ausgeführt wie der Versuch 3. Gefunden wurden außer Chloroform:

1500 ccm Kohlendioxyd und 250 ccm Kohlenoxyd.	
Mercurichlorid 6,7 g	= 0,025 Mol.
Mereurochlorid 6,3 g	= 0,027 „
Gesamtsäure	= 0,065 „
Salzsäure	= 0,051 „
Unveränderte Trichloressigsäure . .	= 0,014 „

Im großen ganzen zeigen also die Versuche 3 und 4 dasselbe Bild wie der Versuch 2, wenn auch etwas mehr Trichloressigsäure der Chloroformbildung entgangen ist als bei dem Versuch 2.

Bei den folgenden Versuchen wurde die entstandene Kohlensäure gewichtsanalytisch bestimmt. Zur Absorption

352 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

dienten zwei Kaliapparate. Der zweite zeigte allerdings nur eine sehr geringe Kohlensäureaufnahme. Nach Beendigung jedes Versuches wurde eine bestimmte Menge Sauerstoff durch den Kolben geleitet und so dafür gesorgt, daß die gesamte Gasmenge die Absorptionsgefäße passierte bzw. in das Gasometer gelangte.

Chloroform entstand bei den folgenden Versuchen stets nur in ganz geringer Menge. Ich werde auf diese Erscheinung später noch zu sprechen kommen.

Versuch 5. 0,1 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl₃COOH.

22 g HgO und 75 ccm Wasser wurden in dem Rundkolben zum Sieden erhitzt und in der oben angegebenen Weise mit einer Lösung von 8,3 g Trichloressigsäure in 50 ccm Wasser versetzt. Erhalten wurden:

Kohlenoxyd 260 ccm	= 0,012 Mol.
Kohlendioxyd 3,26 g	= 0,074 „
Mercurichlorid 8 g	= 0,03 „
Gesamtsäure	= 0,058 „
Salzsäure	= 0,051 „
Unveränderte Trichloressigsäure . .	= 0,007 „
Unlöslich waren 18 g, ber. als HgCl	= 0,078 „

Der unlösliche Rückstand bestand dieses Mal nicht aus reinem Mercurochlorid. Er enthielt, seiner bräunlichen Farbe nach zu urteilen, noch unverändertes HgO, vielleicht auch Oxychloride. Es ist also nicht ganz korrekt, wenn er als Mercurochlorid in Rechnung gesetzt wurde.

Versuch 6. 0,1 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl₃COOH.

Es wurde genau so gearbeitet wie bei Versuch 5. Erhalten wurden:

Kohlenoxyd 260 ccm	= 0,012 Mol.
Kohlendioxyd 3,36 g	= 0,076 „
Mercurichlorid 7 g	= 0,025 „
Gesamtsäure	= 0,05 „
Salzsäure	= 0,05 „
Unlöslicher Rückstand 18 g	= 0,078 „

Auch hier bestand der als HgCl gerechnete Rückstand nicht aus reinem HgCl, sondern enthielt noch HgO.

Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc. 353

Versuch 7. ca. 0,2 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl₃COOH.

Der Versuch wurde genau so ausgeführt wie die beiden vorigen, nur wurden dieses Mal 40 g HgO und 8,3 g CCl₃COOH angewandt. Erhalten wurden:

Kohlenoxyd 480 ccm	= 0,022 Mol.
Kohlendioxyd 3,44 g	= 0,078 „
Mercurichlorid 1,62 g	= 0,006 „
Gesamtsäure und Salzsäure	Spuren.

Unlöslicher Rückstand von brauner Farbe 41 g.

Versuch 8. ca. 0,2 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl₃COOH.

Bei dem ebenso wie 7. ausgeführten Versuche erhielt ich:

Kohlenoxyd 340 ccm	= 0,0155 Mol.
Kohlendioxyd 3,69 g	= 0,084 „
Mercurichlorid 1,21 g	= 0,005 „
Gesamtsäure und Salzsäure	Spuren.

Der braun gefärbte, unlösliche Rückstand wog 40 g.

II. Versuche bei 60°.

Der Rundkolben befand sich bei diesen Versuchen in einem Wasserbade, dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermo-regulators zwischen 59° und 60° gehalten wurde. Sonst wurde genau so verfahren wie bei den Versuchen 5—8. Kohlenoxyd ließ sich bei den folgenden Versuchen mit Hilfe von Kupferchlorür nicht sicher nachweisen. War Kohlenoxyd entstanden, so können es nur Spuren gewesen sein. Auch Chloroform konnte bei keinem der folgenden Versuche nachgewiesen werden.

Die Reaktion zwischen HgO und CCl₃COOH verläuft bei 60° viel weniger stürmisch als bei 100°.

Versuch 9. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl₃COOH.

11 g HgO, 16,5 g CCl₃COOH und 200 ccm Wasser wurden so lange auf 60° erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Dies dauerte etwa 7 Stunden. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Kohlendioxyd 1,86 g	= 0,0423 Mol.
Mercurichlorid 2,87 g	= 0,0106 „
Mercurchlorid 9,5 g	= 0,0406 „
Gesamtsäure	= 0,0944 „
Salzsäure	= 0,0205 „
Unveränderte Trichloressigsäure	= 0,0789 „

354 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

Der Gehalt des erhaltenen Mercurchlorids an Hg betrug 84,5 % gegen 84,9% der Theorie. Die Kalilauge im Kaliapparat zeigte nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat nur eine ganz schwache Opaleszenz.

Versuch 10. 0,05 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl₃COOH.

Die Bedingungen waren die gleichen wie bei Versuch 9. Erhalten wurden:

Kohlensäureanhydrid 1,83 g	= 0,0418 Mol.
Mercurichlorid 2,87 g	= 0,0106 "
Mercurochlorid 9,7 g	= 0,0411 "
Gesamtsäure	= 0,099 "
Salzsäure	= 0,0205 "
Unveränderte Trichloressigsäure	= 0,0785 "

Das erhaltene Mercurchlorid enthielt 84,7% Hg. Ein Teil der unveränderten Trichloressigsäure wurde in Substanz gewonnen und als solche identifiziert.

Versuch 11. 0,1 Mol. HgO und 0,1 Mol. CCl₃COOH.

22 g HgO und 16,5 g CCl₃COOH wurden mit 200 ccm Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung — 6 Stunden — auf 60° erwärmt. Erhalten wurden:

Kohlendioxyd 3,5 g	= 0,0795 Mol.
Mercurichlorid 5,42 g	= 0,02 "
Mercurochlorid 19 g	= 0,0807 "
Gesamtsäure	= 0,0995 "
Salzsäure	= 0,035 "
Unveränderte Trichloressigsäure	= 0,0645 "

Der Hg-Gehalt des Mercurchlorids betrug 84%.

Versuch 12. 0,125 Mol. HgO und 0,05 Mol. CCl₃COOH.

Angewandt wurden 27 g HgO, 8,3 g CCl₃COOH und 200 ccm Wasser. Ein Teil des Mercurioxyds war auch nach 7 Stunden noch unangegriffen. Der unlösliche Niederschlag besaß deshalb eine rotgelbe Farbe. Erhalten wurden:

Kohlendioxyd 3,1 g	= 0,0705 Mol.
Mercurichlorid 4,88 g	= 0,018 "
Gesamtsäure	= 0,041 "
Salzsäure	= 0,029 "
Unveränderte Trichloressigsäure	= 0,012 " ?

Der rotgelbe Niederschlag wog 24 g.

In der folgenden Tabelle¹⁾ sind die gewonnenen Versuchsergebnisse vereinigt:

¹⁾ Die angegebenen Zahlen bedeuten Mol. Der Berechnung wurde die Gleichung I auf S. 344 zugrunde gelegt.

Versuche bei 100°.

Nr.	Angewandt			Erhalten					Bemerkung
	HgO	Cl ₃ C.COOH	CO	CO ₂	HgCl ₂	HgCl	Gelöste HCl	Cl ₃ C.COOH	
2	0,05	0,1	800 ccm	2000 ccm	0,025	0,027	0,046	0,002	Chloroform
3	0,05	0,1	800 "	1800 "	0,024	0,027	0,052	0,017	Chloroform
4	0,05	0,1	250 "	1500 "	0,025	0,027	0,051	0,014	Chloroform
5	0,1	0,05	0,012?	0,074	0,08	0,078	0,031	0,007	Chloroform, nur Spuren
6	0,1	0,05	0,012?	0,076	0,025	0,078	0,05	—	
7	0,2	0,05	0,022?	0,078	0,006	—	—	—	
8	0,2	0,05	0,0155?	0,084	0,005	—	—	—	

Versuche bei 60°.

Nr.	Angewandt			CO ₂		HgCl ₂		HgCl		Cl ₃ C.COOH	
	HgO	Cl ₃ C.COOH	Erh.	Ber.	Erh.	Ber.	Erh.	Ber.	Erh.	Ber.	
9	0,05	0,1	0,0428	0,04	0,0106	0,01	0,0406	0,04	0,0789	0,08	
10	0,05	0,1	0,0418	0,04	0,0106	0,01	0,0411	0,04	0,0785	0,08	
11	0,1	0,1	0,0795	0,08	0,02	0,02	0,0807	0,08	0,0645	0,08	
12	0,125	0,05	0,0705	0,1	0,018	0,025	—	0,1	0,012?	0,00	

356 Brand: Zersetzung von Trichloressigsäure etc.

Nennenswerte Mengen Chloroform wurden nur bei den Versuchen 1—4 beobachtet. Bei diesen Versuchen wurde gerade so viel Quecksilberoxyd angewandt, als zur Bildung von trichloressigsäurem Quecksilber nötig war. Hiermit sind aber die auf S. 346 dargelegten Bedingungen für die Bildung freier Trichloressigsäure bzw. für die Bildung von Chloroform gegeben. Bei den Versuchen 5—8 kam dagegen eine beträchtlich größere Menge Quecksilberoxyd zur Verwendung. Sie verhinderte das Auftreten freier Trichloressigsäure. Chloroform konnte deshalb nur in Spuren unter den Reaktionsprodukten gefunden werden. Die Menge des bei den Versuchen 1—4 gefundenen Chloroforms wird auch durch äußere Zufälligkeiten beeinflusst, namentlich durch die Dauer der Wechselwirkung zwischen Trichloressigsäure und Wasser. Obgleich die gleichen Mengen Trichloressigsäure und Quecksilberoxyd in Reaktion gebracht worden waren, so war das Verhältnis der Menge des gebildeten Kohlendioxyds und der unveränderten Trichloressigsäure bei den Versuchen 2—4 verschieden, wenn auch die Mengen der beiden Produkte in sinngemäßem Verhältnis zueinander standen. Je weniger Kohlendioxyd erhalten wurde, um so mehr unveränderte Trichloressigsäure fand sich unter den Reaktionsprodukten.

Bei dem Versuch 5 hatte sich nur wenig, bei den Versuchen 6, 7, 8 gar keine Trichloressigsäure der Zersetzung entzogen. Hier steht dies aber nicht mit der Bildung des Chloroforms in kausalem Zusammenhang, da bei diesen Versuchen Chloroform nur in Spuren gefunden werden konnte. Das Verschwinden der Trichloressigsäure ist bei den letztgenannten Versuchen vielmehr darauf zurückzuführen, daß die auf S. 347 genannten, den Gleichungen IV—VIII entsprechenden Reaktionen in weitgehendem Maße stattgefunden haben. Der bei den Versuchen 7 und 8 angewandte große Quecksilberüberschuß hatte zur Folge, daß infolge der Bildung basischer Chlorquecksilberverbindungen die Menge des in Lösung befindlichen Mercurichlorids beträchtlich abnahm. Bei beiden Versuchen differieren auch die Mengen des gefundenen Kohlenoxyds und Kohlendioxyds. Die Summe beider war aber bei beiden Versuchen die gleiche: bei Versuch 7 0,1, bei Versuch 8 0,0995 Mol. Beim Versuch 7 hatte also die Reaktion:

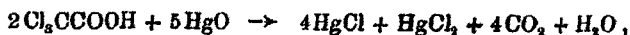


in größerem Umfange als bei Versuch 8 stattgefunden und bei diesem war mehr Kohlenoxydhydrat in Ameisensäure verwandelt worden:



als bei dem Versuch 7. Hiermit steht im besten Einklang, daß beim Versuch 7 etwas mehr Mercurichlorid gefunden wurde als bei dem Versuch 8.

Versuche 9—12 wurden bei 60° ausgeführt. Bei ihnen fehlte, gleichgültig, in welchen Mengenverhältnissen Trichloressigsäure und Mercurichlorid zueinander standen, stets das Chloroform unter den Reaktionsprodukten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Trichloressigsäure bei 60° relativ beständig gegen Wasser ist. Die bei den Versuchen 9—11 erhaltenen Versuchsergebnisse stehen im besten Einklang mit der schon oben angegebenen Reaktionsgleichung:



wie die Gegenüberstellung der gefundenen und berechneten Werte in der obigen Tabelle zeigt. Nur der Versuch 12 macht eine Ausnahme. Dies ist aber wohl darauf zurückzuführen, daß sich hier ein Teil des Mercurioxyds unter Bildung von basischen Chlorquecksilberverbindungen der Reaktion mit Trichloressigsäure entzogen hat.

Schließlich sei noch bemerkt, daß Trichloressigsäure und Mercurioxyd auch in benzolischer Lösung energisch miteinander reagieren. Welcher Art die entstandenen Produkte sind, bedarf noch der näheren Untersuchung.

Gießen, Physik.-chem. Laboratorium der Universität.

Umsetzungen zwischen Natriumsilicat- und Eisenchloridlösungen;

von

Raphael Ed. Liesegang.

E. Jordis und seine Schüler haben in diesem Journal wiederholt auf die außerordentliche Kompliziertheit dieser a priori so einfach erscheinenden Umsetzungen hingewiesen.¹⁾ — Durch eine etwas modifizierte Versuchsanordnung wurden die Gründe hierfür verständlich. Das Resultat wich so extrem von dem erwarteten ab, daß die Verhältnisse wieder ganz einfach wurden. Es entstand nämlich keine Spur von Ferrosilicat, sondern reine Kieselsäure neben Eisenhydroxyd. Und zwar war dies selbst bei Verwendung von Wasserglas möglich, vor deren Verwendung bei quantitativen Studien Jordis mit Recht gewarnt hatte.

Eine größere Menge Wasserglas von 40° Bé wird in einem Becherglas mit 20prozent. Eisenchloridlösung überschichtet. Die Reaktion ist hierbei, wie schon früher angegeben wurde²⁾, seltsam lokalisiert: die Eisenchloridlösung arbeitet sich in sehr dünner Lage ausschließlich an der Glaswand herunter. Schließlich umhüllt sie das Wasserglas ringsum. Zwischen beiden befindet sich eine dünne, vollkommen geschlossene, runzelige, starre Haut. Sie besteht aus Kieselsäure. Das braune Eisenpigment, welches strichweise, unregelmäßig verteilt darin enthalten ist, ist Eisenhydroxyd. Es ist in kleinen Falten der Kieselsäuremembran eingeschlossen.

Bei dieser Vermeidung einer raschen Verrührung der beiden Lösungen reagiert nur die hydrolytisch abgespaltene Salzsäure mit dem Natriumsilicat. Weitere Mengen der rasch diffundierenden Salzsäure rücken aus den entfernteren Partien

¹⁾ E. Jordis (mit W. Hennis u. P. Lincke), Beitr. z. Kenntniss der Metallsilicate, dies. Journ. [2] 77, 226 u. 238 (1908); 81, 289 (1910).

²⁾ R. E. Liesegang u. J. Renck, Erythrohydroxyd, Centr. f. Min., Geol. etc. 1912, S. 199.

nach und bilden weitere Kieselsäure. Das Eisen geht allmählich in Hydroxyd über.

Das ist der Chemismus. — Das Morphologische kommt nach Art der Traubeschen Zellen zustande. Obgleich aber das Wasserglas mit einem geschlossenen Kieselsäuresack umgeben ist, darf man dies System nicht mit den von Traube beschriebenen Gebilden vergleichen. Vielmehr ist das System: Eisenchlorid (bzw. dessen hydrolytisch abgespaltene Salzsäure) + Kieselsäuremembran dafür anzusprechen, obgleich dieses nicht allseitig geschlossen ist. Das wird besonders während der Wachstumszeit augenfällig: nicht die Wasserglas-, sondern die Eisenchloridlösung gewinnt an Raum. Der Grund, weshalb das Fortschreiten ausschließlich an der Glaswand erfolgt, ist durch den geringsten Widerstand an diesen Orten gegeben.

Bei Beachtung der von N. Pringsheim aufgestellten Regeln¹⁾ erscheint es zuerst seltsam, daß nicht das höher konzentrierte Natriumsilicat vordringt, sondern die Salzsäure. Daran ist die größere Diffusionsgeschwindigkeit der letzteren schuld. Die Reserven sind dadurch rascher zur Stelle. Später, wenn diese geringer geworden sind, dringt das Natriumsilicat auf dem Diffusionswege durch die Membran vor. Sie verdickt sich durch äußere Anlagerung von gallertiger Kieselsäure.

Diese ausschließliche Bildung von Kieselsäure und Eisenhydroxyd stellt, wie gesagt, einen extremen Fall vor. Bei den Versuchen von Jordis handelt es sich um eine Kombination von diesem und dem, was man a priori erwartet. Denn auch bei den Vermischungen sind nebenbei immer Diffusionen im Spiel. Deshalb sind quantitative Bestimmungen hier wohl noch verfrüht.

Der Chemismus der bekannten „Metallvegetationen“, welche entstehen, wenn man ein Stück Eisenchlorid mit Wasserglas überschichtet, ist der gleiche, d. h. die in unregelmäßigen Windungen nach oben wachsenden Schläuche haben eine Wandung von Kieselsäure. Innen steigt Eisenchloridlösung auf, in welcher wachsende Mengen von Eisenhydroxyd suspendiert sind. Gelangt der Schlauch bis zur Oberfläche, so ergießt er

¹⁾ N. Pringsheim, Über chemische Niederschläge in Gallerten, Jahrb. wiss. Botanik 28, 1 (1895).

dort seinen Inhalt seitwärts, und indem der osmotische Druck aus der unten gebildeten Traubezelle immer mehr Flüssigkeit hochtreibt, strömt immer wieder frisches Eisenchlorid durch den Schlauch. Dessen Kieselsäurewandung verdickt sich dadurch. Es möge hierbei unerörtert bleiben, ob der zentrifugalen Diffusion der H-Ionen oder der zentripetalen Diffusion der HO-Ionen des Natriumsilicats die größere Bedeutung beizumessen ist. — Nebenbei sei erwähnt, daß die so erfolgende, bisher unbeachtet gebliebene Überschichtung des Wasserglases mit Eisenchloridlösung später zu dem gleichen Effekt führen kann, wie er anfangs geschildert wurde: daß sich diese Lösung nämlich an der Glaswand wieder nach unten arbeiten kann.

Steigt ein Schlauch zu langsam und nach einiger Zeit gar nicht mehr aufwärts, so fehlt natürlich darin die Zirkulation. Es tritt dann bald eine Verstopfung desselben mit Eisenhydroxyd ein. Anlaß dazu ist besonders in dem Fall vorhanden (zu welchem Pendants in der Dynamik der geologischen Magmenergüsse zu finden sind), daß ein anderer Schlauch schon oben angelangt und so gewissermaßen ein Ventil für die Wirkungen des osmotischen Drucks geschaffen ist.

Natürliche Gebilde, deren Genese vielleicht eine ähnliche wie die der letztgenannten Präparate war, finden sich in den aus vielen parallelen Röhren aufgebauten Achaten, die man zuweilen bei Algenrod antrifft, bei einigen stalaktitenähnlichen Achaten aus Brasilien und schließlich in den seltsamen Kanälen, welche manche Achate durchsetzen oder die Zentren von Amethystkuppen darstellen. In allen ist ein rotes bis schwarzes Eisenpigment enthalten.

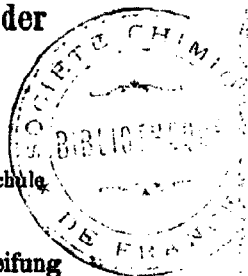
Zusammenfassung: Überschichtet man Wasserglas mit Eisenchloridlösung, so kann die Bildung von Ferrisilicat vollkommen ausbleiben und nur Kieselsäure und Eisenhydroxyd entstehen. Kombinationen mit einem derartigen Reaktionsverlauf mögen die von Jordis beschriebenen Resultate veranlaßt haben.

Zur Kenntnis der Glycerinester der Benzoe- und Myristinsäure und über partielle Verseifung der Triglyceride;

von

A. Lipp und P. Miller.

[Mitteilung aus dem org.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule München.¹⁾]



Alder Wright²⁾ vermutete zuerst, daß die Verseifung der Triglyceride in drei Stadien vor sich gehe, indem als intermediäre Produkte Di- und Monoglyceride auftreten.

Geitel³⁾ suchte durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes das notwendige Auftreten von Mono- und Diglyceriden bei der Hydrolyse von Triglyceriden zu beweisen und begründete seine Theorie durch physikalisch-chemische Versuche.

Bei der Bedeutung, welche diese Anschauungsweise nicht nur für die Analyse, sondern auch für die Technik hat, schien es Lewkowitsch⁴⁾ von Wichtigkeit, die, wenn auch nur vorübergehende Existenz von Mono- und Diglyceriden experimentell nachzuweisen. Bei der Aussichtslosigkeit, die in einem partiell verseiften Fette vorhandenen Mono- und Diglyceride quantitativ zu trennen, versuchte er diese durch Anwendung analytischer Methoden nachzuweisen. Er ging von der Erwägung aus, daß bei quadrimolekularem Verlauf der Reaktion eine partiell verseifte Probe nach dem Auswaschen des Glycerins keine Acetylgruppen aufnehmen könne, d. h. die Acetylzahl der unverseiften Fettmasse gleich Null sein mußte. Es gelang ihm in einer großen Reihe von Versuchen nachzuweisen, daß partiell verseifte Fette mit fortschreitender Verseifung anwachsende

¹⁾ Paul Miller, Diss., Techn. Hochschule, München 1912.

²⁾ Animal and vegetable fats and oils. London 1894, p. 10.

³⁾ Dies. Journ. [2] 55, 429 (1897); 57, 113 (1898).

⁴⁾ Ber. 33, 89 (1900); 36, 175 u. 3766 (1903).

Acetylzahlen zeigen. Diese Tatsache spricht für die Theorie der stufenweisen Verseifung.

Allerdings kann man nach Lowkowitsch bei praktischer Ausführung der Hydrolyse nicht erwarten, daß die drei Phasen in bestimmter Reihenfolge nacheinander Platz greifen. Man wird vielmehr finden, daß zu ein und derselben Zeit 1 Mol. Diglycerid in Monoglycerid und Fettsäure oder 1 Mol. Monoglycerid zu Glycerin und Fettsäure zerfällt, während 1 Mol. Triglycerid noch unzersetzt ist oder durch die erste Phase hindurchgeht.

Im Gegensatz zu dieser Anschauung nimmt Henriques¹⁾ an, daß bei der Verseifung von Fetten Mono- und Diglyceride nicht gebildet werden. Bei seinen Verseifungsversuchen mit Leinöl und Mandelöl in alkoholischer Lösung fand er, daß schon bei Anwesenheit geringer Mengen Alkali nach ganz kurzer Einwirkungsdauer die Äthylester der Fettsäuren gebildet werden. Er konnte aber auch bei nur teilweiser Umsetzung in Äthylester im unverseiften Rückstand kein Mono- und Diglycerid finden, und schließt sich der alten, 1857 von Bouis²⁾ ausgesprochenen Ansicht an, welche sagt: „Man könnte glauben, es entstände durch Behandeln des Stearins mit einer kleinen Menge Alkali Mono- und Distearin. Die zahlreichen und abgeänderten Versuche, die ich gemacht habe, liefern immer nur Glycerin und unverändertes Tristearin. — Die neutralen Fette sind betrachtet worden als bestehend aus 3 Äq. Säure und 1 Äq. Glycerin. Man wird also, wenn man 1 Äq. Säure durch 1 Äq. Base ersetzen läßt, ein neutrales Salz erhalten und infolge dieser molekularen Erschütterung wird die geringste Ursache hinreichen, um Wasser zu binden und die zwei anderen Äquivalente säurefrei zu machen“.

Zum Schlusse unterzieht Henriques die Arbeit Geitels einer Kritik. Er nennt die experimentellen Ergebnisse Scheinbeweise und erklärt gemäß seiner Erfahrung, daß Geitel bei seinen partiellen Verseifungsversuchen Äthylester, rein oder gemischt mit Glyceriden, unter den Händen gehabt hätte, und daß hierfür alle seine experimentellen Angaben stimmten.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 333 u. 697 (1898).

²⁾ Dies. Journ. 52, 308 (1857).

Bekräftigt werden die Ansichten von Henriques durch eine Arbeit des Italieners Balbiano¹⁾, welcher zeigte, daß den Versuchsergebnissen von Lewkowitsch keinerlei Beweiskraft innewohne, daß sie vielmehr häufig die alte Theorie stützen. Bei seinen partiellen Verseifungsversuchen, die er mit 10 Prozent Natronlauge an Glycerintribenzoat ausführte, stellte der unverseifte Rückstand immer wieder unverändertes Tribenzoat dar. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse kann Balbiano die von Lewkowitsch aufgestellte Hypothese einer stufenweisen Hydrolyse nicht annehmen und tritt für den quadrimolekularen Verlauf des Verseifungsprozesses ein.

Auch J. Marcusson²⁾ konnte bei einer Überprüfung der Versuche von Lewkowitsch keinerlei Resultate erzielen, welche auf die Bildung von Mono- und Diglyceriden hinwiesen. Neben der Verseifung mit wäßrigen Alkalien zog Marcusson auch das enzymatische Fettspaltungsverfahren heran, hoffend, daß bei dem denkbar mildesten Eingriff in der Kälte sich Mono- und Diglyceride bilden könnten. Ferner suchte er eine Anreicherung dieser Körper zu erlangen durch Entfernung der freien Fettsäuren aus dem Reaktionsprodukt der unvollständigen Verseifung. Die Resultate ließen zwar den Schluß auf Gegenwart geringer Mengen Mono- und Diglycerid zu, jedoch glaubt Marcusson, die höheren Acetylzahlen richtiger auf Veränderungen der Fettsäuren, z. B. Sauerstoffaufnahme, Anhydridbildung usw., zurückführen zu müssen.

Fanto³⁾ erwägt noch den dritten möglichen Fall, welcher jedoch nur theoretisches Interesse besitzt, nämlich, daß die Reaktion genau genommen wohl stufenweise, praktisch aber quadrimolekular verläuft. Dieser Fall könnte eintreten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Verseifung von Diglycerid zu Monoglycerid und von Monoglycerid zu Glycerin und Fettsäure sehr groß sind, so daß in keinem Momente größere, analytisch bestimmbare Mengen des Di- und Monoglycerids sich vorfinden. Es würde dann die in Wirklichkeit stufenweise verlaufende Reaktion als eine quadrimolekulare erscheinen.

¹⁾ Ber. 36, 1571 (1903); 37, 155 (1904).

²⁾ Ber. 39, 3466 (1906) und 40, 2905 (1907).

³⁾ Mon. Chem. 25, 919 (1904).

Zum Nachweis eventuell auftretender Mono- und Diglyceride bei der partiellen Verseifung geht Fanto von der Erwägung aus, daß bei quadrimolekularem Verlauf der Reaktion in der Verseifungsflüssigkeit eine der verbrauchten Menge Kalilauge entsprechende Menge Glycerin vorzufinden sein müßte. Bei seinen Versuchen fand er nun nie weniger Glycerin, wie es einem quadrimolekularen Verlauf entsprechen würde.

Später stellten Fanto und Stritar¹⁾ Versuche über den Verlauf der Verseifung an und konstatierten, daß beim Verseifen im homogenen Systeme die in den unverseift gebliebenen Anteilen enthaltenen Glycerinmengen größer waren als im ursprünglichen Fett. Sie nahmen deshalb die Bildung von Zwischenstufen an. Dagegen sollte die Verseifung durch wäßrige Kalilauge direkt, d. h. tetramolekular verlaufen.

In der Folge erschienen Arbeiten von Kremann²⁾, welcher auf Grund physikalisch-chemischer Versuche und mathematischer Berechnung der Reaktionskinetik der Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin in homogener wäßriger Lösung einen bimolekularen Verlauf der Reaktion feststellte.

In einer theoretischen Untersuchung kommt Wegscheider³⁾ zu der Ansicht, daß die Verseifung der Glycerinester stufenweise unter Bildung aller möglichen Isomeren erfolgt. Besonders ist noch die Bemerkung Wegscheiders hervorzuheben, daß das Fehlen nachweisbarer Mengen von Mono- und Diglyceriden bei der Verseifung unlöslicher Triglyceride im heterogenen System durch wäßrige Lösungen auch bei stufenweiser Verseifung zu erwarten und daher kein Beweis gegen diesen Reaktionsmechanismus sei.

Die von uns erhaltenen Resultate haben diese Voraussetzung nicht bestätigt.

Für den stufenweisen Verlauf der Verseifung im homogenen System sprechen weiter Resultate, die Jul. Meyer⁴⁾ bei der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit an Glykoldi- und monoacetat, sowie an Glycerintriacetat erhalten hat.

¹⁾ Mon. Chem. 28, 383 (1907); 29, 299 (1908).

²⁾ Mon. Chem. 27, 607 (1906); 29, 23 (1908).

³⁾ Mon. Chem. 29, 83 u. 233 (1908).

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 186 u. 485 (1907).

ferner die Resultate, welche Fortini¹⁾ bei analoger Untersuchung des Trioleins erhielt, die erst nach Abschluß unserer Arbeit veröffentlicht wurden. Fortini ermittelte auch noch die Acetylzahlen in den einzelnen Stadien der Verseifung, die für seine Annahme sprechen.

Die umfassende Arbeit von J. Kellner²⁾ zeigt, daß die schwebende Frage nicht nur theoretisches Interesse, sondern auch praktischen Wert besitze. Bei der allmonatlichen Betriebsabrechnung der von ihm geleiteten Autoklavenverseifung ergab sich ein regelmäßiger Verlust von 10—11% Glycerin der theoretischen Menge, welche gemäß der gebildeten Fettsäure hätte erhalten werden müssen. Da durch genaue Versuche festgestellt war, daß der durch die Betriebsverhältnisse bedingte Verlust an Glycerin nur ca. 0,9% der insgesamt abgespaltenen Menge betragen könne, so lag die Annahme nahe, daß der Verlust der Bildung von Di- und Monoglyceriden zuzuschreiben sei.

Zum experimentellen Nachweis untersuchte Kellner Proben partiell gespaltenen Palmkernöles, welche aus dem Autoklavenprozeß resultierten, und konnte feststellen, daß der Glyceringehalt derselben größer ist, als nach der Menge der freien, abgespaltenen Fettsäuren und unter Annahme einer quadrimolekularen Spaltung möglich wäre. Ferner lag die Verseifungszahl des nach der partiellen Verseifung isolierten Neutralfettes bedeutend unter dem Werte derjenigen des verwendeten Ausgangsmaterials. Kellner schloß daraus, daß sich in einem im Autoklaven partiell verseiften Fettkörper Mono- und Diglyceride vorfinden.

Ähnlich wie die Spaltung im Autoklaven verläuft nach seiner weiteren Veröffentlichung³⁾ die Hydrolyse der Fette bei Anwendung von Twitchells Reaktiv und dem Ferment des Ricinussamens.

Dem entgegen konnte er bei Verseifung eines gepreßten Palmkernöles mit Kalilauge und nach Kriebitz mit Kalk keinerlei Resultate erzielen, welche auf einen bimolekularen Verlauf des Prozesses hinwiesen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 1117 (1912).

²⁾ Chem. Ztg 1909, S. 33, 453, 661, 993.

³⁾ Chem.-Ztg. 33, 661, 693 (1909).

Nach Abschluß unserer Versuche erschien eine Arbeit von Ad. Grün und O. Corelli¹⁾, welche die stufenweise Verseifung von Fetten mit Schwefelsäure behandelt, worin das Auftreten von Diglyceriden sehr wahrscheinlich gemacht wird. Monoglyceride wurden aber unter den Zersetzungsprodukten nicht aufgefunden.

In einer ebenfalls erst vor kurzem erschienenen Abhandlung von van Eldik Thieme²⁾ wird der Nachweis erbracht, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Trilaurin neben Di- auch Monolaurin entsteht.

Marcusson³⁾ kommt in einer Arbeit, die in jüngster Zeit veröffentlicht wurde, durch Bestimmung der Acetylzahlen in teilweise verseiften Fetten zu einer Ansicht, die von seiner früheren, weiter oben erwähnten abweicht, daß nämlich auch im inhomogenen System die Verseifung der Glyceride stufenweise erfolge.

Aus dem Dargelegten geht hervor, daß der molekulare Verlauf der Hydrolyse von Glyceriden vielfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen war, ohne daß sie, wenn man von dem Verhalten zu Schwefelsäure absieht, zu völlig sicheren Resultaten geführt haben, namentlich weil die zu erwartenden Zwischenprodukte, nämlich Mono- und Diglyceride, nicht isoliert werden konnten.

Im folgenden ist nun nochmals versucht worden, die Frage endgültig dadurch zur Lösung zu bringen, daß anstatt eines natürlichen Fettes chemisch reine Glycerinester in verschieden geleiteter Weise partiellen Verseifungen unterzogen wurden, und zwar mittels Ätzalkalien in verschiedenen Lösungsmitteln und mittels überhitzten Wassers. Man durfte so hoffen, Nebenreaktionen und Nebenprodukte zu vermeiden, welche bei Anwendung natürlicher Fette den Reaktionsverlauf verschleiern. Außerdem war es unter den erwähnten Bedingungen wahrscheinlicher, daß etwa auftretende Mono- und Diglyceride sich leichter würden nachweisen und isolieren lassen.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 665 (1912).

²⁾ Dies. Journ. [2] 85, 284 (1912).

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 173 (1913).

Darstellung und Eigenschaften der Glycerinbenzoate.

Für unsere Versuche kamen nur die α -Mono- und α,α -Diester des Glycerins, sowie seine Triester in Betracht, weshalb wir die β -Mono- und α,β -Diester nicht berücksichtigten. Bisher sind das Mono- und Dibenzolat nach unseren Erfahrungen nicht im reinen Zustande beschrieben und wahrscheinlich auch nicht rein erhalten worden. Auch die Angaben über den Schmelzpunkt des Tribenzoats sind sehr verschieden, so daß man annehmen muß, es habe selten im reinen Zustand vorgelegen.

Um Wiederholungen für Vergleichszwecke zu vermeiden, seien die erforderlichen berechneten Konstanten der Benzoate in folgender Tabelle vorausgeschickt.

Nr.	Verbindung	Analyse		Verseifungszahl
		C	H	
1	$C_3H_5(OH)_2OOC C_6H_5$ Monobenzolat	61,22	6,12	286,5
2	$C_3H_5OH(OOC C_6H_5)_2$ Dibenzolat	68,00	5,88	374,3
3	$C_3H_5(OOC C_6H_5)_3$ Tribenzolat	71,29	4,95	417,0

a) Glycerinmonobenzolat.

Es wurde zuerst von Berthelot¹⁾ durch 15—20 stündiges Erhitzen von Benzoesäure mit Glycerin auf 275° erhalten. Nach Berthelot stellt es ein in Alkohol und Äther äußerst leicht lösliches Öl dar, das sich bei der Destillation zersetzt. Beim Innhalten von Berthelots Angaben erhält man ein ganz dunkles, nach Zersetzungsprodukten riechendes Präparat. Ein wasserhelles Produkt dagegen wird erhalten, wenn man die Luft in den Einschmelzröhren durch Kohlendioxyd ersetzt und nur auf 225° erhitzt.

Es wurden 40 g Benzoesäure (1 Mol.) und 30,5 g Glycerin (1 Mol.) im Bombenrohr 10 Stunden lang unter der erwähnten Bedingung auf die angegebene Temperatur erhitzt. Die beiden Substanzen lösen sich beim Erhitzen leicht gegenseitig auf.

¹⁾ Chimie organ. 2, 108.

Nach dieser Reaktionsdauer bildet der Rohrinhalt ein wasserhelles, dickflüssiges, nicht erstarrendes Öl. Es wurde mit Äther aufgenommen und zur Entfernung der nicht in Reaktion getretenen Benzoesäure mit 10 Prozent. Sodaaflösung durchgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther erschöpft und sämtliche ätherischen Lösungen vereinigt, mit wenig Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Es hinterblieben 31 g eines zähflüssigen Öles, von dem eine Probe zur Bestimmung der Verseifungszahl verwendet wurde. Die Bestimmung der Verseifungszahl nahmen wir in alkoholischer Lösung mit $n/2$ -alkoholischer Kalilauge durch $1/2$ stündiges Kochen im Wasserbad unter Rückflußkühlung und Zurücktitrierung mit $n/2$ -Salzsäure vor.

Als Verseifungszahl wurde 338,2 gefunden; demnach liegt ein Gemisch von Mono- und Dibenzolat vor. Die Trennung beider gelingt leicht und gründet sich auf die bisher unerwähnte Löslichkeit des Monobenzoats in Wasser, während das Dibenzolat darin unlöslich ist. Das Gemisch wurde fünfmal mit je 100 ccm warmem Wasser ausgezogen, die wäßrige Lösung auf dem Wasserbad abgedampft, einige Zeit lang in den Trockenschrank gebracht und schließlich im Vakuumexsiccator bis zur Konstanz getrocknet. Dadurch wurden 15 g eines farblosen, dickflüssigen Öles erhalten, welches sich nach Verseifungszahl und Analysenwerten als reines Monobenzoat erwies.

1,1850 g brauchten 12,1 ccm $n/2$ -Kalilauge = 0,3388 g KOH.

0,2256 g gaben 0,5056 g CO_2 und 0,1274 g H_2O .

	V.-Z.	C	H	
Gefunden:	285,8;	61,12	6,27 %	(Vgl. Tab.)

Der in Wasser unlösliche Rückstand (ca. 15 g) stellte ein zähflüssiges Öl dar, welches nach der ermittelten Verseifungszahl noch kein reines Dibenzolat war. Es wurde daher nochmals mit warmem Wasser behandelt, wodurch noch geringe Mengen Monobenzoat in Lösung gingen. Das unlösliche Öl wurde nun bis zur Gewichtskonstanz im Heißwasserschrank getrocknet.

0,8130 g verbrauchten 10,9 ccm $n/2$ -Kalilauge = 0,3052 g KOH.

0,2026 g gaben 0,5041 g CO_2 und 0,1024 g H_2O .

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	375,4;	67,86	5,62 %

Es lag also reines Dibenzoat vor. Wir versuchten es aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert zu erhalten, was jedoch nicht gelang.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzoesäure auf 1 Mol. Glycerin unter den oben erwähnten Bedingungen entsteht also nicht nur Mono-, sondern auch Dibenzoat. Tribenzoat bildet sich dabei nicht. Man darf wohl annehmen, daß es α - bzw. α, α -Derivate des Glycerins sind.

Aus der beim Ausschütteln mit 10 Prozent. Sodalösung erhaltenen wäßrigen Flüssigkeit konnten nach dem Eindampfen noch einige Gramm Monobenzoat gewonnen werden, welche sich der Ausschüttelung mit Äther entzogen hatten.

Auch nach dem von Romburgh¹⁾, Krafft²⁾ und Guth³⁾ empfohlenen Verfahren, Glyceride künstlich herzustellen, versuchten wir direkt zum reinen Monobenzoat zu gelangen.

10 g α -Monochlorhydrin wurden mit 13 g Natriumbenzoat in einem Kolben vermennt und 2 Stunden lang im Ölbad auf 175° unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Reaktionsprodukt war ein gelbbraunliches Öl, unter dem sich eine Chlornatriumkruste befand. Um sicher alles Chlorhydrin zur Reaktion zu bringen, wurde nochmals mit einem Überschuß von 5 g Natriumbenzoat in gleicher Weise eine Stunde lang erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde nun mit absolutem Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 13,6 g eines zähflüssigen, bräunlichen Öles, welches chlorfrei war, jedoch schwach saure Reaktion zeigte. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit 2 Prozent. Sodalösung wurde die freie Säure weggenommen. Von einer Probe des aus der Ätherlösung gewonnenen Öles bestimmten wir die Verseifungszahl.

1,4218 g verbrauchten 17,6 ccm n/2-Kalilauge = 0,4928 g KOH.

V.-Z. = 346,6.

Demnach lag ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat vor, auch konnte Tribenzoat darin enthalten sein. Durch fünfmaliges Ausziehen mit warmem Wasser wurde daraus gelblich

¹⁾ J. B. 1881, S. 508.

²⁾ Ber. 36, 4339 (1903).

³⁾ Inaug.-Dissertation, Rostock 1902.

370 Lipp u. Miller: Zur Kenntnis der Glycerinester etc.

gefärbtes Monobenzoat, in überwiegender Menge jedoch wasserunlösliches Dibenzoat erhalten.

Vom Monobenzoat verbrauchten

0,7644 g 19,8 ccm n/5-Kalilauge = 0,2162 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 282,7;

vom Dibenzoat

1,2910 g 17,2 ccm n/2-Kalilauge = 0,4816 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 373,1.

Aus dem Dibenzoat konnten durch Auflösen in Alkohol und Stehenlassen der Lösung keine Krystalle von Tribenzoat abgeschieden werden. Nach unseren Erfahrungen lassen sich auf diese Weise leicht auch geringe Mengen des Tribenzoats von dem Dibenzoat trennen. Auch nach der Verseifungszahl konnte nur reines Dibenzoat vorliegen.

Wider Erwarten entsteht also bei der Einwirkung von Natriumbenzoat auf α -Monochlorhydrin nicht nur Mono-, sondern sogar in größerer Menge Dibenzoat. Es ist daher dieses Verfahren nicht so vorteilhaft, als es von verschiedenen Autoren bisher für die Gewinnung von Monoglyceriden angesehen wurde, wenigstens nicht für die Darstellung des betreffenden Benzoats. Diese Erfahrungen wurden später auch bestätigt durch die Resultate, welche van Eldik Thieme¹⁾ bei der Darstellung des Mono- und Diglycerids der Laurinsäure erhielt. Auch die Umsetzung zwischen Silberbenzoat und Monochlorhydrin findet nicht glatt statt.

Das Glycerinmonobenzoat ist im reinen Zustand ein farbloses, dickes Öl, welches sich bei der Destillation zersetzt. Mit heißem Wasser ist es in jedem Verhältnis mischbar, in kaltem dagegen ist es ziemlich schwer löslich. Es ist dies eine wertvolle Eigenschaft für seine Reingewinnung. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich, läßt sich jedoch aus wäßrigen Lösungen nicht leicht mittels Äther ausziehen. Schwer löst es sich in Petroläther, leichter in Benzol. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Beim Trocknen sind die letzten Spuren von Wasser nur schwer zu entfernen. In diesen beiden Eigenschaften und der Löslichkeit in Wasser gleicht es dem Glycerin, unterscheidet sich aber davon durch seine Löslichkeit in Äther.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 284 (1912).

b) Glycerindibenzoat.

Über diese Verbindung finden sich in der Literatur ebenfalls nur ungenügende Angaben, es scheint bisher noch nicht im reinen Zustand erhalten worden zu sein. Zu seiner Darstellung gingen wir von Glycerin und Benzoesäure aus, nur wählten wir auf 1 Mol. Glycerin 2 Mol. Benzoesäure.

40 g Benzoesäure und 15,24 g Glycerin schlossen wir, wie bei der Darstellung des Monobenzoats, in ein Bombenrohr ein und erhitzen 10 Stunden lang auf 225°. Nach der unter a) angegebenen Methode wurde das Reaktionsprodukt weiter verarbeitet und 9,5 g in Wasser lösliches Monobenzoat und 24 g eines in Wasser unlöslichen Öles erhalten, welches die Konstanten des Dibenzoats besaß.

1,5172 g verbrauchten 20,2 ccm n/2-Kalilauge = 0,5656 g KOH.
0,1808 g gaben 0,4492 g CO₂ und 0,0882 g H₂O.

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	372,8;	67,78	5,42 %.

Tribenzoat ließ sich darin nicht nachweisen.

Also auch bei der Einwirkung von 2 Mol. Benzoesäure auf 1 Mol. Glycerin entsteht ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat nur mit dem Unterschied, daß unter diesen Bedingungen das Dibenzoat wesentlich vorwiegt.

Nach den in der Literatur gemachten Angaben sollte man erwarten, daß aus α -Dichlorhydrin und Natriumbenzoat ein ziemlich reines Dibenzoat entstehe, was jedoch nach unseren Versuchen nicht der Fall ist.

10 g α -Dichlorhydrin wurden mit 22,5 g Natriumbenzoat (2 Mol.) in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Ölbad 2 Stunden lang auf 190° erhitzt. Da sich das mittels Äthers vom gebildeten Kochsalz getrennte Reaktionsprodukt noch chlorhaltig erwies, wurde es nach guter Vermengung mit 5 g Natriumbenzoat nochmals 3 Stunden lang auf 190° erhitzt. Das nunmehr resultierende, gelblich gefärbte Öl wurde den beigemengten Salzen mit Äther entzogen und die ätherische Lösung mit wenig Sodalösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Die Verseifungszahl des getrockneten Produktes wurde zu 370,4 gefunden. Nach diesem Resultat würde ein nicht ganz reines Dibenzoat vorliegen. Die nähere Unter-

suchung ergab aber, daß ein Dibenzoat vorlag, dem geringe, sich gegenseitig kompensierende Mengen von Mono- und Tribenzoat beigemischt waren. Durch Digestion mit warmem Wasser konnten geringe Mengen eines Öles in Lösung gebracht werden.

0,2886 g davon verbr. 14,8 ccm n/10-Kalilauge = 0,0828 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 237,2.

Es war also Glycerinmonobenzoat. Durch dessen Wegnahme wurde die Verseifungszahl des in Wasser unlöslichen Teiles weit über die des Dibenzoats erhöht, nämlich auf 400,2. Es mußte daher ein Gemisch von Di- und Tribenzoat vorliegen. Zur Abscheidung des Tribenzoats wurde das Gemenge in 96 prozent. warmem Alkohol gelöst und die Lösung der Ruhe überlassen. Nach einiger Zeit schieden sich seidenglänzende, nadelförmige Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 76° besaßen und die Verseifungszahl des Tribenzoats gaben.

0,4610 g verbrauchten 6,8 ccm n/2-Kalilauge = 0,1904 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 413,0.

Als nach starkem Einengen der Mutterlauge keine Krystalle mehr zur Abscheidung kamen, wurde der Rest der Lösung vollkommen eingedunstet und das zurückgebliebene Öl im Vakuumexsiccator getrocknet.

1,5578 g verbrauchten 20,9 ccm n/2-Kalilauge = 0,5852 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 375,7.

Es war daher Dibenzoat.

Bei der Einwirkung von Natriumbenzoat auf α -Dichlorhydrin bildet sich also neben Dibenzoat, welches die Hauptmenge ausmacht, auch Mono- und Tribenzoat. Ähnliche Beobachtungen machte van Eldik Thieme¹⁾ bei der Darstellung des entsprechenden Laurinats.

Das von uns erhaltene Dibenzoat, wohl die α, α -Verbindung, stellt ein zähflüssiges Öl dar, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht krystallisiert erhalten werden kann und sich nicht ohne Zersetzung destillieren läßt. In Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform ist es leicht, in Petroläther schwer, in Wasser unlöslich. Nach Baumann²⁾ soll es ein krystallisier-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 19, 3218 (1886).

barer Körper vom Schmelzpunkt 70° sein. Was Baumann als Dibenzolat ansprach, dürfte nach unseren Versuchen unreines Tribenzolat gewesen sein.

In neuester Zeit hat Grün¹⁾ diesen Ester — „Flüssiges α, α -Dibenzoin“ — gleichfalls als ein zähes Öl erhalten, und zwar durch Erwärmen von festem Dibenzoin mit einer Mischung von 1 Teil Glycerin und 4 Teilen Schwefelsäure auf 80° . Grün gibt nicht genauer an, von welchem Dibenzoin er ausging; es scheint aber unreines Tribenzolat gewesen zu sein, wie man es nach Baumann erhält, weil er den Schmelzpunkt des festen Dibenzolats zu 70° anführt. Er nimmt an, daß das α, α -Dibenzolat in zwei Formen auftreten könne. In der einen sei es im überschmolzenen Zustand vorhanden, in der anderen bilde es eine feste, krystallinische Verbindung, die bei 70° schmelze. Diese Annahme ist nach den obigen Mitteilungen hinfällig, da das α, α -Glycerindibenzolat nicht fest erhalten werden kann. In Wirklichkeit hat Grün das Tribenzolat, welches in seinem Dibenzoin enthalten war, durch Erwärmen mit Schwefelsäure verseift, so daß er schließlich tatsächlich nur mehr Dibenzolat vor sich hatte.

c) Glycerintribenzolat.

Es diente als Ausgangsmaterial für die späteren Verseifungsversuche und wurde im Prinzip nach Baumanns Methode hergestellt. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycerin war schon öfter Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen. Stohmann, Rodatz und Herzberg²⁾ erhielten durch kräftiges Schütteln unter Abkühlung aus 1 Mol. Glycerin und 4—5 Mol. Benzoylchlorid in alkalischer Lösung zum überwiegenden Teil Glycerintribenzolat vom Schmp. $72,4^{\circ}$ — 73° .

Baumann³⁾ hingegen fand, daß bei diesem Verfahren ein festes Estergemenge gebildet wird, welches zum größten Teil aus Glycerindibenzolat vom Schmp. 70° bestehen soll. Ein Jahr später prüfte Dietz⁴⁾ die Reaktion und fand, daß bei Anwendung verschiedener Mengen von Benzoylchlorid gemäß

¹⁾ Ber. 45, 3691 (1912).

²⁾ Dies. Journ. 36, 355 (1887).

³⁾ Ber. 19, 3221 (1886).

⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 472.

seinen Analysenergebnissen immer Gemische von Di- und Tribenzoat auftreten. Schließlich hatte Balbiano¹⁾ die Reaktion ausführlich untersucht und kommt zu dem Resultat, daß „das erste und auch einzige Produkt, welches beim Benzoylieren des Glycerins mittels der Baumannschen Methode entsteht, das Tribenzoat ist“.

Diese sich widersprechenden Angaben veranlaßten uns, den Verlauf dieser Reaktion eingehender zu studieren. Beim ersten Versuch ließen wir auf eine Lösung von 1 Mol. Glycerin in 10prozent. Natronlauge 5 Mol. Benzoylchlorid einwirken. 20 g Glycerin wurden in einem starkwandigen Gefäß mit 650 ccm 10prozent. Natronlauge gelöst und in einer Kältemischung gekühlt. Unter beständigem Rühren ließen wir dann 152,2 g Benzoylchlorid zutropfen. Die Temperatur stieg hierbei von -5° auf $+5^{\circ}$. Das Reaktionsprodukt bildete eine zähe, weiße Masse, welche sich schwer von dem überschüssigen Benzoylchlorid befreien ließ. Sie wurde in eine 2prozent. Natronlauge gebracht und häufig mit derselben durchgeschüttelt, wobei sie nach mehreren Stunden ganz erstarrte. Durch Verreiben des festen Körpers mit verdünnter Natronlauge in einer Reibschale verlor er den Geruch nach Benzoylchlorid alsbald völlig. Der gut ausgewaschene und getrocknete Körper, der in einer Ausbeute von 85% (auf das angewandte Glycerin bezogen) entstand, wurde in heißem Alkohol gelöst und in mehreren Fraktionen zur Krystallisation gebracht. Das Tribenzoat krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, welche sich charakteristisch zu Büscheln vereinigen. Die erste Fraktion, welche die Hauptmenge bildete, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte, schmolz bei 76° . Der Schmelzpunkt der folgenden Fraktionen lag zwischen 74° und 70° , konnte aber durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol auf 76° erhöht werden. In der Mutterlauge dieser Krystallfraktionen reicherte sich ein öliges, dickflüssiger Stoff an (ca. 0,5 g), welcher auch bei längerem Stehen nicht fest wurde und wohl in der Hauptsache aus Di-benzoat bestand. Die beim Umkrystallisieren des Tribenzoats aus der Mutterlauge erhaltenen geringen öligen Anteile hatten

¹⁾ Ber. 37, 155 (1904).

die Verseifungszahl 395,5 und bestanden daher aus einem Gemisch von Di- und Tribenzoat. In der ursprünglichen alkalischen Reaktionsflüssigkeit nebst den Waschwässern konnten nach dem Abscheiden der Benzoesäure noch 2,8 g Glycerin nachgewiesen werden. Trotzdem ein Überschuß von 2 Mol. Benzoylchlorid angewendet wurde, ist doch nicht alles Glycerin verestert worden.

Die Krystallfraktionen vom Schmp. 76° stellen reines Tribenzoat dar.

2,2180 g verbrauchten 33,0 ccm n/2-Kalilauge = 0,9240 g KOH.

0,1546 g gaben 0,4041 g CO_2 und 0,0704 g H_2O .

	V-Z.	C	H
Gefunden:	417,5;	71,23	5,06 %.

Das Glycerintribenzoat krystallisiert in langen seiden-glänzenden Nadeln, die meist büschelig verwachsen sind. In der Literatur werden abweichende Angaben über seinen Schmelzpunkt gemacht: $70,5^{\circ}$ Fritsch¹⁾, $72,4^{\circ}$ — 73° Stohmann²⁾, 74° van Romburg³⁾, $71,5^{\circ}$ — 72° Balbiano.⁴⁾ Nur Skraup⁵⁾ gibt den Schmelzpunkt gleichfalls zu 76° — $76,5^{\circ}$ an.⁶⁾ Ein niedrigerer Schmelzpunkt kommt nach unseren Erfahrungen einem Tribenzoat zu, das mehr oder weniger mit Dibenzoat verunreinigt ist. Das Tribenzoat läßt sich nicht ohne Zersetzung destillieren. Bei einem Destillationsversuch unter 11 mm ging bei 240° Glycerin über, während sich der Hals des Fraktionskolbens mit Benzoesäure beschlug. Es ist ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht in Äther, Aceton und Benzol, schwerer in Petroläther und unlöslich in Wasser.

Verwendet man auf 1 Mol. Glycerin nur 4 oder 3 Mol. Benzoylchlorid, so sinkt die Ausbeute an Tribenzoat auf 50—45%. Hierbei werden größere Mengen nicht krystallisierender, öliger Körper erhalten, deren Verseifungszahl 380,4 betrug, was wieder auf ein Gemisch von Di- und Tribenzoat hinweist, und zwar mit ersterem Ester in vorwiegender Menge.

In der alkalisch wäßrigen Lösung, welche anfangs von dem Benzoylprodukt getrennt wurde, konnte kein Monobenzoat

¹⁾ Ber. 24, 779 (1891).

²⁾ Dies. Journ. 36, 353 (1887).

³⁾ J. B. 1882, S. 650.

⁴⁾ Ber. 36, 1671 (1903).

⁵⁾ Mon. Chem. 10, 393 (1889).

⁶⁾ Vgl. Marcusson, Zeitschr. f. ang. Chem. 1913, S. 173.

376 Lipp u. Miller: Zur Kenntniss der Glycerinester etc.

nachgewiesen werden, wahrscheinlich ist dieses in der alkalischen Flüssigkeit der Hydrolyse anheim gefallen.

Ist bei der Benzoylierung ein Überschuß von Glycerin vorhanden, so entstehen neben Tribenzoat auch Di- und Monobenzoat.

Als in ganz ähnlicher Weise, wie oben erwähnt, zu 230 ccm 10prozent. Natronlauge und 100 g Glycerin (2 Mol.) 76 g Benzoylchlorid (1 Mol.) zugefügt wurden, bildete sich eine ölige Masse, die auch nach dem Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid nicht erstarrte. Die wäßrige Lösung wurde abgossen, das Estergemisch in Äther gelöst und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 44 g eines wasserklaren, zähflüssigen Öles, in welchem sich bei längerem Stehen Krystalle ausbildeten. Die Masse wurde mehrere Male mit warmem Wasser extrahiert, wodurch 5 g Monobenzoat in Lösung gingen.

1,0276 g verbrauchten 10,4 ccm n/2-Kalilauge = 0,2912 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 283,4.

Der in Wasser unlösliche Teil wurde in warmem Alkohol gelöst und der Ruhe überlassen, wodurch 22 g Tribenzoat in den charakteristischen büschelig verwachsenen Nadeln sich abschieden. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie den Schmp. 76° und die richtige Verseifungszahl.

2,3216 g verbrauchten 34,4 ccm n/2-Kalilauge = 0,9632 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 414,8.

Nachdem sich aus der eingeeengten alkoholischen Lösung keine Krystalle mehr ausschieden, wurde der Alkohol ganz verdunstet. Die letzten Reste Tribenzoat, welche das Dibenzoat noch gelöst enthalten konnte, wurden durch wiederholtes Ausziehen mit kleinen Mengen Petroleumäther entfernt. Das Tribenzoat ist in diesem Lösungsmittel bedeutend leichter löslich als das Dibenzoat. Eine Probe des so resultierenden, ca. 17 g betragenden dickflüssigen Öles besaß die Verseifungszahl des Dibenzoates.

1,4204 g verbrauchten 19,1 ccm n/2-Kalilauge = 0,5348 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 376,5.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der Benzoylierung von Glycerin mit weniger als 5 Mol. Benzoylchlorid neben

Tribenzoat größere Mengen von Di- und Monobenzoat entstehen, ferner zeigen sie, wie man die drei Ester voneinander trennen kann. Bei Anwendung von 5 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Glycerin entsteht fast ausschließlich Tribenzoat. Die von Albano gemachte Angabe, daß bei der Benzoylierung des Glycerins nach der Baumannschen Methode das erste und einzige Produkt Tribenzoat sei, ist daher nicht richtig. Der von Albano für das Tribenzoat angegebene Schmp. von $71,5^{\circ}$ läßt im Gegenteil vermuten, daß er ein Tribenzoat in Händen hatte, das durch Dibenzoat verunreinigt war. Die Elementaranalyse gibt darüber keinen Aufschluß.

Zu bemerken ist noch, daß Petroläther zum Umkrystallisieren von Tribenzoat ungeeignet ist, wenn es geringe Mengen von Mono- und Dibenzoat enthält. Es bleiben nämlich dann stets gewisse Mengen dieser in Petroläther sehr schwer löslicher Körper beigemengt.

Versuche zur partiellen Verseifung des Glycerintribenzoats.

a) Verseifung in alkoholischer Lösung.

Die Verseifung von Glyceriden in alkoholischer Lösung ist von Kossel und Krüger¹⁾, Bull²⁾, Henriques³⁾, Fanto und Stritar⁴⁾, Kremann⁵⁾ und nach theoretischer physikalisch-chemischer Richtung von Wegscheider⁶⁾ studiert worden. Das Auftreten von Zwischenverbindungen ist zwar durch die Resultate dieser Arbeiten sehr wahrscheinlich gemacht, doch sind sie nicht isoliert worden.

Wir können die Behauptungen von Henriques, daß bei Anwendung einer zur völligen Verseifung ungenügenden Menge alkoholischen Alkalis unter Abspaltung der dem Alkali äquivalenten Menge Benzoesäure und des gesamten Glycerins sich glatt die entsprechende Menge Äthylester bildet, bestätigen.

Bei seinen Versuchen mit Leinöl konnte Henriques feststellen, daß es bei Anwendung von nur 10% der zur völligen Verseifung nötigen Menge Alkalis nicht mehr gelingt,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 321. ²⁾ Chem.-Ztg. 24, 814 (1900).

³⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 11, 338 u. 697 (1898).

⁴⁾ Mon. Chem. 28, 383 (1907); 29, 299 (1908).

⁵⁾ Das. 26, 788 (1905); 29, 23 (1908).

⁶⁾ Das. 29, 88 (1908).

die unverseiften Glyceride total in die Äthylester überzuführen. Bei der Untersuchung des bei der Wasserdampfdestillation verbleibenden Rückstandes erhielt er ferner Zahlen, die seiner Ansicht nach auch auf Gemische von Di- und Triglyceriden bezogen werden konnten. Da er aber später bei einer partiellen Verseifung von Mandelöl Werte erhielt, welche nur wenig von denen des ursprünglichen Mandelöls abwichen, kam er von der Annahme entstandener Mono- und Diglyceride wieder ab und schrieb die früheren Resultate einer partiellen hydrolytischen Spaltung der Triglyceride bei der Wasserdampfdestillation zu. Es sollte nun an dem Glycerintribenzoat untersucht werden, ob bei teilweiser Überführung desselben in Äthylester der nicht umgewandelte Teil noch aus reinem Tribenzoat besteht oder ob nicht doch Mono- und Dibenzoat gebildet worden sind. Wir glaubten zunächst die Bildung des Benzoesäureäthylesters durch Anwendung von verdünntem Alkohol herabdrücken zu können. Aber auch bei Anwendung von 85- und 75prozent. Alkohol war das Resultat dasselbe wie bei Benutzung von 96prozent. Unter 75% konnte der Alkohol nicht gut verdünnt werden, da sonst zur Lösung des Tribenzoats zu große Mengen nötig gewesen wären. Wir versuchten nun durch Verminderung des zugesetzten Alkalis zum Ziele zu kommen.

10 g Tribenzoat wurden in 75 ccm 96prozent. Alkohol gelöst und die klare Lösung mit 7,4 ccm n/2-Kalilauge, das sind 5% der zur völligen Verseifung nötigen Menge, versetzt. Nach 24stündigem Stehen war alles Alkali verbraucht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Versetzen mit dem doppelten Volumen Wasser mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging der verbleibende Rückstand vollständig und rasch bei der Destillation mit Wasserdampf über. Er zeigte alle Eigenschaften des Benzoesäureäthylesters. Aus der wässrigen Lösung wurden Benzoesäure und Glycerin isoliert. Wir erhielten:

- 10,1 g Benzoesäureäthylester, theoretisch 10,6 g.
- 0,4 g Benzoesäure, theoretisch 0,45 g.
- 2,12 g Glycerin, theoretisch 2,28 g.

Also war auch bei Anwendung von nur 5% der zur völligen Verseifung nötigen Menge Alkali und 24stündiger

Einwirkungsdauer eine totale Überführung des unverseiften Glycerids in Äthylester unter gleichzeitiger Abspaltung der ganzen Menge Glycerin erfolgt.

Eine nur teilweise Überführung des unverseiften Benzozats in den Äthylester konnte erst erreicht werden, als bei Anwendung von 5% der theoretischen Menge Alkali die Reaktion nach 2 Minuten durch Titration des noch freien Alkalis zum Stillstand gebracht wurde.

Wie beim vorigen Versuch wurden 10 g Tribenzoat in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 7,4 ccm n/2-Kalilauge versetzt und das Gemisch 2 Minuten lang gut durchgeschüttelt. Hierauf ist der Überschuß des Ätzalkalis unter Verwendung von Phenolphthalein mit 4,3 ccm n/2-Salzsäure weggenommen worden. Die Reaktionsflüssigkeit verdünnten wir mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelten mit Äther aus. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand stellte ein zähflüssiges, gelblich gefärbtes Öl dar, welches den charakteristischen Geruch nach Benzoesäureäthylester besaß.

Bevor wir nun zur Trennung dieses Esters von unverändertem Tribenzoat und möglicherweise vorhandenen Abbauprodukten durch Wasserdampfdestillation schritten, versuchten wir durch Digestion mit warmem Wasser Monobenzoat in Lösung zu bringen. Der wäßrige Auszug lieferte nach dem Abdampfen 1,04 g eines geruchlosen, dickflüssigen Öles.

0,8430 g verbrauchten 21,4 ccm n/5-Kalilauge = 0,2403 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 285,1.

Es lag also Monobenzoat vor.

Der in Wasser unlösliche Teil wurde nun einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bei welcher in kurzer Zeit 4,2 g Äthylester der Benzoesäure übergingen, während 4,4 g eines geruchlosen, zähflüssigen Öles hinterblieben. Die Verseifungszahl desselben betrug 396,6, was auf ein Gemisch von Di- und Tribenzoat schließen ließ. Das Öl wurde daher in warmem 96 prozent. Alkohol gelöst, worauf beim Abkühlen seiden glänzende Nadeln von Tribenzoat sich ausschieden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 76°.

0,7494 g verbrauchten 27,6 ccm n.5-Kalilauge = 0,3102 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 414,1.

Als nach dem starken Einengen der Mutterlauge von dem Tribenzoat sich keine Krystalle mehr bildeten, wurde der Rest des Alkohols vollständig verdunstet und als Rückstand 1,7 g eines gelblich gefärbten, zähflüssigen Öles erhalten. Die Verseifungszahl charakterisierte es als Dibenzoat.

0,9812 g verbrauchten 33,1 ccm n/5-Kalilauge = 0,3717 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 378,8.

Aus der ursprünglichen, von den unverseiften Estern durch Ausschütteln mit Äther befreiten wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit konnten noch 0,2 g Benzoesäure und 0,38 g Glycerin isoliert werden.

Aus diesen Resultaten folgt der sichere Beweis, daß das Triglycerid durch die Verseifung in alkoholischer Lösung stufenweise in Di- und Monoglycerid abgebaut wird und außerdem der Äthylester der entsprechenden Säure entsteht. Ferner folgt daraus, daß die Zwischenprodukte leicht und rasch weiter zerfallen, so daß man bisher nur das Endstadium der Reaktion beobachtete, nämlich den betreffenden Äthylester, Glycerin und das entsprechende Alkalisalz, welches durch Einwirkung des Alkalihydroxyds auf einen der vorhandenen Ester, wahrscheinlich auf das Monoglycerid, gebildet wird. Auffallend ist die Schnelligkeit, mit welcher der stufenweise Abbau des Triglycerids und damit die Bildung des Äthylesters der Benzoesäure stattfindet.

Nicht unerwähnt darf gelassen werden, daß bei der Behandlung einer Probe reinen Tribenzoats mit Wasserdampf von Siedehitze, wie sie zur Trennung des Benzoesäureäthylesters vorgenommen wurde, keinerlei Veränderung des Glycerids beobachtet werden konnte.

b) Verseifung in Acetonlösung.

Da bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel bei der Verseifung von Glyceriden Äthylester entstehen, wodurch sich der Reaktionsverlauf komplizierter gestaltet, verwendeten wir für einen weiteren Versuch in homogener Lösung Aceton. Dieses löst nämlich das Tribenzoat schon in der Kälte leicht, ist mit Wasser mischbar und beteiligt sich an der Verseifungsreaktion nicht.

15 g Tribenzoat wurden in 100 ccm reinem Aceton gelöst. Die klare Lösung versetzten wir nach dem Abkühlen mit

12,4 ccm dreifach normaler Kalilauge (d. i. $\frac{1}{3}$ der zur völligen Verseifung nötigen Menge) und ließen unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit wurde Phenophtalein nicht mehr gefärbt. Es war also alles Ätzkali verbraucht worden. Nach dem Abdestillieren des Acetons versetzten wir den Rückstand mit Wasser und schüttelten mit Äther aus. Von der ätherischen Lösung wurde nach dem Waschen mit wenig Wasser das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterblieb ein zähflüssiges Öl, das nicht unverändertes Tribenzoat sein konnte, um so weniger, als seine Menge 10,43 g betrug und doch nach dem Verbrauch von Ätzkali $\frac{1}{3}$ des angewandten Tribenzoats verseift sein mußte.

In dem Öl ließ sich unschwer wieder ein Gemisch von Mono-, Di- und Tribenzoat feststellen und in oben erwähnter Weise trennen. Beim Behandeln mit warmem Wasser gingen 0,63 g eines farblosen Öles in Lösung.

0,6304 g verbrauchten 15,9 ccm n/5-Kalilauge = 0,1786 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 283,2.

Es war also Monobenzoat.

Das in Wasser unlösliche Öl hatte eine Verseifungszahl von 397,9 und mußte demnach ein Gemisch von Di- und Tribenzoat sein, welches durch Krystallisation aus Alkohol, wie weiter oben schon erwähnt, sich trennen ließ. Es wurden seidenglänzende, nadelförmige Krystalle erhalten, welche sich durch den Schmelzpunkt von 76° und die Verseifungszahl als reines Tribenzoat erwiesen.

1,1052 g verbrauchten 40,8 ccm n/5-Kalilauge = 0,4581 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 414,6.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Tribenzoats, aus der sich keine Krystalle mehr ausschieden, wurde ein Öl (4,6 g) erhalten, das nach seinen Eigenschaften und besonders nach der Verseifungszahl als Dibenzoat erkannt wurde.

0,9182 g verbrauchten 30,5 ccm n/5-Kalilauge = 0,3425 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 375,7.

Der durch diese Resultate erbrachte Beweis für die Anwesenheit von Mono- und Diglycerid findet eine weitere Bestätigung durch die unzureichende Menge Glycerin, welche in der ursprünglichen Verseifungsflüssigkeit gefunden wurde.

Durch Ansäuern der letzteren mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther wurde die der angewandten Menge Ätzkali entsprechende Menge Benzoesäure gewonnen (4,88 g statt 4,54 g nach der Theorie). Die mit Pottasche neutralisierte Lösung wurde vollständig eingedampft und der verbleibende Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Es ergaben sich hierbei nur 0,38 g Glycerin, während bei einem tetramolekularen Verlauf der Reaktion 1,14 g hätten gefunden werden müssen.

Es ist also gelungen, die Bildung von Mono- und Diglycerid bei der partiellen Verseifung in homogener Lösung sicher nachzuweisen.

c) Verseifung mit Wasser bei höherer Temperatur.

Eine in der Technik in großem Maßstabe ausgeführte Art der Verseifung ist die mit gespanntem Wasserdampf im Autoklaven. Diesem Verfahren entsprechende Laboratoriumsversuche führte Henriques¹⁾ aus, indem er Mandelöl 8 Stunden hindurch auf 250°—270° erhitze. Nach der Destillation mit Wasserdampf zeigte der Rückstand nach dem Entfernen von freien Fettsäuren und Glycerin annähernd wieder die Konstanten des Mandelöls und ergab keine Acetylzahl. Dagegen kam J. Kellner²⁾ zu der Annahme, daß bei der partiellen Hydrolyse von Palmkernöl im Autoklaven Mono- und Diglyceride gebildet werden.

Zur Durchführung der partiellen Verseifung mit Wasser wurden von uns 10 g Tribenzoat mit 0,892 g destilliertem Wasser (d. s. $\frac{2}{3}$ der zur völligen Verseifung nötigen Menge) 7 Stunden lang im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte der Rohrinhalt ein zähflüssiges, öliges Aussehen. Mit Äther und Wasser wurde er in einen Scheidetrichter gebracht und zur Entfernung der Benzoesäure mit 10 Prozent Sodalösung durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers ein wasserhelles, zähflüssiges Öl. Durch Behandeln desselben mit warmem Wasser gingen 0,68 g eines dickflüssigen Öles in Lösung.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 697 (1899).

²⁾ Chem.-Ztg. 33, 458 (1909).

0,5020 g verbrauchten 12,7 ccm n/5-Kalilauge = 0,1426 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 285,1.

Es war also Monobenzoat.

Das in Wasser unlösliche Öl (ca. 6,05 g), mit der Verseifungszahl 388,8, war ein Gemisch von Di- und Tribenzoat. Durch Krystallisation aus warmem Alkohol konnte es in einen krystallisierten Körper und ein zähflüssiges Öl getrennt werden.

Die Krystalle hatten den Schmp. 76° und es verbrauchten

1,4640 g 21,7 ccm n/2-Kalilauge = 0,6076 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 415,0;

sie waren Glycerintribenzoat. Von dem davon getrennten Öl (ca. 3 g) verbrauchten

1,5924 g 21,4 ccm n/2-Kalilauge = 0,5992 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 376,6.

Es war also fast reines Dibenzoat.

Aus der beim Behandeln der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes mit Sodalösung erhaltenen wäßrigen Flüssigkeit konnten nach dem Abscheiden der Benzoesäure durch das schon oben erwähnte Verfahren 0,28 g Glycerin gewonnen werden, während bei einem tetramolekularen Verlauf der Reaktion 0,85 g hätten erhalten werden müssen.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Verseifung eines Triglycerids mit Wasser bei höherer Temperatur stufenweise vor sich geht.

d) Verseifung mit wäßrigem Alkalihydroxyd.

Nach Albiano¹⁾ soll bei der unvollständigen Verseifung des Glycerintribenzoats mit wäßrigen Alkalien der unverseifte Rückstand reines Triglycerid sein. Albiano ging von einem Benzoesäureester von $71,5^{\circ}$ — 72° Schmelzpunkt aus; nach unseren Versuchen kommt aber dem reinen Tribenzoat der Schmelzpunkt 76° zu. Seine Versuchsergebnisse stützte er durch die Elementaranalyse, was schon von Lewkowitsch als anfechtbar bezeichnet wurde. Das Vorhandensein von mehreren Prozenten Mono- oder Diglycerid bedingt nämlich nur geringe Differenzen der Analysenwerte, die kaum größer sind, als die unvermeidlichen Analysenfehler.

¹⁾ Ber. 36, 1571 (1903).

Versuche, die wir mit sehr verdünnten wäßrigen Ätzkali- und Ätznatronlösungen vornahmen, führten zu keinem Resultat, da selbst nach mehrstündigem Kochen keine nennenswerte Einwirkung stattfand. Wir verwendeten daher wie Albiano 10 Prozent. Natronlauge.

10 g Tribenzoat vom Schmp. 76° wurden mit 25 ccm 10 Prozent. Natronlauge 7 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Hierbei blieben ca. 6 g eines unverseiften Körpers zurück, welcher beim Abkühlen zu einer ziemlich festen Masse erstarrte. Diese wurde in Äther gelöst und die Lösung mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der weiße Rückstand aus Alkohol fraktioniert und krystallisiert. Der Schmelzpunkt der ersten im Vakuum getrockneten Fraktion lag bei $74,5^{\circ}$, jener der zweiten bei $71,5^{\circ}$ und der dritten bei 70° . Die Verseifungszahl der ersten Fraktion war 417,1, die der dritten 414,4. Es lag also in der ersten Fraktion fast reines Glycerintribenzoat vor. Der tieferliegende Schmelzpunkt der sich folgenden Fraktionen, sowie die bei wiederholten Versuchen niedriger gefundenen Verseifungszahlen der dritten Fraktion rechtfertigen den Schluß, daß der unverseifte Rückstand neben der Hauptmenge unveränderten Tribenzoats auch geringe Mengen Dibenzoat enthält. Dies folgt ferner auch aus dem Umstande, daß beim Verdunsten der nur noch einige Kubikzentimeter betragenden letzten alkoholischen Mutterlauge eine geringe Menge eines nicht krystallisierenden öligen Rückstandes hinterblieb, der zur Bestimmung der Verseifungszahl zwar nicht ausreichte, aber seinen Eigenschaften nach Dibenzoat war. Aus der wäßrigen Verseifungsflüssigkeit konnten 3,48 g Benzoesäure und ferner auf bekannte Weise 0,82 g Glycerin gegen 0,88 g der Theorie erhalten werden. Monobenzoat konnte nicht aufgefunden werden.

Nach diesen Resultaten stellte sich also auch die Verseifung des Tribenzoats mit wäßriger Natronlauge als eine stufenweise dar.

Das Vorhandensein so geringer Mengen von Dibenzoat und das Fehlen von Monobenzoat erscheint nicht auffallend.¹⁾ Das unlösliche Glycerintribenzoat schmilzt bei der gewählten

¹⁾ Vgl. Fanto, Mon. Chem. 25, 919 (1904).

Versuchsordnung und bildet zähflüssige Ölkugeln, auf welche die Natronlauge nur an den Berührungstellen einwirken kann. Bei der geringen Diffusionsgeschwindigkeit ist die weitere Veränderung des im ersten Stadium gebildeten Dibenzoats besonders begünstigt, während das bei weiterer Spaltung entstandene Monobenzoat infolge seiner Wasserlöslichkeit mit der Natronlauge in ein homogenes System eintritt und dann sehr rasch der Verseifung anheimfällt, schneller als das Dibenzoat.

Die Wasserlöslichkeit des Glycerinmonobenzoats stellt gegenüber der Unlöslichkeit der Monoglyceride höher molekularer aliphatischer Säuren eine Ausnahme dar. Demzufolge wird auch der Verseifungsverlauf ein anderer sein als bei den Glyceriden höherer Fettsäuren. Es wird das lösliche Monoglycerid der Benzoesäure mit wässrigen Alkalien viel rascher verseift werden als letztere. Daher erschien es erforderlich, auch das Verhalten des Triglycerids einer höheren Fettsäure in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, wozu wir Myristinsäureglycerid wählten, besonders deshalb, weil von den höheren Fettsäuren die Myristinsäure verhältnismäßig leicht rein zu erhalten ist.

Darstellung der Myristinsäureglyceride.

Zu Vergleichszwecken und zur Vermeidung von Wiederholungen sei nachstehende Tabelle vorausgeschickt.

Verbindung	Analyse		Berechnete Verseif.-Zahl	Gefundene Schmelzpunkte
	C	H		
$C_{41}H_{82}(OH)_2OOC_{14}H_{27}$ Monomyristin	67,55	11,26	185,9	68°
$C_{82}H_{164}OH(OOC_{14}H_{27})_2$ Dimyristin	72,85	11,72	219,3	64,5°
$C_{123}H_{246}(OOC_{14}H_{27})_3$ Trimyristin	74,79	11,91	233,3	56,5°

Das Monomyristin mit dem Schmelzpunkt 68° wurde von Krafft¹⁾ durch Erhitzen von Kaliummyristat mit α -Monochlorhydrin auf 180° erhalten. Dabei entstehen nach Krafft geringe Mengen von Di- und Trimyristin.

¹⁾ Ber. 36, 4842 (1903).

Grün und Schreyer¹⁾ erhielten es aus Myristoglycerinchlorhydrin, indem sie das Chlor durch Einwirkung von Silbernitrit durch die Hydroxylgruppe ersetzten.

α, α -Dimyristin stellten Grün und Theimer²⁾ aus α, α -Dichlorhydrin gleichfalls durch Erhitzen mit myristinsäurem Kalium dar. Seinen Schmelzpunkt fanden sie bei 55° und nach dem Erstarren bei 61°. Wahrscheinlich ist das von Grün und Schacht³⁾ durch Behandeln von Glycerindischwefelsäure mit Myristinsäure erhaltene Dimyristin auch die α, α -Verbindung.

Da nach unseren Versuchen bei der Gewinnung der Glyceride der Benzoesäure aus den entsprechenden Chlorhydrinen immer Gemische entstehen, welchen Befund van Eldik Thieme⁴⁾ bei der Darstellung der Laurinate bestätigte, so gingen wir zur Gewinnung der Myristinate von freiem Glycerin und der freien Säure aus.

Wir erhitzen 18,4 g (1 Mol.) entwässertes Glycerin und 45,6 g (1 Mol.) Myristinsäure in mit Kohlendioxyd gefüllten Bombenröhren während 10 Stunden auf 250°. Im geschmolzenen Zustande trat keine gegenseitige Lösung der beiden Stoffe ein. Nach dem Erkalten war eine bedeutende Volumabnahme der unten befindlichen Schicht des Glycerins zu konstatieren, darüber befand sich eine wachsähnliche Masse, welche mit Äther aufgenommen wurde. Durch Schütteln dieser Ätherlösung mit 10prozent. Pottaschelösung wurde die nicht in Reaktion getretene Säure weggenommen. Sollte sich eine bleibende Emulsion bilden, so kann diese durch Zusatz von Baryumacetat vernichtet werden. Es fällt unlösliches Baryummyristat aus, welches abfiltriert wird. Nach sorgfältigem Waschen der vereinigten ätherischen Auszüge mit Wasser wurde der Äther abdestilliert und als Rückstand ein fester weißer Körper (ca. 37 g) von unscharfem Schmelzpunkt erhalten. Nach dem Trocknen lösten wir diesen in 750 ccm warmem Petroläther. Beim Abkühlen der Lösung bildete sich eine Krystallisation von seidenglänzenden Blättchen (ca. 23 g), welche nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 68° schmolzen, sie bestanden aus reinem Monomyristin.

¹⁾ Ber. 45, 3420 (1912).

²⁾ Ber. 40, 1778 (1907).

³⁾ Ber. 40, 1792 (1907).

⁴⁾ A. a. O.

- I. 1,3870 g verbrauchten 23,2 ccm n/5-Kalilauge = 0,2605 g KOH.
 II. 0,2166 g gaben 0,5374 g CO₂ und 0,2210 g H₂O.

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	187,8;	67,66	11,84 %.

Eine zweite aus der Petrolätherlösung erhaltene Fraktion schmolz bei 62° und stellte nach der Verseifungszahl, die zu 222,7 gefunden wurde, ein Gemisch von Di- und Trimyristin dar. Zur Trennung beider lösten wir in warmem 96prozent. Alkohol und kühlten hierauf die Lösung ab, wodurch eine geringe Menge kugeligter Krystallaggregate vom Schmp. 56,5° zur Ausscheidung kamen.

Von der verbliebenen Mutterlauge des Monomyristins wurde der Petroläther vollständig abdestilliert und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Die aus dieser Lösung beim Abkühlen erhaltene erste Krystallisation vom Schmp. 56,5° vereinigten wir mit den oben erwähnten, aus Alkohol erhaltenen Krystallen. Ebenso wurden auch die alkoholischen Mutterlauge beider Fraktionen gemeinsam weiter verarbeitet. Die wiederholt aus Alkohol umkrystallisierten ersten Fraktionen zeigten den Schmp. 56,5° des reinen Trimyristins, für welches auch die Analysenwerte und die Verseifungszahl stimmen.

- I. 1,0824 g verbrauchten 22,3 ccm n/5-Kalilauge = 0,2504 g KOH.
 II. 0,2072 g gaben 0,5673 g CO₂ und 0,2246 g H₂O.

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	281,4;	74,67	12,04 %.

Die weiteren, aus den alkoholischen Mutterlauge sich ausscheidenden Fraktionen stiegen im Schmelzpunkt sukzessive bis 64,5° und konnten durch weiteres Umkrystallisieren nicht über diesen Punkt hinausgebracht werden. Es liegt in den bei 64,5° schmelzenden Fraktionen Dimyristin vor.

- I. 1,4160 g verbrauchten 27,7 ccm n/5-Kalilauge = 0,3110 g KOH.
 II. 0,1814 g gaben 0,4844 g CO₂ und 0,1920 g H₂O.

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	219,7;	72,83	11,76 %.

Grün und Theimer¹⁾ geben für α, α -Dimyristin aus α, α -Dichlorhydrin und Kaliummyristat den Schmp. 55°, nach dem Erstarren und Wiederschmelzen 61° an. Trotzdem wir den Schmelzpunkt etwas höher fanden, so glauben wir doch, daß nach der Gewinnungsweise α, α -Dimyristin vorliegt.

¹⁾ Ber. 40, 1792 (1907).

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß bei 10stündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen Glycerin und Myristinsäure auf 250° neben dem als Hauptprodukt entstehenden Monomyristin auch Di- und Trimyristin gebildet werden.

Die Trennung eines aus den drei Glyceriden bestehenden Gemisches läßt sich leicht bewerkstelligen, einerseits durch die Schwerlöslichkeit des Monomyristins in kaltem Petroläther und andererseits durch die größere Löslichkeit des Dimyristins in Alkohol gegenüber Trimyristin.

Es erübrigt noch über das eigenartige Verhalten des Tri- und Monomyristins beim wiederholten Schmelzen einiges zu erwähnen. Das Dimyristin schmilzt immer bei 64,5°.

Den Schmelzpunkt des krystallisierten Trimyristins fanden wir zu 56,5°, während B. C. Reimer und W. Will¹⁾ als Schmelzpunkt des Trimyristins aus den Früchten von *Myristica surinamensis* 55° angeben. Im übrigen können wir die weiteren Angaben dieser Autoren über eine zweite Modifikation des Trimyristins mit dem Schmp. 49° bestätigen. Bei raschem Abkühlen des auf 58° erwärmten Trimyristins, oder wenn nach langsamem Abkühlen längere Zeit bis zum neuen Schmelzen verstrich, ist die bei 49° schmelzende Modifikation nicht zu beobachten.

Erhitzt man geschmolzenes Monomyristin auf 70° und läßt dann langsam abkühlen, so erstarrt es bei 54°. Erwärmt man, wenn das Thermometer etwa auf 44° gesunken ist, neuerdings, so zeigt es den Schmp. 55°. Bei langsamem weiteren Erwärmen wird die geschmolzene Substanz bei ca. 60° wieder fest und schmilzt dann wie ursprünglich bei 68°.

Die von uns aufgeführten Schmelzpunkte beziehen sich immer auf die aus einem Lösungsmittel krystallisierten Glyceride, die einen konstanten Schmelzpunkt besitzen.

Partielle Verseifung des Trimyristins.

a) Verseifung in alkoholischer Lösung.

10 g Trimyristin wurden nach dem Lösen in 50 ccm 96prozent. warmen Alkohols mit 20 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge (ca. $\frac{1}{4}$ der zur völligen Verseifung nötigen Menge)

¹⁾ Ber. 18, 2011 (1885).

versetzt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Allmählich schied sich ein krystallinischer Niederschlag von Kaliummyristat ab. Nach der erwähnten Zeit war die zugesetzte Kalilauge vollkommen verbraucht.

Die Verseifungsflüssigkeit verdünnten wir mit 50 ccm Wasser und schüttelten mehrmals mit Petroläther aus. Nach dem Waschen dieser Auszüge mit Wasser wurde das Lösungsmittel abdestilliert und als Rückstand 8,0 g einer farblosen leicht beweglichen, angenehm riechenden Flüssigkeit erhalten.

0,7588 g verbrauchten 14,8 ccm n/5-Kalilauge = 0,1662 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 219,1,
während der Myristinsäureäthylester 219,8 verlangt.

Das Öl destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 295° und erstarrt beim Abkühlen auf 10°—11°. Diese Eigenschaften kommen dem Myristinsäureäthylester zu.

Aus der vom Äthylmyristat befreiten alkoholisch-wäßrigen Lösung konnten 2,15 g Myristinsäure (statt 2,28 g, welche dem angewandten Ätzkali entsprechen) und 1,24 g Glycerin (statt theoretisch 1,27 g) isoliert werden.

Man ersieht hieraus, daß unter den gewählten Bedingungen das Trimyristin in alkoholischer Lösung eine vollständige Überführung des unverseift bleibenden Anteils in den Äthylester der Myristinsäure unter gleichzeitiger Abspaltung des gesamten Glycerins erleidet; entsprechend dem Verhalten des Tribenzoats.

Wie bei der Verseifung des letzteren in alkoholischer Lösung, so versuchten wir auch bei Trimyristin, die Reaktion so zu leiten, daß nur eine partielle Bildung von Äthylester stattfinden kann, und reduzierten zu diesem Zweck die Alkalimenge auf 5% der theoretisch nötigen.

Die abgekühlte Lösung von 10 g Trimyristin in 100 ccm 96prozent. Alkohol wurde mit 5 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge versetzt und das Gemisch 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Die Verseifung geht viel träger vor sich als beim Tribenzoat, so daß eine vorzeitige Unterbrechung der Reaktion nicht nötig ist. Nach Ablauf der angegebenen Zeit ist kein freies Alkali mehr vorhanden. Die Verseifungsflüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, zur Verhütung einer hydrolytischen Spaltung des Kaliummyristats mit einigen

Kubikzentimetern Pottaschelösung versetzt und zur Isolierung des Unverseiften mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus der erhaltenen Lösung hinterblieb ein weicher salbenartiger Rückstand, der nach dem Äthylester der Myristinsäure roch. Die Masse wurde auf einer Nutsche möglichst gut abgesaugt. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit (3,6 g) ließ sich mit Wasserdampf destillieren, ihr Erstarrungspunkt lag bei 10° — 11° , ihr Siedepunkt bei 295° , ihre Verseifungszahl betrug 223,1. Es war daher dieser flüssige Teil Myristinsäureäthylester.

Der auf der Nutsche verbliebene feste Rückstand wurde in warmem Petroläther gelöst und einige Zeit der Ruhe überlassen. Es schieden sich seidenglänzende Blättchen aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 68° besaßen, außerdem wurden sie durch die Verseifungszahl als Monomyristat identifiziert.

0,5828 g verbrauchten 9,8 ccm n/5-Kalilauge = 0,1101 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 188,8.

Von der Mutterlauge des Monomyristats wurde der Petroläther nun vollständig abdestilliert und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Eine erste aus dieser Lösung abgeschiedene Fraktion zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. $56,5^{\circ}$ und besaß die dem Trimyristin zukommende Verseifungszahl.

0,5099 g verbrauchten 10,6 ccm n/5-Kalilauge = 0,1190 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 233,8.

Nach der Abscheidung des Trimyristins wurden aus der alkoholischen Mutterlauge weitere Fraktionen erhalten, welche ansteigende Schmelzpunkte aufwiesen. Durch Umkrystallisieren aus warmem Alkohol konnte daraus ein Körper vom Schm. 64° erhalten werden. Seine Verseifungszahl kommt der theoretischen des Dimyristins sehr nahe.

0,2912 g verbrauchten 11,6 n/10-Kalilauge = 0,0651 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 223,6.

Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung, die nach der Verseifung mit Äther erschöpft wurde, ließen sich 0,54 g Myristinsäure (gegen 0,57 g nach der Menge des angewandten Ätzkalis) und 0,24 g Glycerin gewinnen, während bei tetramolekularem Verlauf der Reaktion 0,50 g Glycerin vorhanden sein mußten.

Diese Resultate bestätigen den stufenweisen Verlauf der Verseifung des Trimyristins in alkoholischer Lösung, ebenso wie dies beim Tribenzoat festgestellt wurde.

b) Verseifung in Acetonlösung.

Zu einem weiteren Verseifungsversuch in homogener Lösung wurde als Lösungsmittel Aceton verwendet, das sich beim Tribenzoat so vorzüglich bewährt hatte. Leider ist die Löslichkeit des Trimyristins in kaltem Aceton eine sehr geringe (1 g braucht etwa 200 ccm Aceton zur Lösung), so daß von einer Verseifung in der Kälte abgesehen werden mußte.

Zur Verseifung wurden 15 g Trimyristin und 200 g reines Aceton in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und durch das Kühlrohr tropfenweise 6,9 ccm dreifach normale Kalilauge zugefügt ($\frac{1}{3}$ der zur totalen Verseifung nötigen Menge).

Unter der Acetonlösung sammelte sich allmählich eine Schicht einer zähflüssigen Masse an, welche aus geschmolzenem myristinsaurem Kalium bestand. Nach 4 Stunden wurde das noch vorhandene freie Alkali mit 19,2 ccm $n/2$ -Salzsäure neutralisiert, das Aceton abdestilliert und der Rückstand, der bei gewöhnlicher Temperatur fest war, mit Äther und Wasser aufgenommen. Nach wiederholtem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser destillierten wir den Äther ab und lösten den Rückstand in warmem Petroläther.

Beim Abkühlen dieser Lösung schieden sich seidenglänzende Krystalle vom Schmp. 68° ab, welche durch die Verseifungszahl als Monomyristin identifiziert wurden.

0,7858 g verbrauchten 12,9 ccm $n/5$ -Kalilauge = 0,1449 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 184,4.

Bei längerem Stehen der Mutterlauge oben erwähnter Krystalle schied sich eine geringe Menge eines ganz fein krystallisierten Niederschlags aus, welcher bei $62,5^{\circ}$ schmolz. Wegen der geringen Menge konnte diese Fraktion nicht weiter untersucht werden.

Der Petroläther wurde nun abdestilliert und der verbleibende Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Die erste hieraus erhaltene Krystallisation schmolz nach nochmaligem Umkrystallisieren bei $56,5^{\circ}$ und war auch nach der Verseifungszahl Trimyristin.

1,3780 g verbrauchten 28,8 ccm n/5-Kalilauge = 0,8234 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 284,5.

Die weiteren Fraktionen aus der alkoholischen Lösung zeigten eine allmähliche Erhöhung des Schmelzpunktes. Durch wiederholtes Umkrystallisieren gelang es, Dimyristin vom Schmp. 64,5° zu isolieren. Nach dem Trocknen im Vakuum verbrauchten

0,2336 g 9,3 ccm n/10-Kalilauge = 0,0521 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 222,9.

Aus der anfangs von der ätherischen Lösung getrennten wäßrig-alkoholischen Lösung konnten 2,5 g Myristinsäure (gegenüber 2,52 g theoretisch) und 0,06 g Glycerin gewonnen werden, während bei tetramolekularem Verlauf 0,34 g Glycerin hätten erhalten werden müssen.

Also auch in diesem Fall der Verseifung in homogenem System ist sie stufenweise erfolgt, ganz analog wie beim Glycerintribenzoat.

c) Verseifung mit Wasser bei höherer Temperatur.

Sie wurde in gleicher Weise wie die entsprechende Verseifung des Glycerintribenzoats vorgenommen.

10 g Trimyristin wurden mit 0,5 g Wasser (d. i. so viel, daß alles Tri- in Monoglycerid verwandelt werden könnte) im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Druck im Rohr, der Inhalt erstarrte zu einer weißen wachsähnlichen Masse. Die ätherische Lösung derselben wurde zur Entfernung der abgespaltenen-Myristinsäure mit 10prozent. Pottaschelösung durchgeschüttelt und gut mit Wasser gewaschen. Um zu sehen, in welchem Umfange die Verseifung stattfand, wurden die gesammelten wäßrigen Lösungen mit Schwefelsäure angesäuert. Es wurden dadurch 3,62 g trockene Myristinsäure erhalten, demnach sind 38,2% der gesamten Fettsäure abgespalten worden. Aus dem Filtrat davon waren nur Spuren von Glycerin zu isolieren, woraus schon hervorgeht, daß in der ätherischen Lösung neben Trimyristin noch Di- und Monomyristin enthalten sein muß.

Der beim Abdestillieren des Äthers erhaltene feste Rückstand wurde in der Wärme in Petroläther gelöst. Beim Abkühlen schieden sich weiße seidenglänzende Kryställchen mit

dem Schmp. 68° ab. Nach der Verseifungszahl waren sie Monomyristin.

0,4296 g verbrauchten 7,1 ccm $n/5$ -Kalilauge = 0,0797 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 185,6.

Eine zweite aus der Petrolätherlösung abgeschiedene Fraktion zeigte einen unscharfen Schmp. von 61° , welcher sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf $64,5^{\circ}$ erhöhte. Es war Dimyristin.

0,5465 g verbrauchten 10,6 ccm $n/5$ -Kalilauge = 0,1190 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 217,8.

Aus der Mutterlauge dieser Fraktion wurde der Petroläther abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten KrySTALLISATION aus Alkohol unterworfen. Die erste hierbei erhaltene und durch Umkrystallisieren gereinigte Fraktion stellte nach dem Schmp. $56,5^{\circ}$ und der Verseifungszahl Trimyristin dar.

0,6180 g verbrauchten 12,9 ccm $n/5$ -Kalilauge = 0,1448 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 234,4.

Diese Ergebnisse beweisen den stufenweisen Verlauf der Hydrolyse des Trimyristins bei der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf.

d) Verseifung mit wäßrigem Alkalihydroxyd.

Verdünnte Lösungen der Alkalien sind fast ohne Einwirkung auf das Myristin. Wir wählten daher zur partiellen Verseifung 10 prozent. Natronlauge.

15 g Trimyristin wurden mit 16,62 ccm 10 prozent. Natronlauge unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach einer Stunde gab Phenolphthalein keine Rotfärbung mehr. Die zähflüssige Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und mit Äther durchgeschüttelt. Infolge der Gegenwart ziemlich beträchtlicher Mengen von Natriummyristat bildete sich eine nur langsam verschwindende Emulsion. Nach viermaliger Behandlung der trüben ätherischen Lösung mit je $\frac{1}{2}$ l Wasser unter Zusatz von etwas Pottaschelösung wurde dieselbe klar. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser destillierten wir das Lösungsmittel ab. Es hinterließ ein fester, weißer Rückstand von ca. 4,5 g, den wir in 100 ccm Petroläther in der Wärme auflösten. Beim Erkalten schieden sich seidenglänzende Krystalle vom Schmp. 68° ab.

Die Menge des hier vorliegenden Monomyristins war für eine genaue Bestimmung der Verseifungszahl zu gering, weshalb eine Elementaranalyse ausgeführt wurde.

0,0358 g gaben 0,2126 g CO_2 und 0,0866 g H_2O .

Gefunden: C 67,57 H 11,22 %.

Diese Werte stimmen für Monomyristin. Von der Mutterlauge dieser Krystalle wurde der Petroläther verdampft und der erhaltene Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich Krystalle vom Schmp. $56,5^\circ$ ab, welche die Verseifungszahl 232,8 besaßen und also Trimyristin waren.

0,4294 g verbrauchten 8,9 cem $n/5$ -Kalilauge = 0,0995 g KOH.

Eine zweite aus der alkoholischen Lösung erhaltene Fraktion war ebenfalls Trimyristin vom Schmp. $56,5^\circ$.

Die Mutterlauge davon hinterließ beim Verdunsten eine geringe Menge eines weißen Körpers, der unscharf zwischen 61° und 62° schmolz. Er zeigte schwach saure Reaktion, die von einer geringen Menge freier Myristinsäure herrühren konnte. Aus der ätherischen Lösung wurde dieselbe mittels Pottaschelösung entfernt. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Rückstand vom Schmp. $64,5^\circ$. Seine Menge war gering, so daß sie zu einer Analyse nicht ausreichte. Es kann aber nach dem charakteristischen Schmelzpunkte kein Zweifel bestehen, daß Dimyristin vorlag. Aus dem wäßrigen Teil der Verseifungsflüssigkeit konnten 9,5 g Myristinsäure (gegen 9,47 g der Theorie) und 1,05 g Glycerin (gegen 1,27 g bei tetramolekularem Verlauf der Verseifung) isoliert werden. Die geringe Menge von Glycerin bestätigt die Bildung von Mono- und Dimyristin.

Die erhaltenen Resultate liefern den sicheren Beweis, daß die Verseifung des Glycerintribenzoats und Glycerintrimyristats sowohl im homogenen als auch im inhomogenen System stufenweise erfolgt. Daraus darf man wohl auch den Schluß ziehen, daß die übrigen Triglyceride sich ebenso verhalten. Bestimmend auf den Verlauf der Reaktion im einzelnen wirken Löslichkeit und Verseifbarkeit des angewandten Triglycerids und seiner Abbauprodukte.

Selenodiarylamine;

von

Wilhelm Cornelius.

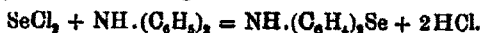
[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

Die Leichtigkeit, mit der Schwefel substituierend auf Diarylamine einwirkt, legte den Gedanken nahe, daß das verwandte Selen sich ähnlich verhalten könnte.

Dies ist nun allerdings nicht der Fall; weder durch einfaches Zusammenschmelzen von Selen und z. B. Diphenylamin bei verschiedenen Temperaturen, noch durch Erhitzen des Gemenges im Einschlußrohr konnte eine Einwirkung erzielt werden. Auch kleine Zusätze von Jod oder einer anderen Kontaktsubstanz führten nicht zu dem gewünschten Ziel.

Dagegen zeigten die Chlorderivate des Selen die selbe Reaktionsfähigkeit wie die des Schwefels.

Es stellte sich heraus, daß Selenchlorür und Diphenylamin unter Salzsäureabspaltung sich zu dem Analogon des Thiodiphenylamins vereinigten:



Wendet man stärker chloriertes Selen an, so erhält man stets ein chlorhaltiges Produkt, und zwar ein Selenodiphenylamin, in dem der Analyse nach drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind.

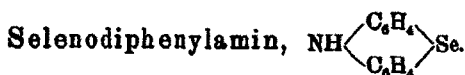
Die gleiche Reaktion gibt Selenchlorür mit anderen aromatischen Diarylaminen, z. B. mit dem Phenyl- β -naphthylamin, dem $\alpha\alpha$ - und $\beta\beta$ -Dinaphthylamin, schließlich mit dem p-Ditolylamin.¹⁾

Das Selenodiphenylamin, das große Ähnlichkeit mit der entsprechenden Thioverbindung zeigt, wurde genauer untersucht. Es konnte die normale Methyl- wie auch Acetylverbindung dargestellt werden. Beim Nitrieren, Amidieren usw. verhält es sich wie Thiodiphenylamin. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man eine Mono- oder Dinitroverbindung,

¹⁾ Chemiker-Zeitung 37, 198.

von letzterer zwei Isomere, deren eines sich in das Analogon des Lauthschen Violets überführen läßt. Das Analogon des Methylenblaus läßt sich ebenso wie dieses selbst natürlich nicht synthetisch aus dem Selenodiphenylamin darstellen. Jedoch zeigt auch die Darstellung dieser Verbindung, die man aus reduziertem Nitrosodimethylanilin und Selenwasserstoff erhalten kann, die große Übereinstimmung der Schwefel- und Selenreaktionen.

Experimenteller Teil. ¹⁾



Gibt man äquivalente Mengen von Diphenylamin (85 g) und Selenchlorür (75 g), in kaltem Benzol gelöst, zusammen, so reagieren die Komponenten unter heftiger HCl-Entwicklung und Abscheidung brauner Massen. Auf dem Wasserbad führt man die Reaktion zu Ende und destilliert das Benzol ab. Das Reaktionsprodukt behandelt man mit Wasserdampf, um unverändertes Diphenylamin möglichst abzublasen. Zur Reinigung kristallisiert man unter Zusatz von Tierkohle einigemal aus Benzol um, oder, was besser ist, man destilliert das Rohprodukt bei stark vermindertem Druck. Ist der Druck so vermindert, daß hierbei der Siedepunkt nicht über 275° steigt, so erhält man fast ohne Zersetzung in der Vorlage ein rotbraunes Öl, das zu gelben Blättern erstarrt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 40% der Theorie.

Die Analyse ergibt die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}.\text{Se}.$

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSe}:$		Gefunden:			
C	58,49	58,69	—	—	— %
H	3,65	3,69	—	—	— "
N	5,69	—	5,87	5,88	— "
Se	32,17	—	—	—	31,22 31,83 "

0,1224 g gaben 0,2634 g CO_2 und 0,0404 g $\text{H}_2\text{O}.$

0,0480 g gaben 2,5 ccm N_2 bei 22° und 741 mm.

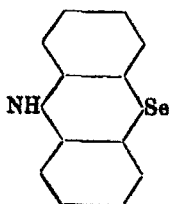
0,2216 g gaben 11,8 ccm N_2 bei 23° und 742 mm.

0,1153 g gaben 0,0360 g $\text{Se}_2.$

0,1200 g gaben 0,0382 g $\text{Se}_2.$

¹⁾ Die analogen Schwefelverbindungen findet man: Ann. Chem. 230, 73 ff.

Die Konstitution

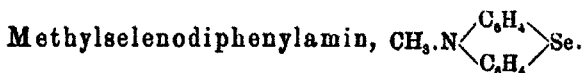


wird dadurch bewiesen, daß beim Destillieren der Substanz über Eisenfeile oder Zinkpulver das Selen herausgenommen wird und Carbazol, $\text{NH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$, resultiert.

Selenodiphenylamin krystallisiert aus Benzol in kleinen, schön glänzenden, weißgelben Blättchen, ebenso aus Methylalkohol; aus Alkohol mehr prismatisch und schließlich aus Anilin in mehr gelb gefärbten Blättern. Der Schmelzpunkt liegt bei 195°. An der Luft färben sich die Krystalle durch geringe Oxydation grünlich. Die Substanz ist in kaltem Alkohol wenig löslich, ziemlich leicht in Eisessig und siedendem Alkohol, noch leichter wird es von heißem Benzol aufgenommen, schließlich noch leicht löslich in Äther.

Auf der leichten Oxydierbarkeit beruhen verschiedene Farbenreaktionen. In alkoholischer Lösung färbt Eisenchlorid smaragdgrün, Bromdampf in starker Verdünnung weinrot, konz. grün. Verdünnt man die weinrote Lösung, so geht sie in Purpur über. NO₂-Dämpfe färben in eisessigsaurer Lösung grün (sehr konz. kirschrot). In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz zu einer moosgrünen, im ersten Moment roten Lösung mit rötlichem Ablauf. Beim Erhitzen geht die Farbe unter SO₂-Entwicklung in ein schmutziges Blau über, während der rötliche Ablauf bleibt. Setzt man einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so schlägt die Farbe in Grün um. Eine sehr empfindliche Reaktion ist folgende: Gibt man zu einer Spur der Substanz, in Eisessig gelöst, einige Tropfen Salpetersäure, so läßt sich mit Wasser ein gelbbraunes Nitroprodukt ausfällen; dieses wird durch Zinn und Salzsäure reduziert, dann aus der klaren Lösung das Zinn durch Zink entfernt — durch Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung entsteht eine intensiv blauviolette Färbung; bei Zusatz von mehr Eisenchlorid ent-

steht ein braunroter Niederschlag, der zerrieben bronzefarben glänzt.



5 g Selenodiphenylamin werden zusammen mit 2 $\frac{1}{2}$ ccm Jodmethyl und 10 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr 7 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt sich im Rohr eine Schichtung in eine hellere und dunklere, ölige Flüssigkeit. Beim Absprengen erstarrt die ölige Flüssigkeit zu einer festen, grünen Masse.

Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, erhält man das Reaktionsprodukt in zentimeterlangen, schön ausgebildeten Nadeln, die intensiv meergrün gefärbt sind. Diese Oxydationsfärbung ist sehr standhaft; läßt sich weder durch schweflige Säure, noch durch Reduktion mittels Zinn in saurer Lösung entfernen, glatt dagegen, wenn man in alkalischer Lösung reduziert. Der Schmelzpunkt der rein weißen Nadeln liegt bei 138°—139°. Die gefärbte Substanz schmilzt kaum merklich niedriger.

Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem, gut in heißem Alkohol, ebenso in heißem Eisessig und Benzol, von letzterem wird sie auch in der Kälte gut aufgenommen.

0,0886 g gaben 0,1964 g CO₂ und 0,0382 g H₂O.

0,1256 g gaben 0,2762 g CO₂ und 0,0438 g H₂O.

Berechnet für C₁₃H₁₁NSe:

C 60,00
H 4,23

Gefunden:

60,46 59,97 %
4,8 3,92 „

Konz. Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte kirschrot, in der Wärme mehr braunrot. Eisenchlorid färbt in alkoholischer Lösung meergrün, konz. grasgrün. Auch durch Bromdampf wird die Lösung blaugrün gefärbt; erhitzt man diese Flüssigkeit längere Zeit, so schlägt die Farbe in weinrot um.

Die Oxydationsfähigkeit und Neigung zu Farbenreaktionen scheint bei der Methylverbindung noch größer zu sein, wie bei der Grundsubstanz. Schon 25 prozent. Salzsäure ruft ebenso wie Eisessig Farbstoffbildung hervor. Die nicht gelösten Krystalle färben sich beim Kochen in Salzsäure blau, die Säure selbst rosa. Eisessig löst zu einer blauen Flüssigkeit, die auf

Zusatz von einer Spur Mangansuperoxyd in Kirschrot umschlägt; stumpft man diese Lösung mit Alkali ab, so geht die Färbung in Violett über. Durch Salpetersäure wird eine gelbe Nitroverbindung erhalten, die nach der Reduktion und schließlichen Oxydation durch Eisenchlorid einen roten Farbstoff liefert.

Acetylselenodiphenylamin, $\text{CH}_3\text{CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{.Se}$.

5,0 g Selenodiphenylamin werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid ca. 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Es resultiert eine klare, schwach gelbbraun gefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten die Substanz in weißen Schuppen abscheidet. Aus Alkohol lassen sie sich zu derben, farblosen, schön glänzenden, prismatischen Krystallen umlösen.

Von kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther wird die Substanz sehr schlecht aufgenommen; Alkohol und Benzol lösen auch schlecht heiß, leicht dagegen siedender Eisessig. Bei 176° schmilzt die Substanz zu einem gelben Öl.

0,1226 g gaben 0,2610 g CO_2 und 0,0404 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOSe}$:		Gefunden:
C	58,33	58,06 %
H	3,82	3,69 „

Natriumnitrit in eisessigsaurer Lösung färbt die Acetylverbindung nicht, ebenso erzeugt Eisenchlorid in deren alkoholischer Lösung keine Grün-, sondern nur eine dunkelgelbe Färbung. Konz. Schwefelsäure löst sie bedeutend schwerer wie das Selenodiphenylamin. In der Kälte färbt sich diese Lösung allmählich gelb, die Krystalle rosa. Beim Erwärmen geht die Farbe über Gelb und Braun in Grünbraun über und zeigt intensiv rosa Ablauf. Gegen Salpetersäure usw. verhält sich die Acetylverbindung wie die Grundsubstanz.

Nitroprodukte des Selenodiphenylamins.

Auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Selenverbindung zeigt sich wieder die weitgehendste Analogie mit der Schwefelverbindung. Je nach der Konzentration und Einwirkungsdauer der Salpetersäure entstehen Mono- oder Di-derivate, bei letzteren gleichzeitig eine Oxydation des Selens zu $>\text{Se.O}$. Die Mononitroverbindung ist stets mit Dinitro-

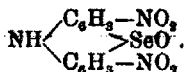
verbindungen verunreinigt und läßt sich schwer rein erhalten.

Trägt man feingepulvertes Selenodiphenylamin langsam in das 15—20 fache Gewicht Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 unter Kühlung mit der Vorsicht ein, daß die Temperatur möglichst 0° nicht übersteigt, so erhält man nach vorübergehender Lösung eine gelbbraune, krystallinische Ausscheidung. Nach längerem Stehen der Flüssigkeit hat sich der größte Teil des Reaktionsproduktes als gelbbrauner Krystallbrei abgeschieden. Bezeichnet man diese Verbindung mit Berntsen als α -Dinitrodiphenylaminselenoxyd, so ist in der Mutterlauge noch eine β -Verbindung enthalten, die sich durch ihre etwas bessere Löslichkeit in Alkohol von der darin total unlöslichen α -Verbindung unterscheidet.

Um diese α -Verbindung vollständig rein zu erhalten, kocht man sie deshalb wiederholt mit Alkohol aus und erhält sie dann als hellbraune, zu Drusen verwachsene, kleine Nadelchen. In den üblichen Lösungsmitteln ist die Substanz sehr wenig löslich, löslich dagegen in siedendem Anilin. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte moosgrün, beim Erwärmen wird die Farbe immer brauner, um schließlich in der Siedehitze in Blau überzugehen; mit Wasser verdünnt violett, mit Alkalien karminrot.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung und zersetzt sich lebhaft unter Verkohlung und Ausstoßen eines rötlichbraunen Rauches. Salzsäure greift in der Kälte wenig an, ebenso in der Siedehitze, immerhin wird sie dabei rosa gefärbt. Alkalien, auch Ammoniak, lösen schon in der Kälte erdbeerfarben. Durch Säuren wird die Verbindung unverändert in gelben Flocken ausgefällt. Die neutralisierte Lösung in Wasser gibt ein weißes Silber- und Merkurisalz. Das Silbersalz löst sich in wenig Pyridin mit rosaroter Farbe.

Die Analyse ergibt eine Verbindung der Formel:



0,1250 g gaben 12,4 ccm N₂ bei 16° und 737 mm.

Berechnet für C₁₂H₈O₄N₂Se: N 12,50 %

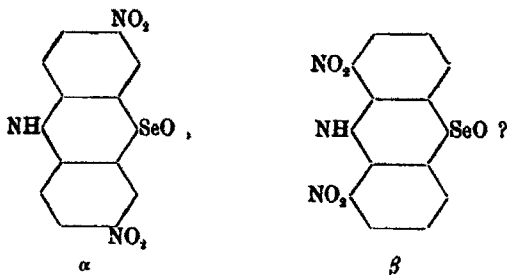
„ „ C₁₂H₈O₄N₂Se: N 11,93 „

Gefunden: N 11,86 „

Die β -Verbindung stellt eine rotbraune, krystallinische Masse dar, die sich in konz. Schwefelsäure mit ebensolcher Farbe löst. Durch Amidieren und vorsichtiges Oxydieren erhält man einen rotvioletten Farbstoff.

Für die Struktur der α -Verbindung wird man in Analogie mit der entsprechenden Schwefelverbindung, die sich in das Lauthsche Violett überführen läßt, annehmen müssen, daß das beiden Benzolkernen gemeinsame Stickstoffatom zu den beiden anderen in para-Stellung steht.

Bei der β -Verbindung würden die NO_2 -Gruppen entweder einem Benzolring angehören oder, wenn in beiden, jedenfalls nicht in para-Stellung zur Imidgruppe stehen.



Amidoselenodiphenylamin und Imidoselenodiphenylimid.

Wie schon erwähnt, liegt es auch hier, wie bei den entsprechenden Schwefelverbindungen, an der Konzentration der Salpetersäure, welches Nitroderivat, resp. Amidoderivat des Selenodiphenylamins entsteht.

Um die Monoverbindungen zu erhalten, verfährt man folgendermaßen. 30 g Selenodiphenylamin werden fein gepulvert und mit einem gut gekühlten Gemisch von 75 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 75 ccm Wasser übergossen. Ist die Reaktion, die man durch Einstellen der Schale in Eismischung verzögern kann, beendet, wird die Nitroverbindung durch Wasser vollständig ausgefällt und bildet ein rotbraunes bis gelbbraunes, krystallinisches Pulver. Zur Reduktion wird dieses mit metallischem Zinn und genügender konz. Salzsäure ca. 1—2 Stunden lang gekocht. Es resultiert eine gelbbraune Lösung, aus der sich bald kleine, weiße

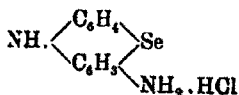
glänzende Nadelchen abscheiden: Das Zinndoppelsalz der Monamidoverbindung. Nach vollständigem Erkalten filtriert man den Niederschlag und unverändertes Zinn ab; das Filtrat enthält die leichter löslichen Diamidverbindungen, die sich aus den stets das Mononitroderivat verunreinigenden Dinitroderivaten gebildet hatten. Das Zinndoppelsalz läßt sich durch mehrmaliges Digerieren mit verdünnter Salzsäure in Lösung bringen und durch metallisches Zink als Zinkdoppelsalz fällen. Dieses besteht aus kleinen, breiten, zuerst wasserhellen Nadeln, die sich aber bald graubraun färben. Eine Probe in Wasser gelöst, färbt Papier gleichmäßig blau, während die Lösung durch Oxydation mittelst Eisenchlorid in ein schönes Violett übergeht.

Zur Gewinnung der Amidoverbindung wird das Doppelsalz mit überschüssiger Natronlauge zersetzt und die freie Base mit warmem Benzol ausgeschüttelt; die Lösung färbt sich rosa. Leitet man in die getrocknete und eingeengte Lösung Salzsäure ein, so scheidet sich die salzsaure Verbindung in zuerst weißen Nadelchen ab, die bald eine dunkle, schmutzig-blaue Farbe annehmen, und sich in Wasser zu einer rotstichig blauen Flüssigkeit lösen.

Auch durch häufiges Umkrystallisieren des Doppelsalzes erhält man das Aminosalz in kleinen, weißen, bald graugrün werdenden Nadelchen.

0,1114 g gaben 0,0549 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,98	12,19 %



Die freie Base wird durch Auflösen des Salzes in Wasser und Versetzen mit Ammoniak gewonnen. Das Produkt ist aber der leichten Oxydierbarkeit halber meistens dunkel gefärbt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit etwas Schwefelammon erhält man die Base als weiße, kleine, schön perlmutterglänzende Blättchen, die jedoch an der Luft, zumal beim Erwärmen, bald eine graublaue Farbe annehmen.

Wird die Base oder das Salz mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat ca. 2 Stunden lang am Rückfluß-

kühler gekocht, so läßt sich aus der gelben Reaktionsflüssigkeit durch Wasserzusatz eine Acetylverbindung als weiße, zähe Masse ausfällen, die aus Alkohol in weißen feinkristallinischen Krusten kommt. Beim Erhitzen schäumt die Substanz über 330° auf und schmilzt zu einem braunen Öl. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte rosa, erwärmt kirschrot, um beim Sieden über Braun in Saftgrün überzugehen. Gibt man diese Lösung in Wasser, so geht die Farbe in Blau über, durch Alkalien schließlich in Rot.

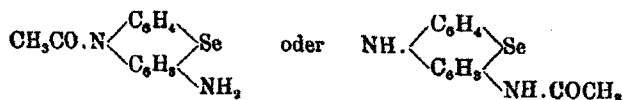
Die Analyse deutet auf Aufnahme einer Acetylgruppe.

0,0862 g gaben 0,1742 g CO₂ und 0,0284 g H₂O.

0,1054 g gaben 8,9 ccm N₂ bei 15° und 737 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ ON ₂ Se:		Gefunden:	
C	55,45	55,12	—%
H	3,99	3,69	— „
N	9,24	—	9,7 „

Für die Konstitution der Verbindung gibt es demnach die beiden Möglichkeiten:



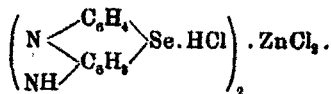
Zur Gewinnung des Farbstoffs löst man das salzsaure Amidosenodiphenylamin oder sein Zn-Doppelsalz in mit Salzsäure angesäuertem Wasser auf — die Flüssigkeit färbt sich schon an der Luft tiefblau —, gibt eine zur Oxydation genügende Menge Eisenchloridlösung hinzu und fällt den Farbstoff mit Kochsalz und Zinkchlorid aus. Der bläuliche, bronzeglänzende Niederschlag wird nach Auswaschen mit gesättigter Kochsalzlösung in heißem Wasser gelöst und dann konz. Zinkchloridlösung hinzugegeben, bis sich das Doppelsalz als kleine, haarfeine, bronzefarbene Nadelchen abscheidet.

Wasser, auch Alkohol, lösen das Salz sehr leicht mit violetter, sehr verdünnt mit blauer Färbung. Die Lösung färbt Seide je nach der Dauer der Einwirkung hellblau bis blauviolett. Konz. Schwefelsäure löst das Salz grün, die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser blau, auf Alkalizusatz rot. Starke Salzsäure löst mit meergrüner Farbe.

0,1282 g gaben 0,1002 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4Cl_2Se_2Zn$:
Cl 19,49

Gefunden:
19,34 %.



Die freie Base erhält man, wenn man das Doppelsalz in siedendem Alkohol auflöst, die Lösung alkalisch macht (die Farbe schlägt in Rot um) und die freie Base mit Wasser ausfällt. Sie stellt ein krystallinisches, rotes, beim Zerreiben bronzefarbenes Pulver dar, das sich in Alkohol leicht mit rubinroter, in Äther etwas schwerer mit erdbeerfarbener Färbung auflöst.

Das salzsaure Salz erhält man durch Auflösen der Base in Äther und Einleiten von wenig Salzsäure. Das Salz fällt dann in bordeauxfarbenen Flocken aus. Sein Lösungsvermögen und seine Reaktionen, wie auch seine Farbtöne sind dieselben wie die des Zinkdoppelsalzes.

α -Diamidoselenodiphenylamin und der zugehörige Farbstoff (das Analogon des Lauthschen Violetts oder Thionin) Selenonin.

5 g α -Dinitroselenodiphenylamin werden mit einer Lösung von 25,0 g Zinnchlorür, 35,0 g (30 Prozent.) Salzsäure und 15,0 g Zinn in 100,0 g Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit nimmt zuerst rote Farbe an und geht nach ca. 4 stündigem Erhitzen in Braungelb über. Die Lösung ist dann bis auf einige wenige Flocken klar und wird filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat das Zinndoppelsalz der Amidoverbindung in feinen glänzenden, gelbbraunen Nadeln ab. (Hierbei ist gleichzeitig der Sauerstoff am Selen reduziert worden.)

Das Doppelsalz des Leukoselenonins krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

4,5308 g Substanz verloren bei 2 stündigem Erhitzen im Toluolbad 0,0884 g H_2O .

Berechnet für $(C_{12}H_{12}N_2SeCl)_2 \cdot SnCl_2 + H_2O/1 H_2O$: 2,11 %
Gefunden: 1,95 „.

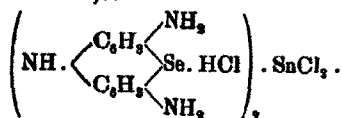
0,2792 g von der getrockneten Substanz ergaben 0,1916 g AgCl.

Berechnet für $(C_{11}H_{13}N_2SeCl)_2 \cdot SnCl_2$:

Cl 16,98

Gefunden:

16,98 %.

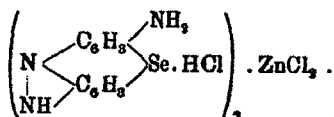


Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Doppelsalzes zu Selenonin oxydiert, die Lösung ist tiefblau und färbt Seide türkisblau.

Das Zinkdoppelsalz der Leukoverbindung läßt sich durch Zusatz von Zink zur Zinnsalzlösung erhalten. Es gleicht dem Sn-Doppelsalz, ist aber unbeständiger, weil leichter oxydabel.

Um den Farbstoff darzustellen, löst man das Zinndoppelsalz in kaltem Wasser auf (es ist darin nicht allzu leicht löslich), entfernt das Zinn durch Zink, filtriert und oxydiert mit Eisenchloridlösung. Der Farbstoff scheidet sich hierbei in haarfeinen, verfilzten, rotbraunen, bei auffallendem Licht bronzeglänzenden Nadelchen ab.

Die bei 100° getrocknete Substanz, die zusammengepreßt ein grünbraunes Aussehen zeigt, erwies sich durch die Analyse als das Zinkdoppelsalz des salzsauren Selenonins,



0,1146 g gaben 0,0868 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_6Cl_4Se_2Zn$:

Cl 19,10

Gefunden:

18,74 %.

In Wasser und Alkohol ist das Salz mit blauer, in dickeren Schichten violettstichiger Farbe löslich. Seide wird schön türkisblau gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Salz gelbgrün, beim Verdünnen mit Wasser und Alkalischemachen verhält sich die Lösung wie die entsprechende Monamidoverbindung. Konzentrierte Salzsäure löst mit grünblauer Farbe.

Die freie Farbbase erhält man durch Aufschlännen des soeben beschriebenen Salzes in Wasser und Eingießen in konzentrierte überschüssige Natronlauge. Sie fällt dann als rostbrauner, voluminöser Niederschlag aus. Nach dem Ver-

dünnen der Flüssigkeit und Absaugen der Base läßt sich diese durch Umlösen aus Alkohol noch weiter reinigen. Sie ist in kaltem Alkohol mit rubinroter Farbe und rotviolettem Ablauf leicht löslich. Erwärmt man die Lösung, so wird das Rot immer heller und die blaue Nuance im Ablauf verschwindet. An der Luft färbt sich die Lösung schnell blauviolett; dunstet man sie ein, so bleibt die Base bronzefarben zurück. Sie bildet dabei kleine, oft zu Bündeln und Sternen vereinigte Nadelchen, die bisweilen aber auch kammartig aneinander gereiht sind.

Das salzsaure Selenonin erhält man durch Auflösen der Base in sehr verdünnter heißer Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorat aus der tiefblauen Lösung in feinen, langen, verfilzten Nadeln aus, die im auffallenden Licht bronzefarben grün glänzen, und im durchscheinenden Licht rosa erscheinen.

Das Färbevermögen und die resultierende Farbe sind die gleichen, wie bei dem Zinkdoppelsalz.

Analogon des Methylenblaus.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es nicht möglich, diese Verbindung auch synthetisch darzustellen, da ja durch Methylieren der Leukobase des Selenonins alle 5 an N gebundenen H-Atome, also auch der Imidwasserstoff, durch Methyl ersetzt würden.

Wie bei der Darstellung des Methylenblaus läßt sich jedoch durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrosodimethylanilin und Oxydation der entstandenen Verbindung durch Eisenchlorid in schwach salzsaurer Lösung der dem Schwefelfarbstoff entsprechende Selenfarbstoff darstellen.

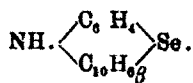
Es erübrigt sich jedoch, hierauf näher einzugehen, da in der Zwischenzeit dieses Verfahren von anderer Seite zum Patent angemeldet ist. [Vgl. W. 38739, Kl. 22 C (Dr. Wassermann, Frankfurt a/M. und Berlin)].

Selenophenyl- β -naphthylamin.

Gleichmolekulare Mengen von Selenchlorür und Phenyl- β -naphthylamin werden in Benzollösung zusammengebracht und das Benzol auf dem Wasserbade vollständig abgedampft. Das grünschwärze Reaktionsprodukt wird durch mehrmaliges Um-

lösen aus Benzol und Methylalkohol von unverändertem Amin getrennt und gereinigt. Nach dem Reinigen mit Tierkohle erhält man die Substanz in kleinen gelben, meist zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die bei 176° schmelzen. In kaltem Benzol löslich, schwerer in kaltem Eisessig und Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und Alkohol, sehr leicht in siedendem Benzol.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grünblauer Farbe.



Seleno- α -dinaphtylamin.

Darstellung wie zuvor. Die Verbindung kommt aus Benzol in gelblichen, kleinen Nadelchen, die bei 176° — 177° schmelzen. In Benzol und Alkohol leicht löslich, noch leichter in Anilin und Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst verdünnt grünblau, konz. grün. FeCl_3 ruft in der alkoholischen Lösung smaragdgrüne Färbung hervor, NaNO_2 in Eisessig, verdünnt = gelbgrün, konz. = rot.

0,0924 g gaben 0,0210 g Se.

0,1042 g gaben 4,1 ccm N_2 bei 15° und 725 mm.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NSe}$:

Se	22,83
N	4,05

Gefunden:

22,73 %
4,45 „



Seleno- β -dinaphtylamin.

Darstellung wie zuvor.

Aus Benzol in gelbgrünen, feinen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 245° , aus Nitrobenzol in langen, spießigen, grünlichen Prismen, aus Alkohol schließlich in tafelförmigen, mehr gelben Kryställchen.

Leicht löslich in Alkohol, Nitrobenzol, sehr schwer in Eisessig, schwer in Benzol.

0,1020 g gaben 0,0222 g Se.

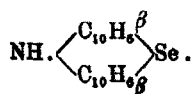
0,1042 g gaben 4,1 ccm N_2 bei 15° und 725 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}NSe$:

Se	22,83
N	4,05

Gefunden:

21,76 %
4,34 „ .

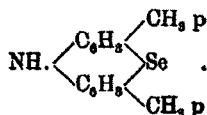


Konz. Schwefelsäure löst verdünnt blau mit violetter Ablauf, konz. blaugrün. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung moosgrün, $NaNO_2$ in Eisessig grün, einerlei, ob verdünnt oder konzentriert. Nach Behandeln mit Salpetersäure in eisessigsaurer Lösung läßt sich durch Wasser ein gelbes Nitroprodukt ausfällen, das nach dem Amidieren durch Eisenchlorid nicht zu einem Farbstoff oxydiert werden kann.

Seleno-p-ditolylamin.

Darstellung wie zuvor.

Aus Benzol kommt die Substanz in gelben, breiten, glänzenden Schuppen, die bei 240° zu einem grünen Öl schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst karminrot bis rotviolett.



Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Otto Fischer, der mir die Anregung zu dieser Untersuchung gab, mich auch durch Rat und Tat liebenswürdigerweise unterstützte, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, den 30. April 1913.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Über Hexabromoplatineate;

von

A. Gutbier und A. Rausch.



Vor einigen Jahren hat der eine von uns mit Fr. Bauriedel und C. J. Obermaier über Bromosalze des Platins berichtet¹⁾ und die Fortsetzung dieser Untersuchungen bzw. die Ergänzung der verschiedenen, zunächst bearbeiteten Verbindungsreihen in Aussicht gestellt. Dank einer gütigen Spende der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie waren wir in der Lage, die Versuche zu Ende führen zu können, so daß mit den in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Verbindungen die einzelnen Reihen, soweit als möglich, lückenlos vorliegen.

Bei diesen Untersuchungen hat uns viel weniger der Wunsch, weiter noch so schöne Präparate kennen zu lernen und untersuchen zu können, sondern weit mehr der, auch von zahlreichen Fachgenossen dem einen von uns gegenüber geäußerte Gedanke geleitet, daß die Bromosalze des Platins infolge ihrer meist großen Schwerlöslichkeit und ihres ausgeprägten Krystallisationsvermögens berufen sein könnten, dem auf dem Gebiete der organischen Chemie tätigen Chemiker die Charakterisierung von organischen Ammoniumverbindungen in allen denjenigen Fällen zu erleichtern, in welchen die Hexachloroplatineate sich durch zu große Löslichkeit oder durch zu geringes Krystallisationsvermögen auszeichnen. Daß dies unter Umständen sehr wohl der Fall ist, ergab sich schon aus den ersten Versuchen²⁾ und ist uns im Laufe der Jahre verschiedentlich von anderer Seite bestätigt worden.

¹⁾ Ber. 42, 4243 (1909); 43, 3228 (1910).

²⁾ A. s. O.

Die Hauptsache war nur die, daß es gelingen mußte, eine möglichst einfache Methode zur Bereitung von Wasserstoffplatinebromid, das heute noch zu den seltensten Reagentien gehört, ausarbeiten zu können.

Mit Fr. Bauriedel¹⁾ war schon gefunden worden, daß man keineswegs der umständlichen Vorschriften, wie sie von H. Topsøe²⁾, von Victor Meyer und H. Züblin³⁾ und von Einar Biilmann und A. C. Andersen⁴⁾ ausgearbeitet worden sind, bedarf, um das gewünschte Ausgangsmaterial zu gewinnen. Es wurde vielmehr konstatiert, daß die von A. Gutbier und M. Rieß⁵⁾ bei Wasserstoffiridechlorid gemachte Beobachtung sich auch auf die entsprechende Platinverbindung übertragen läßt. Indessen war das seinerzeit empfohlene oftmalige Abrauchen des Chlorides mit Bromwasserstoffsäure und mit Brom ebenso lästig als zeitraubend. Somit darf die von A. Rausch im Laufe der vorliegenden Untersuchung gemachte Beobachtung, daß man wasser- und salzsäurefreies Platinechlorid, wie man es im Handel beziehen kann, nur in etwa der 20—30fachen Menge von konzentrierter Bromwasserstoffsäure (D. 1,49) zu lösen und die Flüssigkeit auf etwa die Hälfte einzudampfen braucht, um eine geeignete Lösung von Wasserstoffplatinebromid zu erhalten, als ein großer Gewinn für die Herstellung von Platinbromoverbindungen bezeichnet werden.

Die Darstellung der Anlagerungsverbindungen erfolgte allgemein so, daß man die gegebenenfalls noch etwas konzentrierte Lösung des aus der reinen, von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Base und Bromwasserstoffsäure bereiteten Ammoniumbromides zu der des Wasserstoffplatinebromides tropfenweise hinzufügte und die sich bildenden krystallinischen Niederschläge aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisierte.⁶⁾ Wenn das Reaktionsprodukt Neigung zeigte, sich in öligem oder harziger

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ofvers. af k. Vetensk. Akad. Färh. 1868, 123.

³⁾ Ber. 18, 404 (1880); vgl. auch W. Halberstadt, Ber. 17, 2962 (1884) und A. Gutbier und Fr. Heinrich, Zeitschr. anorg. Chem. 81, 378 (1913).

⁴⁾ Ber. 36, 1565 (1903).

⁵⁾ Ber. 42, 3905 (1909).

⁶⁾ Im experimentellen Teile sind nur die Eigenschaften der umkrystallisierten Produkte berücksichtigt.

Form auszuschleiden oder sich teils schon unter der Mutterlauge, teils erst beim Umkrystallisieren zu zersetzen, wandte man verdünnt alkoholische Lösungen des betreffenden Bromides bzw. von Bromwasserstoff an und konnte auf diese Weise, namentlich wenn man die Krystallisation sehr langsam sich vollziehen ließ, in den meisten Fällen Verharzung mit Sicherheit vermeiden. Das Verfahren, nach welchem wir alle Präparate durch Umkrystallisieren reinigten, war dasjenige, welches A. Gutbier und F. Flury¹⁾ kürzlich beschrieben haben. Es versagte auch bei den leichter zersetzlichen Anlagerungsverbindungen nicht und hat sich bei anderen Untersuchungen, über die später berichtet werden wird, in gleicher Weise trefflich bewährt.

Alle weiter unten beschriebenen Bromosalze sind durch lebhaft, hell- bis dunkelrote Farbe, meist durch prachtvollen Glanz und durch die Neigung, schnell und gut zu krystallisieren, ausgezeichnet. Sie liefern beim Verreiben gelbliche bis rötlichgelbliche Pulver.

Die krystallographische Untersuchung der Präparate — sie wurde von A. Rausch im mineralogischen Institute der Technischen Hochschule Stuttgart unter gütiger Leitung des Herrn Professor A. Sauer, dem wir für seine gütige Hilfe zu lebhaftem Danke verpflichtet sind, ausgeführt — lieferte das allgemeine Ergebnis, daß ein großer Teil der Anlagerungsverbindungen schiefe, wenige Präparate parallele Auslöschung aufweisen. Bei manchen Bromosalzen konnten wegen der dichten bis filzigen Beschaffenheit keine krystallographischen Eigentümlichkeiten konstatiert werden, während einige andere durch äußerst komplizierte Struktur ausgezeichnet sind. Die Einzelheiten dieser Untersuchung findet man im experimentellen Teile.

Es ist früher schon darauf hingewiesen worden²⁾, daß die Hexabromoplatineate organischer Ammoniumverbindungen im allgemeinen keine absolut scharfen Schmelzpunkte aufweisen, da sie sich erst bei sehr hohen Temperaturen verflüssigen und lange vorher schon unter Dunkelfärbung zusammengesintert sind. Dieselben Beobachtungen wurden auch bei der vorliegen-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 151 (1912).

²⁾ A. a. O.

den Untersuchung gemacht; wir verzichten daher auf die Wiedergabe der gefundenen, vielfach sehr unsicheren Flüssigungspunkte.

Was die Löslichkeit der Präparate anbetrifft, so wurden die früher mitgeteilten Beobachtungen durchaus bestätigt. Es ergab sich wiederum, daß die Derivate aliphatischer Ammoniumverbindungen im großen und ganzen von Wasser meist schon bei gewöhnlicher Temperatur zu prächtig roten Flüssigkeiten aufgenommen werden, während die Derivate aromatischer Ammoniumverbindungen sich in kaltem Wasser meist nur sehr wenig und mit gelber Farbe, in warmem Wasser etwas mehr mit gelbroter bis roter Färbung auflösen; durch Kochen mit viel Wasser werden sie fast ausnahmslos zersetzt. — In verdünnter Bromwasserstoffsäure sind die Anlagerungsverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung gelber Flüssigkeiten relativ wenig, beim Erhitzen aber mit roter Farbe so gut löslich, daß sie, wie oben erwähnt, aus diesem Mittel bequem umkrystallisiert werden können. — In absolutem Alkohol sind die Bromosalze sowohl in der Kälte, wie auch bei Siedehitze sehr schwer löslich. Enthält der Alkohol aber eine gewisse Menge von Wasser oder von verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst, so bilden sich bei Zimmertemperatur schwach gelbe bis rote Flüssigkeiten. Aus siedendem, mit verdünnter Bromwasserstoffsäure vermischtem Alkohol lassen sich die Präparate leicht umkrystallisieren. — Alle Lösungen nehmen beim Verdünnen eine rein gelbe Farbe an. — So gut wie unlöslich sind die Verbindungen in Toluol, weshalb diese Flüssigkeit auch als Einbettungsmittel bei den krystallographischen Untersuchungen benutzt werden konnte.

Von chemischen Reaktionen, welche die Lösungen zeigen, sind folgende zu erwähnen: Konzentrierte Laugen setzen die Basen in Freiheit und liefern beim Erhitzen farblose bis gelbe Lösungen. — Ammoniak erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur rein gelbe Flüssigkeiten, die sich beim Erwärmen in bekannter Weise vollständig entfärben. — Hydrazinhydrat entfärbt die Lösungen schon in der Kälte, schneller bei höherer Temperatur unter Abscheidung von metallischem Platin und Entwicklung von Stickstoff. Ebenso verhält sich Hydraziniumchlorid bzw. -sulfat in Gegenwart von Alkali.

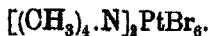
Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von A. Rausch.)

Als Ausgangsprodukt diente chemisch ein reines Platin, das in Blechform von W. C. Heraeus-Hanau bezogen, von uns zunächst nach dem bekannten Verfahren in wasser- und salzsäurefreies Platinechlorid und dann in oben bereits beschriebener Weise durch Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Wasserstoffplatinebromid übergeführt wurde. Wir wählten die Konzentration der Lösungen immer so, daß die neu zu bildenden Verbindungen schon bei der ersten Abscheidung krystallisierte Form besaßen.

Die Analysen der mit etwas Bromwasserstoffsäure bzw. mit Bromwasserstoff enthaltendem Alkohol gewaschenen und an der Luft getrockneten Präparate wurden nach den bei den Hexahaloenoirideaten¹⁾ befolgten Methoden ausgeführt.

I. Tetramethylammoniumhexabromoplatineat,



Aus den gemischten Lösungen der Komponenten scheiden sich dicke, sehr fein krystallinische Niederschläge aus, die nach der Reinigung in roten, lebhaft glänzenden Krystallen von oktaedrischem Habitus vorliegen. Farbe: 28. Karmin g.²⁾

0,2358 g gaben 0,0551 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 23,72

Gefunden:

23,37 %.

II. Tetraäthylammoniumhexabromoplatineat,



Scheidet sich aus der konzentrierten Lösung in Form eines leuchtend roten, fein krystallinischen Niederschlages aus und bildet verfilzte, krystallographisch nicht zu charakterisierende Kryställchen. Farbe: 29. Karmin g.

0,1391 g gaben 0,0279 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 20,87

Gefunden:

20,19 %.

¹⁾ Z. physik. Chem. 69, 304 (1909).

²⁾ Alle Farben sind nach Raddle bestimmt worden.

III. Tripropylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(C_3H_7)_3.NH]_2PtBr_6$.

Die Komponenten vereinigen sich zu einem tiefroten, schön glänzenden Niederschlage, der, ziemlich schwer löslich, bei der Reinigung in kompakten Drusen erhalten wird. Die krystallographische Untersuchung läßt auf rhombische Doppelpyramiden schließen. Farbe: 25. Purpur g.

0,0974 g gaben 0,0195 g Pt.

Berechnet für $C_{18}H_{44}N_3PtBr_6$:

Pt 20,27

Gefunden:

20,02 %.

IV. Di-i-butylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(C_4H_9)_2.NH]_2PtBr_6$.

Ist recht schwer zu erhalten, da es sich nur aus stark konzentrierten Lösungen der Bestandteile nach und nach abscheidet. Der tiefrote Niederschlag, den man nach einigen Wochen gewinnt, krystallisiert aus Bromwasserstoffsäure enthaltendem Alkohol in parallel auslöschenden, langgestreckten Prismen. Farbe: 25. Purpur g.

0,0807 g gaben 0,0166 g Pt.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2PtBr_6$:

Pt 20,87

Gefunden:

20,57 %.

V. Tri-i-butylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(C_4H_9)_3.NH]_2PtBr_6$.

Wird in schön roten, krystallographisch undefinierbaren, kleinen Kryställchen gewonnen und ist verhältnismäßig sehr schwer löslich. Farbe: 30. Karmin i.

0,2388 g gaben 0,0439 g Pt.

Berechnet für $C_{24}H_{56}N_3PtBr_6$:

Pt 18,64

Gefunden:

18,78 %.

VI. i-Amylammoniumhexabromoplatineat,
 $[C_5H_{11}.NH_3]_2PtBr_6$.

Die gereinigte Anlagerungsverbindung stellt leuchtend rote, ziemlich leicht lösliche Kryställchen dar, an denen schiefe Auslöschung konstatiert wurde. Farbe: 25. Purpur g.

0,1425 g gaben 0,0324 g Pt.

Berechnet für $C_{10}H_{26}N_2PtBr_6$:

Pt 22,94

Gefunden:

22,74 %.

VII. Di-i-amylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(C_5H_{11})_2.NH_2]_2PtBr_6$.

Läßt sich rein nur aus alkoholischen Lösungen bereiten und erscheint nach längerer Zeit in roten tafelförmigen Krystallen, die unter dem Mikroskop parallele Auslöschung zeigen. Farbe: 28. Karmin i.

0,1482 g gaben 0,0285 g Pt.

Berechnet für $C_{20}H_{40}N_2PtBr_6$:
 Pt 19,70

Gefunden:
 19,90 %.

VIII. Tri-i-amylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(C_5H_{11})_3.NH]_3PtBr_6$.

Aus den gemischten Lösungen der Komponenten scheiden sich bei Zimmertemperatur bald leuchtend rote Kryställchen aus, die, in den üblichen Mitteln ziemlich schwer löslich, bei der Reinigung in Form schief auslöschender Prismen mit deutlichen Spaltflächen (Fig. 1) zurückgewonnen werden. Farbe: 2. Zinnober m.



Fig. 1.

0,0702 g gaben 0,0123 g Pt.

Berechnet für $C_{30}H_{60}N_3PtBr_6$:
 Pt 17,25

Gefunden:
 17,52 %.

IX. Allylammoniumhexabromoplatineat,
 $[CH_2:CH.CH_2.NH_3]_3PtBr_6$.

Man erhält beim Umkrystallisieren der ersten Abscheidung leuchtend rote Krystalle, die sehr klein und verhältnismäßig leicht löslich sind. Sie zeigen zwischen gekreuzten Nicols schiefe Auslöschung. Farbe: 29. Karmin k.

0,2879 g gaben 0,0586 g Pt.

Berechnet für $C_6H_{16}N_3PtBr_6$:
 Pt 24,68

Gefunden:
 24,63 %

X. Guanidiniumhexabromoplatineat,
 $[\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}]_2\text{PtBr}_6$.

Scheidet sich erst nach einiger Zeit in roten, glänzenden, verhältnismäßig leicht löslichen Krystallen wieder aus. Die Krystalle löschen schief aus; ihre kristallographische Untersuchung läßt auf eine äußerst komplizierte Struktur schließen (Fig. 2). Farbe: 29. Karmin k.

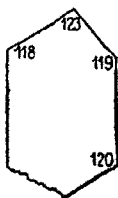


Fig. 2.

0,1137 g gaben 0,0279 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6\text{PtBr}_6$:

Pt 24,55

Gefunden:

24,54 %.

XI. Triphenylguanidiniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{H}]_2\text{PtBr}_6$.

Erscheint bei der Vereinigung der Bestandteile zunächst als Öl, das nach und nach von selbst, rasch beim Reiben mit dem Glasstabe fest wird und sich beim Umkrystallisieren in feinen, verfilzten, orangeroten Nadelchen zurückerhalten läßt. Farbe: 5. Orange o.

0,0620 g gaben 0,0093 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{PtBr}_6$:

Pt 15,80

Gefunden:

15,00 %.

XII. Nitrosodimethylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(\text{CH}_3)_2\cdot\text{N}\cdot(\text{NO})\cdot\text{H}]_2\text{PtBr}_6$.

Krystallisiert erst nach längerem Stehen und bildet rote, nadelförmige, parallel auslöschende Prismen, die durch Pleochroismus ausgezeichnet sind. Farbe: 30. Karmin k.

0,1062 g gaben 0,0250 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 23,67

Gefunden:

23,54 %.

XIII. Nitrosodiäthylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(C_2H_5)_2.N.(NO).H]_2PtBr_6$.

Wird sehr leicht in verhältnismäßig schwer löslichen und wenig gut ausgebildeten dunkelroten, faserigen Krystallen gewonnen. Farbe: 26. Purpur h.

0,1588 g gaben 0,0861 g Pt.

Berechnet für $C_4H_{10}N_2O_2PtBr_6$:

Pt 22,16

Gefunden:

22,78%.

XIV. Nitrosodipropylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(C_3H_7)_2.N.(NO).H]_2PtBr_6$.

Erscheint zunächst als Öl, das bei gelindem Erwärmen mit Alkohol unter der Mutterlauge ohne Zersetzung in Lösung geht und bei langsamem Abkühlen in Form roter, schief auslöschender Prismen krystallisiert. Farbe: 28. Karmin g.

0,1166 g gaben 0,0211 g Pt.¹⁾

Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2PtBr_6$:

Pt 20,83

Gefunden:

18,09%.

XV. Nitrosodi-i-butylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(C_4H_9)_2.N.(NO).H]_2PtBr_6$.

Scheidet sich ebenfalls zuerst als Öl ab, das erst nach längerem Stehen krystallinisch wird. Man impft die alkoholische Lösung mit einem zurückbehaltenen Kryställchen und erhält so dunkelrote, verfilzte Krystalle, die keine optische Untersuchung zulassen. Farbe: 25. Purpur c.

0,1367 g gaben 0,0264 g Pt.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_2PtBr_6$:

Pt 19,66

Gefunden:

19,61%.

XVI. m-Chloraniliniumhexabromoplatineat,
 $[C_6H_4.Cl.NH_3]_3PtBr_6$.

Krystallisiert in prächtig glänzenden, roten, schief auslöschenden Täfelchen, die verhältnismäßig schwer löslich sind. Farbe: 3. Zinnober o.

0,4139 g gaben 0,0874 g Pt.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_3Cl_3PtBr_6$:

Pt 20,95

Gefunden:

21,12%.

¹⁾ Besser stimmende Resultate wurden trotz vielfacher Versuche nicht erhalten.

XVII. p-Chloraniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Die erste Krystallisation bestand aus leuchtend roten, samtartigen Kryställchen. Die Mutterlauge lieferte bei längerem Stehen ebenso farbige, zierliche, parallel auslöschende und langgestreckte Prismen. Farbe: 3. Zinnober w.

0,0464 g gaben 0,0100 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{PtBr}_6$:	Gefunden:
Pt 20,95	21,55 %.

XVIII. Dichloranilinium-(1, 2, 4)-hexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Bildet einen sehr feinen, krystallinischen, dunkelroten Niederschlag, der aus schief auslöschenden Täfelchen besteht. Farbe: 1. Zinnober l.

0,0501 g gaben 0,0097 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{PtBr}_6$:	Gefunden:
Pt 19,51	19,36 %.

XIX. o-Bromaniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{Br}\cdot\text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Die glänzenden roten Krystalle, die man bei der Reinigung erhält, sind parallel auslöschende Prismen, mit Pyramiden kombiniert. Farbe: 28. Karmin e.

0,1107 g gaben 0,0209 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}_2\text{PtBr}_6$:	Gefunden:
Pt 19,18	18,88 %.

XX. m-Bromaniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{Br}\cdot\text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Die Anlagerungsverbindung, ziemlich schwer löslich in den geeigneten Lösungsmitteln, scheidet sich immer in winzig kleinen, verfilzten, schön glänzenden, dunkelroten Kryställchen aus, die eine krystallographische Untersuchung nicht gestatteten. Farbe: 26. Purpur h.

0,2095 g gaben 0,0399 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}_2\text{PtBr}_6$:	Gefunden:
Pt 19,18	19,04 %.

XXI. p-Bromaniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \cdot \text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Auch dieses Produkt erwies sich als verhältnismäßig schwer löslich. Es bildet in gereinigtem Zustande rote, faserige Krystalle, die, soweit konstatiert werden konnte, parallel auslöschten. Farbe: 2. Zinnober i.

0,2421 g gaben 0,0469 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{PtBr}_6$:
 Pt 19,13

Gefunden:
 19,37 %.

XXII. m-Nitraniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Läßt sich nur in Gegenwart von Alkohol rein gewinnen und stellt rote, schief auslöschende, nur nach und nach sich bildende Prismen dar. Farbe: 2. Zinnober m.

0,0812 g gaben 0,0166 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{PtBr}_6$:
 Pt 20,49

Gefunden:
 20,44 %.

XXIII. p-Nitraniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Das Präparat erweist sich als viel schwerer löslich als die m-Verbindung. Die verschiedenen Krystallisationen, die wir gewannen, waren alle leuchtend rot und bestanden theils aus strahlenförmigen Krystalldrusen, theils aus parallel auslöschenden, langgestreckten Prismen mit faseriger Struktur. Farbe: 2. Zinnober k.

0,0981 g gaben 0,0193 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{PtBr}_6$:
 Pt 20,49

Gefunden:
 20,73 %.

XXIV. p-Nitrosodimethylaniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}]_2\text{PtBr}_6$.

Bildet aus Alkohol enthaltenden Lösungen abgeschieden ziemlich schwer lösliche, tiefrote, verfilzte und daher der krystallographischen Untersuchung nicht zugängliche Krystalle. Farbe: 26. Purpur f.

0,1247 g gaben 0,0223 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{PtBr}_6$:
 Pt 19,99

Gefunden:
 18,29 %.

XXV. Dimethyl-o-toluidiniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{H}]_2\text{PtBr}_6$.

Scheidet sich aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten nach und nach in glänzenden, roten, schief auslöschenden Täfelchen aus, die gegen Erwärmen in Lösung, selbst in Alkohol, merkwürdigerweise sehr empfindlich sind. Farbe: 28. Karmin i.

0,1852 g gaben 0,0383 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 20,61

Gefunden:

20,63 %.

XXVI. Dimethyl-p-toluidiniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{H}]_2\text{PtBr}_6$.

Unterscheidet sich von der vorigen Anlagerungsverbindung durch große Beständigkeit, läßt sich aber nicht oft umkrystallisieren, ohne spurenweise zersetzt zu werden. Man gewinnt glänzende, rote, schief auslöschende Täfelchen.

0,0932 g gaben 0,0190 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 20,61

Gefunden:

20,39 %.

XXVII. Toluylendiammonium-(1, 2, 4)-hexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3\cdot(\text{NH}_2)_2]\text{PtBr}_6$.

Die Anlagerungsverbindung bildet äußerst beständige, tiefrote, schief auslöschende Prismen (Fig. 3). Farbe: 25. Purpur g.

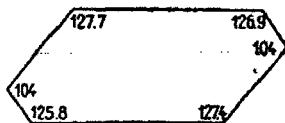


Fig. 3.

0,1854 g gaben 0,0328 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 24,44

Gefunden:

24,22 %.

XXVIII. Toluylendiammonium-(1, 3, 4)-hexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3\cdot(\text{NH}_2)_2]\text{PtBr}_6$.

Wird in lebhaft roten, parallel auslöschenden Prismen gewonnen, die ebenfalls recht beständig sind. Farbe: 28. Karmin f.

0,1429 g gaben 0,0349 g Pt.

Berechnet für $C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \cdot NH_3 \cdot PtBr_6$:
Pt 24,44

Gefunden:
24,42 %.

XXIX. o-Anisidiniumhexabromoplatineat,
 $[C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \cdot NH_3]_2PtBr_6$.

Setzt sich aus alkoholischen Lösungen in Form lebhaft roter, monokliner Prismen ab. Farbe: 2. Zinnober m.

0,1821 g gaben 0,0387 g Pt.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_3PtBr_6$:
Pt 21,15

Gefunden:
21,25 %.

XXX. p-Anisidiniumhexabromoplatineat,
 $[C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \cdot NH_3]_2PtBr_6$.

Wird auch aus nur Bromwasserstoff enthaltenden Lösungen in feinen, haarförmigen Kryställchen ausgeschieden. Man beobachtet glänzend rote, parallel auslöschende, oben und unten eben begrenzte, ziemlich lange Prismen. Farbe: 1. Zinnober l.

0,0410 g gaben 0,0087 g Pt.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_3PtBr_6$:
Pt 21,15

Gefunden:
21,22 %.

XXXI. o-Phenetidiniumhexabromoplatineat,
 $[C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot NH_3]_2PtBr_6$.

Aus alkoholischen Lösungen scheidet sich die Anlagerungsverbindung in sternförmigen, schwach pleochroitischen Scheibchen aus, die unter dem Mikroskop ganz wenig schief auslöschende, lange Prismen mit Faserstruktur darstellen. Farbe: 1. Zinnober i.

0,0662 g gaben 0,0139 g Pt.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_3PtBr_6$:
Pt 20,53

Gefunden:
21,00 %.

XXXII. p-Phenetidiniumhexabromoplatineat,
 $[C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot NH_3]_2PtBr_6$.

Die Anlagerungsverbindung bildet lebhaft glänzende, rote, faserige Krystalle, die parallel auslöschten. Farbe: 3. Zinnober k.

0,1390 g gaben 0,0287 g Pt.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_3PtBr_6$:
Pt 20,53

Gefunden:
20,64 %.

XXXIII. Tribenzylammoniumhexabromoplatineat,
 $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_3 \cdot NH]_2PtBr_6$.

Scheidet sich in dunkelroten, flächenreichen, schief auslöschenden Krystallen aus und ist verhältnismäßig schwer löslich. Farbe: 26. Purpur e.

0,0718 g gaben 0,0117 g Pt.

Berechnet für $C_{42}H_{44}N_2PtBr_6$:
 Pt 15,60

Gefunden:
 16,29 %.

XXXIV. sec. Benzylmethylanmoniumhexabromoplatineat, $[(C_6H_5 \cdot CH_2) \cdot NH_2 \cdot CH_3]_2PtBr_6$.

Wird aus Alkohol enthaltenden Lösungen in dunkelroten, gut ausgebildeten Prismen mit paralleler Auslöschung gewonnen. Die Krystalle sind verhältnismäßig schwer löslich. Farbe: 26. Purpur h.

0,2540 g gaben 0,0539 g Pt.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2PtBr_6$:
 Pt 21,24

Gefunden:
 21,22 %.

XXXV. Benzalmethylammoniumhexabromoplatineat,
 $[C_6H_5 \cdot CH : NH \cdot CH_3]_2PtBr_6$.

Bildet einen verhältnismäßig schwer löslichen, dichten, roten, krystallinischen Niederschlag, dessen krystallographische Untersuchung nur verfilzte Aggregate ergab. Farbe: 1. Zinnober h.

0,2981 g gaben 0,0667 g Pt.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2PtBr_6$:
 Pt 21,34

Gefunden:
 22,37 %.

XXXVI. Benzaläthylammoniumhexabromoplatineat,
 $[C_6H_5 \cdot CH : NH \cdot C_2H_5]_2PtBr_6$.

Bei der Reinigung dieser Anlagerungsverbindung muß stärkeres Erhitzen vermieden werden. Rote, schief auslöschende, krystallographisch näher nicht definierbare Blättchen. Farbe: 2. Zinnober k.

0,1651 g gaben 0,0348 g Pt.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2PtBr_6$:
 Pt 20,70

Gefunden:
 21,08 %.

XXXVII. Benzylaniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{PtBr}_6$.

Fällt erst nach längerer Zeit in Form dunkelroter, schieflöslicher Kryställchen aus. Farbe: 25. Purpur g.

0,1230 g gaben 0,0230 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 18,72

Gefunden:

18,69 %.

XXXVIII. Methylbenzylaniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{PtBr}_6$.

Scheidet sich auch bei Verwendung von viel Alkohol enthaltenden Lösungen zunächst immer als Öl aus, das nach und nach, beim Schütteln unter der Mutterlauge oder beim Reiben mit dem Glasstabe schneller in kleine, rote, sehr stark verfilzte Kryställchen übergeht. Farbe: 30. Karmin k.

0,2709 g gaben 0,0504 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 18,22

Gefunden:

18,60 %.

XXXIX. Benzalaniliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{PtBr}_6$.

Stellt im gereinigten Zustande rote, parallel auslöschende, langgestreckte Prismen dar. Farbe: 2. Zinnober m.

0,1087 g gaben 0,0209 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 18,78

Gefunden:

19,23 %.

XL. Pseudocumidiniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_5\cdot\text{NH}_2]_2\text{PtBr}_6$.

Wird in hellroten, schieflöslichen Prismen erhalten. Farbe: 4. Orange n.

0,1324 g gaben 0,0274 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 20,61

Gefunden:

20,70 %.

XLI. β -Picoliniumhexabromoplatineat,
 $[\text{C}_5\text{H}_3\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}]_2\text{PtBr}_6$.

Bildet dunkelrote, in Alkohol äußerst schwer lösliche, reguläre Krystalle. Farbe: 25. Purpur g.

0,2858 g gaben 0,0524 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{PtBr}_6$:

Pt 22,62

Gefunden:

22,22 %.

XLII. Lutidiniumhexabromoplatineat,
 $[C_5H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH]_2PtBr_6$.¹⁾

Wird in prachtvoll dunkelroten, verwachsenen Krystall-
 drusen erhalten und ist in Alkohol recht schwer löslich.
 Farbe: 25. Purpur h.

0,1365 g gaben 0,0292 g Pt.	
Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2PtBr_6$:	Gefunden:
Pt 21,41	21,39 %.

XLIII. Collidiniumhexabromoplatineat,
 $[C_5H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot NH]_3PtBr_6$.²⁾

Erscheint, auch bei Benutzung alkoholischer Lösungen,
 zuerst immer in Ölform und geht nur langsam in tiefrote Kry-
 stalldrusen über. Die einzelnen Krystalle scheinen schief aus-
 zulöschen. Farbe: 25. Purpur d.

0,3180 g gaben 0,0659 g Pt.	
Berechnet für $C_{16}H_{24}N_3PtBr_6$:	Gefunden:
Pt 21,24	20,72 %.

XLIV. Piperidiniumhexabromoplatineat,
 $[C_5H_{10} \cdot NH_2]_3PtBr_6$.

Die gereinigte Verbindung bildet leuchtend rote, schief
 auslöschende, langgestreckte Prismen. Farbe: 29. Karmin k.

0,1639 g gaben 0,0381 g Pt.	
Berechnet für $C_{10}H_{14}N_3PtBr_6$:	Gefunden:
Pt 23,05	23,24 %.

XLV. i-Chinoliniumhexabromoplatineat,
 $[C_9H_7 \cdot NH]_3PtBr_6$.

Scheidet sich in roten, glänzenden Kryställchen aus. Man
 beobachtet schiefe Auslöschung, prismenartigen Charakter und
 faserige Struktur.

0,1005 g gaben 0,0209 g Pt.	
Berechnet für $C_{18}H_{16}N_3PtBr_6$:	Gefunden:
Pt 20,88	20,79 %.

Stuttgart, im Juni 1913.

¹⁾ Ausgangsmaterial: Lutidin, käuflich von Kahlbaum.

²⁾ Ausgangsmaterial: Collidin aus Aldehyd von Kahlbaum.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte
Chemie an der Kgl. Universität München.

Über p- und o-Toluolsulfinsäure;

von

Alfred Heiduschka und Hans Langkammerer.

Im Anschluß an die früheren Arbeiten des einen¹⁾ von uns über die p-Toluolsulfinsäure wurden nachstehende Untersuchungen ausgeführt, welche in folgende 3 Teile zerfallen:

Über die Schmelze der p-Toluolsulfinsäure mit Anilin.

Über das Verhalten von o-Anisidin und o-Chloranilin gegen p-Toluolsulfinsäure.

Über das Verhalten des Anilins gegen o-Toluolsulfinsäure.

Über die Schmelze der p-Toluolsulfinsäure mit Anilin.

Diese Schmelze wurde ursprünglich von Gmeiner²⁾ folgendermaßen ausgeführt: Toluolsulfinsaures Anilin erhitzt man im Ölbad nach und nach auf ca. 215°. Bei diesem Prozeß färbt sich das Produkt blau. Nach dem Erkalten wird die Masse von dem entstandenen p-toluolsulfonsauren Anilin durch Auskochen mit Wasser befreit und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) mehrmals ausgekocht. Das so erhaltene, etwas blau gefärbte Salz wird mit Ammoniak zerlegt und die freie Base mit Äther aufgenommen (Ausbeute ca. 19%).

Eine wesentliche Vereinfachung dieser Methode wurde durch die Konstatierung der Tatsache³⁾ erreicht, daß das direkte Verschmelzen molekularer Mengen Sulfinsäure und Base (letztere in geringem Überschuß) zu den gleichen Resultaten führt wie die Salzschmelze; es konnte daher die Dar-

¹⁾ Dies. Journ. 68, 268 (1908); 81, 320 (1910).

²⁾ Dies. Journ. 68, 178 (1901).

³⁾ Das. 68, 268 (1908).

stellung des Salzes, deren Ausbeute nur ca. 70% der Theorie beträgt, umgangen werden.

Auch nach der Hinsbergschen Methode¹⁾ durch Erwärmen von p-Toluolsulfinsäure und einem großen Überschuß von Anilinchlorhydrat bei Gegenwart von wenig Wasser bei Wasserbadtemperatur läßt sich Thiotolylanilin mit ca. 20% Ausbeute herstellen.

Der Vorteil dieses Verfahrens beruht hauptsächlich in der Vermeidung der Farbstoffschmierer. Der Nachteil, daß man einen großen Überschuß von Base anzuwenden hat, macht sich zwar beim Anilin wegen seines billigen Preises weniger bemerkbar, bestimmte uns aber im Hinblick auf die von uns später untersuchten Basen Anisidin und Chloranilin, zu dem Schmelzverfahren zurückzukehren, und zwar wurde durch verschiedene Modifikationen diese Methode in erster Linie unter Berücksichtigung der Ausbeute und Reinheit des entstehenden Sulfids zu verbessern gesucht.

Da die bei den Schmelzen vor sich gehende Sulfidbildung ohne Zweifel auf einer Reduktion der Sulfinsäure beruht, lag der Gedanke nahe, statt der Sulfinsäure das Sulfochlorid mit Anilin zu verschmelzen, namentlich da das letztere manchmal bequemer zugänglich ist als die Sulfinsäure. Um dies festzustellen, wurden äquivalente Mengen p-Toluolsulfochlorid und Anilin verschmolzen. Die Schmelze färbte sich unter Salzsäurebildung ebenfalls blau; bei näherer Untersuchung derselben zeigte sich aber, daß nur das Anilid der p-Toluolsulfonsäure²⁾ daraus isoliert werden konnte.

Außerdem wurde auch das aus p-Toluolsulfochlorid und Anilin hergestellte Anilid selbst auf 220° erhitzt; es trat im wesentlichen hierbei keine Veränderung ein, das Sulfochlorid blieb unzersetzt.

Wenn wir auch bei diesem Versuche, die Sulfinsäure in der Schmelze durch das Sulfochlorid zu ersetzen, nicht zu dem gewünschten Resultat gelangten, so beweist doch die Bildung des gleichen blauen Farbstoffes, daß der Prozeß anfangs, solange sich noch nicht der größte Teil des Sulfochlorids in das

¹⁾ Ber. 36, 114 (1903).

²⁾ Müller, Ber. 12, 1348 (1879); Brugnatelli, dies. Journ. 47, 369 (1893); Remsen, Palmer, Am. Soc. 8, 242 (1886).

Anilid umgesetzt hat, ähnlich verläuft wie bei der Sulfinsäure, und man kann daher mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sich auch hier Spuren des Sulfides bilden werden. Der Grund, warum keine weitere Umsetzung erfolgt, liegt sicher in der schon unter dem sonst beobachteten Umsetzungsoptimum (130° — 170°) stattgehabten Bildung des auch bei höheren Temperaturen beständigen p-Toluolsulfonsäureanilids.

Nach diesen Versuchen lag es nahe, statt des freien Anilins sein salzsaures Salz mit der p-Toluolsulfinsäure zu erhitzen, wie es bei dem Hinsbergschen Verfahren¹⁾ bei Wasserbadtemperatur geschieht. Da die Sulfidbildung selbst mit Acetanilid vor sich geht²⁾, war kaum anzunehmen, daß die an die NH_2 -Gruppe angelagerte Salzsäure bei der Schmelze hinderlich sein werde. Im Gegenteil erschien es nicht als ausgeschlossen, daß gerade durch die Anwesenheit der Salzsäure die bei diesem Prozeß in großem Maßstabe vor sich gehenden Nebenreaktionen herabgedrückt und so vielleicht höhere Ausbeuten erreicht würden.

Hinsberg stellte für das Sulfid die Entstehungsgleichung auf:



Nach dieser Gleichung konnte auch die Bildung des p-Thio-p-tolylanilins beim Verschmelzen von salzsaurem Anilin und p-Toluolsulfinsäure mit Sicherheit angenommen werden, denn die anscheinend wichtige Dissoziation des Anilinchlorhydrats, die bei dem Hinsbergschen Verfahren durch Anwesenheit von Wasser bedingt ist, wird hier durch die angewandten hohen Temperaturen bewirkt. Die Schmelze wurde folgendermaßen ausgeführt: 26 g Anilinchlorhydrat und 80 g p-Toluolsulfinsäure wurden in einem Fraktionierkolben verschmolzen. Zum Auffangen der Destillationsprodukte wurde Wasser vorgelegt. Der Kolben wurde langsam auf 215° erhitzt; zwischen 140° und 170° trat eine sehr lebhafte Reaktion unter reichlicher Salzsäureentwicklung ein; über 170° blieb die wie gewöhnlich blauviolett gefärbte Schmelze ruhig fließend ohne weitere Destillation.

Im Hals des Kolbens waren die auch schon früher fast immer beobachteten federartigen Krystalle in ziemlicher Menge

¹⁾ Ber. 86, 114 (1909).

²⁾ Dies. Journ. 81, 320 (1910).

428 Heiduschka u. Langkammerer: Toluolsulfinsäure.

vorhanden. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze zuerst mehrmals mit Wasser, dann ca. zehnmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das vorgelegte Wasser wurde mit n/1 KOH (Indikator Kongorot) titriert und verbrauchte 82 ccm n/1 KOH; ölige Bestandteile enthielt das Wasser nicht; nach dem Versetzen mit Lauge im Überschuß trat keine Trübung oder Anilinausscheidung ein. Die wäßrigen Auskochungen ergaben sofort einen dicken, flockigen Niederschlag von weißen, leichten Krystallen. Die überstehende Flüssigkeit war klar und schön rotviolett gefärbt. Die Krystalle waren nicht, wie erwartet, p-toluolsulfonsaures Anilin, sondern p-toluolsulfonsaures Thiotolylanilin, wie sich aus Schmelzpunkt und Analyse ergab. Außerdem konnte im Filtrat p-toluolsulfonsaures Anilin mit Hilfe des Schmelzpunktes (240°) und Salzsäure, die wahrscheinlich als Anilinchlorhydrat vorlag, nachgewiesen werden.

Das in der Literatur noch nicht beschriebene

p-toluolsulfonsaure p-Thio-p-tolylanilin

krystallisiert in gut ausgebildeten weißen Nadeln (Schmp. 216°) und ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht, in Äther fast nicht löslich.

0,1852 g gaben 0,3062 g CO₂ und 0,0676 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ NS:		Gefunden:
C	61,97	61,77 %
H	5,46	5,59 „

Aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes wurde durch wäßriges Ammoniak die freie Base abgeschieden. Die weißen Nadeln erwiesen sich dem Schmelzpunkte (72°) und den Analysenresultaten nach als p-Thio-p-tolylanilin.

0,1127 g gaben 0,2984 g CO₂ und 0,0629 g H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NS:		Gefunden:
C	72,50	72,21 %
H	6,09	6,24 „

Die salzsauren Auszüge waren stark dunkelblau gefärbt und beim Erkalten bildeten sich reichliche Mengen von salzsaurem Thiotolylanilin vom Schmp. 188°.

Die Ausbeute von Thiotolylanilin betrug 25%, also ungefähr 5% mehr als nach den anderen Methoden. Vor allem aber waren die erhaltenen Salze der Base von Anfang an viel

reiner, als es bei Versuchen mit der alten Schmelzmethode erreicht werden konnte. Dieses Resultat zeigte, daß tatsächlich die Annahmen, die diese Schmelzversuche veranlaßten, richtig waren; ganz besonders vorteilhaft erwies sich diese Änderung der Methode bei den später ausgeführten Schmelzen mit Anisidin, Chloranilin und o-Toluolsulfinsäure. Mit dem hierbei erhaltenen p-Thio-p-tolylanilin wurden speziell die schon früher angestellten Studien über die Einwirkung der Aldehyde fortgesetzt.

Einwirkung von Aldehyden auf p-Thio-p-tolylanilin und auf sein salzsaures Salz.

Als Ergänzung zu den hergestellten Schiffschen Basen des Thiotolylanilins wurde zunächst versucht, mit verschiedenen anderen Aldehyden zu ähnlichen Kondensationsprodukten des Amins zu gelangen. Dabei wurden die alkoholischen Lösungen molekularer Mengen von Base und Aldehyd zusammengebracht und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Einigermaßen quantitativ reagierten hierbei nur Bromsalicyl- und Isophtalaldehyd, weshalb auch nur die mit diesen erhaltenen Stoffe näher untersucht werden konnten.

1, 3, 4-Bromoxybenzyliden-p-thio-p-tolylanilin, $C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_3(OH)Br$.

Das Kondensationsprodukt fiel sofort als feinpulveriger, chromgelber Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren aus heißem, absolutem Alkohol schieden sich glänzende, braungelbe Blättchen ab, die bei 148° schmolzen und in Alkohol, Äther und Benzol löslich, in Petroläther und Wasser unlöslich waren.

I. 0,1461 g gaben 0,3240 g CO₂ und 0,0546 g H₂O.

II. 0,1996 g gaben 0,0957 g AgBr.

Berechnet für C ₂₆ H ₁₆ ONBrS:		Gefunden:
C	60,28	60,48 %
H	4,05	4,18 "
Br	20,06	20,40 "

Die Kondensation mit Isophtalaldehyd hatte Anspruch auf besonderes Interesse. Die geringe Literatur¹⁾ über

¹⁾ Ber. 20, 2005 (1887); Ann. Chem. 311, 359 (1899); D. R. P. 121788 v. 20. 12. 99 (By), Ann. Chem. 347, 775 (1906).

diesen Körper enthält keinen Aufschluß über das Verhalten dieses Aldehyds Aminem gegenüber. Es war hier die Möglichkeit gegeben, daß die Reaktion in anderem Sinne als unter glatter Anilbildung verlaufen würde. Nach den umfangreichen Arbeiten von Eibner¹⁾ u. a. m.²⁾ konnte einfache Anlagerung erfolgen; es konnten sich Diphenaminverbindungen bilden, und die Anwesenheit zweier Aldehydgruppen ließ auch die Annahme zu, daß nur eine derselben mit deren Amin reagieren würde.

Die Reaktion wurde folgendermaßen ausgeführt: Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen der Komponenten fiel sofort ein reichlicher gelber Niederschlag aus, der in kurzer Zeit so dicht wurde, daß die ganze Flüssigkeit erstarrte. Der entstandene Stoff hatte im Gegensatz zu den bisher dargestellten Schiff'schen Basen des Thiotolylanilins die Eigentümlichkeit, sich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther schwer zu lösen. Der äußerst feinkrystallinische Niederschlag war in trockenem Zustande etwas gelblich. Der Stoff zeigte den Schmp. 163°.

Die Werte der folgenden Analysen lassen mit großer Wahrscheinlichkeit erkennen, daß die Reaktion im Sinne einer glatten Anilbildung verlief und sich das m-Xylylidendi-p-tolylanilin, $C_6H_4(CH.N.C_6H_4.S.C_7H_7)_2$, gebildet hat.

- I. 0,1452 g gaben 0,4055 g CO_2 und 0,0678 g H_2O .
 II. 0,1066 g gaben 0,2997 g CO_2 und 0,0522 g H_2O .
 III. 0,1350 g gaben 6,5 ccm N bei 16,5° und 719 mm.
 IV. 0,1268 g gaben 6,2 ccm N bei 17,5° und 708 mm.
 V. 0,1854 g gaben 0,1608 g $BaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden:				
	$C_{34}H_{28}N_2S_2$:		I.	II.	III.	IV.	V.
C	77,22		76,78	76,68	—	—	—
H	5,34		5,22	5,48	—	—	—
N	5,30		—	—	5,37	5,35	—
S	12,14		—	—	—	—	11,91
							„

Da E. Meyer³⁾ durch Einwirkung von Aldehyden auf das salzsaure Salz des Thiotolyltoluidins die betreffenden Schiff-

¹⁾ Ann. Chem. 302, 334 (1898); 318, 58 (1901); 328, 121 (1903); 329, 210 (1903).

²⁾ Hantzsch, Ber. 34, 822 (1901).

³⁾ Dies. Journ. 68, 283 (1903).

schen Basen unter Anlagerung eines Salzsäuremoleküls erhalten hatte, während die freie Base fast gar nicht reagierte, erschien es angebracht, auch das Verhalten des salzsauren Thiotolylanilins einigen Aldehyden gegenüber zu untersuchen. Wir wählten Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Vanillin. Das letztere aus dem Grunde, weil die Darstellung einer Schiffschen Base aus dem freien Thiotolylanilin und Vanillin nicht gelungen war.

Die Arbeitsweise war im wesentlichen die gleiche wie bei den mit dem freien Amin hergestellten Basen. Nur wurde längeres Erhitzen wegen der leichten Dissozierbarkeit des salzsauren Salzes vermieden. Bemerkenswert ist, daß der Schmelzpunkt der salzsauren Anile beim Aufbewahren infolge Salzsäureabgabe immer niedriger wurde.

Benzyliden-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat,
 $C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N=CH \cdot C_6H_5, HCl.$

Dieser Stoff fiel als fester gelber Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren mit salzsäurehaltigem Alkohol wurden gelbe Nadelchen, die sich rasch grünlich anfärbten und den Schmp. 164° zeigten, erhalten. In Äther war das Salz nicht löslich; es war aber aus der alkoholischen Lösung erst durch einen sehr großen Überschuß von Äther ausfällbar.

0,1014 g gaben 0,0440 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{18}NClS$:

Cl 10,44

Gefunden:

10,73%.

o-Oxybenzyliden-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat,
 $C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N=CH \cdot C_6H_4(OH), HCl.$

Bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf das salzsaure Thiotolylanilin entstanden Krystalle, die einen unscharfen Schmelzpunkt besaßen. Sie bestanden wahrscheinlich aus einem Gemisch des freien Anilins und seines Salzsäureanlagerungsproduktes, was vor allem aus der verschiedenen Löslichkeit in Alkohol hervorging (das Chlorhydrat ist in Alkohol viel leichter löslich als die freie Schiffsche Base). Beim Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol konnten wir durch vorsichtiges Einengen der Lösung oder durch Eingießen derselben in viel Äther das gesuchte Salzsäureadditionsprodukt in weißen Krystallen vom Schmp. 175° und folgendem Analysenwert erhalten.

432 Heiduschka u. Langkammerer: Toluolsulfinsäure.

0,1608 g gaben 0,0631 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}ONClS$:

Cl 9,97

Gefunden:

9,70%.

Nach längerem Kochen der Krystalle mit reinem Alkohol gab der Niederschlag keine Chlorreaktion mehr. Das jetzt auskrystallisierende Produkt hatte den Schmp. 114° , und auch die Analyse zeigte, daß sich alle Salzsäure abgespalten hatte und die freie Schiffsche Base¹⁾ entstanden war.

0,1448 g gaben 5,8 ccm N bei $10,5^{\circ}$ und 723 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ONS$:

N 4,39

Gefunden:

4,59%.

Vanilliden-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat,
 $(OH)(OCH_3)C_6H_3 \cdot CH=N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_7H_7, HCl$.

Dieser Stoff entstand bei der Kondensation von Vanillin mit dem salzsauren Salz der Base. Dabei trat schon nach geringem Anwärmen Reaktion ein. Es fielen reichliche Mengen eines voluminösen gelben Niederschlages aus, der vor allem in der Wärme leicht zersetzlich war. Filtriert man sofort ab, so läßt sich der Stoff leicht aus Alkohol umkrystallisieren. Auf Ton trocknen dann die Krystalle zu einem feinen Pulver vom Schmp. 195° . Da der eine von uns²⁾ mit der freien Base nicht zu dem gesuchten Anil gelangen konnte, scheint bei der Bildung dieses Stoffes die Anwesenheit der Salzsäure als Kondensationsmittel unbedingt erforderlich zu sein. Daß sich hier tatsächlich das salzsaure Vanillidenthiotolanilin gebildet hatte, ging auch aus nachfolgenden Analysen hervor.

I. 0,1222 g gaben 0,2920 g CO_2 und 0,0580 g H_2O .

II. 0,1998 g gaben 6,9 ccm N bei 18° und 716 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2NCIS$:

C 65,34

H 5,23

N 3,63

Gefunden:

65,17%

5,31 „

3,82 „

Über das Verhalten von o-Anisidin und o-Chloranilin gegen p-Toluolsulfinsäure.

Nachdem die Toluolsulfinsäureschmelzen außer mit Anilin schon mit Toluidinen und Naphtylaminen ausgeführt waren, lag es nahe, auch das Verhalten anderer aromatischer Amine

¹⁾ Dies. Journ. 69, 263 (1903).

²⁾ Das.

bei dem Verschmelzen mit Toluolsulfinsäure zu untersuchen. Bei der Auswahl der Amine war vor allem zu berücksichtigen, daß der Siedepunkt der Base nicht über und möglichst weit unter den bei dieser Reaktion angewandten Endtemperaturen liegt. Von diesem Gesichtspunkte aus kommen nur wenige Amine in Betracht; wir wählten die leichter zugänglichen Basen o-Anisidin und o-Chloranilin.

Es war anzunehmen, daß die Reaktion durch die negativen Substituenten und die dadurch bedingte geringere Basizität des reagierenden Amins im ungünstigen Sinne beeinflußt werden würde. Die Bildung eines entsprechenden Sulfids war ja wohl wahrscheinlich, aber nicht ohne weiteres zu erwarten.

Diese Voraussetzung wurde durch den Verlauf der Schmelzversuche vollkommen gerechtfertigt. Bei der Vornahme der Schmelzversuche nach dem ursprünglichen Verfahren ergab sich nun, daß tatsächlich die Sulfidbildung eintritt, aber die Ausbeute war äußerst gering, sie betrug nur ca. 0,5%.

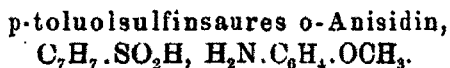
Bedeutend vorteilhafter zeigte sich auch hier die Anwendung des salzsauren Amins. In beiden Fällen wurde eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute erhalten, auch waren die resultierenden Krystallisationen reiner und ergaben besser ausgebildete Krystalle als bei den Schmelzen mit der freien Base.

Die Schmelzen unterschieden sich dadurch von den mit Anilinchlorhydrat ausgeführten, daß in den wäßrigen Auszügen nur toluolsulfonsaures Anisidin bzw. Chloranilin, nicht aber toluolsulfonsaures Thiotolylamin nachgewiesen werden konnte. Aus den salzsauren Auszügen schied sich beim Erkalten das Thiotolylanisidinchlorhydrat in weißen Blättchen ab, das salzsaure Thiotolylchloramin als sehr voluminöser flockiger Niederschlag. Die Temperatur bei der Schmelze wurde sehr langsam auf 225° gesteigert.

Das freie Thiotolylamin konnte in beiden Fällen nicht in einigermaßen analysierbarem Zustand erhalten werden. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salz- oder schwefelsauren Salzes mit wäßrigem Ammoniak trat Trübung und schmierige Ausscheidung ein. Auch bei Aufnahme in Äther und Verdunsten der trockenen ätherischen Lösung resultierte nur eine schlecht aussehende Schmiere, die nicht in eine krystallinische Form übergeführt werden konnte. Die Stoffe

verhielten sich also ganz so wie die von E. Meyer¹⁾ beim Verschmelzen der Toluidine erhaltenen Produkte. Infolgedessen wurden, auch um Materialverlust zu vermeiden, weitere Versuche, die Basen in einer besseren Form zu erhalten, aufgegeben. Dagegen wurden ihre Salze näher untersucht und, soweit es die sehr geringe Ausbeute gestattete, Derivate zur näheren Charakterisierung der entstandenen Thiotolylamine hergestellt. Vom Thiotolylanisidin konnte das Carbanilderivat erhalten werden; Thiotolylchloranilin reagierte mit Carbanil, Phenylsenföl und Benzaldehyd in zufriedenstellender Weise.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch die toluolsulfon- und toluolsulfonsauren Salze des o-Anisidins und des o-Chloranilins hergestellt und näher beschrieben.

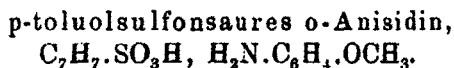


Dieses Salz wurde dargestellt durch Hinzufügen der ätherischen Lösung von 1 Mol. p-Toluolsulfinsäure zu einer solchen von etwas mehr wie 1 Mol. o-Anisidin. Es erfolgte sofort Trübung und nach minutenlangem Schütteln ölige Ausscheidung, die nach weiterem Schütteln erstarrte und sofort abfiltriert wurde. Die Krystalle zeigten den Schmp. 112° und waren in Äther und Wasser nicht löslich, dagegen leicht in Alkohol und Benzol. Die Analysenwerte rechtfertigten die Annahme, daß das erwartete p-toluolsulfinsaure o-Anisidin vorliegt.

I. 0,1006 g gaben 0,2231 g CO₂ und 0,0552 g H₂O.

II. 0,1684 g gaben 0,1367 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₇ O ₃ NS:		Gefunden:
C	60,17	60,48 %
H	6,14	6,14 „
S	11,48	11,15 „



Molekulare Mengen o-Anisidin und p-Toluolsulfonsäure wurden in alkoholischer Lösung zusammengegeben und die eingeeignete Lösung mit Äther versetzt. Dabei entstand ein rein weißer, feinkrystallinischer Niederschlag vom Schmp. 150°, der in Alkohol und Wasser leicht, in Äther nicht löslich war.

¹⁾ Dies. Journ. 68, 288 (1903).

- I. 0,1470 g gaben 0,3055 g CO₂ und 0,0804 g H₂O.
 II. 0,1852 g gaben 0,1414 g BaSO₄.¹⁾

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₄ NS:		Gefunden:
C	56,91	56,68 %
H	5,80	6,12 „
S	10,80	10,49 „

p-Thio-p-tolyl-o-anisidinchlorhydrat,
 C₇H₇.S.C₆H₃(OCH₃)NH₂, HCl.

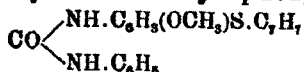
Wie schon erwähnt, konnte das freie Thiotolylanisidin nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden, um analysiert werden zu können. Es wurde daher sein salzsaures Salz hergestellt. Dieses Salz wurde aus den Schmelzen nach dem Erkalten durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure in krystallinischer Form erhalten und durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle bei Gegenwart von freier Salzsäure gereinigt. Das Salz zeigte den Schmp. 215°, löste sich in Alkohol leicht, in Wasser, Benzol und Äther praktisch nicht.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

- I. 0,0992 g gaben 0,2159 g CO₂ und 0,0522 g H₂O.
 II. 0,1124 g gaben 0,0591 g AgCl.
 III. 0,1325 g gaben 0,1093 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ ONClS:		Gefunden:
C	59,65	59,35 %
H	5,72	5,89 „
Cl	12,59	13,00 „
S	11,38	11,92 „

p-Thio-p-tolyl-o-methoxydiphenylharnstoff,



2 g salzsaures Thiotolylanisidin wurden mit wäßrigem Ammoniak zerlegt und die freigewordene Base mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit 0,9 g Carbanil versetzt und verdampft. Nach mehrmaligem Waschen mit Äther resultierte eine noch etwas bräunlich gefärbte Masse, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Entfärben mit Tierkohle ein rein weißes Produkt ergab. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 163°. Die

¹⁾ Hierbei war 12stündiges Erhitzen auf 300° nötig.

436 Heiduschka u. Langkammerer: Toluolsulfinsäure.

Löslichkeit war in Alkohol groß, in Äther, Benzol und Wasser war der Stoff unlöslich.

0,1456 g gaben 0,0912 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₁H₂₀O₄N₂S:
S 3,80

Gefunden:
3,80 %.

Der R-Salzfärbstoff des Thiotolyanisidins wurde durch Diazotierung einer Suspension der salzsauren Base mit Natriumnitrit bei 0° und Eingießen in eine sodaalkalische R-Salzlösung hergestellt. Die Nuance des Farbstoffs war ein wenig lebhaftes Himbeerrot.

p-toluolsulfinsaures o-Chloranilin,
C₇H₇.SO₃H.H₂N.C₆H₄Cl.

Dieses Salz wurde durch Zusammenbringen der in Äther gelösten Komponenten dargestellt. Die rein weißen Krystalle schmolzen bei 130° und zeigten die Analysenwerte des erwarteten Salzes. Es war in Alkohol leicht, in Äther und Wasser nicht löslich.

0,2046 g gaben 0,1048 g AgCl und 0,1642 g BaSO₄.

Berechnet für C₁₃H₁₁O₂NCIS:

Cl 12,50
S 11,30

Gefunden:
12,66 %
11,02 „

p-toluolsulfonsaures o-Chloranilin,
C₇H₇.SO₃H.H₂N.C₆H₄Cl.

Das p-toluolsulfonsaure o-Chloranilin wurde aus der vereinigten alkoholischen Lösung der Base und der Säure durch Ausfällen mit Äther als flockige Ausscheidung erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 198°. Das in Alkohol und Wasser lösliche Salz gab folgende Analysenwerte:

0,1632 g gaben 0,0794 g AgCl und 0,1238 g BaSO₄.

Berechnet für C₁₃H₁₁NCIS:

Cl 11,83
S 10,70

Gefunden:
12,03 %
10,42 „

p-Thio-p-tolyl-o-chloranilinhydrat,
C₇H₇.S.C₆H₃(Cl)NH₂.HCl.

Durch Auskochen der erkalteten Schmelze von p-Toluolsulfinsäure und salzsaurem Chloranilin mit verdünnter Salzsäure wurde dieser Stoff in leichten, flockigen Krystallmassen, die etwas blau angefärbt waren, erhalten. Einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei Gegenwart

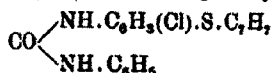
von freier Salzsäure genügt, um den Stoff farblos zu erhalten. Es hatte den Schmp. 150° und löste sich nicht in Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

- I. 0,1664 g gaben 0,3310 g CO₂ und 0,0708 g H₂O.
- II. 0,1186 g gaben 0,1126 g AgCl.
- III. 0,1358 g gaben 0,1100 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ NCl ₂ S:	Gefunden:
C 54,53	54,25 %
H 4,58	4,76 „
Cl 24,78	24,51 „
S 11,21	11,12 „

p-Thio-p-tolyl-o-chlordiphenylharnstoff,

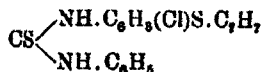


Eine trockene, ätherische Lösung von Thiotolylchloranilin, dargestellt aus dem Chlorhydrat durch wäßriges Ammoniak, wurde mit einem kleinen Überschuß von Carbanil versetzt und rasch zur Trockne verdampft. Der etwas rötlich gefärbte Rückstand wurde einige Male mit alkoholfreiem Äther gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert; die jetzt erhaltenen rein weißen Nadeln schmolzen bei 190° und waren in Alkohol leicht löslich, praktisch unlöslich in Äther, Wasser, Benzol und Petroläther.

0,1488 g gaben 0,0924 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ ON ₂ ClS:	Gefunden:
S 8,70	8,53 %

p-Thio-p-tolyl-o-chlordiphenylthioharnstoff,



Ein geringer Überschuß von Phenylsenföl wurde zu einer trockenen, ätherischen Lösung des Thiotolylchloranilins zugegeben. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, aus der sich auch bei längerem Stehen nur ganz wenig Krystalle abschieden. Dagegen entstanden beim Hinzufügen von Ligroin, in dem Phenylsenföl löslich ist, größere Mengen noch etwas rötlich angefärbte Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 147° und folgende

438 Heiduschka u. Langkammerer: Toluolsulfinsäure.

Analysenwerte aufwiesen. Der Stoff war in Äther, Ligroin, Benzol und Wasser unlöslich.

0,1066 g gaben 0,1280 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₀H₁₁N₃ClS₂:

S 16,67

Gefunden:

16,49 %.

Der R-Salzfärbstoff des Thiotolychloranilins zeigte ebenfalls eine wenig lebhaftere rote Nuance.

Der ganze Verlauf der bei den mit o-Anisidin und o-Chloranilin ausgeführten Schmelzversuche, sowie die mit den aus den Schmelzen isolierten wesentlichen Produkten dargestellten Derivate lassen es als sicher erscheinen, daß auch hier Sulfidbildung eingetreten ist.

Durch die von den beiden Produkten beschriebenen Derivate ist die Amidnatur der bei den Schmelzen erhaltenen Basen hinreichend bestätigt; aus der ganzen Entstehung dieser Stoffe und unter Hinzunahme des schon in der Einleitung Gesagten stellen die isolierten Basen das p-Thio-p-tolyl-o-anisidin und das p-Thio-p-tolyl-o-chloranilin vor.

Hierzu sei noch bemerkt, daß ganz ähnlich wie bei dem Verschmelzen von p-Toluolsulfinsäure mit p-Toluidin¹⁾ auch mit p-Chloranilin keine Sulfidbildung beobachtet wurde. Es konnte aus den gemachten Schmelzen nur p-toluolsulfosaures p-Chloranilin isoliert werden. Es ist dies ein weiterer, wenn auch indirekter Beweis dafür, daß bei der Bildung der Thiotolyamine das Schwefelatom das Bestreben zeigt, in Parastellung zur Amidogruppe zu treten. Die Ausbeute an den entstandenen Basen Thiotolyanisidin und Thiotolychloranilin stand zwar ganz bedeutend hinter der an Thiotolyanilin zurück, aber das abgeänderte Schmelzverfahren ermöglichte doch die Isolierung von wenigstens so viel Untersuchungsmaterial, um damit die im obigen beschriebenen Reaktionen anstellen zu können.

Über das Verhalten des Anilins gegen o-Toluolsulfinsäure.

Das o-Toluidin bildet nach E. Meyer²⁾ bei der Schmelze mit p-Toluolsulfinsäure ein Sulfid, das Metaderivat ebenfalls, aber in ganz wesentlich geringerer Ausbeute; bei dem p-Toluidin hingegen konnte kein Thiotolylamin erhalten werden.

¹⁾ E. Meyer, dies. Journ. 68, 282 (1903).

²⁾ Das. 68, 283 (1903).

Bei all diesen bisher beschriebenen Thiotolylaminen steht das Schwefelatom der Säure paraständig zur Amidogruppe, wie auch der eine von uns¹⁾ für das Thio-p-tolylanilin nachgewiesen hat. Da nun im p-Toluidin diese Stellung besetzt ist, so kann hier die Sulfidbildung in derselben Weise wie bei den anderen Aminen nicht vor sich gehen. Eine gleiche Beobachtung konnte auch beim Naphtylamin gemacht werden²⁾; während das α -Naphtylamin, bei dem die Parastellung frei ist, ein Sulfid bildete, reagierte β -Naphtylamin nicht in dieser Richtung. Um nun zu erfahren, ob auch bei den Toluolsulfinsäuren in ähnlicher Weise die Stellung der Methylgruppe einen Einfluß auf die Sulfidbildung habe, wurden Schmelzversuche mit der o-Toluolsulfinsäure angestellt.

Bei der Ausführung dieser Versuche zeigte sich wieder der Vorteil des abgeänderten Verfahrens. Während bei Anwendung von freiem Anilin weder in den wäßrigen, noch in den salzsauren Auszügen krystallisierte Produkte gefaßt werden konnten, gelang es beim Erhitzen von o-Toluolsulfinsäure mit Anilinchlorhydrat, aus den wäßrigen Auskochungen o-toluolsulfosaures p-Thio-o-tolylanilin und mit Salzsäure das p-Thio-o-tolylanilinchlorhydrat zu isolieren.

Die Versuchsergebnisse zeigten tatsächlich, daß durch die verschiedene Ständigkeit der Methylgruppe der o- und p-Toluolsulfinsäure die Ausbeute in ganz analoger Weise beeinträchtigt wird, wie es Meyer³⁾ für das o- und m-Toluidin festgestellt hat; es scheint hier die Orthostellung der Methylgruppe die bei den Sulfinsäureschmelzen an und für sich schon in großem Maßstabe vor sich gehenden Nebenreaktionen wesentlich zu begünstigen und die Ausbeute an dem Thiotolylamin auf über die Hälfte der bei der p-Toluolsulfinsäureschmelze erreichten — von 25% auf 10% — herabzudrücken, weshalb auch nur die im folgenden näher beschriebenen Untersuchungen über das p-Thio-o-tolylanilin ausgeführt werden konnten.

Die Schmelzen wurden ganz analog den mit p-Toluolsulfinsäure hergestellt und verliefen auch in ähnlicher Weise. Die Färbungen der Schmelzen und der Auskochungen waren etwas lebhafter als die der Schmelze mit der p-Toluolsulfinsäure.

¹⁾ Dies. Journ. 68, 263 (1903).

²⁾ Das. 81, 320 (1910).

³⁾ Das. 68, 283 (1903).

o-toluolsulfonsaures p-Thio-o-tolylanilin,
 $C_7H_7SO_3H, H_2N.C_6H_5.S.C_7H_7.$

Bei dem Auskochen der Schmelze mit Wasser wurden fast weiße Krystalle erhalten. Sie wurden gereinigt durch Lösen in Alkohol, Entfärben dieser Lösung mit Tierkohle und Ausfällen mit Äther. Auf diese Weise resultierten reine weiße Krystalle vom Schmp. 190° , die leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser waren, unlöslich in Äther und Petroläther. Beim Versetzen der Lösung mit Ammoniak krystallisierte, wie im folgenden genau beschrieben ist, das freie p-Thio-o-tolylanilin aus. Nach diesem Verhalten und entsprechend den Analysenresultaten liegt hier das o-toluolsulfonsaure p-Thio-o-tolylanilin vor.

I. 0,1890 g gaben 0,4174 g CO_2 und 0,0850 g H_2O .

II. 0,2335 g verbrauchten (nach Kjeldahl) 6,33 ccm n/10-HCl.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3NS_2$:	Gefunden:
C 61,97	62,21 %
H 5,46	5,20 „
N 3,62	3,80 „

Dieses Salz wurde mit wäßrigem Ammoniak zersetzt und dadurch die freie Base abgeschieden. Aus der mit Tierkohle gereinigten ätherischen Lösung konnten flache, sechseckige Pyramiden in gut ausgeprägten, ziemlich großen Krystallen erhalten werden, die aber immer etwas braun angefärbt waren. Die mehrmals gereinigte Base schmolz bei 50° ; sie war unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Stehen an der Luft färbte sich die trockene Substanz rot an, heiße verdünnte Salpetersäure färbte die Lösung der Base tiefgelb. Eine schwefelsaure Bichromatlösung wurde reduziert; beim Erwärmen trat bald ein scharfer, chinonartiger Geruch auf, woraus auch hier auf die Parastellung des Schwefelatoms zur Amidogruppe geschlossen werden darf. Zum qualitativen Nachweis der Amidogruppe wurde die Isonitrilreaktion angestellt, die positiv verlief; ebenso die Kuppelung mit R-Salz. Zu diesem Zwecke wurden einige Kubikzentimeter der salzsauren Lösung der Base diazotiert und ein Tropfen der Diazolösung mit einem Tropfen einer Lösung von R-Salz in Soda zusammengebracht. Es erfolgte an den Berührungsstellen sofort eine lebhaft Rotfärbung

mit einem Stich ins Blaue. Die Nuance war der des R-Salzfärbstoffes von p-Thio-p-tolylanilin ziemlich ähnlich.

Außer diesen qualitativen Reaktionen wurde noch das salzsaure Salz hergestellt und näher untersucht und folgende charakteristische Reaktionen ausgeführt und die entstehenden Produkte identifiziert: 1. die Einwirkung von Benzaldehyd und 2. die Einwirkung von Carbanil auf diese Base.

Salzsaures p-Thio-o-tolylanilin, $C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Das Rohprodukt wurde erhalten bei dem Auskochen der Schmelze mit Salzsäure. Es war durch Farbstoffschmierer ziemlich verunreinigt. Die mit Tierkohle entfärbte alkoholische Lösung wurde nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade eingeeengt. Nach dem Erkalten fielen feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 137° aus, die in Äther und Wasser so gut wie unlöslich waren und folgende Analysenwerte zeigten.

0,1610 g gaben 0,0926 AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{14}NClS$:

Cl 14,09

Gefunden:

14,22 %.

Einwirkung von Benzaldehyd auf p-Thio-o-tolylanilin.

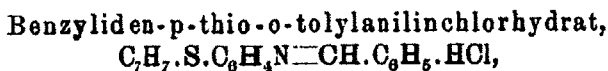
Die alkoholische Lösung der Base wurde mit der theoretischen Menge Benzaldehyd versetzt und erwärmt. Hierbei trat keine sichtliche Reaktion ein; ebenso wenig bei eintägigem Stehen unter Luftabschluß. Erst nach dem Hinzufügen von wenig konzentrierter Salzsäure entstanden sofort reichliche krystallinische Ausscheidungen. Nach mehrmaligem Waschen dieses Niederschlages mit Äther resultierte ein hellgelbes Pulver, das entsprechend der Entstehungsart und nach den Analysenresultaten das Chlorhydrat der zu erwartenden Schiffschen Base war. Aus dem Verhalten der Base bei dieser Kondensation geht hervor, daß die Reaktionsfähigkeit der Amidogruppe des p-Thio-o-tolylanilins gegenüber von Benzaldehyd bedeutend geringer als die des p-Thio-p-tolylanilins¹⁾ und ungefähr gleich der des p-Thio-p-tolyl-o-toluidins²⁾ ist, und daß es deshalb zur Anilbildung der kondensierenden Wirkung der Salzsäure bedarf. Der Schmelzpunkt des analysierten, frisch hergestellten Pro-

¹⁾ Dies. Journ. 68, 263 (1903).

²⁾ Das. 68, 283 (1903).

442 Heiduschka u. Langkammerer: Toluolsulfinsäure.

duktes lag bei 195°. Bei längerem Aufbewahren sinkt derselbe rasch, aller Wahrscheinlichkeit nach infolge von Säureabgabe. Das

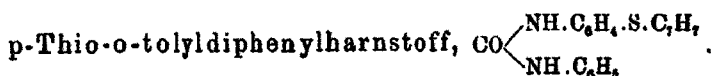


ist in Alkohol und Eisessig löslich, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1832 g gaben 0,0756 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{18}NClS$:
 Cl 10,44

Gefunden:
 10,20 %.



Es stand zu erwarten, daß bei Einwirkung von Carbanil auf die Base der p-Thio-o-tolyldiphenylharnstoff entsteht. Die Reaktion wurde wie folgt ausgeführt: Die Lösung der Base in reinem Äther wurde mit wenig überschüssigem Carbanil versetzt und die Lösung auf dem Wasserbad verdunstet. Es resultierte eine weiße Masse, die mit trockenem, alkoholfreiem Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Auf diese Weise wurden weiße Nadeln vom Schmp. 164° erhalten, die in Benzol und alkoholfreiem Äther unlöslich sind, sich aber in Alkohol und auch in Ätheralkohol leicht lösen.

0,1854 g gaben 0,1340 g BaSO₄.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_2S$:
 S 9,59

Gefunden:
 9,42 %.

Die o-Toluolsulfinsäure reagierte also beim Verschmelzen mit Anilinchlorhydrat in ganz ähnlicher Weise wie die Paraverbindung unter Bildung des p-Thio-o-tolylanilins. Die verschiedene Ständigkeit der Methylgruppe macht sich bei dem Schmelzprozeß in der verschieden großen Ausbeute geltend. Durch sein Verhalten Benzaldehyd und Carbanil gegenüber, durch die Chinonbildung bei der Oxydation und durch die Art der Entstehung erscheint es gerechtfertigt, dem Stoff eine dem p-Thio-p-tolylanilin entsprechende Formel zu geben.

I.

Nochmals über das vermeintliche Vorkommen
eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft
ausgesetzten Kalkhydrat;

von

Hugo Ditz.

[Mitteilung aus dem anorganisch-technologischen Laboratorium der
deutschen technischen Hochschule in Prag.]

Gelegentlich der Nachprüfung der von N. Tarugi¹⁾ und neuerdings von W. Vaubel²⁾ gemachten Beobachtungen über die Bildung eines Peroxyds bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur konnte ich vor kurzem³⁾ feststellen, daß die von den genannten Verfassern mitgeteilten Reaktionen, soweit ich sie bestätigen konnte, nicht auf vorhandenes Peroxyd, sondern auf im Kalkhydrat vorhandenes Eisen bzw. auf gebildetes Nitrit zurückzuführen sind. War demnach ein Beweis für die Bildung eines Peroxyds im Kalkhydrat nicht erbracht worden, so mußte nach besonderen von mir mitgeteilten Versuchen auch das von Vaubel behauptete Vorkommen von Superoxyd im Aragonit für sehr unwahrscheinlich und durchaus unbewiesen angesehen werden. Wie ich in meiner Abhandlung (S. 217) angegeben hatte, sollten weitere, damals bereits in Angriff genommene Versuche zwecks Aufklärung des Chemismus der Bildung des Nitrils und ev. gleichzeitig stattfindender Entstehung von Nitrat im Kalkhydrat durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser mit F. Kanhäuser durchgeführten Untersuchungen werden in der folgenden Arbeit mitgeteilt.

¹⁾ N. Tarugi, *Gas. chim.* 34, II, 254 (1904); *Z. angew. Chem.* 18, 104 (1905); *Chem. Centr.* 1904, II, S. 1581; vgl. auch H. Ditz, *Z. angew. Chem.* 18, 1690 (1905).

²⁾ W. Vaubel, *Z. angew. Chem.* 25, 2300 (1912); *dies. Journ.* [2] 86, 366 (1912).

³⁾ H. Ditz, *dies. Journ.* [2] 87, 208 (1913).

Während der Niederschrift derselben erschien unter dem Titel: „Superoxyd, Ozon und salpetrige Säure in Kalkhydrat und im Aragonit“ eine weitere Abhandlung von Vaubel¹⁾, worin dieser sich gegen die Ergebnisse meiner oben zitierten Arbeit wendet und auf Grund seiner früheren und einiger neuen Versuche entgegen meinen Feststellungen neuerdings zu der Schlußfolgerung gelangt, „daß in dem gelöschten Kalk und auch im Aragonit Superoxydbildung stattfinden kann und daß dieses Superoxyd sich mit einer ganzen Reihe von Reaktionen nachweisen und auch quantitativ bestimmen läßt“. Ferner behauptet V. wieder, daß „Eisen nicht als die Ursache der beobachteten Superoxydreaktionen anzusehen ist“ und daß schließlich, nach den von ihm durchgeführten Reaktionen, Nitrit im Kalk nicht vorhanden sein soll. Obwohl meine bereits früher veröffentlichten und die in der folgenden Abhandlung enthaltenen weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand ausreichen würden, um die Unrichtigkeit dieser von V. neuerdings gezogenen Schlußfolgerungen zu erweisen, habe ich mich doch veranlaßt gesehen, auch einige der in seiner letzten Abhandlung veröffentlichten Versuche nachzuprüfen, und es soll nun zunächst diese Abhandlung kurz in Besprechung gezogen werden.

Vaubel weist einleitend darauf hin, daß ihm die Anwesenheit von Eisen im Kalkhydrat „selbstverständlich“ bekannt war, er sie auch bei der Ausführung der Untersuchungen berücksichtigt und ebenso auf salpetrige Säure geprüft hatte. Dazu muß bemerkt werden, daß, falls V. die Anwesenheit von Eisen in den von ihm untersuchten Proben von Kalkhydrat und Aragonit tatsächlich bekannt war, es um so auffälliger erscheint, daß er Reaktionen durchführte, die, wie in jedem ausführlicheren Lehrbuch der analytischen Chemie angegeben erscheint, bei Anwesenheit von Ferrieisen für den von ihm erstrebten Nachweis von Superoxyd bzw. Nitrit nicht angewendet werden dürfen. Weder darf bei Anwesenheit von Ferrieisen die Prüfung auf Superoxyd mit Jodkaliumstärke in salzsaurer Lösung durchgeführt werden, noch darf (wie dies V. wiederholt angibt) das hierbei frei gemachte und quantitativ ermittelte Jod

¹⁾ W. Vaubel, dies. Journ. [2] 88, 61 (1913).

zur Berechnung des Peroxydgehaltes dienen. Ebensovienig darf bei Anwesenheit von Ferriseisen die Prüfung auf salpetrige Säure mit Diphenylaminschwefelsäure erfolgen.

Durch Titration des bei Zusatz von Jodkaliumstärke und Salzsäure frei gewordenen Jods mit Thiosulfat bestimmte V.¹⁾ den Superoxydgehalt eines schwach hydraulischen Kalks und bemerkte hierzu, daß sich nach Beendigung der Titration wiederholt neue Ausscheidungen von Jod zeigten, was, wie er sagt, „wohl auf die Anwesenheit von Eisen zurückzuführen ist und deshalb unbeachtet bleiben kann“. Daß auch schon vor und eventuell während der Titration das in Ferriform vorhandene Eisen Jod ausgeschieden hatte, wurde von V. nicht berücksichtigt. Es ist dies übrigens die einzige Stelle in seinen beiden früheren Abhandlungen, in der die Gegenwart von Eisen im Kalkhydrat überhaupt erwähnt wird, bei allen anderen von ihm untersuchten Kalkproben wird von der Anwesenheit von Eisen nicht gesprochen.

Da Vaubel jetzt (S. 70 der letzten Abhandlung) darauf hinweist, daß Ferriverbindungen verhältnismäßig träge mit Jodkalium reagieren, also die sofort auftretende Bläuung nicht gut auf diese zurückzuführen sei, so habe ich über die Geschwindigkeit und Empfindlichkeit der Jodkaliumstärkereaktion bei Eisenchlorid einige Versuche durchgeführt.

Diese führten zu dem Ergebnis, daß schon weniger als 0,000005 g Fe (als FeCl₃ in 1 ccm gelöst) mit JK-Stärke bei Gegenwart von freier Salzsäure sofort oder nach wenigen Sekunden eine sehr deutliche Blaufärbung hervorrufen. Das von mir zu meinen früheren und zu den in dieser und in der folgenden Abhandlung angeführten Versuchen hauptsächlich verwendete Kalkhydrat (aus gebranntem Kalk aus Marmor [Kahlbaum] hergestellt) enthielt 0,042% Eisen; die von V. verwendeten Kalkproben dürften kaum weniger, vielleicht auch zum Teil viel mehr enthalten haben. Würden nun etwa 0,5–1 g Kalkhydrat zur Prüfung verwendet werden und auch nur die Hälfte in Ferriform vorhanden sein, so wäre dies schon mehr als ausreichend, um unter den bei der Durchführung der Reaktion in Betracht kommenden Umständen (Verdünnungsgrad, Salzsäureüberschuß) sofort eine Blaufärbung mit Jodkaliumstärke zu geben.²⁾

¹⁾ W. Vaubel, Z. angew. Chem. 25, 2301 (1912).

²⁾ Falls zur Lösung des Kalkhydrats hierbei nur eine sehr verdünnte Salzsäure (1:10) verwendet wird, dann wird durch die Verzögerung des Lösungsvorganges und den großen Verdünnungsgrad auch eine Verzögerung im Auftreten der Jodkaliumstärkereaktion zu beobachten sein. (Vgl. meine in der ersten Abhandlung S. 212 u. 213 angegebenen Versuche.)

Ist nun durch die vorstehenden Angaben bewiesen, daß das sofortige Auftreten der Blaufärbung mit JK-Stärkelösung ohne weiteres auf das im Kalkhydrat vorhandene Ferrieisen zurückgeführt werden kann, so darf ferner nicht übersehen werden, daß neutrale Wasserstoffperoxydlösung mit JK-Stärkelösung verhältnismäßig langsam reagiert, was wiederholt und besonders durch die Untersuchungen von Schöne¹⁾ festgestellt worden ist. Bei Gegenwart von freier Säure (wie auch anderer Katalysatoren) wird die Reaktionsgeschwindigkeit, wie bekannt ist, bedeutend erhöht. Trotzdem verläuft, wie vergleichende Versuche ergaben, auch bei Gegenwart von Salzsäure die Reaktion des Wasserstoffperoxyds mit JK-Stärkelösung (bei gleicher Konzentration und sonst gleichen Verhältnissen) nicht rascher, sondern eher etwas langsamer als mit Eisenchlorid. Dies ergibt sich auch ohne weiteres aus den für die jodometrische Bestimmung des Wasserstoffperoxyds vorgeschlagenen Methoden²⁾, nach welchen für den vollständigen Verlauf der Reaktion ein bedeutend größerer Zeitaufwand, als für die jodometrische Bestimmung des Ferrieisens³⁾ notwendig ist.

Damit können wohl die neuerlichen Behauptungen V.'s hinsichtlich der Brauchbarkeit der JK-Stärkereaktion für den Nachweis von Peroxyd bei Gegenwart von Ferrieisen als endgültig erledigt betrachtet werden. Ich brauche wohl nicht besonders betonen, daß meine in der früheren Abhandlung angegebene und vielleicht auch ohne die obige Beweisführung kaum anfechtbare Angabe, daß sowohl der Nachweis des Superoxyds mit Jodkaliumstärke in saurer Lösung, als auch die jodometrische Bestimmung desselben bei Gegenwart von Ferrieisen illusorisch und ganz unstatthaft ist, aufrecht bleibt.

Es ist daher auch wohl überflüssig, den weiteren „eklatanten Beweis“, den V. in seiner letzten Abhandlung dadurch zu erbringen sucht, daß er einerseits die von 20 g Kalk mit Jodkalium ausgeschiedene Jodmenge mit Thiosulfat titriert und daraus 0,0051 g H_2O_2 , andererseits aus der Titration mit Permanganat 0,0071 g H_2O_2 errechnet und auf „die

¹⁾ Vgl. diesbezüglich L. Birckenbach, „Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds“ („Die chemische Analyse“, herausgegeben von B. M. Margosches, Bd. 7), S. 49 ff. (1909).

²⁾ Vgl. Birckenbach, a. a. O. S. 110 ff.

³⁾ F. P. Treadwell, „Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie“ II, S. 558 (1911).

vorzügliche Übereinstimmung“ hinweist, näher zu besprechen. Ich möchte hier nur bemerken, daß V. in seiner letzten Abhandlung immer nur von „einem Kalk“ spricht, sich aber nicht darüber äußert, ob es immer der gleiche Kalk ist, mit dem er die verschiedenen Reaktionen durchführte, ferner welcher Provenienz der Kalk ist, ob er überhaupt oder wie lange Zeit an der Luft gelegen hat und selbstverständlich auch keinerlei näheren Angaben über die Zusammensetzung „dieses Kalks“ macht. Dadurch läßt V. absichtlich oder unabsichtlich den Leser im Unklaren, ob z. B. der mit negativem Erfolg auf salpetrige Säure geprüfte Kalk zur quantitativen Bestimmung des „Superoxyds“ diene und ob mit dem gleichen Kalk auch die (S. 71) angeführten Reaktionen auf Superoxyd durchgeführt worden sind.¹⁾

Recht merkwürdig ist auch, daß (wie oben bemerkt) „in diesem Kalk“ nach dem Ergebnis der oben erwähnten jodometrischen Bestimmung des „Superoxyds“ der Gehalt an H_2O_2 sich zu 0,0255 % ergeben würde, während nach der ersten Abhandlung in einem schwach hydraulischen und einem aus Marmor hergestellten Kalk übereinstimmend 0,265 % H_2O_2 , demnach mehr als die zehnfache Menge an „Superoxyd“ enthalten waren. Noch merkwürdiger erscheinen die Angaben in der zweiten Abhandlung Vaubels, daß 100 g des frisch gebrannten Kalks (schwach hydraulischer Kalk) 0,089 g, des schon länger gebrannten Marmorkalks nur 0,012 g Superoxydsauerstoff enthalten haben sollen. Da, wie doch V. in den beiden früheren Abhandlungen angegeben hatte, das „Superoxyd“ durch Einwirkung der Luft entsteht, so sollte man meinen, daß der frisch gebrannte Kalk, wenn überhaupt, so bedeutend weniger „Superoxyd“ als der schon länger gebrannte enthalten sollte, und nicht 7,5mal so viel, wie V. angibt. Diese Widersprüche habe ich schon in meiner früheren Abhandlung (S. 223, Fußnote 1) angedeutet, was V. ebenso wie meine dort (S. 225) angegebenen Versuche, gemäß welchen einige der charakteristischen Reaktionen des Aragonits bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd entsprechend 0,02% Superoxydsauerstoff (den V. angegeben hatte) nicht mehr erhalten werden können, wahrscheinlich übersehen haben dürfte.

Ferner behauptet er S. 62 und 72, daß das Versagen der Reaktion mit Titansäure „bei der Prüfung auf Super-

¹⁾ Es ist daher auch überflüssig, auf den (S. 70) von ihm angegebenen negativen Befund bei der Prüfung auf salpetrige Säure in „einem Kalk“ einzugehen, da ja, wie ich mitgeteilt hatte, nur der der Luft ausgesetzte Kalk Nitrit enthält. Daß Vaubel angeblich fünf verschiedene Reaktionen auf salpetrige Säure versucht hat, darunter aber nicht die übliche von Illosvay-Lunge [vgl. Treadwell, „Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie“, Bd. 1, S. 239 (1908)], sei nur nebenbei erwähnt. Hätte übrigens V. die jodometrische Bestimmung des vermeintlichen Superoxydgehaltes in vorschriftsmäßiger Weise durchgeführt (vgl. die früher angegebene Literatur), dann mußte selbstverständlich dabei (abgesehen von etwa vorhandenem Nitrit) das gesamte Ferrieisen mitbestimmt worden sein.

oxyd in dem großen Überschuß des Kalks gegenüber dem vorhandenen Superoxyd zu suchen sein kann“.

Vielleicht darf ich diesbezüglich auf meine (S. 214) in der früheren Abhandlung angegebenen Feststellungen verweisen, daß das Kalkhydrat selbst nach 30tägiger Lufteinwirkung keine Reaktion mit Titansäure gibt, wohl aber bei Zusatz äußerst geringer Mengen Wasserstoffperoxyd. Da V. in seiner ersten Abhandlung in zwei Kalkhydratproben 0,125% Superoxydsauerstoff gefunden haben wollte, hatte ich damals Kalkhydrat (aus Marmor, und zwar das ursprüngliche und das der Luft ausgesetzte) mit der diesem Superoxydsauerstoff entsprechenden Wasserstoffperoxydmenge versetzt und konnte hierbei bei Zusatz des Titansäure-reagens intensive Gelbfärbung beobachten, wie dort (auf S. 214, Fußnote 3) angegeben erscheint, von V. aber wieder übersehen worden ist.

Da nun V. in der letzten Abhandlung angibt, daß in dem Kalk 0,0255% H_2O_2 enthalten seien (nach der jodometrischen Bestimmung berechnet), so habe ich nun die Empfindlichkeit der Titansäurereaktion auch bei diesem zehnfach geringeren Gehalt an Wasserstoffperoxyd überprüft. Dabei konnte ich feststellen, daß der Nachweis einer solchen Wasserstoffperoxydmenge bei Gegenwart des Kalkhydrats mittels der Titansäurereaktion durch die sofort auftretende und sehr intensive Gelbfärbung scharf und unbedingt zuverlässig sich erbringen ließ. „Das Versagen der Reaktion mit Titansäure“ bei der Prüfung auf Superoxyd im Kalk kann daher hier nicht in dem großen Überschuß des Kalks gegenüber dem vorhandenen Superoxyd zu suchen sein, sondern muß darauf zurückgeführt werden, daß eben kein Superoxyd im Kalkhydrat enthalten ist.¹⁾

Der von V. auf S. 63—66 seiner letzten Abhandlung angegebenen Zusammenstellung „sämtlicher bisher bekannt gewordenen Reaktionen für Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure“ kommt wohl für die vorliegende Frage keine

¹⁾ Selbst ein weit geringerer Gehalt an Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Kalkhydrat (0,003% H_2O_2) läßt sich noch durch eine schwache Gelbfärbung erkennen, wenn auch vielleicht an und für sich die Empfindlichkeit der Titansäurereaktion durch die Gegenwart von Calciumsalzen etwas herabgesetzt werden sollte. Eine weitergehende Verminderung der Empfindlichkeit der Reaktion würde naturgemäß dann in Erscheinung treten, wenn der Kalk größere Mengen Eisenoxydul oder höher oxydiertes Mangan enthalten würde, welche Bestandteile entsprechende Mengen von Wasserstoffperoxyd verbrauchen würden, die sich natürlich dann dem Nachweis durch Titansäure entziehen würden.

Beweiskraft zu, und es wäre vielleicht nützlicher gewesen, wenn der „mit dieser Materie vertraute Forscher“ die wenigen von ihm durchgeführten Reaktionen tatsächlich „eingehend“ geprüft und in richtiger Weise gedeutet hätte. Wie gering der Nutzen war, den V. selbst aus seiner Zusammenstellung gezogen hatte, kann man aus der Tabelle (S. 71) ersehen, in der die Ergebnisse der Prüfung einer Reihe von Reaktionen (auf Superoxyd) von ihm zusammengestellt und dann näher interpretiert werden. Von den sechs angegebenen Reaktionen gaben beim Kalk vier negative Resultate, während mit Benzidin in essigsaurer Lösung eine Blaufärbung, mit m-Phenylendiamin eine karminrote Färbung beobachtet worden ist. V. bemerkt hierzu: „Die Reaktion des Kalkhydrats mit Benzidin und Phenylendiamin sprechen ebenfalls für das Vorhandensein eines Superoxyds und nicht für das von Nitrit.“

Was die Reaktion mit Benzidin anbelangt, so muß zunächst bemerkt werden, daß die von K. Arnold und K. Mentzel¹⁾ angegebene Reaktion zum Nachweis geringer Menger Wasserstoffperoxyds mit alkoholischer Benzidinlösung bei vorhergehendem Zusatz eines Tropfens einer 10prozent. Kupfersulfatlösung durchgeführt werden muß. Vaubel hat nach seiner Angabe die Reaktion mit Benzidin in essigsaurer Lösung durchgeführt, also ein Verfahren angewendet, das von W. P. Wilkinson und Ernst R. C. Peters sowie von Rothenfußer zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd in ungekochter Milch angegeben wurde. Das für diesen Zweck ausgearbeitete Verfahren ist aber, wie ich mich auch durch Versuche überzeugt habe, zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd in wäßriger Lösung (mit und ohne Gegenwart von Kalkhydrat) ganz ungeeignet, da unter diesen Umständen auch bei Gegenwart größerer Mengen von Wasserstoffperoxyd keinerlei Reaktion zu beobachten ist.²⁾ Vaubel gibt

¹⁾ Karl Arnold u. Kurt Mentzel, Ber. 35, 1324 (1902); bezüglich der weiteren Literatur vgl. L. Birckenbach, a. a. O., S. 87.

²⁾ Zum Nachweis von Wasserstoffsperoxyd in wäßriger Lösung wird nach S. Rothenfußer (Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 16, 589 (1908); Chem. Centr. 1909, I, S. 466) aus frischer Milch durch Zusatz von Bleiessig, Filtration des dünnflüssigen Breies und Zusatz von Essigsäure zum klaren Filtrat ein Serum hergestellt und dieses

auch selbst in der Tabelle (S. 71) bei Wasserstoffperoxyd „blau in Milch“ als Ergebnis der Benzidinreaktion an, hat aber aus der beim Kalk mit Benzidin in essigsaurer Lösung erhaltenen Blaufärbung ohne weiteres auf die Gegenwart von Superoxyd geschlossen, obwohl er die gleiche Färbung bei wäßriger Wasserstoffperoxydlösung nicht beobachtet haben kann und nach seinen eigenen Versuchen, die in der gleichen Tabelle angeführt sind, Calciumsuperoxyd, Magnesiumsuperoxyd, Barymsuperoxyd und Barymsuperoxydhydrat keine Färbung mit dem Reagens ergaben! Diese letzteren Resultate allein hätten ihm doch sofort klar machen müssen, daß die bei Kalk erhaltene Blaufärbung sicher nicht auf einen Superoxydgehalt zurückzuführen sein kann, da es doch höchst sonderbar wäre, wenn das Calciumsuperoxyd als solches keine Reaktion zeigen soll, während der Kalk, mit nach Vaubel nur 0,025% Superoxydgehalt, die nach ihm auf vorhandenes Peroxyd deutende Reaktion geben soll.

Da nach dem Gesagten ein Superoxydgehalt in dem von Vaubel untersuchten Kalk die Blaufärbung nicht hervorgerufen haben konnte, so war es von Interesse, einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, welcher Bestandteil des von ihm untersuchten Kalks (über dessen Provenienz, Zusammensetzung usw. er, wie schon erwähnt, nichts näheres angibt) vielleicht die Blaufärbung mit Benzidin in essigsaurer Lösung verursachen könnte, und ich habe in dieser Richtung einige Versuche durchgeführt.

Das früher erwähnte Kalkhydrat (aus Marmor), in Essigsäure gelöst und mit einigen Tropfen einer alkoholischen oder essigsauren Benzidin-

wird dann der zu prüfenden Flüssigkeit nebst einer alkoholischen Benzidinlösung in bestimmten Mengenverhältnissen zugesetzt; es wird auch ausdrücklich bemerkt, daß Wasserstoffperoxyd die Reaktion nur in Anwesenheit von Proteinen bestimmten Charakters zeigt. (Vaubel gibt sowohl in seiner Zusammenstellung als auch in der Tabelle (auf S. 71) an: Benzidin in essigsaurer Lösung.) Bei Durchführung der Reaktion nach der Vorschrift von Rothenfußer konnte, wie vorauszusehen war, weder mit dem ursprünglichen Kalkhydrat (aus Marmor), noch mit dem längere Zeit der Luft ausgesetzten Kalkhydrat eine Blaufärbung beobachtet werden, während bei Zusatz ganz geringer Wasserstoffperoxydmengen zu dem ursprünglichen Kalkhydrat die Blaufärbung bei Durchführung der Reaktion eintrat.

lösung versetzt, zeigte keinerlei Färbung der Flüssigkeit. Wurde dasselbe Kalkhydrat, nachdem es 5 Tage lang der Luft ausgesetzt war, nach der Auflösung in Essigsäure mit dem Reagens versetzt, so wurde eine deutliche Gelbfärbung und schließlich bei dem 40 Tage lang der Luft ausgesetzten gleichen Kalk eine intensive bräunlichgelbe Färbung erhalten. In keinem Falle konnte hier demnach eine Blaufärbung beobachtet werden, dagegen wurde in dem der Luft ausgesetzten Kalk Gelbfärbung erhalten, die um so intensiver war, je länger der Kalk an der Luft gelegen hatte. Da Nitritlösungen, in gleicher Weise mit dem Reagens geprüft, Gelbfärbung geben, so waren die erhaltenen Färbungen wohl auf das gebildete Nitrit zurückzuführen, was als Bestätigung des von mir früher angegebenen Nitritnachweises angesehen werden konnte.

Ich prüfte ferner mit dem gleichen Reagens einen schon dem Aussehen nach stark verunreinigten Kalk, der als Baukalk Verwendung findet und im folgenden stets so bezeichnet werden soll. Bei Zusatz von Essigsäure löste sich dieser nur unvollständig auf und gab eine bräunlichgelb gefärbte, trübe Lösung, die mit Benzidinlösung versetzt eine intensive blaugrüne Färbung zeigte, welche einige Zeit bestehen blieb und schließlich in eine beständige Rosafärbung überging. Da dieser Baukalk einen bedeutend größeren Eisengehalt (etwa 0,3%) aufweist, so vermutete ich zunächst, daß vielleicht der Eisengehalt die Blaufärbung hervorrufen könnte, zumal vor kurzem C. Pertusi und E. Gastaldi¹⁾ angegeben hatten, daß nebst anderen Verbindungen auch Eisenchlorid mit Benzidinacetat eine blaue Färbung gibt. Wie ich mich aber durch Versuche überzeugen konnte, ist diese mit Eisenchlorid eintretende Reaktion an und für sich nicht sehr empfindlich und bei Gegenwart von überschüssiger Essigsäure (also dem bei der Prüfung des Kalkhydrats vorliegenden Falle) tritt sie überhaupt nicht, auch nicht mit 10prozent. Eisenchloridlösung, ein. Dementsprechend gab auch Kalkhydrat (aus Marmor), mit etwas Eisenchlorid und überschüssiger Essigsäure versetzt, bei der Prüfung mit Benzidinlösung keine Blaufärbung; es konnte also auch nicht der höhere Eisengehalt des Baukalks die Reaktion verursacht haben.

Da mir bekannt war, daß Kalksteine nicht selten Mangan enthalten, untersuchte ich den möglichen Einfluß des Mangans auf die beobachtete Reaktion. Wurde das ursprüngliche Kalkhydrat (aus Marmor), das für sich die Blaufärbung mit dem Benzidinreagens nicht gegeben hatte, in Essigsäure gelöst und mit einer geringen Menge Manganchlortürlösung versetzt, so trat bei Zusatz der Benzidinlösung auch nach längerer Zeit keinerlei Färbung ein. Wurde aber zu dem Kalkhydrat zunächst die Manganlösung zugefügt, nach einiger Zeit in Essigsäure gelöst und die Benzidinlösung dann zugeeetzt, so trat

¹⁾ C. Pertusi und E. Gastaldi, Chem.-Ztg. 37, 609 (1913).

eine intensive dunkelblaue Färbung ein, die aber nur kurze Zeit bestehen blieb, um schließlich in eine beständige weinrote Färbung überzugehen. Die Reaktion ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß das bei Zusatz von Manganchlorürlösung zum Kalkhydrat ausfallende Manganhydroxydul durch den Luftsauerstoff in eine höhere Oxydationsstufe übergeht und bei Zusatz von Essigsäure und Benzidinlösung diese superoxydierte Manganverbindung auf das Benzidin oxydierend wirkt, wodurch die Blaufärbung eintritt.

Der die gleiche Reaktion gebende Baukalk wurde nach Crum-Volhard und Marshall-Smith qualitativ auf Mangan geprüft, wobei eine intensive, rotviolette Färbung von gebildetem Permanganat erhalten wurde. Die quantitative Bestimmung des Mangans (nach Volhard-Wolff und Procter Smith durchgeführt) ergab übereinstimmend einen Gehalt von 0,025 % Mangan. Im gebrannten Kalk dürfte das Mangan zum Teil schon als Manganat oder als höheres Oxyd vorhanden sein, zum Teil würde etwa noch vorhandenes Manganoxydul bei Zusatz von Wasser zum Kalkhydrat durch den Luftsauerstoff superoxydiert werden und dann mit Essigsäure und Benzidin die Reaktion geben. Durch Zusatz bestimmter Mengen einer sehr verdünnten $MnCl_2$ -Lösung von bekanntem Gehalt zum Kalkhydrat (aus Marmor) konnte ich mich von der großen Empfindlichkeit dieser Reaktion überzeugen. Noch bei Zusatz von 0,00004 g Mangan (in Form von Manganchlorür) zu etwa 0,8 g Kalkhydrat (also 0,005 % Mangan entsprechend) färbte sich das Kalkhydrat an der Luft deutlich bräunlichgelb, und nach Zusatz von Essigsäure gab die schwach gelb gefärbte, trübe Flüssigkeit mit Benzidinlösung eine intensive Blaufärbung, die nach etwa 2 Minuten in eine hellrötliche überging. Wurden 0,000008 g Mangan (als $MnCl_2$, entsprechend ca. 0,001 % Mangan vom angewendeten Kalkhydrat) verwendet, so zeigte sich beim Schütteln keine deutliche Gelbfärbung, aber bei Zusatz von Essigsäure und der Benzidinlösung trat sofort eine sehr deutliche blaugrüne Färbung auf, die nach etwa einer halben Minute in eine schmutzig gelbliche überging.¹⁾

¹⁾ Die Empfindlichkeit der Reaktion dürfte aber eine noch größere sein, und dieselbe soll näher geprüft werden, ob sie nicht unter Umständen zum qualitativen Nachweis von Mangan überhaupt oder dessen höheren Oxydationsstufen (als das Oxydul) verwendet werden könnte. Wird ein Körnchen Mangansuperoxyd (künstlich hergestellt oder in Form von Braunstein) zur essigsäuren Benzidinlösung zugefügt, so entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung, die nach einiger Zeit in eine kirschrote übergeht. Hier sei noch erwähnt, daß nach Willstätter und Kalb (Ber. 84, 3476 [1906]) eine Lösung von Benzidin in Essigsäure mit Bleiperoxyd oder Permanganat eine tief indigoblaue Färbung gibt, die mit mehr Oxydationsmittel rein gelb wird.

Aus den angegebenen Versuchen kann der Schluß gezogen werden, daß die bei der Prüfung des Baukalkes mit Benzidin in essigsaurer Lösung erhaltene Blaufärbung zweifellos auf das vorhandene Mangan (in höherer Oxydationsstufe) zurückzuführen ist und daraus kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit weiter gefolgert werden, daß die von V. bei der mit seinem Kalk durchgeführten gleichen Reaktion beobachtete Blaufärbung ebenfalls durch einen Mangangehalt derselben verursacht worden sein dürfte.¹⁾

Die zweite in der erwähnten Tabelle von V. angegebene Reaktion, die für das Vorhandensein von Superoxyd sprechen soll, ist die mit *m*-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung. Bei Durchführung dieser Reaktion erhielt er mit dem Kalk eine karminrote Färbung, dagegen mit Calciumsuperoxyd (ebenso bei Magnesiumsuperoxyd und Baryumsuperoxydhydrat) wieder keine Färbung, ohne diesen auffallenden Widerspruch irgendwie zu erklären. Einige durchgeführte Reaktionen überzeugten mich wieder, daß die von V. beim Kalk angeblich beobachtete „karminrote“ Färbung durchaus keinen Schluß auf die Gegenwart von Superoxyd gestattet, indem z. B. schon 0,0002 g Ferri Eisen mit *m*-Phenylendiaminchlorhydrat in essigsaurer Lösung bei kurzem Kochen eine intensive Rotfärbung geben²⁾, die bei größerem Eisengehalt entsprechend intensiver wird. Da nach obigen Angaben es sehr wahrscheinlich ist, daß der von V. geprüfte Kalk auch manganhaltig war,

¹⁾ Damit wäre vielleicht auch eine Erklärung für die sonst schwer begreifliche Feststellung Vaubels gegeben, daß wohl der geprüfte Kalk, nicht aber die Superoxide des Calciums, Baryums, Magnesiums die Blaufärbung gegeben hatten.

²⁾ Wie Vaubel auch selbst in seiner Zusammenstellung angibt, tritt die Rotfärbung bei dieser von Denigés [Bull. soc. chim. [3] 5, 293 (1891)] angegebenen Reaktion erst beim Kochen ein. — Vaubel gibt dies zwar in seiner Zusammenstellung (nicht aber in der Tabelle S. 71) an, dürfte aber die Reaktion vielleicht bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt haben, worauf der oben erwähnte negative Befund beim Calciumsuperoxyd, sowie beim Magnesiumsuperoxyd und Baryumsuperoxydhydrat zurückgeführt werden könnte; denn bei richtiger Durchführung der Reaktion erhält man natürlich auch bei diesen die Rotfärbung, wie durchgeführte Versuche mit Natrium-, Calcium- und Baryumsuperoxyd ergaben.

wurde der erwähnte manganhaltige Baukalk in essigsaurer Lösung mit dem Reagens versetzt, wobei schon in der Kälte eine violettrosa Färbung erhalten wurde, die bei kurzem Kochen vorübergehend dunkelblau und dann intensiv rot (ähnlich wie Permanganatlösung) wurde. Das ursprüngliche Kalkhydrat (aus Marmor), mit einer Manganlösung entsprechend 0,003% Mn versetzt und nach Zusatz von Essigsäure und des Reagens zum Kochen erhitzt, ergab ebenfalls eine intensive Rotfärbung. Da nun schon durch Verunreinigungen des Kalkes (Eisen und besonders Mangan) bei Durchführung der Reaktion intensive Rotfärbungen erhalten werden, so ist naturgemäß auch diese Reaktion für den Nachweis von Superoxyd im Kalkhydrat unbrauchbar.

Demnach sind sämtliche von V. für den Nachweis von Superoxyd im Kalkhydrat mit angeblich positivem Erfolg angewendeten Reaktionen für diesen Zweck unsicher bzw. unverwendbar. Die Reaktion mit Jodkaliumstärke in salzsaurer Lösung darf bei Anwesenheit von Ferrieisen (sowie bei Gegenwart von Nitrit) nicht angewendet werden; die Reaktion mit Benzidin in essigsaurer Lösung ist für den Nachweis von Superoxyd in wäßriger Lösung an und für sich nicht geeignet und die von V. beobachtete Blaufärbung ist sehr wahrscheinlich auf den Mangan Gehalt seines Kalkes zurückzuführen; die Reaktion mit m-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung kann schließlich ebenfalls bei Gegenwart von Ferrieisen und Mangan (im Kalk) nicht verwendet werden, da schon diese Verunreinigungen des Kalkes bei Durchführung der Reaktion Rotfärbungen verursachen. Dagegen ist nach meinen wiederholten Feststellungen und entgegen den Angaben Vaubels die Titansäurereaktion zum Nachweis von Superoxyd auch in Kalkhydrat (für sämtliche von V. angeblich darin gefundene Mengen) als charakteristisch und unbedingt zuverlässig anzusehen¹⁾, und mit dieser Reaktion konnte auch nach 40 tägiger (und schließlich selbst nach 100 tägiger, vgl. die folgende Abhandlung) Einwirkung von Luft auf das Kalkhydrat Superoxyd nicht nachgewiesen werden.

Wie schon in meiner früheren Abhandlung angegeben ist,

¹⁾ Vgl. S. 448, Fußnote 1.

hatte bereits N. Tarugi (a. a. O.) im Jahre 1904 den Nachweis von Peroxyd bei Einwirkung der Luft auf Kalkhydrat zu erbringen gesucht. Wenn nun Vaubel glaubt, daß er trotzdem hierfür „in gewisser Beziehung die Priorität in Anspruch nehmen“ könne, so habe ich um so weniger Veranlassung zu dieser eigenartigen Prioritätsreklamation Stellung zu nehmen, als ich den wohl kaum anfechtbaren Beweis erbracht habe, daß die von ihm mitgeteilten Beobachtungen nicht für das Vorhandensein eines Peroxyds im Kalkhydrat sprechen, sondern auf die im Kalk vorhandenen Verunreinigungen (wie Eisen und eventuell Mangan) bzw. gebildetes Nitrit zurückzuführen sind.¹⁾

Wenn Vaubel am Schlusse seiner Abhandlung sagt: „es bleibt somit dabei, daß in dem gelöschten Kalk und auch im Aragonit Superoxydbildung stattfinden kann, und daß dieses Superoxyd sich mit einer ganzen Reihe von Reaktionen nachweisen und quantitativ bestimmen läßt“, so muß ich zusammenfassend bemerken, daß auch nicht eine einzige dieser von Vaubel durchgeführten Reaktionen für den Nachweis von Superoxyd in Kalkhydrat geeignet ist, und daß diese sämtlichen Reaktionen in unrichtiger Weise interpretiert und fälschlich einem vorhandenen Superoxyd zugeschrieben worden sind. Ebenso sind seine sämtlichen angegebenn Resultate über die „quantitative“ Bestimmung des Superoxyds unrichtig, da die Anwendung seiner Methode hier prinzipiell unstatthaft und das Superoxyd auch mittels der sehr empfindlichen und charakteristischen Titansäurereaktion

¹⁾ Die von Vaubel auf S. 62 der letzten Abhandlung zitierte Arbeit von Berthelot [Compt. rend. 125, 271 (1897)] steht mit der Bildung eines Peroxyds bei der Einwirkung von Luft auf Kalkhydrat nicht im geringsten Zusammenhange, so daß ich annehmen muß, daß V. diese Arbeit im Original gar nicht gelesen hat, zumal sie falsch zitiert ist. Berthelot hatte nämlich festgestellt, daß Ätzbaryt und Ätskali bei 250° bis 300° die Oxydationsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch Sauerstoff erheblich vergrößern, was auf Bildung von Superoxyd zurückgeführt wird. Von Kalkhydrat wird dabei überhaupt nichts gesagt, ferner beziehen sich diese Beobachtungen weder auf die Einwirkung von Luft, noch auf gewöhnliche Temperatur. Auch in der von V. zitierten Arbeit von Saussure [Ann. Chim. et Phys. 44, 19 (1830)] konnte ich keine, den vorliegenden Gegenstand betreffende Angabe finden.

qualitativ nicht nachweisbar ist. Die drei von Vaubel veröffentlichten, das angebliche Peroxyd im Kalkhydrat betreffenden Abhandlungen weisen eine Fülle von Irrtümern und Widersprüchen hinsichtlich der Beobachtung und Deutung einfacher, zum Teil längst bekannter Reaktionen auf. Bezüglich seiner vierten, nach Fertigstellung dieser Abhandlung erschienenen Veröffentlichung¹⁾ werde ich an anderer Stelle noch einiges zu bemerken haben.

Herrn Franz Kanhäuser danke ich auch an dieser Stelle für seine Mitarbeit bei Durchführung der angegebenen Versuche.

Prag, im Juli 1913.

II.

Über das Vorkommen und die Art der Bildung von Nitrit und Nitrat in der Einwirkung der Luft ausgesetztem Kalkhydrat und anderen Verbindungen;

von

Hugo Ditz und Franz Kanhäuser.

[Mitteilung aus dem anorganisch-technologischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule in Prag.]

Wie der eine von uns (D.) vor kurzem²⁾ festgestellt hatte, sind die zuerst von Tarugi³⁾ und neuerdings von W. Vaubel⁴⁾ mitgeteilten Reaktionen des der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrats nicht auf gebildetes Peroxyd zurückzuführen, sondern werden (soweit sie bestätigt werden konnten)

¹⁾ W. Vaubel, „Die Korrosion des Bleis durch Kalkhydrat“ [Z. f. angew. Chem. 26, 423 (1913)].

²⁾ H. Ditz, dies. Journ. [2] 87, 208 (1913); vgl. auch vorstehende Abhandlung.

³⁾ N. Tarugi, Gaz. chim. 34, II, 254 (1904); Z. angew. Chem. 18, 104 (1905); Chem. Centr. 1904, II, S. 1531.

⁴⁾ W. Vaubel, Z. angew. Chem. 25, 2300 (1912); dies. Journ. [2] 86, 366 (1912); ebenda [2] 88, 61 (1913).

einerseits durch die im verwendeten Kalkhydrat enthaltenen Verunreinigungen (hauptsächlich Eisen in Ferriform, zum Teil auch Manganverbindungen), andererseits durch das infolge der Einwirkung der Luft auf das Kalkhydrat gebildete Nitrit hervorgerufen. Der Nachweis des Nitrits wurde mit Verwendung der essigsäuren Lösung von α -Naphthylamin-Sulfanilsäure erbracht, und es konnte gezeigt werden, daß das Kalkhydrat schon nach 4 bis 5 stündiger Lufteinwirkung mit diesem Reagens eine deutliche, auf Nitrit hinweisende Rosafärbung ergab, die mit der Fortdauer der Lufteinwirkung zunahm. Die möglichen Entstehungsursachen für die Nitritbildung wurden in der zitierten Abhandlung nur kurz angedeutet und diesbezügliche weitere Versuche, welche auch eine etwa stattfindende Bildung von Nitrat berücksichtigen sollten, in Aussicht gestellt.

Bei Fortführung dieser Untersuchungen wurde die mit der vorliegenden Frage direkt oder indirekt im Zusammenhange stehende sehr umfangreiche Literatur näher studiert, wobei festgestellt werden konnte, daß die grundlegende Beobachtung, wonach verschiedene (besonders alkalische) Substanzen bei der Einwirkung der Luft Stickstoffsäuren aus derselben aufnehmen können, sowie die Entstehungsursache dieser Verbindungen bereits Gegenstand von Untersuchungen und vielfachen Kontroversen waren. Wie wenig bekannt die Ergebnisse dieser früheren Untersuchungen sind, über die man auch in den Lehr- und Handbüchern nur sehr kurze und keineswegs eindeutige Angaben findet, geht daraus hervor, daß auch in den letzten Jahren Arbeiten erschienen sind, die mit der vorliegenden Frage zusammenhängen, ohne daß dabei die einschlägige Literatur ausreichende Berücksichtigung erfahren hatte. Wir halten es daher für nicht überflüssig, bevor wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen mitteilen, die wichtigsten der hierher gehörigen früheren Arbeiten, die mehr als 50 Jahre zurückreichen, in Besprechung zu ziehen.

In einer unter dem Titel „Über die Erzeugung des salpetrigsäuren Ammoniaks aus Wasser und atmosphärischer Luft unter dem Einflusse der Wärme“ veröffentlichten Abhandlung hatte C. F. Schönbein¹⁾ auf Grund zahlreicher

¹⁾ C. F. Schönbein, Ann. Chem. 124, 1 (1862).

Beobachtungen die Behauptung aufgestellt, daß bei der Verdampfung des Wassers und bei der Verbrennung organischer und anorganischer Substanzen Ammoniumnitrit in der Weise entsteht, „daß ein mit Wasserdampf und atmosphärischer Luft gefüllter Raum auf irgend eine Weise gehörig erhitzt wird“. Von den zahlreichen Versuchsergebnissen Schönbeins sei z. B. erwähnt, daß beim Verdampfen des Wassers in einem Tiegel ein in den fortgehenden Dampf gehaltenes Filtrierpapier bei der nachfolgenden Prüfung die Reaktionen der salpetrigen Säure und des Ammoniaks zeigte, ferner daß ein im höheren Teil eines Kamins, wo nur Holz gebrannt wurde, hineingehaltener, mit destilliertem Wasser getränkter Schwamm, nach 12 Stunden ausgepreßt, eine neutrale Flüssigkeit gab, welche wieder die Reaktionen des Ammonitrits aufwies. Gegen die Angaben von Schönbein wurde zunächst von E. Bohl¹⁾ eingewendet, daß bei seinen Verdampfungsversuchen nicht berücksichtigt ist, daß in der Luft schon von vornherein Ammoniumnitrit vorhanden sein könnte und er zeigte, daß bei Durchführung der Versuche mit gereinigter Luft die Reaktionen auf Ammoniak und salpetrige Säure nicht erhalten werden. Er wies ferner darauf hin, daß reinstes Kaliumcarbonat an der Luft zerfließt und die Flüssigkeit nun Ammoniak und salpetrige Säure enthält, obwohl hier von einer Verdampfung nicht gesprochen werden kann, sondern vielmehr das Kaliumcarbonat Wasserdampf der atmosphärischen Luft nebst dem darin vorgebildeten Ammoniumnitrit kondensiert. Dabei wurde von Bohl die Ansicht geäußert, daß das Ammonitrit in der Atmosphäre durch die Einwirkung von Ozon auf Stickstoff bei Gegenwart von Wasser entsteht. Zu der Abhandlung Bohls wurden von J. Liebig²⁾ einige Bemerkungen gemacht, worin er trotz dessen Einwände für die Richtigkeit der Beobachtungen und Schlußfolgerungen Schönbeins Stellung nahm. Eine folgende Arbeit von Zabelin³⁾ beschäftigte sich mit den Versuchsergebnissen von Schönbein und Bohl sowie auch mit den Angaben von Meißner, der in seinen „Untersuchungen über

¹⁾ E. Bohl, Ann. Chem. 125, 21 (1863).

²⁾ J. Liebig, Ann. Chem. 125, 33 (1863).

³⁾ Zabelin, Ann. Chem. 129, 54 (1864).

den Sauerstoff“ (1863) ebenfalls gegen die Beobachtungen und Schlußfolgerungen Schönbeins Stellung genommen hatte.

Zabelin weist z. B. darauf hin, daß bei den Verbrennungsvorgängen salpetrige Säure und Ammoniak nicht unter allen Umständen zu gleicher Zeit entstehen müssen, daß ferner bei der Verbrennung von reinem Wasserstoff salpetrige Säure, aber kein Ammoniak entsteht, daß beim Verdampfen von Wasser bei Gegenwart von Filtrierpapier oder Leinwand Ammoniumnitrit aus Stickstoff und Wasser gebildet wird, und daß die Mitwirkung der organischen Substanz (Papier und Leinwand) die Bildung desselben sehr begünstigen. Zwei weitere Abhandlungen wurden von L. Carius¹⁾ veröffentlicht. Die erste betrifft das Verhalten des Ozons gegen Wasser und Stickstoff, die zweite die Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd in der Natur. Zunächst wurde von ihm durch Versuche festgestellt, daß Ozon (bei Gegenwart von Wasserdampf) ohne Einwirkung auf Stickstoff bei höherer Temperatur ist. Diese Versuche sind auch insofern von Interesse, als ja bekanntlich die Ansichten über die den neueren Salpetersäureverfahren durch Stickstoffoxydation zugrunde liegenden Vorgänge noch nicht vollständig geklärt sind und neuerdings²⁾ wieder zu Diskussionen Anlaß gegeben hatten. Die von Bohlig geäußerte Ansicht, daß das Ammoniumnitrit durch Einwirkung von Ozon auf Stickstoff bei Gegenwart von Wasser entsteht, und ebenso die Ansicht von Schönbein, wonach beim Verdampfen bei der Konden-

¹⁾ L. Carius, Ann. Chem. 174, 1 und 31 (1874).

²⁾ Vgl. Fr. Fischer u. E. Hehne, Ber. 45, 3652 (1912); 46, 603 (1913); A. König, Ber. 46, 132 (1913); F. Weigert, Ber. 46, 820 (1913). — Hier seien nur folgende Bemerkungen von Carius wörtlich zitiert: „Eine Erklärung der Bildung von Untersalpetersäure neben Ozon bei elektrischer Entladung ergibt sich ohne alle weitere Annahmen ja ganz von selbst. Die elektrische Entladung wirkt wie in anderen Fällen, sie bewirkt bei den Molekülen des Stickstoffs und des Sauerstoffs den Zustand der Atome, die Bewegungsgröße, daß dieselben zu Untersalpetersäure zusammentreten können, ein Vermögen, das ihnen unter anderen Umständen fehlt.“ Ferner „die Bildung von Ozon endlich, sowohl bei elektrischer Entladung als auch bei Oxydationserscheinungen in der Luft, hat wohl mit der Bildung von Untersalpetersäure direkt keinerlei Zusammenhang und ist nur eine begleitende Erscheinung, hervorgebracht allerdings durch die gleichen Ursachen“.

sation von Wasser in Luft die Verbindung entstehen soll, werden auf Grund eingehender Untersuchungen als unrichtig bezeichnet und darauf hingewiesen, daß die gefundenen Stickstoffverbindungen aus der angewandten Luft oder dem Wasser stammen müssen. Schließlich wird die Oxydation von Ammoniak durch Ozon besprochen und auf diesen Vorgang die Bildung von salpetrig- und salpetersauren Salzen zurückgeführt. In einer folgenden Arbeit von A. R. Leeds¹⁾ werden die Ergebnisse der früher erwähnten Untersuchungen wieder in Besprechung gezogen, ohne daß hinsichtlich der hier interessierenden Frage wesentlich Neues gebracht wird. Ähnliches gilt von einer Anzahl anderer Arbeiten²⁾, die daher nicht näher besprochen werden sollen.

Dagegen soll eine Abhandlung von A. Baumann³⁾, der die in den bisher erwähnten Arbeiten enthaltenen Untersuchungsergebnisse, die zum großen Teil einer erneuten Nachprüfung unterzogen wurden, ausführlich erörtert und zahlreiche neue Beobachtungen anführt, die für den uns hier interessierenden Gegenstand von größtem Interesse sind, eingehend besprochen werden. Bei Nachprüfung der Verdunstungsversuche von Schönbein mit gereinigter Luft wurde entgegen dessen Angaben und in Übereinstimmung mit Bohlig und Carius gefunden, daß die Bildung der Stickstoffsäuren in keinem Falle nachgewiesen werden konnte. Ferner wurde festgestellt, daß ein anscheinend reines Calciumcarbonat eine sehr starke Reaktion mit Diphenylaminschwefelsäure, mit Brucin und Jodzinkstärke ergab; auch zwei andere (purissimum) Präparate zeigten die gleichen Reaktionen. Weiter wurde beobachtet, daß ein aus reinem Calciumoxyd und Kohlensäure hergestelltes, durch Abpressen zwischen Filtrierpapier getrocknetes Calciumcarbonat frei von Stickstoffverbindungen war, während beim Trocknen dieses Produktes im Trockenschrank eine Verunreinigung durch Stickstoffverbin-

¹⁾ A. R. Leeds, *Ann. Chem.* 200, 286 (1879).

²⁾ Vgl. z. B.: Freda, *Ber.* 11, 1385 (1878); Scheurer-Kestner, *Bull. soc. chim.* 39, 289; *Ref. Ber.* 16, 1213 (1883); S. Kappel, *Arch. Pharm.* [3] 24, 397; J. B. 1886, S. 327; vgl. ferner auch: Jones, *Ann. Chem.* 82, 369 (1852); Böttger, *dis. Journ.* 85, 396 (1862); Boecke, *Chem. News* 22, 57 (1870); Weith u. Weber, *Ber.* 7, 1745 (1874).

³⁾ A. Baumann, *Landw. Versuchsstat.* 35, 217 (1889).

dungen nachgewiesen werden konnte. Nun wurde das Verhalten verschiedener Verbindungen bei wiederholtem Befeuchten und Trocknen an der Luft geprüft und gefunden, daß nach dieser Behandlung Calciumsulfat, Calciumphosphat und Kieselsäure Spuren von Stickstoffverbindungen zeigten, während Magnesiumcarbonat und Calciumoxyd „so beträchtliche Mengen davon enthielten, daß Jodzinkstärke durch den wäßrigen Auszug sofort gebläut wurde und eine sehr starke Reaktion mit Diphenylamin und Brucin erhalten wurde“. Baumann prüfte dann eine sehr große Anzahl verschiedener unorganischer und organischer Präparate auf salpetrige und Salpetersäure (und zwar mit Diphenylaminschwefelsäure, Jodzinkstärke und Naphthylamin-Sulfanilsäure-Reagens). Dabei konnte er feststellen, daß vollständig neutrale oder saure Substanzen keine erhebliche Mengen von Stickstoffsäuren enthielten, wie z. B. NaCl, NaHSO₄, Na₂SO₄, MgSO₄, CaSO₄ und verschiedene andere. Eine Reihe von Substanzen enthielt relativ große Menge Salpetersäure, aber salpetrige Säure nur in Spuren oder überhaupt nicht, wie z. B. Nickeloxydul, Braunstein, auf nassem Wege hergestelltes Mangansuperoxyd, rotes Quecksilberoxyd und andere, bei welchen die Anwesenheit von Salpetersäure zum Teil aus der Bereitungsweise (indem sie teilweise aus den Nitraten dargestellt werden) erklärt werden konnte. Dieser Erklärungsgrund trifft aber nicht bei einer dritten Reihe der untersuchten Substanzen zu, welche die Reaktionen auf Stickstoffsäuren zum Teil sehr intensiv zeigten, wie z. B. Ätznatron (reinst, aus metallischem Natrium dargestellt), Ätzkali (durch Alkohol gereinigt), Eisenoxydhydrat (durch Fällung erhalten), ferner Tonerde, Manganoxyde, gefällter kohlensaurer Kalk, Natriumcarbonat, Mergel und andere Substanzen.

Die durch diese Versuche ermittelte Tatsache, daß die Anwesenheit irgend erheblicher Mengen von Salpetrig- und Salpetersäure in verschiedenen Präparaten an die Gegenwart von basischen Körpern geknüpft ist und ältere Literaturangaben, welche auf die Möglichkeit der Bildung der Stickstoffsäuren aus Ammoniak bei Gegenwart von alkalischen Substanzen hingewiesen hatten, veranlaßten Baumann zunächst, diese Entstehungsweise der nachgewiesenen Stickstoffsäuren zu prüfen. Reinstes Calciumcarbonat wurde mit Wasser befeuchtet

und unter einer Glocke über wäßriges Ammoniak in verschiedenen Konzentrationen im ganzen 3 Monate lang stehen gelassen und alle 8 Tage geprüft, ohne daß die Bildung von Stickstoffsäuren nachgewiesen werden konnte. Damit war bewiesen, daß weder der Luftstickstoff noch Ammoniak bei Gegenwart von Calciumcarbonat zu Stickstoffsäuren oxydiert werden. Weitere Versuche ergaben (zum Teil in Bestätigung älterer Angaben), daß die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases, in eine etwas Wasser enthaltende Flasche geleitet, eine stark sauer reagierende Flüssigkeit gaben, welche freie Stickstoffsäuren enthielt. Das Auftreten dieser sauren Dämpfe erklärt nach Baumann die Gegenwart von Stickstoffsäuren in den meisten Oxyden und Oxydhydraten, welche auf nassem Wege bereitet sind, indem die alkalischen Substanzen sich gegen die sauren Dämpfe ganz ähnlich verhalten, wie gegen die freie Kohlensäure der atmosphärischen Luft.¹⁾ Ferner gibt er an, daß die Menge der Stickstoffsäuren nicht gering ist, so daß, wenn eine Gasflamme mehrere Stunden lang brennt, sich die Säuren in einem großen Raume verbreiten können und sich überall dort anhäufen, wo ihnen Gelegenheit zur chemischen Verbindung gegeben ist. Die Stickstoffsäuren haften an den verschiedensten Gegenständen im Laboratorium, aber auch in allen Wohnräumen und überall, wo Verbrennung stattfindet.²⁾ Auch bei der Verbrennung von verschiedenen anderen Substanzen entstehen Stickstoffsäuren, aber viel weniger als bei Leuchtgas.

Aus den Versuchen von Baumann geht also hervor, daß besonders alkalische Verbindungen, also auch Kalkhydrat, Stickstoffsäuren, die in der Luft als solche enthalten sind und deren Bildung auf Verbrennungsvorgänge zurückgeführt werden kann, aufnehmen, so daß eine unmittelbare Bildung der Stick-

¹⁾ Baumann meint, daß die alkalische Substanz diese Stickstoffsäuren energischer als die Kohlensäure an sich ziehen wird, so daß selbst auch aus kohlensaurem Kalk die Kohlensäure ausgetrieben wird. Vgl. später unsere diesbezüglichen Bemerkungen bei Besprechung der Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen.

²⁾ Erwähnt sei auch die Angabe, daß Ätzkalk, durch Glühen vor dem Gebläse aus Calciumoxalat dargestellt, immer nachweisbare Mengen von Stickstoffsäuren enthält.

stoffsäuren aus dem Luftstickstoff oder dem Ammoniakgehalt der Luft hierbei nicht in Betracht kommen würde. Hinsichtlich des Chemismus der Bildung der Stickstoffsäuren durch die Verbrennungsvorgänge macht Baumann keine weiteren Angaben. Doch könnte auf Grund der gegenwärtigen Anschauungen über das Stickoxydgleichgewicht angenommen werden, daß wir es hier der Hauptsache nach mit einem thermischen Vorgang zu tun haben, wonach also bei der Verbrennungstemperatur z. B. des Leuchtgases, der Stickstoff mit dem Sauerstoff der Luft bis zu einem dieser Temperatur entsprechenden Gleichgewichte zu Stickoxyd zusammentritt, welches je nach der Raschheit der nachfolgenden Abkühlung in gewissen, geringen Mengen in den Verbrennungsgasen erhalten bleibt bzw. bei Gegenwart von überschüssigem Luftsauerstoff und Wasserdampf in salpetrige und Salpetersäure übergeht, die sich mit den Verbrennungsgasen der Luft beimengen. Daß bei der Verbrennung von Wasserstoff Stickstoffsäuren entstehen, ist ja schon durch die Untersuchungen von Cavendish (1781) festgestellt worden, und der Wasserstoff bildet ja einen der Hauptbestandteile des Leuchtgases. Daß ferner bei der Verbrennung anderer Bestandteile desselben, wie z. B. des Kohlenmonoxyds und Acetylens, die Bildung von Stickoxyd bzw. der Stickstoffsäuren erfolgen kann, ist durch neuere Arbeiten, die teilweise auch den Gegenstand von zur Darstellung von Salpetersäure vorgeschlagenen Verfahren bilden, bekannt.¹⁾ Daß auch in Wohnräumen, in welchen z. B. Steinkohle zur Heizung verwendet wird, die Luft durch aus dem Ofen austretende Verbrennungsgase Stickstoffsäuren enthält, ist ohne weiteres erklärlich, da ja die Steinkohle auf dem Rost zunächst entgast wird, wobei sich zunächst im wesentlichen ein dem Leuchtgas ähnlich zusammengesetztes Gas bildet, welches dann, ebenso wie der Entgasungsrückstand, zur Verbrennung gelangt.²⁾

¹⁾ Vgl. z. B. F. Haber und J. E. Coats, Z. physik. Chem. 69, 233 (1909); F. Haber, Z. angew. Chem. 23, 689 (1910); K. Södermann, Chem.-Ztg, 34, Rep. 510 (1910); O. Bender, D. R. P. 227490; Chem. Centr. 1910, II, S. 1419 und andere.

²⁾ Hier sei noch erwähnt, daß O. Löw, Ber. 23, 1443 (1890), angibt, daß A. Baumann, a. a. O., sowie S. Neumann, Math. naturw. Ber. aus Ungarn 7, 304; Chem. Centr. 1890, I, S. 66, unwiderleglich

Im folgenden sollen zunächst die Ergebnisse einiger von uns durchgeführten qualitativen Versuche, die teilweise eine Bestätigung der Angaben Baumanns bilden, mitgeteilt werden. Dies erscheint uns um so weniger überflüssig, als dessen wertvolle Untersuchungen nur wenig bekannt zu sein scheinen, in neueren einschlägigen Veröffentlichungen keine Berücksichtigung fanden und dort sowie auch in Lehrbüchern sich daher damit in Widerspruch stehende Angaben vorfinden.¹⁾

Wurde Kalkhydrat (aus Marmor) in einem Zimmer, das mit Steinkohle geheizt und in welches auch Luft aus Räumen zuströmen konnte, worin größere Mengen Leuchtgas (für die Heizung und Beleuchtung) zur Verbrennung gelangten, und zwar unter einem Abzug in einer flachen Porzellanschale aufgestellt, so konnte schon nach 4—5 Stunden mit α -Naphthylamin-Sulfanilsäurereagens²⁾ die Gegenwart von Nitrit in Kalkhydrat

gezeigt hatten, daß die Reaktionen, welche Schönbein erhielt, auf Produkte der Gasflammen oder der Feuerung zurückzuführen sind. Loew führt auch einige Versuche an, welche die Angaben von Baumann bestätigen, und weist unter anderem darauf hin, daß man Spuren von salpetriger Säure im Filtrierpapier sowie an vielen Gegenständen findet, die einige Zeitlang in einem Laboratorium verweilten und daß die Säure in der Luft eines mit vielen Gasflammen erleuchteten Zimmers leicht nachzuweisen ist.

¹⁾ So ist z. B. in dem bekannten „Lehrbuch der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse“ von L. L. de Koninck, deutsche Ausgabe von C. Meineke (1904), Bd. II, S. 515, folgendes angegeben: „Man darf sowohl bei der Aufsuchung als auch bei der Bestimmung von Nitraten die von verschiedenen Autoren“ (hier sind die Arbeiten von Schönbein, Leeds und nicht veröffentlichte Versuche von A. Jorissen zitiert) „gemachten Beobachtungen nicht übersehen, daß Wasser, welches in Berührung mit Luft eingedampft wird, salpetrige Säure aufnimmt, besonders wenn es eine alkalische Substanz enthält, welche die Säure sogleich bei ihrer Bildung bindet. Diese salpetrige Säure rührt vom Stickstoff und Sauerstoff der Luft her.“ Hier wird also noch angenommen, daß beim Verdampfen von alkalische Substanzen enthaltendem Wasser die Stickstoffsäuren aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft gebildet werden, während dieselben tatsächlich z. B. mit den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases der Luft beigemengt und vom Wasser aufgenommen werden.

²⁾ Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Hlosvay-Lunge (vgl. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie 1, 293 [1908]) hergestellt und soll im folgenden als I.-L. Reagens bezeichnet werden.

deutlich nachgewiesen werden.¹⁾ Wurde das Kalkhydrat in einem in dem gleichen Zimmer befindlichen, gut schließenden Gehäuse einer Wage aufgestellt, so konnte nach 24 Stunden, nach der Färbung bei Zusatz des Reagens zu schließen, nur eine ganz geringe Spur von Nitrit gebildet worden sein, und erst nach etwa 40 Stunden war eine deutliche Rosafärbung bemerkbar. Hier fand also infolge des verminderten Zutritts der Zimmerluft und der dadurch bedingten geringeren Lufterneuerung die Nitritbildung bedeutend langsamer statt. Ferner wurde das Kalkhydrat unter einer dicht schließenden Glasglocke aufgestellt und von Zeit zu Zeit geprüft; auch nach 100 Tagen war nur eine kaum merkliche Spur von Nitrit nachweisbar, die eben nur aus der unter der Glocke befindlichen Luft (bzw. aus der Luft, welche bei der wiederholten Probenahme in die Glocke gelangt war) stammte. Dieses Kalkhydrat gab demzufolge auch mit Jodkaliumstärke in salzsaurer Lösung nur jene geringe Jodausscheidung, die es vor Beginn des Versuchs durch die Gegenwart von Eisenoxyd gezeigt hatte. Selbstverständlich gab auch das 100 Tage der Luftwirkung, aber unter der dicht schließenden Glasglocke, ausgesetzte Kalkhydrat mit Titansäurelösung nicht die geringste Färbung, so daß dieser Versuch einen weiteren Beweis dafür bildet, daß ein Peroxyd auch bei sehr lang andauernder Luftwirkung auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur nicht entsteht. (Vgl. die vorstehende Abhandlung.) Gleichzeitig ist damit, in Übereinstimmung mit Baumann, bewiesen, daß der Stickstoff und Sauerstoff der Luft nicht etwa bei Gegenwart von Kalkhydrat (und der darin enthaltenen geringen Mengen Eisen) zur Bildung von Stickstoffsauerstoffverbindungen Anlaß geben können. Daß diese auch nicht durch Oxydation von Ammoniak unter diesen Umständen entstehen können, konnte dadurch erwiesen werden, daß Proben von Kalkhydrat unter einer Glocke mehrere Wochen hindurch, einmal über wäßriges Ammoniak, ein anderes Mal über Ammoniumcarbonat (um den, wenn auch unwahrscheinlichen Einfluß der Kohlensäure zu berücksichtigen) stehen gelassen wurden, ohne daß Bildung von Nitrit nachweisbar gewesen wäre. Bei Aufstellung von Kalkhydrat in

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 87, 215 (1913).

einem ungeheizten Wohnraume, der nicht mit Laboratoriums-räumen und ebenso nicht mit einem geheizten Zimmer unmittelbar in Verbindung stand, konnte nachgewiesen werden, daß erst nach etwa 16 Stunden eine ganz schwache Nitritbildung zu beobachten war, die aber rasch zunahm, nachdem der Raum geheizt worden war.¹⁾

In dem mehrere Wochen lang der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat konnte in Übereinstimmung mit den Angaben Baumanns neben Nitrit auch Nitrat nachgewiesen werden, und zwar erfolgte die Prüfung in der Weise, daß die Proben mit Wasser extrahiert, der wäßrige Auszug mit der dreifachen Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und nach erfolgter Abkühlung Bruzinschwefelsäure zugefügt wurde.²⁾ An der Berührungsstelle (bei größerem Nitratgehalt beim Durchmischen auch in der gesamten Flüssigkeit) trat eine intensive Rosafärbung ein, die erst nach einiger Zeit in eine Gelbfärbung überging. Bei den nur wenige Tage der Luft ausgesetzten Proben wurde die Rosafärbung nicht, wohl aber die deutlich auftretende Gelbfärbung beobachtet.

Von Interesse war nun auch, die Aufnahme der Stickstoffverbindungen aus der Luft durch das Kalkhydrat in quantitativer Hinsicht zu untersuchen, einerseits, um festzustellen, welche Mengen von Stickstoffverbindungen bei verschieden lang andauernder Lufteinwirkung überhaupt aufgenommen worden sind, ferner in welchem Verhältnis das gebildete Nitrit zum Nitrat steht, und schließlich auch, in welchem Verhältnis die aufgenommenen Stickstoffverbindungen zu der absorbierten Kohlensäure stehen. Das Kalkhydrat wurde hierbei in flachen Porzellanschalen in etwa 0,5—2 cm hoher Schichte an der

¹⁾ Mit einem Baryumhydroxyd (Kahlbaum, alkalifrei, zur Analyse) durchgeführte Versuche ergaben, daß bei Aufstellung desselben in dem ersterwähnten Zimmer nach etwa 6 Stunden deutliche Nitritbildung beobachtet werden konnte, die bei längerer Einwirkung, nach der beobachteten Färbung bei der qualitativen Prüfung zu schließen, mit ähnlicher Geschwindigkeit zunehmen dürfte wie bei Kalkhydrat. Ätzkali (Kahlbaum), im gepulverten Zustande am gleichen Orte aufgestellt, gab nach 6 Stunden nur eine äußerst schwache Färbung mit dem Reagens und nach 9 Stunden eine deutliche Rosafärbung (das Pulver war dann schon stark feucht und zerfloß bei weiterer Lufteinwirkung bald vollständig).

²⁾ Vgl. Treadwell, a. a. O. 1908, I, S. 349.

Luft stehen gelassen, wobei von Zeit zu Zeit Proben gezogen wurden, um zunächst qualitativ die Zunahme des Nitrits durch die mit dem I.-L.-Reagens und mit Jodkaliumstärkelösung eintretenden Färbungen zu prüfen (vgl. die erste Abhandlung, dies. Journ. [2] 87, S. 215 [1913]). — Nach bestimmten Zeiten wurden dann die restlichen Kalkproben in einer Reibschale durchgemischt, in Pulvergläser gebracht, um später quantitativ untersucht zu werden.

Die quantitative Untersuchung bot hier insofern einige Schwierigkeiten, als bei den an und für sich sehr geringen Mengen der Stickstoffverbindungen das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat möglichst genau festgestellt werden sollte. Die Bestimmung des Nitrats wurde in einem Falle sowohl kolorimetrisch mit Verwendung des I.-L.-Reagens¹⁾, als auch jodometrisch nach dem von L. W. Winkler²⁾ angegebenen Verfahren durchgeführt. Bei Anwendung dieser Methode wurde das Kalkhydrat mit Wasser extrahiert, um die Stickstoffverbindungen, nicht aber das vorhandene Eisen in Lösung zu bringen. Da die jodometrische Bestimmung zuverlässigere Resultate ergab, so wurde später nur diese durchgeführt; das ausgeschiedene Jod wurde hierbei mit $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung titriert. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs (Nitrit- und Nitratstickstoff) erfolgte in der Weise, daß das zu untersuchende Kalkhydrat mit Kalilauge und Devardascher Legierung destilliert, das Ammoniak in überschüssiger $\frac{n}{100}$ -Schwefelsäure aufgefangen und im Destillat (immer bei gleichzeitiger Durchführung von Leerversuchen nur mit den Reagenzien, also ohne Kalkhydrat) in einem Falle kolorimetrisch mit Nessler's Reagens³⁾ und durch jodometrische Bestimmung der vorgelegten Säure (vor und nach der Destillation)⁴⁾, später ausschließlich jodometrisch bestimmt und auf salpetrige Säure (entsprechend dem Gesamtstickstoff) umgerechnet. Durch Subtraktion der direkt ermittelten salpetrigen Säure wurde der Anteil an sal-

¹⁾ Vgl. Treadwell, „Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie“ 1911, II, S. 285.

²⁾ L. W. Winkler, Chem.-Ztg. 23, 454 (1890).

³⁾ Vgl. Treadwell, a. a. O. 1911, II, S. 53.

⁴⁾ Vgl. auch Kjeldahl, Z. f. analyt. Chem. 22, 378 (1883), und Beckurts, „Die Methoden der Maßanalyse“ 1910, I, S. 275.

petriger Säure, der dem vorhandenen Nitrat entspricht bzw. die betreffende Menge an Salpetersäure berechnet.¹⁾

Zur Untersuchung gelangten: ein Kalkhydrat (aus gebranntem Kalk aus Marmor [Kahlbaum] hergestellt), welches 40 Tage lang (Nr. 1) bzw. 35 Tage (Nr. 2) und 12 Tage lang (Nr. 3) der Luft ausgesetzt war, ferner zwei Proben, welche 5 Tage lang an verschiedenen Stellen des Zimmers der Luft ausgesetzt waren (Nr. 4 und 5)²⁾ Außer dem Kalk (Nr. 1), der vollständig analysiert wurde, wurde in den übrigen Proben neben den Stickstoffverbindungen noch Feuchtigkeit, Hydratwasser und Kohlensäure bestimmt. Im ursprünglichen Kalk (Nr. 6) wurde auch das Eisen, und zwar Ferri- und Ferroeisen ermittelt. Die Resultate dieser Analysen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.³⁾

¹⁾ Von der zu erzielenden Genauigkeit der angewendeten Methoden überzeugten wir uns durch Anstellung von Versuchen mit Lösungen von bekanntem Gehalt. So wurde aus frisch dargestelltem, reinem Silbernitrit durch Umsetzung mit Natriumchlorid eine Lösung von Natriumnitrit hergestellt (die auch als Vergleichslösung zur kolorimetrischen Bestimmung diente). Diese enthielt (nach der Einwage des Silbernitrits berechnet) Natriumnitrit entsprechend 0,0000109 g HNO_2 in 1 ccm; der gleiche Wert wurde durch Titration mit $\frac{1}{100}$ - KMnO_4 erhalten, während nach der Methode von Winkler 0,0000104 g HNO_2 in 1 ccm ermittelt wurden. Bei der Prüfung des bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs angewendeten Verfahrens war die Übereinstimmung eine ähnliche, indem die hierbei beobachteten Differenzen bei den untersuchten Kalkproben einem mittleren Fehler von 0,001% entsprechen.

²⁾ Die Proben (1), (2), (3) und (4) (sowie der später zu erwähnende Baukalk) waren unter dem früher genannten Abzug, Probe (5) auf einem Arbeitstisch in dem gleichen Zimmer aufgestellt. Es sei noch erwähnt, daß (1) und der später erwähnte Baukalk vom 12. XI. bis 22. XII 1912, (2) vom 17. XI. bis 22. XII., (3) vom 10. XII. bis 22. XII., (4) und (5) vom 17. XII. bis 22. XII. aufgestellt waren. Das Zimmer war während dieser Zeit tagsüber durch einen Kachelofen ziemlich gleichmäßig geheizt. Es sei noch erwähnt, daß während der Versuchszeit möglichst dafür gesorgt wurde, daß nitrose Gase aus den benachbarten Laboratoriumsräumen nicht zutreten konnten, und vom 8. XII. an wurde in diesen Räumen überhaupt nicht gearbeitet, so daß für (3), (4) und (5) dieses Moment von vornherein entfallen würde.

³⁾ Die Striche in der Tabelle bedeuten: „wurde nicht bestimmt“; die Stickstoffbestimmungen wurden zum größten Teil doppelt, einige auch nach verschiedenen Methoden durchgeführt und die Mittelwerte (in Prozenten) angegeben. Wie aus den folgenden Angaben ersichtlich ist,

Nr. der Kalkprobe	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Dauer d. Lufteinwirk.	40 Tage	85 Tage	12 Tage	5 Tage	5 Tage	0
Hygroskopisches H ₂ O	2,90 %	—	1,76%	2,99%	3,07%	3,16%
Hydratwasser . . .	11,77	—	15,12	19,84	20,19	23,23
CO ₂	21,65	—	15,65	7,60	5,97	0,70
HNO ₂ entspr. d. Nitrit	0,020 ₂	0,020	0,020	0,007 ₂	0,006 ₁	0
HNO ₃ entspr. d. Nitrat	0,009 ₄	0,010 ₇	—	0,003 ₂	0,003 ₆	0
CaO	63,20	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ . . .	0,20	—	—	—	—	—
Fe als Ferrieisen vor-						
handen	—	—	—	—	—	0,040
Fe als Ferro Eisen vor-						
handen	—	—	—	—	—	0,002
SiO ₂	0,07	—	—	—	—	—
MgO	0,08	—	—	—	—	—

Aus den in der Tabelle angeführten Analysenresultaten würde sich zunächst ergeben, daß die Menge der durch das Kalkhydrat auch nach längerer Zeit aufgenommenen Stickstoffsäuren, wie schon nach der qualitativen Reaktion zu schließen war, relativ gering ist. Bemerkenswert ist vielleicht, daß Nitrit in größeren (durchschnittlich doppelt so großen) Mengen als Nitrat vorhanden ist. Man hätte vielleicht wegen der Unbeständigkeit der salpetrigen Säure erwarten sollen, daß diese in der Luft in geringerer Menge vorhanden sein wird, demnach auch im Kalk sich (im Vergleich zu Nitrat) in geringerer Menge vorfinden sollte. Das Verhältnis der Stickstoffsäuren in der Luft könnte aber tatsächlich ein anderes sein als in den untersuchten Kalkproben, indem ja wenigstens ein kleiner Teil derselben durch den Ammoniakgehalt der Luft in die Ammoniumverbindungen umgewandelt werden und das weniger beständige Ammoniumnitrit mit Kalkhydrat leichter in Reaktion treten könnte als das Ammoniumnitrat.

Würde man in der Tabelle (4) mit (1) vergleichen, so würde sich ergeben, daß sowohl die Menge der Kohlensäure, als auch die der Stickstoffsäuren (in der Einwirkungszeit zwischen 5 und 40 Tagen) ungefähr auf das Dreifache gestiegen

sind diese Untersuchungen nicht als vollständig abgeschlossen anzusehen; wir teilen dieselben aber mit, weil die Arbeit jetzt aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußte.

ist, also das Verhältnis von CO_2 : HNO_2 : HNO_3 ungefähr wie 2000 : 2 : 1 wäre und annähernd konstant bleiben würde. Da ferner das Produkt (5) fünf Tage und (1) vierzig Tage der Luft ausgesetzt waren, so könnte daraus weiter gefolgert werden, daß in der achtfachen Zeit nur die dreifache Menge dieser Verbindungen aus der Luft aufgenommen worden ist, der Vorgang demnach mit abnehmender Geschwindigkeit erfolgen würde.

Überblickt man aber die Gesamtheit der in der Tabelle angegebenen Resultate, so ergibt sich sofort die Unsicherheit derartiger Schlußfolgerungen. Denn speziell die Menge der aufgenommenen salpetrigen Säure scheint schon nach relativ kurzer Zeit ein Maximum erreicht zu haben und dann nicht mehr oder nur unwesentlich zuzunehmen, indem in (3), also schon nach 12 Tagen, ungefähr die gleiche Menge an salpetriger Säure aufgenommen worden ist, wie in (1) (nach 40 Tagen), während die Menge der Kohlensäure in der Zwischenzeit, zwischen 12 und 40 Tagen, eine bedeutende Zunahme erfahren hatte.¹⁾ Daß die Menge des Nitrits nach einer gewissen Zeit anscheinend nicht mehr zunimmt, konnte schon früher bei der vergleichweisen qualitativen Prüfung der verschieden lange Zeit der Lufteinwirkung ausgesetzten Proben beobachtet werden, und veranlaßte den einen von uns, schon in der ersten Mitteilung (a. a. O. S. 217, Fußnote 1) zu der Bemerkung: „Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Nitritgehalt im Kalkhydrat bei fortdauernder Lufteinwirkung nach einiger Zeit einen Grenzwert erreicht und dann eine wesentliche Zunahme nicht mehr erfolgt, möglicherweise sogar eine Verminderung des Nitritgehaltes eintreten könnte.“ Auf Grund der wenigen, in der Tabelle angeführten Zahlen ist es von vornherein kaum möglich, für diese Erscheinung eine halbwegs sichere Erklärung zu geben. Es können nur die möglicherweise hierfür in Betracht kommenden Momente mit allem Vorbehalt kurz angedeutet werden.

Bei der Einwirkung der Luft auf das Kalkhydrat tritt dieses zunächst hauptsächlich in der Oberflächenschichte mit

¹⁾ Diese Verhältnisse würden sich nur unmerklich verschieben, wenn man die Zahlen auf wasserfreie Substanz umrechnen würde.

den in der Luft vorhandenen Säuren in Reaktion. Dadurch nimmt in den oberen Schichten der Gehalt an Calciumcarbonat relativ rasch zu, der Gehalt an Kalkhydrat dementsprechend ab, worauf auch die (scheinbare) Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit zurückgeführt werden könnte.¹⁾ Wird nun die in der Oberflächenschichte enthaltene Menge an Kalkhydrat geringer, so wäre es denkbar, daß neben und nach den primär stattfindenden Reaktionen, die in der Umsetzung der in der Luft vorhandenen Säuren mit dem Kalkhydrat bestehen, auch sekundäre Reaktionen eintreten. Wie früher angegeben, hatte schon Baumann (a. a. O.) festgestellt, daß auch Calciumcarbonat Stickstoffsäuren aus der Luft aufnimmt. In Übereinstimmung damit konnte auch der eine von uns früher (a. a. O. S. 224) feststellen, daß Kalkspat, isländischer Doppelspat, gefälltes Calciumcarbonat, am wenigsten deutlich Aragonit bei der Einwirkung der Luft nach einiger Zeit die Reaktionen auf salpetrige Säure zeigt. Nach der qualitativen Prüfung waren aber auch bei mehrtägiger Luftereinwirkung die nachweisbaren Mengen äußerst gering und bedeutend geringer als beim Kalkhydrat nach viel kürzerer Einwirkungszeit. Beim gefällten Calciumcarbonat (nicht aber beim Kalkspat) konnten wir nachträglich feststellen, daß sich auch Nitrat mit Brucin und Schwefelsäure nachweisen ließ und anscheinend in größerer Menge als das Nitrit vorhanden war. Danach dürfte die salpetrige Säure der Luft auf das Calciumcarbonat unter den obwaltenden Umständen nur wenig einwirken, und man geht vielleicht nicht fehl mit

¹⁾ Man kann auch nach einiger Zeit an der Oberfläche des ursprünglich homogenen, pulverigen Kalkhydrats infolge der Aufnahme von Kohlensäure unter gleichzeitiger Wasserabgabe die Bildung von Krusten und Klumpen beobachten. Die Geschwindigkeit der Absorption der Stickstoffsäuren würde wahrscheinlich einen anderen Verlauf nehmen, wenn man von Zeit zu Zeit die gesamte Kalkmenge verreiben und dann weiter der Luftereinwirkung aussetzen würde. — Hier sei noch bemerkt, daß der Vergleich von (4) und (5) (in der Tabelle) ergibt, daß in der gleichen Einwirkungszeit die Aufnahme der Säuren aus der Luft praktisch in gleicher Weise erfolgt, und daß die etwas größere Aufnahme von Kohlensäure und salpetriger Säure in (4) vielleicht dadurch erklärt werden könnte, daß unter dem Abzug die Luftbewegung etwas stärker als im Zimmer selbst ist.

der Annahme, daß dies von der Hydrolyse des Calciumcarbonats bzw. der des Nitrits und auch von der Massenwirkung abhängen wird, indem die Kohlensäure in der Luft (gegenüber der salpetrigen Säure) in sehr großem Überschuß vorhanden ist.¹⁾ Es wäre daher andererseits auch denkbar, daß die Kohlensäure der Luft auch auf das gebildete Nitrit lokal einwirken könnte, wobei salpetrige Säure abgespalten werden²⁾ und die Menge des Nitrits abnehmen würde, wenn nicht neue Mengen salpetriger Säure auf noch vorhandenes Calciumhydroxyd bzw. auf Carbonat einwirken würden. Über den möglichen Verlauf solcher sekundären Reaktionen können, wie gesagt, vorläufig nur diese Vermutungen geäußert werden, die erst durch besondere Versuche geprüft werden müßten.³⁾

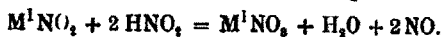
¹⁾ Das früher angegebene Verhältnis von 1000:1 für $\text{CO}_2:\text{HNO}_2$ in den Kalkproben (1) und (4) könnte nach dem Gesagten nicht ohne weiteres zur Berechnung des betreffenden Mengenverhältnisses in der Luft verwendet werden.

²⁾ Daß wäßrige Nitritlösungen durch Kohlensäure unter Abgabe von salpetriger Säure zersetzt werden, ist von Marie und Marquis (Compt. rend. 122, 473; 138, 367; Chem. Centr. 1896, I, S. 800; 1904, I, S. 783) nachgewiesen und von R. B. Moore (Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 959; Chem. Centr. 1904, II, S. 971) bestätigt worden. Da bei der Absorption der Kohlensäure durch das Kalkhydrat Wasser frei wird, ist ja Feuchtigkeit, wie auch aus der Tabelle zu ersehen ist, immer (gegenüber der geringen Menge des Nitrits und der großen Löslichkeit desselben) in so bedeutender Menge vorhanden, so daß ähnliche Bedingungen wie in wäßriger Lösung angenommen werden könnten.

³⁾ Hier sei noch ein Gedanke mit allem Vorbehalt mitgeteilt, der sich dem einen von uns bei obigen Untersuchungen ebenfalls aufdrängte und bei der Umwandlung von Nitrit in Nitrat eine Rolle spielen könnte. Es ist bekannt — vgl. die einschlägige Literatur bei Ed. Donath und A. Indra, „Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure“ („Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“, herausgegeben von W. Herz, Band XIX [1913]) —, daß bei der Oxydation von Ammoniak auf elektrolytischem Wege (und ähnliche Verhältnisse können auch bei der Oxydation durch gebundenen Sauerstoff, wie z. B. durch Permanganat, in Betracht kommen) bei Gegenwart von viel freiem Alkali ausschließlich oder vorwiegend Nitrit entsteht, während bei geringem Gehalt der Flüssigkeit an freiem Alkali neben Nitrit steigende Mengen von Nitrat gebildet werden. Eine vollständig befriedigende Erklärung scheint hierfür nach der vorliegenden Literatur noch nicht vorzuliegen. Nun wäre es denkbar, daß bei sehr geringem Alkaligehalt der Lösung lokal die Bildung von freier salpetriger Säure

Außer den in der Tabelle angegebenen Proben wurde auch ein (stark verunreinigter) Baukalk untersucht, der schon in der vorstehenden Abhandlung wiederholt erwähnt worden ist. Dieser enthielt 0,30 % Fe¹⁾ und 0,025 % Mn, außerdem größere Mengen Kieselsäure, Tonerde, Kohlensäure, und, nachdem derselbe (bei einem Bau) im ungelöschten Zustande schon einige Zeit an der Luft gelegen war, geringe Mengen Nitrit. Dieser (vorher gelöschte) Kalk wurde zu gleicher Zeit wie das Kalkhydrat aus Marmor (1) 40 Tage lang der Luft ausgesetzt und hierauf die aufgenommenen Stickstoffsäuren darin ermittelt. Gefunden wurden: 0,016 % HNO₂ und 0,012 % HNO₃. Das

durch Hydrolyse eintreten könnte, und daß diese das vorhandene Nitrit zu Nitrat oxydieren könnte, gemäß der Gleichung:



Dabei könnte das Stickoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser wieder zu salpetriger Säure zusammentreten (nach $2NO + O + H_2O = 2HNO_2$), die dann ihrerseits weitere Mengen von Nitrit (unter wiederholter Rückbildung) in Nitrat umwandeln könnte. Falls dies zutreffen sollte, was aber auch erst durch Versuche geprüft werden müßte, dann würde hier ein ähnlicher Vorgang wie bei der Chloratbildung vorliegen und die salpetrige Säure hier die Rolle der unterchlorigen Säure (bei der Chloratbildung) übernehmen. Daß im Vergleich zu der äußerst schwachen unterchlorigen Säure die salpetrige Säure ganz bedeutend stärker ist, würde diese Annahme nicht ausschließen, so daß dann auch hier die Oxydation der Nitriten durch die undissoziierte freie salpetrige Säure in Betracht gezogen werden könnte. Würde diese Hypothese sich durch Versuche stützen lassen, so könnte sie z. B. außer zur Erklärung des Vorganges bei der Zersetzung von wäßrigen Nitritlösungen auch zu der für den Zerfall der salpetrigen Säure in wäßrigen Lösungen in Betracht gezogen werden, bei dem wieder angenommen werden könnte, daß die undissoziierte salpetrige Säure das Salpetrigsäureion zu Salpetersäureion oxydiert. Dieser Gedanke war es auch, der den einen von uns zu der früher erwähnten Bemerkung hinsichtlich der eventuellen Abnahme des Nitritgehaltes bei längerer Einwirkung der Luft auf das Kalkhydrat veranlaßt hatte. Es sei noch erwähnt, daß kürzlich G. Klinger [Ber. 46, 1744 (1913)] kurz angegeben hatte, daß konzentrierte salpetrige Säure durch vorhandenes gasförmiges N₂O₃ zu Salpetersäure oxydiert werden soll, was aber mit den eben besprochenen, vielleicht möglichen Vorgängen direkt nichts zu tun hat.

¹⁾ Davon sind etwa 0,030 % als Eisenoxydul enthalten; eine genaue Bestimmung ist hier nicht durchführbar, da gleichzeitig Mangan in höherer Oxydationsstufe vorhanden ist (abgesehen von den geringen Nitritmengen).

Verhältnis der Stickstoffsäuren zueinander ist hier etwas verschieden von dem beim Kalkhydrat aus Marmor (1).¹⁾

Mit Hinsicht auf die in der vorstehenden Abhandlung (gegenüber den Angaben Vaubels über das Verhalten von Ferrieisen gegen Jodkalium in saurer Lösung) gemachten Angaben wurde ferner im Kalk (1) die Summe von Ferrieisen und Nitrit jodometrisch bestimmt, indem eine abgewogene Menge des Kalks als solche (also nicht die filtrierte wäßrige Lösung desselben) auf Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure zur Einwirkung gebracht wurde. Die durch Titration mit $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat ermittelte Menge des ausgeschiedenen Jods entsprach mit guter Übereinstimmung der Summe des vorhandenen Ferrieisens (berechnet mit Berücksichtigung der Änderung des Glühverlustes aus dem in der Tabelle für (6) angegebenen Wert) und der salpetrigen Säure.²⁾ Die Übereinstimmung dieser Werte führt natürlich wieder zu dem Schlusse, daß in dem 40 Tage der Luft ausgesetzten Kalk kein Peroxyd enthalten sein kann, während Vaubel das gesamte, bei Zusatz von Jodkalium und Salzsäure ausgeschiedene und durch Titration ermittelte Jod bei seinen sämtlichen Bestimmungen auf vorhandenes Wasserstoffperoxyd berechnet hatte. Ferner sei hier noch bemerkt, daß die Bestimmung des Ferrieisens im ursprünglichen Kalkhydrat (aus Marmor, in der Tabelle Nr. 6) einerseits direkt auf jodometrischem Wege³⁾ zu 0,039% ermittelt wurde, während der durch Differenz (aus dem Gesamteisen vermindert um das direkt, permanganometrisch bestimmte Ferrosisen) bestimmte Wert sich zu 0,041% ergab. Diese Angabe erfolgt hier aus dem Grunde, weil es von Interesse ist, festzustellen, daß in dem Kalkhydrat (aus Marmor), das der Luft einwirkung nicht ausgesetzt war, gemäß den in der

¹⁾ Ob dies mit dem größeren Eisen- oder dem Mangangehalt des Kalkes oder mit dem ursprünglich darin vorhandenen geringeren Gehalt an Kalkhydrat zusammenhängt, haben wir vorläufig nicht näher untersucht.

²⁾ Bei Umrechnung des vorhandenen $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$ (entsprechend den Reaktionsgleichungen nach in Reaktion tretenden Sauerstoff beider Verbindungen) auf salpetrige Säure würde der Wert 0,051% HNO_2 resultieren, während aus der durch Titration ermittelten Jodmenge 0,053% sich ergeben.

³⁾ Vgl. Treadwell, a. a. O. 1911, II, S. 559.

Tabelle angegebenen Mittelwerten (0,040% Ferri- und 0,002% Ferroeisen) das Eisen zu etwa 95% in der Ferriform enthalten ist, demnach bei den von Vaubel durchgeführten jodometrischen Bestimmungen des angeblich vorhandenen Peroxyds der größte Teil des Eisens in Reaktion treten müßte.¹⁾

Im folgenden soll noch auf einige mit dem Gegenstand dieser Abhandlung in Zusammenhang stehende Fragen kurz hingewiesen werden. Wie in der ersten Abhandlung des einen von uns (S. 216, Fußnote 1) angegeben worden ist, wurde von Dünkelberg²⁾ die Entrostung des Eisens im Eisenbeton dadurch zu erklären gesucht, daß er annahm, daß Eisenrost aus der Luft Ammoniak aufnimmt, das im Kontakt mit dem Kalkhydrat des Betons durch Luftsauerstoff zu salpetriger Säure und Salpetersäure oxydiert werden soll, wobei letztere den Rost lösen sollen. Gelegentlich der Überprüfung dieser Ansicht hatte Ed. Donath³⁾ festgestellt, daß Gemische von Kalk und Eisenrost beim Liegenlassen an der Luft nach 2 bis 3 Wochen sowohl Salpetersäure als auch salpetrige Säure, namentlich aber letztere, enthielten. Mit Hinsicht auf die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate wurden die gleichen Versuche auch von uns durchgeführt und festgestellt, daß schon nach wenigen Tagen (mit der Fortdauer der Luft- einwirkung zunächst zunehmende) Reaktion auf Nitrit erhalten werden konnte. Die schon von Baumann (a. a. O.) prinzipiell festgestellte, von uns beim Kalkhydrat bestätigte Bildungsweise der in diesem bei der Einwirkung der Luft vorhandenen Stickstoffverbindungen machte es wünschenswert, auch mit dem Gemische von Kalk und Rost in dieser Richtung Versuche durchzuführen. Wurde ein solches Gemisch aus 4 Teilen Kalkhydrat (aus Marmor) und 1 Teil Rost (der durch Abbürsten von alten verrosteten Laboratoriumsgerätschaften erhalten wurde) unter eine gut schließende Glocke gebracht, in der sich etwas konzentriertes, wäßriges Ammoniak befand, und von Zeit zu Zeit Proben genommen, die nach Extraktion mit

¹⁾ Beim Baukalk beträgt die Menge des vorhandenen Ferrieisens ungefähr 90% vom Gesamteisen; die genaue Bestimmung war aus den angegebenen Gründen nicht durchführbar (vgl. Fußnote 1, S. 473).

²⁾ Dünkelberg, Stahl und Eisen 29, 1318 (1909).

³⁾ Ed. Donath, Z. angew. Chem. 24, 1400 (1911).

Wasser und erfolgter Titration in den (eisenfreien) Filtraten mit I.-L.-Reagens oder mit Jodkaliumstärkelösung (bei Gegenwart von freier Salzsäure) auf Nitrit geprüft wurden, so konnte selbst nach 40 Tagen nur eine so geringe Spur von Nitrit nachgewiesen werden, daß diese auf den wiederholten Zutritt von Luft (bei der Probenahme) zurückgeführt werden konnte.¹⁾ Die Annahme von Dünkelberg, daß sich die Stickstoffsäuren durch Oxydation des aus der Luft aufgenommenen Ammoniak bilden, kann danach nicht als zutreffend angesehen werden.²⁾ Wurde ferner das gleiche Gemisch von Kalk und Rost weiterhin unter der Glocke (ohne Gegenwart von Ammoniak, und zwar noch 155 Tage lang) stehen gelassen, so konnten ebenfalls nur geringe Spuren von Nitrit und Nitrat nachgewiesen werden, die wieder auf die bei wiederholtem Öffnen eingetretene Luft und andererseits auf den Umstand, daß schon der ursprüngliche Rost selbst geringe Spuren von Nitrit und Nitrat enthielt, zurückzuführen sind. Es erfolgt also keine Bildung der Stickstoffsäuren durch Oxydation des Luftstickstoffs, sondern es zeigt das Gemisch von Kalk und Rost das gleiche Verhalten wie das Kalkhydrat allein, indem es die in der Atmosphäre enthaltenen Stickstoffsäuren aufnimmt.³⁾

¹⁾ Es sei hier noch bemerkt, daß Filtrierpapier, das längere Zeit im Laboratorium aufbewahrt worden ist, nicht selten deutliche Reaktion auf Nitrit mit I.-L.-Reagens zeigt. Vgl. auch die erwähnten Angaben von Schönbein, Zabelin, Carius, Baumann und Löw.

²⁾ Vgl. auch diesbezüglich P. Rohland, Stahl und Eisen 29, 1788 (1909) und N. Smith, Proc. Chem. Soc. 22, 39; Chem. Centr. 1906, I, S. 813.

³⁾ Vgl. auch N. Smith (a. a. O.) — Der eine von uns hatte auch einige orientierende Versuche über das Verhalten von Kalkmilch und Zementwasser bei der Einwirkung von Luft durchgeführt und konnte dabei ebenfalls nach relativ kurzer Zeit das Vorhandensein von Stickstoffsäuren nachweisen, während reines Wasser die Reaktionen erst viel später und bedeutend schwächer gab. Mit Hinsicht auf die von Dünkelberg angegebene Erklärung für die Entrostung des Eisens im Eisenbeton wurden ferner Versuche über die Einwirkung von Kalkmilch und Zementwasser (ohne und mit Zusatz von Nitrit und Nitrat) einerseits auf blankes Eisen, andererseits auf verrostetes Eisen durchgeführt. Diese Versuche sollen fortgeführt und später darüber berichtet werden. Auch sollen (mit Hinsicht auf die Korrosion des Bleis) solche Versuche mit diesem Metall durchgeführt werden.

Das oben erwähnte Gemisch von Kalkhydrat (4 Teile) und Rost (1 Teil) wurde im ganzen (als Parallelversuch zu jenem unter der Glocke) 195 Tage lang der Lufteinwirkung ausgesetzt und gab nach dieser Zeit eine sehr intensive Reaktion auf Nitrit und eine anscheinend noch stärkere auf Nitrat. Die aufgenommenen Mengen an Stickstoffsäuren wurden nun (mit Anwendung der bei den Kalkproben angegebenen jodometrischen Methoden) quantitativ bestimmt und hierbei 0,018% HNO_2 und 0,031% HNO_3 ermittelt. Gegenüber den untersuchten Kalkproben, bei welchen etwa zweimal so viel Nitrit als Nitrat vorhanden war, zeigte sich also, daß hier die Menge des gebildeten Nitrats nicht geringer, sondern wesentlich größer als die des Nitrits¹⁾ ist. Da nach den früheren Versuchen (unter der Glocke) eine Bildung der Stickstoffsäuren durch Oxydation des Luftstickstoffs oder von Ammoniak (bei Gegenwart des Eisenrostes) nicht anzunehmen ist, so müßte die vermehrte Bildung von Nitrat in erster Linie auf die sehr lang andauernde Lufteinwirkung (195 Tage gegenüber 40 Tagen bei Kalk Nr. 1) zurückzuführen sein, indem die Nitritmenge aus den früher als möglich hingestellten Gründen nach einer gewissen Zeit nicht mehr zunehmen würde, während durch weitere Aufnahme von Salpetersäure durch das Kalkhydrat oder -carbonat (primär) oder aus dem früher gebildeten Nitrit (sekundär) weitere Mengen Nitrat entstehen könnten. Ob bei dieser eventuellen Umwandlung von Nitrit in Nitrat auch die vorhandenen Eisenoxyde (speziell das in dem Rost enthaltene Ferroeisen) eine Rolle spielt, müßte (obwohl im alkalischen Medium wenig wahrscheinlich) noch durch Versuche geprüft werden.²⁾

Über das Verhalten von Eisenoxydhydrat bei der Einwirkung von Luft hatte nun schon vor etwa zehn Jahren

¹⁾ Würde man die Zahlen auf die ursprüngliche Menge des Kalkhydrats im Gemisch beziehen, so würden sich 0,022% HNO_2 und 0,039% HNO_3 ergeben, wobei aber die Gewichtsveränderung (durch die Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Wasser) nicht berücksichtigt ist.

²⁾ Auch wäre noch festzustellen, ob und in welchem Maße der Eisenrost selbst Stickstoffsäuren aus der Luft aufnimmt (vgl. oben), wie selbstverständlich die bei dem einen Versuch mit nur einem Gemisch erhaltenen Resultate sowie die daraus gezogenen Folgerungen zunächst als vorläufige anzusehen sind.

A. A. Bonnema¹⁾ die Ergebnisse einiger Versuche mitgeteilt, gemäß welchen präzipitiertes Ferrihydroxyd (mit Natriumbicarbonat gefällt und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen) auf einem Filter der Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit beim Aufgießen von Wasser ein Filtrat ergibt, das die Reaktionen des Nitrits zeigte. Daraus zog Bonnema den Schluß, daß der Stickstoff der Luft bei Gegenwart von Eisenhydroxyd eine Oxydation erfahren habe und darauf die Bildung von salpetriger Säure zurückzuführen sei. Vor ganz kurzer Zeit wurde nun wieder von W. Vaubel²⁾ in einer Abhandlung, die eine neue chemische Ursache des Rostens von Eisen betrifft, angegeben, daß er einige Versuche von Bonnema wiederholt und ebenfalls Nitritreaktion erhalten habe, und er bemerkt nun: „somit ist nicht von der Hand zu weisen, daß beim Rosten des Eisens durch die Wirkung der Eisenoxydhydrate auf die Luft Nitrite und vielleicht auch Nitrate entstehen können“, und weiter: „so würde, der Reaktion von Bonnema entsprechend, die Entstehung von Ammoniumnitrat überall möglich und damit eine neue chemische Theorie zur Bildung des Eisenrostes gegeben sein“. Wie Vaubel übersehen haben dürfte, wurden aber die Beobachtungen Bonnemas schon vor längerer Zeit von Fausto Sestini³⁾ überprüft, der auf Grund von Versuchen zu der Ansicht gelangte, daß nicht der elementare Stickstoff der Luft, sondern das in derselben enthaltene Ammoniak durch das Eisenhydroxyd oxydiert und in salpetrige Säure umgewandelt wird. Obwohl unsere mit dem Gemisch von Eisenrost und Kalkhydrat durchgeführten Versuche weder für die eine noch für die andere Bildungweise, sondern für die Aufnahme von schon in der Luft präexistierenden Stickstoffsäuren sprechen würden, was auch mit den Angaben von Baumann übereinstimmen würde, so wollen wir, da wir mit Eisenhydroxyd selbst keine Versuche durchgeführt haben, darüber noch keine bestimmte Ansicht

¹⁾ A. A. Bonnema, Chem.-Ztg. 27, 148, 825 (1903).

²⁾ W. Vaubel, Chem.-Ztg. 37, 693 (1913); in einer späteren Mitteilung, Chem.-Ztg. 37, 737 (1913), bemerkt Vaubel nochmals, daß er die Beobachtungen Bonnemas bestätigt habe.

³⁾ F. Sestini, Landw. Versuchsstat. 60, 103 (1904); Chem. Centr. 1904, I, S. 1499.

äußern. Es soll nur darauf hingewiesen werden, daß ein durch Alkalicarbonat und besonders durch Alkalihydroxyd (solches hatte Sestini angewendet) gefälltes Eisenhydroxyd stets merkliche Mengen Alkali enthalten dürfte, welche die Aufnahme der Stickstoffsäuren aus der Luft begünstigen würden, und daß es ferner möglich wäre, daß auch die Verteilung des Eisenhydroxyds auf dem Filtrierpapier (vgl. die Fußnote 1 auf S. 476) hierbei eine Rolle spielen könnte. Mit diesen Bemerkungen wollen wir nur andeuten, daß die Voraussetzung für die von Vaubel angegebene neue chemische Ursache des Rostens von Eisen noch einigermaßen unsicher ist¹⁾ und es vielleicht nicht ganz überflüssig gewesen wäre, wenn Vaubel die Art der Durchführung seiner Versuche, die nach seiner Angabe zu einer Bestätigung der Ergebnisse Bonnemas geführt hatten, also im Gegensatz zu der Feststellung von Sestini stehen, näher beschrieben hätte.

Prag, im Juli 1913.

¹⁾ Nebenbei erwähnt, hat Vaubel übersehen, daß über die Einwirkung von Nitrat- und Nitritlösungen auf Eisen schon von O. Kröhnke „Über das Verhalten von Guß- und Schmiedeeröhren in Wasser, Salzlösungen und Säuren“, 1911, Verlag R. Oldenbourg (vgl. dort S. 53, 54, 63 u. 67), Untersuchungen durchgeführt worden sind. — Auch die Schlußbemerkung Vaubels, gemäß welcher infolge der Möglichkeit der Entstehung von Nitriten und Nitraten auf rein chemischem Wege, den Beobachtungen von Bonnema entsprechend, bei der auf das Vorhandensein dieser Stoffe gestützten Begutachtung eines Wassers einige Vorsicht am Platze wäre, ist aus obigen Gründen noch mit einer Unsicherheit behaftet. Es wäre vielleicht eher möglich, daß mitunter der Fall eintreten könnte, daß alkalische Wässer, wie z. B. ein zwecks Reinigung mit Kalkmilch versetztes Abwasser, bei längerer Einwirkung der Luft (in den Klärbassins) unter gewissen Verhältnissen die Reaktion auf Nitrit zeigen könnte, auch in Fällen, bei welchen das Wasser vor Durchführung der Reinigung sich als nitritfrei erwiesen hatte. Auf diese und andere Folgerungen aus den vorliegenden Untersuchungen soll bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden.

Aus dem Chemischen Laboratorium der
St. Petersburger Universität.

Über den Mechanismus der Reaktionen zwischen Alkoholen
und Mineralsäuren. Oxoniumverbindungen der Alkohole mit
Halogenwasserstoffen;

von

Al. Faworsky.

Die ersten bestimmten Verbindungen der Alkohole mit Halogenwasserstoff sind von Mc. Intosh dargestellt worden. Durch Einwirkung von flüssigen Halogenwasserstoffen auf Methyl-, Äthyl- und normalen Propylalkohol erhielt er die Verbindungen: $(\text{CH}_3 \cdot \text{OH})_3, 2\text{HCl}, \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}, 2\text{HBr}, \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}, 2\text{HJ}, \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}, 5\text{HCl}, \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}, 2\text{HBr}, \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}, 2\text{HJ}$ und $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{OH}, 5\text{HCl}$.¹⁾ Diese Verbindungen schmelzen innerhalb der Grenze -120° bis -65° ; ihre Natur ist bisher unaufgeklärt geblieben. Derselbe Autor hat mit Methylalkohol Verbindungen dargestellt, welche auf Grund ihrer Zusammensetzung zu den Oxoniumverbindungen gezählt werden können: $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}, \text{HBr}$, Fp. -14° , und $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}, \text{HJ}$, Fp. -48° .²⁾ In meinem Laboratorium sind von W. A. Mokiewsky³⁾ Verbindungen mit Bromwasserstoff aus Äthylenglykol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{HBr}$, mit Fp. $+50^\circ$ — 51° und aus Trimethylenglykol, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2 \cdot \text{HBr}$, mit Fp. $+52^\circ$ — 53° erzielt worden. Endlich haben Baume und Pamfil⁴⁾ auf einer Schmelzkurve des Systems $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ das Maximum bei -65° und bei molekularem Verhältnisse der Komponenten bemerkt.

Die vorliegende Untersuchung enthält Daten über das Verhältnis der Halogenwasserstoffe zu einigen sekundären Alkoholen, nämlich: Diisopropylcarbinol, Äthyltertiärbutyl-

¹⁾ Chem. Centr. 1904, II, S. 300 u. 585; 1906, II, S. 101.

²⁾ Am. Soc. 27, 28 (1905).

³⁾ Russ. Journ. 30, 904 (1898); Chem. Centr. 1899, I, S. 592.

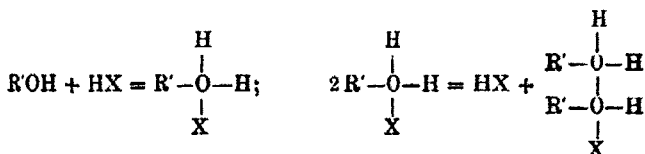
⁴⁾ Compt. rend. 152, 1095 (1911).

carbinol und Isopropyltertiärbutylcarbinol. Die Fähigkeit dieser Alkohole, mit Halogenwasserstoffen bestimmte krystallinische Verbindungen zu liefern, ist besonders scharf ausgeprägt und besonders deutlich; bei Einwirkung von Halogenwasserstoffüberschuß teilweise bei 0° , teilweise bei gewöhnlicher Temperatur, erzielt man für diese genügend stabile Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung $(ROH)_2, HX$, worin $X = Cl, Br, J$ ist. Bei niedrigeren Temperaturen gelingt es in einzelnen Fällen, auch Verbindungen von der Zusammensetzung ROH, HX zu konstatieren. Von Interesse ist hier, zu bemerken, daß die Zusammensetzung der Verbindungen $(ROH)_2, HX$ derjenigen der Verbindungen Mokiewskys in dem Sinne analog ist, daß in allen Fällen auf ein Molekül Halogenwasserstoff im Molekül der zusammengesetzten Verbindung zwei Hydroxylgruppen kommen. Ebenso ist es von Interesse, daß die Zusammensetzung aller dargestellten Verbindungen der der gut bekannten Krystallohydrate des Chlor- und Bromwasserstoffs, H_2O, HX und $2H_2O, HX$, analog ist.

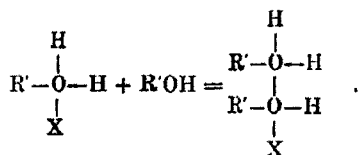
Aus den vorhandenen Beobachtungen über die Bildungsverhältnisse dieser Verbindungen ist der Schluß zu ziehen, daß die am leichtesten entstehenden und die stabilsten Verbindungen von der Zusammensetzung $(ROH)_2, HX$ nicht die ersten Produkte der Zusammenwirkung der Alkohole mit Halogenwasserstoffsäuren darstellen. Das Diisopropylcarbinol reagiert mit Jodwasserstoff, unter Bildung eines Moleküls von der Zusammensetzung $(ROH)_2, HJ$, nicht nur im flüssigen Zustande, wobei auch assoziierte Alkoholmoleküle an der Reaktion teilnehmen können, sondern auch in Dämpfen, wobei ein Molekül Alkohol mit einem Molekül Halogenwasserstoff reagiert. Im letzten Falle ist die entstehende Verbindung von der einfachsten Zusammensetzung ROH, HJ selbstverständlich nicht stabil, zerfällt sofort unter Ausscheidung von Jodwasserstoff und bildet eine kompliziertere Verbindung von der Zusammensetzung $(ROH)_2, HJ$, oder die komplizierte Verbindung entsteht durch Vereinigung des ersten Moleküls mit einem neuen Molekül Alkohol. Diese Vorstellung vom Gange der Reaktion wird durch die bei der Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Äthyltertiärbutylcarbinol erzielten Daten bestätigt. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf diesen Alkohol entsteht

die Verbindung von der Zusammensetzung ROH, HBr, wenn man die Reaktion bei -20° durchführt, und die Verbindung $(ROH)_2$, HBr, wenn die Reaktion bei 0° verläuft. Mit Chlorwasserstoff entsteht bei -20° die Verbindung ROH, HCl; wenn aber durch letztere bei 0° ein Strom trockenen Kohlen säureanhydrids geleitet wird, so geht sie in $(ROH)_2$, HCl über. Wenn man die Annahme, daß die erhaltenen Verbindungen zum Oxoniumtypus gehören, gelten läßt, so ist man genötigt, den Gang ihrer Bildungsreaktion auf folgende Weise darzustellen.

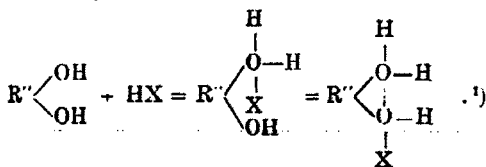
Für einwertige Alkohole:



oder



Für zweiwertige Alkohole:

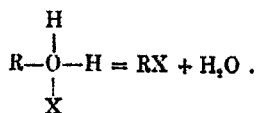


Wenn man auf Grund aller zurzeit vorhandenen Daten als bewiesen erachten kann, daß die Oxoniumverbindungen des Alkohols mit Halogenwasserstoff wirklich existieren, so folgt hieraus ganz natürlich die Notwendigkeit, bei Erklärung aller zwischen Alkoholen und Mineralsäuren, wie Halogenwasserstoff säuren, so auch anderen, stattfindenden Reaktionen mit der Tatsache ihrer Existenz zu rechnen. An diesen Reaktionen

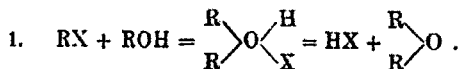
¹⁾ Wie bei den Hydraten der Säuren Verbindungen, welche auf ein Molekül Säure mehrere Moleküle Wasser enthalten, zugelassen werden, so sind auch hier Verbindungen, welche auf ein Molekül Säure bedeutend mehr als zwei Moleküle Alkohol enthalten, möglich.

können die einfachst zusammengesetzten Verbindungen von Alkoholen und Säuren teilnehmen. Nur bei niedrigen Temperaturen dauernd existenzfähig, können sie bei erhöhter Temperatur für einen Moment entstehen und werden weiterhin, je nach dem Charakter des Alkohols, der Konzentrationsbedingungen der Säure und der Temperatur, entweder kompliziertere Moleküle bilden oder neben den aus ihnen entstandenen komplizierteren Molekülen sich selbständig verwandeln. Da aber bei allen Reaktionen zwischen Alkoholen und Säuren sich Wasser ausscheidet, so ist es klar, daß auch die Oxoniumhydrate der Säuren am Umwandlungsverlauf ebenso teilnehmen können. In den Fällen, wo in den Reaktionsprodukten einfache Äther entstehen, müssen ihre Oxoniumverbindungen wie mit Säuren, so auch mit Haloidhydrinen und Alkylschwefelsäuren, gleichfalls eine Rolle spielen.

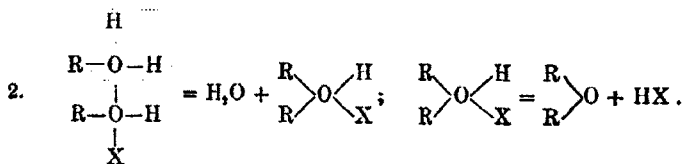
Durch Einwirkung eines Überschusses von Halogenwasserstoffsäuren oder Schwefelsäure auf einwertige Alkohole und bei einer jedem einzelnen Falle entsprechenden Temperatur erhält man gewöhnlich Haloidhydrine und Alkylschwefelsäuren. Die unter diesen Bedingungen entstehenden einfachsten Oxoniumverbindungen der Alkohole zersetzen sich nach folgender Gleichung:



Bei geringer Säurekonzentration und Erwärmung verläuft die Reaktion je nach dem Charakter des Alkohols verschieden, wie dies aus den Versuchen A. Wolkoffs¹⁾ zu ersehen ist. Primäre Alkohole bilden einfache Äther, welche als Resultat einer Zusammenwirkung von Haloidhydrin oder Alkylschwefelsäure mit einem neuen Molekül Alkohol durch Zwischenoxoniumverbindungen entstehen können; oder der Äther kann auch durch Zerfall einer komplizierten Oxoniumverbindung des Alkohols gebildet werden:

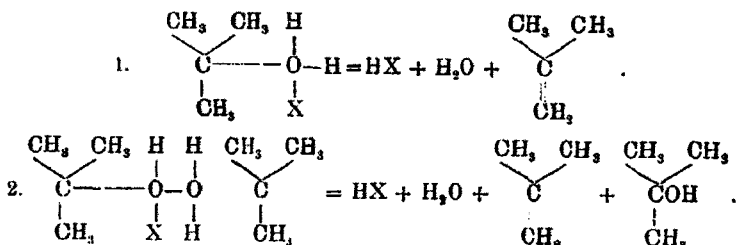


¹⁾ Russ. Journ. 21, 327 (1889); Chem. Centr. 1890, II, S. 41.



Somit kann die **Williamsonsche Reaktion**, außer dem von ihm bewiesenen Verlaufe, noch einen anderen haben, bei dem der Äther auch ohne Alkylschwefelsäure entstehen wird. Ebenso ist es klar, daß dieses wie bei einfachen, so auch bei gemischten Äthern stattfinden muß.

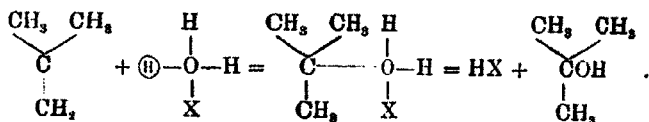
Sekundäre und tertiäre Alkohole zerfallen unter diesen Bedingungen in Wasser und Äthylenkohlenwasserstoffe. An der Reaktion können einfache wie auch komplizierte Moleküle von Oxoniumverbindungen des Alkohols teilnehmen, und z. B. für Trimethylcarbinol werden wir haben:



Wolkoff erhitzte Alkohole in zugeschmolzenen Röhren mit minimalen Mengen Jodwasserstoff oder Jodmethyl und erzielte stets ein und dasselbe Resultat; bei genügend hoher Temperatur gingen die primären Alkohole völlig in Wasser und Äther über, die sekundären und tertiären in Wasser und Äthylenkohlenwasserstoffe. Aus den Angaben Wolkoffs folgt, daß wenigstens für tertiäre Alkohole die Reaktion umkehrbar ist¹⁾: bei einem seiner Versuche enthielt ein Rohr, welches mit Isobutylen und saurem Wasser, den durch Erhitzen mit einem Gemisch von Jodmethyl gebildeten Zerfallprodukten des Trimethylcarbinols, gefüllt war, nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur während einiger Monate eine einheitliche Flüssigkeit, die aus Trimethylcarbinol bestand. Ein

¹⁾ Vgl. G. Stadnikows Dissertation „Erscheinungen der Assoziation und Dissoziation usw.“, Moskau 1911, S. 80.

analoges Umwandlungsbild besitzen wir im Vorlesungsversuch von Butlerow¹⁾ mit einem zugeschmolzenen Rohre, welches tertiären Amylalkohol und schwache Schwefelsäure enthält; beim Erwärmen des Rohres auf dem Wasserbade wird die homogene Flüssigkeit sofort trübe und nach einiger Zeit schwimmt eine Schicht Kohlenwasserstoff darauf, welche bei gewöhnlicher Temperatur wieder verschwindet. Mit ein und demselben Rohre kann der Versuch wiederholt demonstriert werden. Um diese katalytischen Erscheinungen zu erklären, müssen nicht nur die Oxoniumverbindungen der Alkohole, sondern auch die Oxoniumverbindungen des Wassers mit Säuren in Betracht gezogen werden. Jene Hydrate, welche durch Säuren in wäßrigen Lösungen gebildet werden, bedingen eben deren elektrische Leitfähigkeit. Wenn man nach Werner²⁾ annimmt, daß die Oxoniumhydrate der Säuren die Ionen H und HO, HX liefern, so wird der Hydrations- und Dehydrationsprozeß nach den Versuchen Wolkoffs und Butlerows z. B. für Isobutylen folgendermaßen dargestellt:



Die Reaktion ist umkehrbar; bei gewöhnlicher Temperatur verläuft sie in der Richtung der Alkoholbildung, bei Erwärmung in umgekehrter Richtung.

Von diesem Standpunkte aus bietet die Hydratation der α -Oxyde ein Interesse. N. Prileschajew³⁾ zeigte, daß das reine Tetramethyläthylenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, den Angaben A. Eltekows⁴⁾ zuwider, kein Wasser addiert; es genügt aber, dem Wasser minimale Mengen Salzsäure zuzufügen, um eine spontane Reaktion unter Bildung von Pinakon hervorzurufen. Die katalytische Wirkung der Säure kann nicht durch Bildung von Monochlorhydrin und darauf folgende Ver-

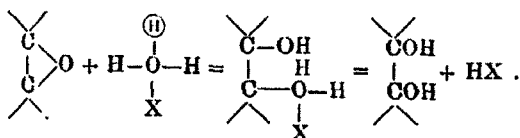
¹⁾ Ann. Chem. 189, 75 (1877); vgl. ebenso Michael u. Zeidler, das. 385, 229 u. 256 (1911).

²⁾ Neuere Anschauungen, S. 229.

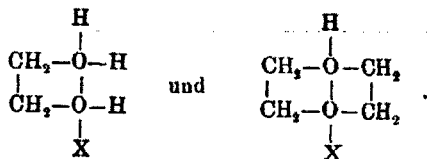
³⁾ Russ. Journ. 42, 1410 (1910).

⁴⁾ Das. 14, 355 (1882); Ber. 16, R. 395a (1883).

seifung desselben erklärt werden, da die Monochlorhydrine gar nicht so leicht vom Wasser zersetzt werden und gewöhnlich durch Einwirkung einer verhältnismäßig schwachen Lösung von unterchloriger Säure auf Äthylenkohlenwasserstoffe dargestellt werden. Der Hydratationsprozeß wird klar, wenn man zuläßt, daß sich die Ionen der Säurehydrate an die Oxyde addieren:

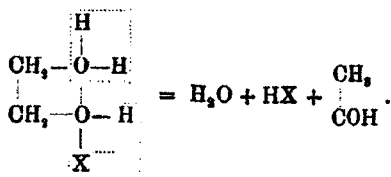


Die Oxoniumverbindungen der Alkohole mit Säuren müssen bei Umwandlungen mehrwertiger Alkohole und speziell bei Umwandlungen der α -Glykole in Aldehyde und Ketone eine Rolle spielen. In meiner Abhandlung über den Diäthylenäther¹⁾ habe ich auf die Rolle der Oxoniumverbindungen dieses Äthers bei den Umwandlungen des Äthylenoxyds und Äthylen-glykols in Essigsäurealdehyd hingedeutet. Auf Grund der neu erzielten Daten über Zusammensetzung und Struktur der Oxoniumverbindungen der Alkohole mit Säuren erscheinen die Verbindungen des Diäthylenäthers und die von Mokiewsky erhaltenen in einer ganz neuen Beleuchtung: beide Sauerstoff-atome sind darin als oxoniumartige anzusehen und ihre Struktur wird durch Formeln dargestellt:



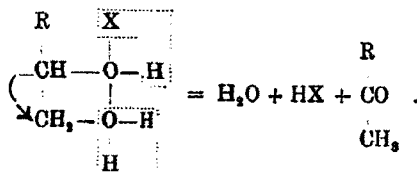
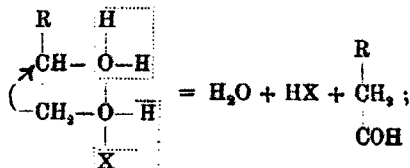
Je nach den Temperatur- und Säurekonzentrationsbedingungen kann die Umwandlung des Äthylen-glykols in Acetaldehyd, außer der früher gedeuteten Richtung über Oxoniumverbindungen des Diäthylenäthers, auch eine andere Richtung über Oxoniumverbindungen des Glykols selbst besitzen:

¹⁾ Russ. Journ. 37, 741 (1906); Chem. Centr. 1907, I, S. 15.

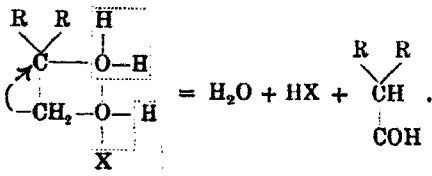


Die Bildung des Aldehyds wird von einer Verschiebung des Wasserstoffatoms begleitet.

Für α -Glykole, für die es bei Einwirkung von Säuren keine entsprechenden Diäthylenäther zu konstatieren gelingt, vollzieht sich die Bildung der Aldehyde und Ketone ausschließlich durch Oxoniumverbindungen der Glykole. Für die primär-sekundären α -Glykole haben wir:

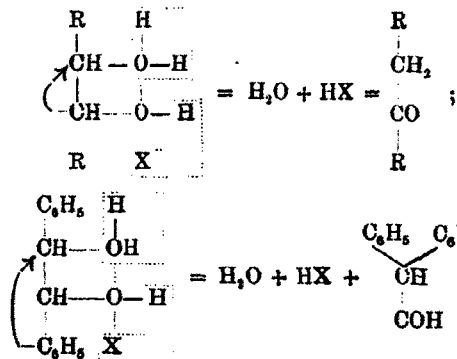


Primär-tertiäre α -Glykole verwandeln sich nur in einer Richtung und geben Aldehyde:

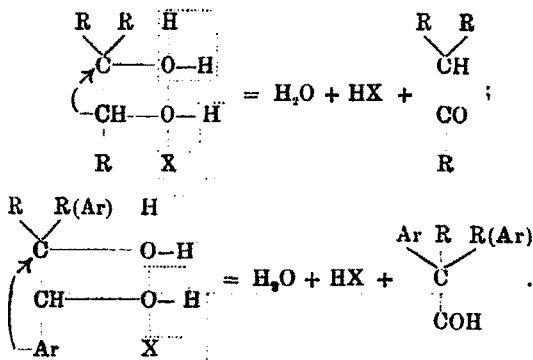


Für die disekundären und sekundär-tertiären α -Glykole wird der Umwandlungsverlauf, wenn man die diesbezüglichen Versuchsdaten in Betracht zieht, vom Grade der verhältnismäßigen Beweglichkeit des Wasserstoffatoms und des Radikals, welche an den Kohlenstoff der sekundären Alkoholgruppe grenzen, abhängig sein: bei den Glykolen der Fettreihe versetzt

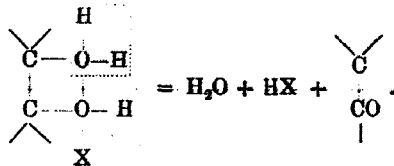
sich der Wasserstoff; im Falle des Hydrobenzoin, welches nach den Angaben von Breuer und Zincke¹⁾ Aldehyd gibt, verschiebt sich das Phenyl:



Sekundär-tertiäre α -Glykole der Fettreihe liefern Ketone, aromatisch-fette, welche Phenyl beim sekundären Alkoholrest enthalten, geben nach den Angaben Tiffeneaus²⁾ Aldehyde:



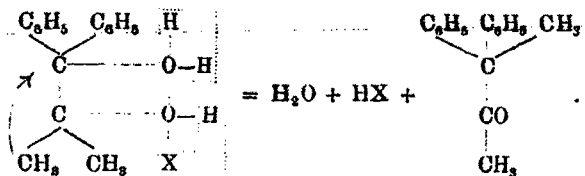
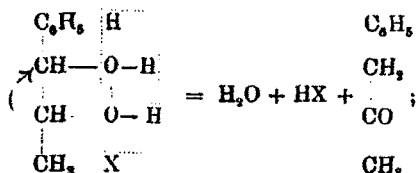
Endlich werden wir für ditertiäre α -Glykole, für in Pinakoline übergehende Pinakone das Schema haben:



¹⁾ Ann. Chem. 198, 182 (1879).

²⁾ Ann. chim. (8) 16, 287 (1909).

Bei unsymmetrischen α -Glykolen ist es notwendig, die Möglichkeit einer Bildung von isomeren Oxoniumverbindungen zu notieren. Auf Grund der vorhandenen experimentellen Daten folgt, daß diejenigen von ihnen gebildet werden, in welchen sich der Säurerest an das mit dem am meisten hydrogenisierten Kohlenstoff verbundene Sauerstoffatom anschließt. Im Falle der disekundären α -Glykole und Pinakone, in welchen beide hydroxylierte Kohlenstoffatome gleichmäßig hydrogenisiert oder vollständig unhydrogenisiert sind, werden die Säurereste bei Bildung der Oxoniumverbindungen zu diesem oder jenem Hydroxyl addiert, je nach dem Charakter der bei den hydroxylierten Kohlenstoffatomen stehenden Radikale. Aus dem vorhandenen Versuchsmaterial ist der Schluß zu ziehen, daß für fettaromatische α -disekundäre Glykole und Pinakone dasjenige Isomere der Oxoniumverbindung entsteht, in welchem der Säurerest sich an den Sauerstoff, der bei dem mit fetten, als den am meisten elektropositiven Radikalen verbundenen Kohlenstoffatome steht, anschließt. So haben wir nach den Angaben Tiffeneaus¹⁾ und Meerweins²⁾

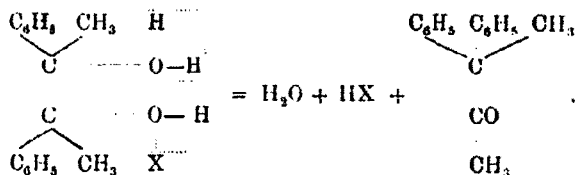


Somit wird bei den unsymmetrischen fettaromatischen Pinakonen der Umwandlungsverlauf nicht vom Grade der Beweglichkeit der Radikale (Phenyl ist beweglicher als Methyl), sondern von der Struktur der entstehenden Oxoniumverbindung abhängig sein. Bei den symmetrischen fettaromatischen Pina-

¹⁾ Ann. chim. (8) 10, 345 (1907).

²⁾ Ann. Chem. 396, 259 (1913).

konen ist nur eine Oxoniumverbindung möglich und bei der Bildung des Pinakolins wird sich das Phenyl als das beweglichere¹⁾ verschieben:



Was die rein fetten Pinakone betrifft, so ist das Versuchsmaterial hier noch zu ungenügend, um bestimmte Schlüsse über den Verlauf ihrer Umwandlungen zu ziehen.

Oxoniumverbindungen des Diisopropylcarbinols mit Halogenwasserstoffsäuren.

(Bearbeitet von A. Umnova.)

Beim Einleiten von Jodwasserstoff in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wird der Alkohol von den ersten Bläschen Halogenwasserstoff gelb und dann fangen schwere, auf den Boden fallende Krystalle an, sich auszuscheiden. Wenn man das Gasleitungsrohr über der Alkoholfläche hält, so bilden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Krystalle in Form von Schuppen, und am Ende des Rohres, wo der ausströmende Jodwasserstoff mit den Alkoholdämpfen zusammentrifft, wachsen Krystalle in Form von langen, verzweigten, weißen Nadeln. Beim Schütteln des Kolbens fallen die Krystalle zu Boden und nach einiger Zeit geht der ganze Alkohol in eine feste, krystallinische Masse über. Beim Erwärmen des Kolbens auf dem Wasserbade bis 80° schmelzen die Krystalle und bei weiterem Durchleiten des Jodwasserstoffs bis zur völligen Sättigung entstehen zwei Schichten von Jodhydrin und einer gesättigten wäßrigen Jodwasserstofflösung. Die dem Kolben entnommenen gelbbraunen Krystalle ziehen schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließen; wenn man sie aber auf

¹⁾ Thoerner u. Zincke, Ber. 11, 1988 (1878). Vgl. Meerwein, Ann. Chem. 396, 218 (1913).

eine poröse Platte in einen Exsiccator mit Kalistücken bringt, so werden sie farblos und trocken; in zugeschmolzener Kapillare schmelzen sie bei $+77^{\circ}$ — 78° . Da die Verbindung sehr leicht durch Wasser zersetzt wird, so kann der Gehalt an Jodwasserstoff leicht durch Titrieren bestimmt werden.

Berechnet für $(C_3H_7OH)_2.HJ$:		Gefunden:	
HJ	35,55	35,94	35,33 35,47 % .

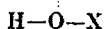
Eine analoge Verbindung des Diisopropylcarbinols mit Bromwasserstoff kann leicht hergestellt werden, wenn man trockenen Bromwasserstoff in durch Eiswasser gekühlten Alkohol leitet; sie stellt farblose, in zugeschmolzener Kapillare bei $+68^{\circ}$ — 69° schmelzende Krystalle dar. Die Verbindung zerfließt an der Luft noch leichter, als die mit Jodwasserstoff und hält den Überschuß von Bromwasserstoff, welcher durch einen Strom von trockenem Kohlensäureanhydrid entfernt werden kann, zurück.

Berechnet für $(C_3H_7OH)_2.HBr$:		Gefunden:	
HBr	25,87	25,65	25,63 % .

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in den durch ein Gemisch von Schnee und Salz gekühlten Alkohol entsteht auch eine krystallinische Verbindung, aber sie erwies sich so hygroskopisch, daß es nicht gelang, die Schmelztemperatur mit Bestimmtheit zu definieren. Die Zusammensetzung wurde in folgender Weise bestimmt: in ein U-förmiges Rohr mit zwei geschliffenen Hähnen, gefüllt mit trockenem Kohlensäureanhydrid und gewogen, wurde der Alkohol gebracht; das Rohr wurde durch ein Gemisch von Schnee und Salz gekühlt und dann wurde trockener Chlorwasserstoff bis zur völligen Umwandlung des Alkohols in eine krystallinische Masse eingeleitet. Der Überschuß von Chlorwasserstoff wurde durch trockenes Kohlensäureanhydrid verdrängt, danach das Rohr gewogen und der Inhalt mit Natronlauge titriert.

Berechnet für $(C_3H_7OH)_2.HCl$:		Gefunden:	
HCl	13,59	13,59	13,49 % .

Wenn man annimmt, daß die erhaltenen Verbindungen des Diisopropylcarbinols mit den Halogenwasserstoffen zum Typus der Oxoniumverbindungen gehören, so muß man sie durch folgende Formel darstellen:



wo X Cl, Br, J darstellt.

Oxoniumverbindungen des Athyltertiärbutylcarbinols¹⁾ mit Halogenwasserstoffen.

(Bearbeitet von F. Aschmarin.)

Verbindung mit Jodwasserstoff. In ein Probierrohr, das durch einen Kautschukstopfen mit Ein- und Ausführungsröhren und einem Glasstäbchen geschlossen war, wurden etwa 0,1—0,2 g Alkohol gegeben. Das Probierrohr wurde in Eis gesetzt und darein durch das Einleitungsrohr, welches nur bis zur Oberfläche des Alkohols reichte, ein langsamer Strom trockenen Jodwasserstoffs geleitet. Sehr bald bildet sich an den Wänden eine gelbe Krystallkruste, wonach alles zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Um die Reaktion bis zu Ende zu führen, muß man, wie der Versuch zeigte, die Krystalle bei fortdauerndem Strome des Jodwasserstoffs sorgfältig zerreiben und vermischen, wozu das Glasstäbchen im Stopfen dient. Zur Entfernung des Jodwasserstoffüberschusses wurde das Probierrohr in ein Gemisch von Eis und Salz gebracht und während 2—3 Stunden trockenes Kohlendioxid eingeleitet, wobei die Zusammensetzung der Substanz sich nicht änderte. Die so erhaltene Verbindung schmolz bei 74° bis 76° und die Analyse durch Titrieren ergab folgende Resultate:

Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH})_2 \cdot \text{HJ}$:

HJ 35,55

Gefunden:

34,97 35,41 35,20 35,40 35,60%.

Die Substanz zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell wie an der Luft, so auch im Exsiccator.

Verbindung mit Bromwasserstoff, $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH})_2 \cdot \text{HBr}$. Die Bedingungen der Darstellung sind dieselben wie für die

¹⁾ Darstellung und Eigenschaften des Alkohols s. Russ. Journ. 44, 1373 (1912); Chem. Centr. 1913, I, S. 1009.

Jodverbindung. Einige Minuten nach dem Durchleiten von Halogenwasserstoff entsteht eine hellrosa krystallinische Masse, welche auch nach dauerndem Durchleiten von Halogenwasserstoff etwas feucht bleibt. Unter Beibehaltung der Farbe verwandelt sich die Substanz in ein völlig trockenes Pulver mit konstantem Fp. 52° — 54° bei nachfolgendem Durchleiten eines starken Stromes von trockenem Kohlensäureanhydrid während 5—6 Stunden.

Berechnet für $(C_7H_{15}OH)_2.HBr$:

HBr 25,87

Gefunden:

25,83 25,61 25,74 25,91 25,93%.

An der Luft zersetzt sich die Substanz unter Zerfließen sehr schnell (nach 5—6 Sekunden). Wenn man sie aber möglichst schnell in eine mit trockenem Kohlensäureanhydrid gefüllte Kapillare einschmilzt, so bleibt sie während vieler Monate trocken, die Farbe aber geht schnell aus Hellrosa in Graubraun über.

Verbindung $(C_7H_{15}.OH).HBr$. Beim Einleiten eines Bromwasserstoffstromes in den durch Eis und Salz gekühlten Alkohol wird nicht eine hellrosa, sondern eine vollständig weiße Substanz erhalten, Fp. $+13^{\circ}$ — 17° .

Berechnet für $(C_7H_{15}OH).HBr$:

HBr 41,11

Gefunden:

40,51 41,00%.

Die Darstellung dieser Substanz aus der Verbindung $(C_7H_{15}.OH)_2.HBr$ durch Sättigung mit Bromwasserstoff unter Kühlung in einem Gemisch von Eis und Salz gelang nicht.

Verbindung mit Chlorwasserstoff, $(C_6H_{15}OH).HCl$. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in den durch Eis und Salz gekühlten Alkohol entsteht eine krystallinische Masse von weißer Farbe, welche ihre Zusammensetzung beim nachfolgenden dauernden Durchleiten von Kohlensäureanhydrid während 7—8 Stunden nicht verändert. Fp. der Krystalle $+23^{\circ}$ — 25° .

Berechnet für $(C_7H_{15}OH).HCl$:

HCl 23,93

Gefunden:

23,34 23,77 24,00%.

Die Verbindung $(C_7H_{15}.OH)_2.HCl$. Wenn man durch die vorige Verbindung, unter Kühlung nur mit Eis allein,

494 Faworsky: Üb. den Mechanismus der Reaktionen etc.

einen Kohlensäureanhydridstrom leitet, so verwandelt sich nach 2—3 Stunden die feste Substanz in eine Flüssigkeit, welche nur in einem Gemische von fester Kohlensäure und Äther erstarrt. Gleich nach Verflüssigung der ganzen festen Substanz wurden Analysen durch Titrieren angestellt.

Berechnet für $(C_8H_{17}OH)_2 \cdot HCl$:		Gefunden:		
HCl	13,59	13,50	14,00	13,80%.

**Oxoniumverbindungen des Isopropyltertiärbutylcarbinols¹⁾
mit Halogenwasserstoffen.**

(Bearbeitet von E. Fritzmann.)

Verbindung mit Jodwasserstoff, $(C_8H_{17}OH)_2 \cdot HJ$. Beim Durchleiten des Halogenwasserstoffs über den in ein Probierrohr gebrachten und durch Eis gekühlten Alkohol entsteht anfänglich an der Oberfläche ein Häutchen von Krystallen und danach verwandelt sich allmählich der ganze Alkohol in eine klebrige, gelbliche, krystallinische, an Honig erinnernde Masse. Um die Reaktion zu Ende zu führen, ist es notwendig, diese Masse mit einem Glasstäbchen zu zerreiben und so lange Jodwasserstoff einzuleiten, bis ein vollständig trockenes, hellgelbes Pulver entsteht. Der Überschuß von Jodwasserstoff wird durch nachfolgendes Einführen eines trockenen Kohlensäureanhydridstromes entfernt. Die in dieser Weise erhaltene Verbindung schmilzt bei $+78^\circ-80^\circ$; beim Aufbewahren im Exsiccator über Kalistangen, selbst in Kälte, zersetzt sie sich allmählich unter Zerfließen.

Berechnet für $(C_8H_{17}OH)_2 \cdot HJ$:		Gefunden:				
HJ	32,73	32,45	32,23	32,81	32,39	32,55%.

Verbindung mit Bromwasserstoff, $(C_8H_{17}OH)_2 \cdot HBr$. Wird unter denselben Bedingungen wie die vorhergehende dargestellt. Anfangs bildet sich an der Oberfläche des Alkohols eine Kruste, weswegen es hier des Schüttelns bedarf; mitunter wird der Raum über dem Alkohol von einem Geflecht

¹⁾ Darstellung und Eigenschaften des Alkohols s. Russ. Journ. 44, 1350 (1912); Centr. 1913, I, S. 1006.

aus dünnen nadelartigen Krystallen gefüllt, und endlich erstarrt alles zu einer weißen krystallinischen Masse. Die einige Zeitlang in der Kälte im Exsiccator über Kalistücken gestellte Substanz schmolz bei $+77^{\circ}$ — 78° .

Berechnet für $(C_8H_{17}OH)_2 \cdot HBr$:

HBr 23,46

Gefunden:

23,19 23,36 23,54 23,20%

Beim Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung viel schneller als die mit Jodwasserstoff.

Über die Oxydation der gesättigten normalen Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung;

von

E. Przewalsky.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

In der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Oxydationsprodukte von Önanth- und Capronsäure ergänzt worden¹⁾, weiter sind auch die Valerian-, Butter- und die Propionsäure der Oxydation unterworfen worden.

Oxydation der Önanthsäure.

Durch Oxydation dieser Säure bei Zimmertemperatur sind, wie in der ersten Untersuchung²⁾ festgestellt wurde, folgende Produkte gefunden worden: Propion-, Butter-, Valerian-, Oxal- und Bernsteinsäure; daneben fanden sich auch nichtflüchtige ölige Produkte, die damals noch nicht untersucht waren. Önanthsäure wurde durch Oxydation des Önanthols gewonnen; sie siedet bei 121° — 122° (18 mm Druck). Die Oxydation der Önanthsäure wurde bei 37° ausgeführt; dazu wird die Säure als Kaliumsalz mit 1prozent. Permanganatlösung (berechnet 1 Atom Sauerstoff auf ein Molekül der Säure) gemischt. Nach 12—18 Stunden war die Reaktion beendigt. Im allgemeinen

¹⁾ Russ. Journ. 43, 1000 (1911); Chem. Centr. 1911, II, S. 1914.

²⁾ A. a. O.

496 Przewalsky: Oxydation der Fettsäuren etc.

wurden 40 g Säure verwendet. Nach Abfiltrieren des Mangan-superoxyds wird die Lösung auf 500 ccm eingedampft, mit Schwefelsäure vorsichtig, ohne zu erwärmen, angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die ausgefallenen Krystalle der Oxal- und Bernsteinsäure werden getrennt und die flüchtige Säure mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand im Destillierkolben wird mit Kalilauge neutralisiert, bis zum Trocknen verdampft, mit Salzsäure angesäuert und im Vakuumexsiccator über Kalilauge und Schwefelsäure getrocknet, dann mit Äther ausgezogen. Dieser hinterläßt eine ölige Masse, die sich in Wasser, Äther und Chloroform löst. Beim Stehen scheiden sich aus dieser Masse Krystalle von Adipinsäure (ca. 0,5 g) ab, die nach dem Abpressen, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 151° — 152° haben.

Die Mutterlauge gibt mit salzsaurem Semicarbazid ein Semicarbazon, das, in Methylalkohol schwer löslich, den Schmp. $178,5^{\circ}$ besitzt (1 g). Gleichzeitig bekommt man in ganz kleiner Menge ein anderes, in Methylalkohol leichter lösliches Semicarbazon vom Schmp. 132° . Aus ersterem entsteht durch Erwärmen mit 5 prozent. Schwefelsäure eine Ketonensäure vom Schmp. 51° — 52° (ca. 0,6 g), die eine weiße, in allen Lösungsmitteln leicht lösliche Masse darstellt.

0,1226 g gaben 0,2614 g CO_2 und 0,0020 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5$:

C	58,33
H	8,41

Gefunden:

58,15 %
8,41 „

Durch vorsichtige Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat bei 0° (3,5 Atom Sauerstoff auf ein Molekül der Säure und 1 prozent. alkalische Lösung) entsteht eine flüchtige Säure von Fettsäuregeruch neben Kohlensäure. Das Silbersalz dieser Säure ist leicht zersetzlich.

Die Analyse dieses geschwärzten Salzes gab folgende Resultate: 0,1010 g gaben 0,0732 g Ag oder 72,4% statt 70,6% für Ameisensaures Silber.

Hiernach ist wahrscheinlich, daß die Säure — die Ameisensäure — aus der Ketonensäure von der Strukturformel $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ abgeschieden ist.

Aus der nach Abscheidung des Semicarbazons und Zersetzung des Semicarbazids bleibenden dicken, nach Honig riechenden Flüssigkeit haben sich nach einmonatigem Stehen

Krystalle (ca. 0,5 g) ausgeschieden, die, aus Chloroform und Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 96° — 97° zeigen und Glutarsäure sind. Durch Erwärmen mit Acetylchlorid entstehen daraus Krystalle (aus Benzol) vom Schmp. 56° — 57° .

Ihr Zinksalz gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2610 g gaben 0,1077 g Zinkoxyd oder 83,15% Zn.

II. 0,0846 g gaben 0,0269 g Zinkoxyd oder 33,45% Zn.

Für das Zinksalz der Glutarsäure ist berechnet 33,46% Zn.

Die nach allen diesen Operationen verbliebene gelbliche saure Flüssigkeit gab keine Krystalle mehr; jedoch ließ sich aus dieser ein Silbersalz als gallertartiger Niederschlag gewinnen.

I. 0,1855 g gaben 0,0720 g Ag oder 53,14%.

II. 0,6972 g gaben 0,5410 g CO_2 und 0,1665 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Ag}_2$:		Gefunden:
C	20,70	21,16 %
H	2,49	2,67 "
Ag	53,20	— " .

Es ist wahrscheinlich, daß diese Säure die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$ oder $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ hat. Sie stellt, wie die Ketonsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$, wohl das erste Produkt der Oxydation von Önanthsäure dar.

Bei der Oxydation letzterer erhält man also folgende Säuren:

1. Flüchtige Fettsäuren: Valerian-, Butter-, Propionsäure.
2. Die Ketonsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$, wahrscheinlich von der Strukturformel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$.
3. Eine Säure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$, wahrscheinlich Dioxypentandicarbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$.
4. Zweibasische Säuren: Adipin-, Glutar-, Bernstein- und Oxalsäure.

Oxydation der normalen Capronsäure.

Bei der Oxydation dieser Säure wurden nach der früheren Mitteilung¹⁾ folgende Säuren aufgefunden: Butter-, Valerian-, Oxal- und Bernsteinsäure. Es war nun die Frage, ob dabei Adipin- und Glutarsäure gebildet werden, wie bei der Oxydation der Önanthsäure. Die Reaktion wurde mit der Säure vom

¹⁾ A. a. O.

498 Przewalsky: Oxydation der Fettsäuren etc.

Siedep. 205° — 206° unter denselben Bedingungen ausgeführt (bei 37°); die Menge des Permanganats war auf 1,5 Atom Sauerstoff für ein Molekül der Säure berechnet. Nach 24 Stunden waren 20 g der Säure oxydiert. Nach dem Abtrennen der Oxal- und Bernsteinsäure erhielt man ungefähr 0,2 g eines krystallinischen Produktes. Diese Krystalle (vom Schmp. 90°) sind in heißem Chloroform leicht, in Benzol schwer löslich.

Das Zinksalz gab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1023 g gaben 0,0426 g ZnO oder 33,45 % Zn statt 33,46 % Zn für $(C_6H_7O_4)_2Zn$.

II. 0,0646 g gaben 0,0267 g Zn oder 33,19 % Zn.

Glutarsäure entsteht also auch bei der Oxydation der Capronsäure, während Adipinsäure dabei nicht beobachtet ist.

Oxydation der normalen Valeriansäure.

Die synthetische Säure vom Siedep. 108° (40 mm Druck) wurde benutzt.

0,2098 g gaben 0,4513 g CO_2 und 0,1865 g H_2O .

Berechnet für $C_5H_{10}O_2$:

C 58,76

H 9,89

Gefunden:

58,66 %

9,96 „ .

Bei Zimmertemperatur wurde die Menge der 1 prozent. Permanganatlösung (entsprechend 0,5 Atom Sauerstoff auf ein Molekül der Säure) in etwa 10 Tagen reduziert; es waren 35 g Säure oxydiert. Folgende Säuren wurden nachgewiesen: Oxalsäure (ca. 7 g), Bernsteinsäure (sehr wenig) vom Schmp. 181° bis 182° (durch Erwärmen der letzteren mit Acetylchlorid entstand das Anhydrid vom Schmp. 118° — 120°), Propionsäure vom Siedep. 135° — 140° .

0,1090 g ihres Silbersalzes gaben bei der Analyse 0,0649 g Ag oder 59,54 % statt 59,66 %.

Rascher geht die Oxydation bei 37° vor sich; die Menge der 1 prozent. Permanganatlösung (entsprechend einem Atom Sauerstoff auf ein Molekül der Säure) ist schon nach 3 Tagen entfärbt. Hier sind folgende Säuren konstatiert: Propionsäure (0,1547 g des Silbersalzes gaben 0,0926 g Ag oder 59,85 %), Buttersäure vom Siedep. 155° — 165° (0,2034 g des Silbersalzes gaben 0,1127 g Ag oder 55,40 % statt 55,35 %). Auch Essigsäure scheint in kleinen Mengen zu entstehen (nach

Analyse des Silbersalzes). — Oxalsäure und Bernsteinsäure wurden ebenfalls gefunden.

Oxydation der normalen Buttersäure.

Schon früher hat Berthelot¹⁾ bei der Oxydation der n-Buttersäure mit Permanganat Essig-, Propion-, Oxal- und Bernsteinsäure gefunden. R. Meyer²⁾ und Margulies³⁾ konnten diese Ergebnisse nicht bestätigen. Besonders war festzustellen, ob Bernsteinsäure bei der Oxydation in alkalischer Lösung gebildet wird.

Die Buttersäure (Siedep. 98° bei 52 mm) gab folgende Werte:
0,1404 g gaben 0,2814 g CO₂ und 0,1148 g H₂O.

Berechnet für C ₄ H ₈ O ₂ :		Gefunden:
C	54,49	54,66 %
H	9,06	9,16 „ .

Bei Zimmertemperatur geht die Reaktion sehr langsam vor sich: die Permanganatlösung (entsprechend einem Atom Sauerstoff auf ein Molekül der Säure) ist nach 2 $\frac{1}{3}$ Monaten noch nicht entfärbt (Kohlensäureentwicklung wurde beobachtet). Bei 37° war die Reaktion schon nach 10 Tagen beendet; es fanden sich geringe Mengen Oxalsäure und wahrscheinlich Propionsäure. Wenn man die Reaktion in 0,5 prozent. alkalischer Permanganatlösung im siedenden Wasserbade ausführt, so ist die Oxydation schon nach 5—6 Stunden fertig. Bei Anwendung von 17 g der Säure wurden Oxalsäure (ca. 5 g) und Propionsäure vom Siedep. 135°—141° erhalten.

0,2070 g des Silbersalzes der letzteren gaben 0,1232 g Ag oder 59,51 % statt 59,66 %.

Die Oxydation der n-Buttersäure wurde auch genau nach Berthelot ausgeführt: auf 25 g der Säure wurden 36,5 g Permanganat (ein wenig mehr als ein Atom Sauerstoff auf ein Molekül der Säure), 150 g Kalilauge und 3 l Wasser genommen und im siedenden Wasserbade erwärmt. Nach 12 Stunden wurde die filtrierte Lösung eingeengt und mit Schwefelsäure zerlegt, dann mit Äther ausgezogen. Der Rückstand lieferte Oxalsäure (ca. 2,5 g); die davon getrennte saure Flüssigkeit wurde bis 90° bei 65 mm Druck destilliert, wobei ein äther-

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. VI, 182.

²⁾ Ann. Chem. 219, 240.

³⁾ Mon. Chem. 15, 273 (1894).

500 Przewalsky: Oxydation der Fettsäuren etc.

artiger, in Wasser nicht löslicher Stoff und Propionsäure erhalten wurde.

0,3350 g ihres Silbersalzes gaben 0,1997 g Ag oder 59,61% statt 59,66%.

Die ausgeätherte Lösung lieferte, außer Oxalsäure, Krystalle einer Säure vom Schmp. 139°—140°, die in Äther und Wasser leicht, ziemlich schwer in Chloroform und in Benzol nicht löslich waren.

0,1875 g gaben 0,2457 g CO₂ und 0,0747 g H₂O.

Berechnet für C₄H₆O₆:

C	35,80
H	4,52

Gefunden:

35,79 %
4,45 „

Die Zusammensetzung dieser Säure ist die einer Äpfelsäure; sie zeigte sich identisch mit der Isoäpfelsäure, CO₂H.C(OH).CH₂.CO₂H, was durch Bildung von Milchsäure beim Erwärmen auf 145° bestätigt wurde.

Das Zinksalz der letzteren gab folgende Zahlen:

0,1811 g gaben 0,0499 g ZnO oder 21,88% Zn statt 21,88% (für [C₄H₅O₆]₂Zn + 3H₂O berechnet).

Aus dem Rückstand nach dem Abscheiden der Isoäpfelsäure und Oxalsäure wurde außerdem eine geringe Menge dicker Säure erhalten, welche auch beim Erkalten nicht fest wurde. Ihr Zinksalz ist glasartig.

0,1779 g gaben 0,0530 g ZnO oder 23,93% Zn statt 24,08% für das Salz der Oxybuttersäure.

Nach dem Erwärmen der geringen Menge dieser Säure mit 50 procent. Schwefelsäure wurden nadelförmige Krystalle mit deutlichem Geruch der Crotonsäure mit Wasser abdestilliert. Die abgeschiedene Säure war also β-Oxybuttersäure.

Die Oxydation von n-Buttersäure mit 5 procent. alkalischer Permanganatlösung liefert demnach Propion-, Oxal-, β-Oxybuttersäure und Isoäpfelsäure. Bernsteinsäure ist nicht beobachtet worden.

Oxydation der Propionsäure.

Bei allen oben genannten Versuchen war nicht einmal Essigsäure beobachtet; deshalb war es interessant zu prüfen, ob diese Säure bei der Oxydation der Propionsäure gebildet wird oder nicht. Die Säure vom Siedep. 139°—141° bei 740 mm war rein.

Przewalsky: Oxydation der Fettsäuren etc. 501

0,1894 g gaben 0,8366 g CO₂ und 0,1866 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₆ O ₂ :	Gefunden:
C 48,60	48,82 %
H 8,18	8,08 „ .

Bei Zimmertemperatur oxydiert Propionsäure sehr langsam und gibt nur Kohlensäure, bei 37° schneller, man erhält Kohlensäure und Oxalsäure. Bei 100° im alkalischen Medium (0,5prozent.) ist die Oxydation in einigen Stunden zu Ende und gibt dieselben Produkte.

Bei 100° im 5prozent. alkalischen Medium mit der 1prozent. Permanganatlösung (entsprechend einem Atom Sauerstoff auf ein Molekül der Säure) dauert die Oxydation der 25 g Säure 13 Stunden und gibt, außer Kohlensäure und Oxalsäure, eine geringe Menge Oxypropionsäure.

Analyse ihres Zinksalzes:

I. 0,0571 g gaben 0,0157 g ZnO oder 22,09% Zn.

II. Von einer anderen Fraktion des Salzes:

0,0785 g gaben 0,0199 g ZnO oder 21,75% Zn statt 21,88% für das Salz der Oxypropionsäure, (C₈H₆O₂)₂Zn + 3H₂O.

Essigsäure wurde in allen diesen Versuchen keimnal gefunden¹⁾, obgleich sie schwer oxydierbar ist.

Zusammenfassung.

Die gesättigten normalen Fettsäuren sind durch alkalische Permanganatlösung um so schwerer oxydierbar, je kürzer die Kohlenstoffkette ist.²⁾ Die Oxydation ist auf zwei Kohlenstoffatome gerichtet: auf ein der Carboxylgruppe benachbartes und auf ein mit Methyl verbundenes; letzteres wird sehr leicht zu Carboxyl oxydiert.

Als Zwischenprodukte sind Oxysäuren und Ketonsäuren³⁾ beobachtet. Die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation der Fettsäuren ist unsicher. Bei der Oxydation der Butter-säure findet eine Isomerisation der normalen Propylgruppe in die Isopropylgruppe statt.⁴⁾ Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Moskau, am 25. April 1913.

¹⁾ Vgl. Margulies, Mon. Chem. 15, 273 (1894).

²⁾ Margulies, a. a. O.

³⁾ Vgl. Gröger, Mon. Chem. 8, 484 (1888).

⁴⁾ Vgl. R. Meyer, Ann. Chem. 220, 6.

Quantitative Untersuchungen über das Anfärben von Seide mit basischen Farbstoffen;

von

H. Salvaterra.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer
Stoffe der K. k. Technischen Hochschule in Wien.]

Vor einiger Zeit schon versuchte ich festzustellen, ob Farbstoffe, die unter gleichen Verhältnissen auf Seide gefärbt werden, auf der Faser in Mengen fixiert werden, die untereinander in demselben Verhältnisse stehen wie die Molekulargewichte der Farbstoffe resp. Farbbasen oder Farbsäuren.¹⁾ Ich konnte damals zu keinem konkreten Ergebnisse gelangen; die Ursache war, daß zu verschiedenen konstituierte Farbstoffe miteinander verglichen wurden. Es ist anzunehmen, daß Farbstoffe verschiedener Konstitution mit der Faser auch verschieden reagieren. Es geht daher nicht an, Azofarbstoffe mit Triphenylmethanfarbstoffen, Nitrofarbstoffen usw. zu vergleichen; dies geht sogar so weit, daß man z. B. bei den Triphenylmethanfarbstoffen auch nur solche miteinander vergleichen kann, die an den aktiven Gruppen gleiche Substituenten haben, daß es auch nicht gleichgültig ist, ob man Chloride, Sulfate, Oxalate usw. vor sich hat, wie eine Reihe von Versuchen ergab. Die Auswahl unter den Triphenylmethanfarbstoffen war daher nur eine begrenzte. Ich verwendete nachstehend angeführte Farbstoffe:

Krystallviolett	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
p-Fuchsin	$C_{19}H_{18}N_2Cl$
Fuchsin (aus 2 Mol. o- und 1 Mol. p-Toluidin) ²⁾	$C_{21}H_{22}N_2Cl$
Neufuchsin	$C_{22}H_{24}N_2Cl$
Neusolidgrün 3 B	$C_{25}H_{28}N_2Cl$

¹⁾ H. Salvaterra, Wien. Mon. 34, 1. Heft (1918).

²⁾ Dieses Fuchsin wurde mir von den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning in entgegenkommendster Weise hergestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Gefärbt wurde unter stets gleichen Bedingungen: 1½ Stunden am kochenden Wasserbad unter Zusatz von proportionalen Mengen Weinsäure, stets ca. 25% Farbstoff des Fasergewichtes. Die Flotten hatten alle annähernd gleiche Konzentration.

Die Bestimmung des von der Faser fixierten Farbstoffes wurde auf folgende Weise ausgeführt: Zuerst wurden von vorgenannten Farbstoffen je ca. 4 promillige Lösungen hergestellt und deren Gehalt an Farbstoff nach der Methode von E. Knecht¹⁾ mit Titantrichlorid bestimmt. Dann wurden von diesen Lösungen gemessene Teile zum Färben verwendet und wie oben angegeben ausgefärbt. Danach wurden die gefärbten Fasern stets mit der gleichen Menge Wasser gewaschen, die Waschwässer mit den Flotten vereinigt und auf 1 Liter gebracht. Von diesen gebrauchten Flotten wurde je ein aliquoter Teil entnommen und der noch vorhandene Farbstoff wie oben bestimmt. Aus der Differenz ergab sich dann der auf der Faser fixierte Farbstoff. Da von Seide nur die Farbbase der Triphenylmethanfarbstoffe fixiert wird, so wurden die erhaltenen Resultate darauf umgerechnet und in der nachstehenden Tabelle vereinigt.

Farbstoff	Zum Färben verwendet		Auf 1 g Seide gefund. Farbstoff g	Mol.-Gew. der Farbbase	A. Verhältnis der Mol.-Gew.	B. Verhältnis der auf 1 g Seide gef. Farbstoffmengen	Differenz zwischen A u. B
	Seide g	Farbstoff g					
p-Fuchsin	4,7868	1,2066	0,0219 ₀	305	1,000	1,000	0,0%
Fuchain	7,4302	1,8745	0,0239 ₀	333	0,915	0,915	0,0
Neufuchsin	8,7790	2,2306	0,0257 ₀	347	0,878	0,851	3,2
Krystallviolett	6,7618	1,6891	0,0296 ₀	389	0,784	0,739	5,7
Neu Solidgrün 3 B	9,3878	2,3639	0,0316 ₀	415	0,734	0,693	5,6

Wie man sieht, stehen die von der Faser aufgenommenen Mengen Farbbase in gleichem Verhältnis wie die Molekulargewichte der Farbbasen (als Carbinolbasen gerechnet). Die erhaltenen geringen Differenzen sind leicht erklärlich, wenn

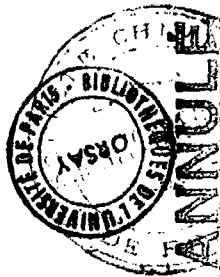
¹⁾ E. Knecht, Ber. 36, 166 u. 1549ff. (1903). — E. Knecht und E. Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis, Verlag Longmans, Green and Co. London 1910.

504 Salvaterra: Anfärben von Seide mit bas. Farbstoffen.

man bedenkt, daß beim Färben auch bei größter Vorsicht Verluste unvermeidlich sind und daß sich auch die verwendeten Glasgefäße trotz Verwendung von Alkohol nicht ganz reinigen lassen. Ferner sind auch bei der Titration mit Titantrichlorid Fehler bis $-0,2\%$ leicht möglich; da man aber bei der Bestimmung nur Bruchteile der zu untersuchenden Farblösungen verwenden kann, so erhöhen sich diese Fehler bei der Berechnung auf das ganze Volumen um das 10—20fache.

Aus dem Verhalten der angeführten Triphenylmethanfarbstoffe muß wohl geschlossen werden, daß es sich bei ihrem Auffärben auf Seide um chemische Vorgänge handelt, so daß also die Theorie der Salzbildung dieser Farbstoffe mit der Seidenfaser eine neue Stütze erhält.

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Suida spreche ich für seine gütige Unterstützung und das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank aus.



An unsere Leser.

Durch das Anwachsen der chemischen Literatur in den letzten Jahren ist wieder eine Ansammlung wertvoller Beiträge eingetreten, und es erscheint uns nicht ratsam, deren Veröffentlichung bis zum kommenden Jahre zu verschieben. Wir sehen uns daher genötigt, auch in diesem Jahre (wie 1911) ein Ergänzungsheft zu veröffentlichen und hoffen, im nächsten Jahre wieder mit dem gewöhnlichen Umfang des Journals auszukommen.

Das Ergänzungsheft, das in einem Umfang von 18 bis 20 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 1913, sowie Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 88 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 Oktober 1913.

Redaktion und Verlag
des Journal für praktische Chemie.

Tri- β -naphtylmethan und seine Derivate;¹⁾

von

A. E. Tschitschibabin und S. J. Korjagin.

Die Untersuchung des Tri- α -naphtylcarbinols²⁾ führte zu einigen unerwarteten und interessanten Resultaten. Es war daher von Interesse, die Untersuchung auch auf Trinaphtylcarbinole zu erweitern, welche β -Naphtyle enthalten. Es wurde der analoge Weg gewählt, der bei der Darstellung des Tri- α -naphtylcarbinols schon gute Resultate ergeben hat, nämlich die Einwirkung des β -Naphtylmagnesiumbromids auf das Di- β -naphtylketon.

Das Di- β -naphtylketon ist schon lange bekannt; es wurde auf verschiedene Weise dargestellt.³⁾ Bei der trockenen Destillation des Calcium- β -naphtoats wurde es in seidenglänzenden Blättchen vom Schmp. 164,5° erhalten. Ferner erhielten Merz und Grugarevic bei der Einwirkung des β -Naphtoylchlorids auf Naphtalin bei Gegenwart von Zink zwei Substanzen: eine mit oben angegebenen Eigenschaften und eine andere, in Form von Nadeln, für die sie als Schmp. 125,5° angaben. Obschon die beiden Substanzen aus den Lösungen gleichzeitig krystallisierten, hielten die Verfasser sie für die physikalisch isomeren Formen des Di- β -naphtylketons.

Wir haben das Keton auf verschiedenen Wegen dargestellt, zum Teil auf solchen, welche bis dahin noch nicht angewandt worden waren. Alle Wege, mit Ausnahme des Verfahrens von Merz und Grugarevic, führten zu einer einzigen Substanz vom Schmp. 164,5°. Die Untersuchung des nach Merz und Grugarevic dargestellten Produktes zeigte, daß die von

¹⁾ Vorgetragen am 17. Oktober 1912 in der Sitzung der chemischen Abteilung der Gesellschaft von Naturforschungsfreunden in Moskau.

²⁾ Dies. Journ. [2] 84, 780 (1911); Journ. russ. chem. Ges. 43, 1022 (1911).

³⁾ Kollarits, Merz, Ber. 6, 544, 546 (1873); Merz, Grugarevic, Ber. 6, 966, 1241, 1248 (1878); Haussmann, Ber. 8, 1505 (1875); 9, 1515 (1876).

ihnen beschriebene Substanz vom Schmp. 125,5° in der Tat nicht existiert; die dabei erhaltenen Nadeln schmelzen, wenn sie völlig rein sind, bei 135° und sind mit dem α, β -Dinaphtylketon identisch, welches durch die Oxydation des synthetisch erhaltenen α, β -Dinaphtylcarbinols dargestellt worden ist.

Von verschiedenen, von uns untersuchten Darstellungsmethoden des β, β -Ketons zeigte sich als die bequemste die Darstellung aus β -Naphtoylchlorid und β -Naphtylmagnesiumbromid.

Ein Versuch, das Tri- β -naphtylcarbinol darzustellen, wurde schon von Schmidlin und Huber¹⁾ gemacht, indem sie auf β -Naphtoylchlorid das β -Naphtylmagnesiumjodid einwirken ließen. Dabei erhielten sie einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 178°, den sie für das unreine Trinaphtylmethan hielten, und ein gelbliches Pulver, das sich erst nach einiger Zeit in Schwefelsäure löste, welches sie für das unreine Trinaphtylcarbinol hielten.

Die Einwirkung des β -Naphtylmagnesiumbromids auf das Keton verläuft auch in diesem Falle verhältnismäßig glatt und führt zur Bildung des Tri- β -naphtylcarbinols. Dieses Carbinol unterscheidet sich vom Tri- α -naphtylcarbinol durch die Nichtoxydierbarkeit mittels Luftsauerstoff und es scheint leichter als das α -Triderivat Wasser unter Bildung des entsprechenden Naphtyldinaphtofluorens abzuspalten, wodurch auch der Mißerfolg des Versuches von Schmidlin und Huber erklärt werden kann.

Bei der Einwirkung des β -Naphtylmagnesiumbromids auf β -Naphtoylchlorid gelang es mir, auch das dem Carbinol entsprechende Chlorhydrin in reinem Zustande zu erhalten.

Die Reduktion des Carbinols oder des Chlorids mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung gibt das reine Tri- β -naphtylmethan. Für diesen Kohlenwasserstoff ist besonders interessant seine Eigenschaft, mit Benzol Krystalle zu geben, welche, wie es scheint, feste Lösungen des Benzols im Trinaphtylmethan sind.

Die Einwirkung der Metalle auf die Lösungen des Tri- β -naphtylchlormethans führt zu tief gefärbten, violettroten Lösungen, die Luftsauerstoff absorbieren. Es gelang uns, die

¹⁾ Ber. 43, 2336 (1910).

Tschitschibabin u. Korjagin: Tri- β -naphtylmethan. 507

Substanz auch in festem Zustande in Form dunkelvioletter Krystalle zu erhalten, doch bis jetzt nicht in einem für die Analyse brauchbaren Zustande. Die Eigenschaften dieser Substanz, ihre Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff, sogar in festem Zustande, und die Resultate der kryoskopischen Versuche mit den gefärbten Lösungen beweisen, daß hier ein neuer Fall einer dreiwertigen Kohlenstoffatom enthaltenden Substanz vorliegt, die dem Tribiphenylmethyl von Schlenk und Herzenstein ähnlich ist.

Leider sind diese Lösungen sehr veränderlich; bei etwas längerer Aufbewahrung verändern sie sich unter Entfärbung und dieser Umstand erschwerte sehr ihre eingehende Untersuchung.

Experimenteller Teil.

Di- β -naphtylketon.

Die Darstellung dieses Ketons wurde auf verschiedene Weise ausgeführt: 1. durch trockene Destillation des Calcium- β -naphtoats, 2. durch Oxydation des Di- β -naphtylcarbinols, 3. nach Merz und Grugarevic durch Einwirkung des β -Naphtoylchlorids auf Naphtalin bei Gegenwart von Zink; 4. durch die Einwirkung des β -Naphtylmagnesiumbromids auf β -Naphtoylchlorid. Die erste Methode, welche zur Bildung des Ketons vom Schmp. 164,5° mit kleiner Ausbeute führte, finden wir bereits in der Literatur und deswegen sehen wir von deren Beschreibung ab.

Oxydation des Di- β -naphtylcarbinols. Die Oxydation des synthetischen Carbinols¹⁾ unter Bedingungen, die gute Resultate bei der Oxydation des Di- α -naphtylcarbinols²⁾ gaben, führte hier zu weit schlechteren Resultaten, wie folgender Versuch zeigt.

20 g rohes Carbinol, wie es beim Zerlegen des sich bei der Reaktion des β -Naphtylmagnesiumchlorids mit Ameisensäureester bildenden Magnesiumkomplexes erhalten wird, wurde

¹⁾ Tschitschibabin, Ber. 44, 448 (1911); Journ. russ. chem. Ges. 43, 149 (1911).

²⁾ Tschitschibabin, dies. Journ. [2] 84, 760 (1911); Journ. russ. chem. Ges. 43, 1022 (1911).

in einer kleinen Menge warmen Benzols aufgelöst und mit einem Gemisch von 23 g Kaliumbichromat, 125 ccm Wasser und 14 g Schwefelsäure versetzt. Die weitere Oxydation wurde unter Eiskühlung und Umrühren ausgeführt. Nach 7 Stunden wurde der gebildete krystallinische Niederschlag abgesaugt und mit wenig Benzol gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 8,5 g Krystalle erhalten. Bei erneuter Oxydation der benzo- lischen Mutterlösung wurden noch 1,7 g und nach dem Ein- engen der Lösung durch Abdampfen 0,7 g Krystalle erhalten. Die neue Oxydation der Mutterlösung gab schon keine Kry- stallisation mehr; nach dem Eindampfen der Lösung blieb nur ein dickes Harz übrig.

Die Krystalle wurden durch Auflösung in wenig heißem Chloroform und Fällung mit trockenem Äther umkrystallisiert. Dabei wurden 9 g glänzende Blättchen vom Schmp. 164° bis $161,5^{\circ}$ erhalten.

Kondensation des β -Naphthoylchlorids mit Naph- talin nach Merz und Grugarevic. In einer Retorte wurden 12 g β -Naphthoylchlorid mit 12 g Naphtalin bis zum Sieden er- wärmt und darauf wenig Zink eingeworfen. Dabei trat eine ziemlich reichliche Chlorwasserstoffentwicklung ein, die eine halbe Stunde lang dauerte. Dann wurde die Retorte vorsichtig so lange über einer kleinen Flamme erwärmt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff völlig aufhörte. Nachher wurde das Reaktionsgemisch der Destillation unterworfen. Zuerst destil- lierte das Naphtalin, dann ging die Temperatur schnell über 390° hinauf und ein braunes, dickes Harz (12 g) ging über; der Rest wurde verkohlt. Das Harz wurde in möglichst kleiner Menge kochenden Chloroforms aufgelöst und durch Versetzen mit zehnfacher Menge Äther gefällt. Zuerst schieden sich nadelförmige Krystalle aus, welche abgesaugt wurden. Das Filtrat schied dann von neuem Krystalle aus, unter denen Blättchen vorherrschten. Beim nochmaligen Umkrystallisieren schied die erste Fraktion kleine Prismen aus, die bei 135° bis $135,5^{\circ}$ schmolzen; die zweite Fraktion gab zarte, bei 164° bis $161,5^{\circ}$ schmelzende Blättchen, die sich als identisch mit dem nach anderen Methoden dargestellten Keton (Schmelzpunkt der Mischprobe) erwiesen.

Die kleinen Prismen vom Schmp. 135° — $135,5^{\circ}$ waren nach

ihren Eigenschaften identisch mit dem Keton, welches beim Oxydieren des α, β -Dinaphtylcarbinols¹⁾ mit Chromsäuregemisch unter den für das Di- β -naphtylcarbinol oben beschriebenen Bedingungen dargestellt wurde. Es gelang uns, in reinem Zustande nur je 1 g jeden Ketons zu erhalten. Der Rest war ein Gemisch der beiden Formen, welche nicht mehr durch Umkrystallisieren getrennt werden konnten. Dabei gelang es uns niemals, Krystalle von dem von Merz und Grugarevic angegebenen Schmelzpunkt zu erhalten; sie schmolzen immer in weiteren Grenzen. Die von genannten Verfassern angegebene Form des β, β -Ketons vom Schmp. 125,5° ist also aus der Literatur zu streichen.

Darstellung des Ketons aus β -Naphtoylchlorid und β -Naphtylmagnesiumbromid. Auf analoge Weise wurde schon das Di- α -naphtylketon von Schmidlin und Massini²⁾ dargestellt.

Die Reaktion wurde durch Zusammenwirken äquimolekularer Mengen der magnesiumorganischen Verbindung und des β -Naphtoylchlorids in ätherischen Lösungen ausgeführt. Dabei bilden sich nicht unbedeutende Mengen des Ketons und außerdem kann man das gebildete Tri- β -naphtylcarbinol in Trinaphtylchlormethan überführen.

Aus 39 g β -Bromnaphtalin und 3,8 g schwach geglühtem Magnesiumpulver wurde die Lösung der Magnesiumverbindung erhalten. Diese Lösung wurde allmählich unter Abkühlen mit Wasser und starkem Umschütteln zur absolut ätherischen Lösung von 32,5 g β -Naphtoylchlorid zugesetzt. Es bildeten sich zwei Schichten. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade von 50°–60° gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Wasser und Essigsäure zerlegt. Die ätherische Schicht enthielt aufgeschwemmte Krystalle (22 g), die das nicht völlig reine Keton sind. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform durch Fällung mit Äther wurden 14 g reines Keton vom Schmp. 163,5°–164° erhalten.

Die ätherische Lösung wurde eingedampft, das übrig gebliebene Harz in Essigester aufgelöst und in diese Lösung

¹⁾ Tschitschibabin, Ber. 44, 443; Journ. russ. chem. Ges. 44, 149 (1911).

²⁾ Ber. 42, 2397 (1909).

510 Tschitschibabin u. Korjagin: Tri- β -naphtylmethan.

ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Es schieden sich 4 g eines krystallinischen Niederschlages vom Schmp. 204° bis 207° aus, der Tri- β -naphtylchlormethan war.

Darstellung des Tri- β -naphtylcarbinols.

Wie bereits oben erwähnt, hatten schon Schmidlin und Huber einen vergeblichen Versuch gemacht, dieses Carbinol durch die Einwirkung des β -Naphtylmagnesiumjodids auf das β -Naphtoylchlorid zu erhalten. Von uns wurden diese Versuche mit dem entsprechenden Bromid wiederholt, wobei längeres Erwärmen auf dem Wasserbade vermieden und die Temperatur des Bades bei etwa 50° erhalten wurde. Nach der entsprechenden Bearbeitung des Produktes und Abdestillieren des Äthers krystallisierte das Produkt zum Teil beim Stehen aus. Diese Krystalle erwiesen sich als nicht völlig reines Tri- β -naphtylcarbinol, doch war ihre Reinigung durch Umkrystallisieren mit großen Verlusten verknüpft.

Bei weitem leichter und nicht so kompliziert verläuft die Reaktion bei der Einwirkung des β -Naphtylmagnesiumbromids auf das Di- β -naphtylketon. Da das Tri- α -naphtylcarbinol sehr leicht in ätherischer Lösung durch Luftsauerstoff oxydiert wird¹⁾, so wurde anfänglich die Zersetzung mit Wasser und die weitere Bearbeitung des Produktes in Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. Nachdem sich gezeigt hatte, daß das Tri- β -naphtylcarbinol nicht oxydiert wird, wurden weitere Versuche ohne diese Vorsichtsmaßregel ausgeführt. Doch sind auch hier die Ausbeuten an reinem Carbinol nicht groß.

Aus 8,2 g β -Bromnaphtalin und 0,9 g schwach geglühtem Magnesiumpulver wurde die Magnesiumverbindung erhalten. Zu dieser Lösung wurden allmählich 9,5 g des in Äther aufgeschwemmten Di- β -naphtylketons zugesetzt. Dann wurde das Gemisch 25 Minuten lang mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade (45°) gekocht. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Essigsäure, Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Äther abdestilliert und der Rest in eine Glasschale gegossen. Nach zwei Tagen erstarrte fast alles zu einer krystallinischen Masse,

¹⁾ Tschitschibabin, dies. Journ. [2] 84, 760 (1911).

Tschitschibabin u. Korjagin: Tri- β -naphtylmethan. 511

die mit ein wenig kochendem Benzol bearbeitet wurde. Die ungelöst gebliebenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen (2 g); nach Einengen der benzolischen Lösung schieden sich noch 3 g Krystalle aus. Aus heißem Benzol gab die erste Fraktion 1,2 g schneeweißes krystallinisches Pulver vom Schmp. 204°, das sich als das ganz reine Tri-naphtylcarbinol zeigte. Die zweite Fraktion gab 1,5 g Krystalle von weniger guter Qualität. Die erste Fraktion wurde analysiert.

0,2262 g gaben 0,7513 g CO₂ und 0,1108 g H₂O.

0,2126 g gaben 0,7074 g CO₂ und 0,1038 g H₂O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C ₃₁ H ₄₃ O:		I.	II.
C	90,69		90,58	90,75 %
H	5,41		5,44	5,42 „

Das Tri- β -naphtylcarbinol löst sich leicht in Benzol, Essigester und Pyridin, ziemlich schwer in Äther und Eisessig und sehr schwer in Ligroin, Petroleumäther und Alkohol. Beim langsamen Verdunsten von Benzollösungen scheiden sich zuweilen größere Krystalle aus, wahrscheinlich eine Krystallbenzolverbindung. In Schwefelsäure löst sich das Carbinol unter sehr intensiver Färbung. In dünnen Schichten oder bei sehr geringer Konzentration ist die Färbung grünlich, in dickeren Schichten und bei stärkeren Konzentrationen sehr intensiv violettrot gefärbt. Bei der spektroskopischen Untersuchung wiesen die Lösungen ein breites Absorptionsband in dem violetten und grünen Spektrumteil auf. Die Grenze dieses Bandes kann man nicht scharf bestimmen, infolge der allmählichen Schwächung der Absorption gegen das blaue Licht hin (die starke Absorption etwa von 490 $\mu\mu$ und weiter zum ultravioletten Rand). Außerdem findet, wie es scheint, eine sehr schwache Absorption von roten Strahlen (etwa von 755 $\mu\mu$) statt.

Tri- β -naphtylchlormethan. Etwas leichter gelingt die Ausscheidung dieses dem Carbinol entsprechenden Chlorhydrins aus dem Produkt. Dieselbe wird dadurch erreicht, daß der Rückstand nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung in Eisessig oder Essigester aufgelöst und die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt wird. Dabei erfolgt

512 Tschitschibabin u. Korjagin: Tri- β -naphthylmethan.

reichliche Fällung eines krystallinischen Pulvers. Die Ausbeuten an rohem Chlorid sind zuweilen ziemlich gut (bis 70%), doch ist seine Reinigung mitunter mit großen Verlusten verknüpft, da das rohe Chlorid stets mit einem Kohlenwasserstoff verunreinigt ist, dessen Menge bald sehr gering, bald aber ziemlich bedeutend ist. Zur Reinigung wurde das Chlorid in kochendem Benzol oder Toluol aufgelöst, wozu sehr bedeutende Mengen erforderlich waren. Dann wurden die Lösungen bis zur Hälfte durch Abdestillieren der Lösungsmittel eingeengt. Nach dem Erkalten begann langsame Ausscheidung von weißen Krystallen. Aus dem Benzol wurden größere und besser ausgebildete rhomboedrische Krystalle ausgeschieden. Beim Erwärmen in zugeschmolzener Kapillare werden die Krystalle bei 190° gelb, bei 196° sintern sie ein wenig und schmelzen unter Gasentwicklung bei 199°—201°. Nach einiger Zeit erstarrt alles wieder und dann schmilzt die Substanz schon bei 231°—236°. Beim Erwärmen des nicht völlig reinen Chlorids unterscheiden sich die Erscheinungen davon wenig, weshalb bei späteren Darstellungen des Chlorids jedesmal der Chlorgehalt bestimmt wurde, und zwar entweder nach Carius, meist aber nach der Pyridinmethode.¹⁾

Krystalle aus Benzol:

0,2579 g gaben 0,0858 g AgCl. 0,2636 g gaben 0,0896 g AgCl.

Krystalle aus Toluol:

0,2447 g gaben 0,0801 g AgCl. 0,2553 g gaben 0,0838 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:			
C ₂₁ H ₂₁ Cl:		I.	II.	III.	IV.
Cl	8,27	8,25	8,42	8,13	8,10%.

Das Chlorid löst sich schwer in Essigester und noch schwerer in Eisessig; in Schwefelsäure löst es sich mit der gleichen Farbe wie das Carbinol auf.

Tri- β -naphthylmethan.

Die Reduktion des Carbinols und Chlorids zu Methan wurde mittels Jodwasserstoff in Eisessig ausgeführt.²⁾ Die ersten Versuche, mit dem unreinen Chlorid ausgeführt, lieferten

¹⁾ Ber. 35, 4007 (1902); Journ. russ. chem. Ges. 34, 959 (1902).

²⁾ Ber. 44) 441 (1911); Journ. russ. chem. Ges. 43, 149 (1911).

den unten beschriebenen Fluorenkohlenwasserstoff, welcher allem Anschein nach als eine Verunreinigung in dem Chlorid vorhanden war. Spätere Versuche, die mit dem reinen Carbinol bzw. Chlorid ausgeführt wurden, zeigten, daß die Reduktion auch in diesem Falle sehr glatt zum entsprechenden Methan führt.

3,1 g reines Carbinol wurden in möglichst kleiner Menge Benzol aufgelöst. Diese Lösung wurde mit dem gleichen Volum der gesättigten Jodwasserstoffsäurelösung versetzt und das Gemisch 10 Minuten lang gekocht; dann wurde das Produkt in bisulphithaltiges Wasser eingegossen. Die mit Alkalilösung und Wasser gewaschene Benzolschicht wurde mehrfach mit Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Färbung der Schwefelsäure geschüttelt. Nach Einengen der Benzollösung schied sich allmählich Krystalle aus, die abgesaugt und mit ein wenig Benzol gewaschen wurden: 2,5 g farblose, schön ausgebildete Prismen; an den größeren Krystallen ist eine Abrundung der Ecken zu beobachten. Benzolhaltig verwittern sie beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator. Nach dem Trocknen bei 100° schmelzen sie bei 178°—179°; beim Schmelzen bräunt sich die Substanz allmählich; in zugeschmolzener, mit Kohlendioxyd gefüllter Kapillare bleibt die Schmelze völlig ungefärbt.

0,1924 g (getrocknet bei 100°) gaben 0,6657 g CO₂ und 0,0977 g H₂O.

0,1967 g (getrocknet bei 100°) gaben 0,8807 g CO₂ und 0,1005 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₃₁ H ₂₃ :		I.	II.
C	94,39	94,36	94,38%
H	5,61	5,64	5,68 „

0,2218 g in 15,234 g Benzol gaben Schmelzpunktdepression = 0,179°.

0,3545 g in 15,234 g Benzol: Depression 0,276°.

0,2097 g in 13,549 g Nitrobenzol: Depression 0,259°.

Molekulargewicht:		Gefunden:		
Berechnet für C ₃₁ H ₂₃ :		I.	II.	III.
394		407	420	407.

Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs zeigen keine Fluoreszenz und reagieren nicht mit dem Methylmagnesiumjodid¹⁾, demnach ist der Kohlenwasserstoff kein Fluorenderivat. Aus den Resultaten der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmungen

¹⁾ Zerewitinoff, Ber. 45, 2384 (1912).

514 Tschitschibabin u. Korjagin: Tri- β -naphthylmethan.

erfolgt zweifellos, daß der Kohlenwasserstoff Tri- β -trinaphthylmethan ist.

Die zahlreichen von uns ausgeführten Bestimmungen des Krystallbenzolgehaltes der obigen schönen Krystalle ergaben keine einfache Molekularformel. Zwei Bestimmungen des Benzols in zwei Proben verschiedenen Ursprungs von Krystallen, die aus Benzollösungen beim langsamen Verdunsten ausgeschieden wurden, gaben den Benzolgehalt von 19,36% und 19,06%. Die Bestimmungen in Krystallen, die verhältnismäßig rasch und schon aus warmen Lösungen zu krystallisieren anfangen, gaben in zwei Bestimmungen 18,12% und 18,07%. Endlich gab die langsame Krystallisation aus dem Gemisch von Benzol und Ligroin vortreffliche Krystalle, die 17,55% Benzol enthielten.

$C_{30}H_{22}.C_6O_6$ enthält . . . 16,53% Benzol.

$C_{30}H_{22}.1\frac{1}{2}C_6H_6$ enthält . . . 22,90% Benzol.

Alle diese Ergebnisse sprechen dafür, daß wir es hier mit festen Lösungen des Benzols in Trinaphthylmethan oder wahrscheinlicher in einer Trinaphthylmethankrystallbenzolverbindung zu tun hatten.

β -Naphthyl-di- β -naphthofluoren.

Ein Kohlenwasserstoff von völlig verschiedenen Eigenschaften wurde aus dem Reduktionsprodukt des nicht gereinigten Trinaphthylchlormethans ausgeschieden; derselbe löst sich in Benzol bei weitem schwerer als das Trinaphthylmethan. Aus Essigester scheidet er sich langsam in kleinen weißen Krystallen aus. Beim Erwärmen in offener Kapillare wird der Kohlenwasserstoff bei 190° gelb, und bei 210° schmilzt er unter Gasentwicklung; in Kohlendioxidatmosphäre schmilzt er bei 235°—237°, ohne sich zu färben. Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs besitzen eine intensive blaue Fluoreszenz und reagieren mit Magnesiumjodmethyl unter Austritt von Methan. Hiernach ist derselbe das β -Naphthyl-di- β -naphthofluoren, das aus dem Trinaphthylcarbinol durch Austritt eines Moleküls Wasser entstehen.

Der gleiche Kohlenwasserstoff wurde durch Erhitzen des Trinaphthylchlormethans über seinen Schmelzpunkt in Kohlendioxidatmosphäre unter Entwicklung von Chlorwasserstoff erhalten. Zu seiner Reinigung wurde das harzige Produkt, in Benzol aufgelöst, mit Schwefelsäure behandelt. Die Benzollösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und durch Abdestillieren auf dem Wasserbade ein-

Tschitschibabin u. Korjagin: Tri- β -naphtylmethan. 515

geengt. Beim Stehen des Rückstandes schieden sich weiße, warzenförmige Krystalle aus. Zur Analyse wurden sie bei 80° getrocknet.

0,1552 g gaben 0,5398 g CO₂ und 0,0728 g H₂O.

Berechnet für C₂₁H₂₀:

C 94,90

H 5,10

Gefunden:

94,77%

5,21 „ .

Tri- β -naphtylmethyl.

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurde Kupferbronze (Naturkupfer C) oder molekulares Silber angewandt, welches nach Gomberg¹⁾ durch Elektrolyse von Silberchlorid dargestellt wurde. Die diesbezüglichen Versuche wurden in dem Schmidlinschen Apparat²⁾ unter Bedingungen ausgeführt, wie sie von Schlenk und Herzenstein³⁾ für die Darstellung des Tribiphenylmethyls eingehalten wurden.

Durch Einwirkung der Metalle auf das Trinaphtylchlormethan werden Lösungen erhalten, welche eine äußerst intensive Färbung haben. Mit freiem Auge betrachtet, gleicht die Färbung der von den Lösungen des Carbinols in Schwefelsäure (s. oben). Die spektroskopische Untersuchung zeigt aber, daß hier ein bedeutender Unterschied vorhanden ist; das Absorptionsband erstreckt sich nur auf den violetten, nicht auf den blauen Teil des Spektrums und hat eine scharfe Grenze bei 445 μ . Auch hier wird noch das zweite, äußerst schwache Absorptionsband im roten Teil des Spektrums beobachtet.

Die Lösungen entfärben Jodlösungen und entfärben sich an der Luft unter begieriger Sauerstoffabsorption. Leider gelang es wegen der großen Veränderlichkeit nicht, die Substanz in einem für die Analyse und die Molekularbestimmungen brauchbaren Zustande zu erhalten. Am Licht entfärben sich die Lösungen schon nach einigen Stunden, auch in völliger Dunkelheit verlieren die benzolischen Lösungen allmählich ihre Farbe. Wie es scheint, sind starke Lösungen weniger beständig als schwache.

¹⁾ Ber. 39, 3286 (1906).

²⁾ Ber. 41, 423 (1908).

³⁾ Ann. Chem. 368, 295 (1909).

516 Tschitschibabin u. Korjagin: Tri- β -naphtylmethan.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Benzol, und bei bedeutender Konzentration des Chlorids scheidet sie sich schon aus heißem Benzol in dunklen Krystallen auf dem zur Reaktion verwandten Metall aus. Nur in einem Falle gelang es, die Lösung zu filtrieren, bevor die Krystalle sich ausschieden, und hierbei bildeten sich verhältnismäßig große prismatische Krystalle, die in ihrer Farbe den Chromalaunkrystallen ähnlich sind. Die von der Lösung abgetrennten und in Kohlendioxydatmosphäre getrockneten Krystalle ließen sich einige Zeitlang in einer mit Kohlendioxyd gefüllten, mit Paraffin gedichteten Flasche aufbewahren, doch bald fingen sie an, von der Oberfläche beginnend, sich zu entfärben. An der Luft entfärben sich die Krystalle auch in trockenem Zustande rasch.¹⁾ Die Versuche, die auf der Metalloberfläche ausgeschiedenen Krystalle mit Benzol in Kohlendioxydatmosphäre zu extrahieren, schlugen fehl, da die Lösung dabei ihre Färbung bald verlor. Versuche, ein brauchbareres Lösungsmittel zu finden, schlugen auch fehl; in anderen Lösungsmitteln ist die Substanz entweder noch weniger löslich oder noch weniger beständig. Es wurden Ligroin, Toluol, Aceton und Essigester versucht.

Wegen dieser für die Untersuchung störenden Eigenschaften waren wir genötigt, zur indirekten Bestimmung der Zusammensetzung unserer Substanz durch Bestimmung der Menge absorbierten Sauerstoffs zu greifen.

Der Versuch wurde im Englerschen Apparat ausgeführt. Zur abgewogenen Menge des Chlorids wurden das molekulare Silber und das Benzol in Kohlendioxydatmosphäre zugesetzt. Nach dem 10 Minuten lang anhaltenden Erhitzen des Benzols bis zur Siedetemperatur wurde das Gefäß geschlossen und auf Lufttemperatur abgekühlt. Dann wurde die Flasche mit einem Meßapparat verbunden, die Luft rasch eingeleitet, wieder gesperrt und nach dem Schütteln der absorbierte Sauerstoff gemessen.

0,2356 g Chlorid absorbierten 5,93 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm. Theoretische Menge 6,21 ccm, d. h. es wurden etwa 95%, der für das Tri-naphtylmethyl theoretischen Menge des Sauerstoffs absorbiert. — Titrieren

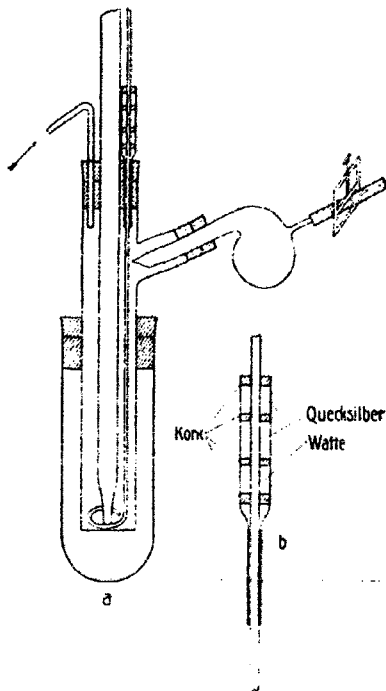
¹⁾ Die gleiche Eigenschaft besitzt nach Schlenk und Herzenstein auch das Tribiphenylmethyl.

Tschitschibabin u. Korjagin: Tri- β -naphthylmethan. 517

der gefärbten Lösungen mit Jodlösung gab Zahlen zwischen 80% und 90% der theoretischen Menge.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes mußten wir das Verfahren anwenden, mittels dessen Gombert und Cone¹⁾ die Veränderungen des Molekulargewichtes bei der Einwirkung von molekularem Silber auf das Triphenylchloromethan gemessen haben. Die Bestimmung wurde in Stickstoffatmosphäre in einem veränderten Beckmannschen Apparat ausgeführt, welcher in der Figur mit *a* bezeichnet ist. Die Besonderheit des Apparats besteht in dem Quecksilberschluß, dessen Einrichtung aus der nebenstehenden Figur verständlich ist, und in einer kleinen Retorte zum Abwägen der zu untersuchenden Substanz. Diese Retorte wird am Anfang des Versuches mit der Substanz und nach dem Ende des Versuches ohne Substanz gewogen. Nachdem der Apparat mit dem reinen Stickstoff gefüllt und mittels eines Quetschhahns und eines Kautschukschlauches gesperrt worden war, wurde der Schmelzpunkt des Lösungsmittels bestimmt. Dann wurde das Chlorid mittels der Drehung der Retorte in den das Lösungsmittel und das molekulare Silber enthaltenden Zylinder überschüttet und das Gemisch einige Minuten lang auf 60°–70° erwärmt.

Nach dem Erkalten bestimmten wir die Schmelzpunkte der erhaltenen gefärbten Lösungen nach gewissen Zeitintervallen (am Anfang nach einigen Minuten, später nach jeder halben Stunde usw.), um uns zu überzeugen, daß die Lösung im Laufe einiger Zeit unverändert bleibt. Auch hier wurde die Veränderlichkeit der Lösungen des Trinaphthylmethyls beobachtet; wobei aus unbekanntem Grunde die Veränderungen der Farbe in verschiedenen Versuchen mit demselben Chlorid mit sehr verschiedener Geschwindigkeit eintraten. In benzolischen Lösungen wurde nach einiger Zeit (gewöhnlich nach einigen Stunden) die Ver-



¹⁾ Ber. 39, 3274 (1906).

518 Tschitschibabin u. Korjagin: Tri- β -naphtylmethan.

minderung der Schmelzpunkterniedrigung beobachtet, und nach einiger Zeit ließ sich auch eine Veränderung der Intensität der Farbe wahrnehmen. Wir geben Mittelwerte von zwei Versuchen an, in denen die erwähnte Veränderung nach sehr langer Zeit sich bemerkbar ließ. Zu jedem Versuche wurde etwa 1 g molekulares Silber gebraucht.

0,3377 g Chlorid, 15,456 g Benzol: Depression 0,216°.

0,3657 g Chlorid, 15,283 g Benzol: Depression 0,254°.

Molekulargewicht berechnet für $(C_{10}H_7)_3C$ 394

$[(C_{10}H_7)_3C]_2$ 786

Gefunden: I 507

II 471

Bei 0,5321 g Chlorid in 15,264 g Benzol konnte man schon die Ausscheidung von dunklen Krystallen des Trinaphtylmethyls beobachten.

Es wurden noch kryoskopische Bestimmungen in Nitrobenzol- und Naphtalinlösungen ausgeführt. In beiden Fällen verschwand die Färbung der Lösungen verhältnismäßig rasch. Das Nitrobenzol reagiert offenbar mit Trinaphtylmethyl. In Naphtalin wurden von uns folgende Zahlen erhalten.

0,2939 g in 12,871 g Naphtalin: Depression 0,868° oder $M = 441$.

0,2611 g in 13,938 g Naphtalin: Depression 0,332° oder $M = 401$.

Diese Resultate beweisen ohne Zweifel das starke Vorherrschen des monomolekularen Trinaphtylmethyls in Lösungen. Ob neben ihm das Hexanaphtyläthan anwesend ist, kann man nicht mit Bestimmtheit sagen. Die Eigenschaften des festen Kohlenwasserstoffs sprechen dafür, daß wir es hier mit dem Trinaphtylmethyl und nicht mit Hexanaphtyläthan zu tun hatten und daß also hier ein neuer Fall des „freien Radikals“ vorliegt.

Moskau, Technische Hochschule, Laborat. f. org. Chemie.

Wirkung von Wärme auf Ketoxime;

von

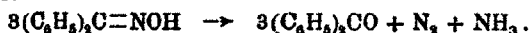
A. Kötz und O. Wunstorf.

Aus der vom April 1911 bis August 1912 ausgeführten Dissertation Wunstorfs¹⁾: „Beitrag zur Theorie der Beckmannschen Umlagerung“, an deren Ergebnisse sich weitere Untersuchungen anschlossen, geben wir — aus dem Abschnitte über die Selbstzersetzung der Oxime — mit Rücksicht auf die Arbeit von A. Angeli²⁾ und Luigi Alessandri: „Über eine neue Zersetzung der Oxime“ folgende Beobachtungen wieder, die wir bei der Einwirkung von Wärme auf die Ketoxime Acetonoxim, Benzophenonoxim, Acetophenonoxim, Desoxybenzoinoxim, Cyklohexanoxim, das Oxyketoxim Benzoinoxim und die Ketoketoxime Methyl-1-isonitroso-4-cyklohexanon-3 und Isonitrosocampher festgestellt haben.

Die Wärme bewirkte bei Ausschluß von Sauerstoff im trocknen Kohlendioxidstrome:

1. Destillation oder Sublimation der Oxime ohne Zersetzung.

2. Spaltung in Keton, Stickstoff und Ammoniak (Ketonspaltung):



3. Spaltung in Nitrile und Alkohole (bzw. Aldehyde oder Säuren (Nitrilspaltung):



Bei der Nitrilspaltung geht bisweilen die Ketonspaltung in geringem Maße nebenher.

Unter gewöhnlichem Druck destillieren Acetoxim und Cyklohexanoxim, wie schon bekannt, unzersetzt; Acetophenonoxim zeigte ruhige, Benzophenonoxim explosionsartige Keton-

¹⁾ Göttingen 1913.

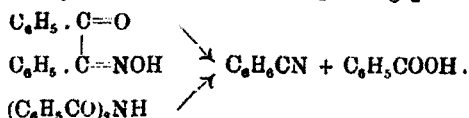
²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22, I, 735—744; Ch. Centr. 1913, II, S. 962.

spaltung bei 170°. Desoxybenzoinoxim zeigte bei 270° explosionsartige Nitrilspaltung (neben Ketonspaltung). α -Benzoinoxim bei 240° heftige Nitrilspaltung. Benzilmonoxim¹⁾ lebhaft Nitrilspaltung bei etwas über 200°. Methyl-1-isonitroso-4-cyklohexanon-3 wies beim Erhitzen auf Temperaturen etwas oberhalb des Schmelzpunktes heftige Reaktion unter völliger Verharzung auf. Isonitrosocampher zeigte bei 240° Nitrilspaltung (neben Ketonspaltung).

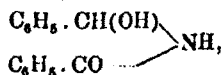
Unter vermindertem Druck (10 mm) gingen die Ketoxime mit Ausnahme des Benzophenonoxims unzersetzt über; dieses sowie die Oxyketoxime und Ketoketoxime destillierten im absoluten Vakuum unzersetzt.

Bemerkenswert ist bei der Nitrilspaltung, daß die aromatisch-aliphatischen Oxime nicht Phenol und die Nitrile der Phenylessigsäure, Mandelsäure und Benzoylameisensäure, sondern stets das Nitril der Benzoesäure bilden: das Hydroxyl zeigt hierbei keine Verwandtschaft zum Phenyl, das Cyan keine zum Alkyl. Umlagerungen der Oxime zu substituierten Säureamiden unter dem Einfluß der Wärme konnten wir nicht beobachten.

Als Zwischenprodukte könnte man Säureamide bei der Spaltung der Ketoketoxime in Nitril und Säure annehmen, da die Diacidylamine dieselben Spaltungsprodukte geben:



Für die Oxyketoxime kämen als Zwischenprodukte N-alkylol Säureamide²⁾, wie z. B.



für Benzoinoxim in Betracht; gegen ihr Auftreten spricht, daß sie beim Erhitzen in Säurenitril + Aldehyde, anstatt in Nitrile + Aldehyde + Wasser zerfallen; gegen die Annahme von alkylierten Säureamiden als Zwischenglieder bei der Umsetzung der Ketoxime zu Nitril und Alkohol ist die Tatsache

¹⁾ Beckmann u. Köster, Ann. Chem. 274, 1 (1893).

²⁾ Richter-Anschütz, II, 1913, S. 275.

anzuführen, daß es auf keine Weise möglich ist, aus den substituierten Säureamiden¹⁾ Alkohol abzuspalten.

Daß wir bei der Wirkung von Wärme auf Oxime keine Beckmannschen Umlagerungsprodukte beobachteten, führen wir auf die Unmöglichkeit zurück, aus Nitrilen und Alkoholen, sowie aus Nitrilen und Aldehyden und Wasser ohne die Gegenwart von den bekannten Umlagerungsmitteln (Säuren, Säurechloride) alkylierte Säureamide und N-alkylol Säureamide zu bilden.

Über das Verhalten der salzsauren Salze von Oximen dem Einfluß von Wärme gegenüber, dessen Studium uns beim Acetoximchlorhydrat und Acetophenonoximchlorhydrat die Beckmannsche Umlagerung ergab, und über den Mechanismus der Oxim-Säureamidumlagerung — vor allem über das Für und Wider der Annahme von Iminoäthern als Zwischenprodukten — werden wir in einer späteren Abhandlung berichten.

Acetonoxim.

Aus den Angaben der Dissertation sei hervorgehoben, daß das Acetoxim (F. 59°), das bei 134,8° unzersetzt destilliert, im zugeschmolzenen Rohr bis 6 Stunden lang auf 140°, 160° und 180° erwärmt, zum großen Teil nicht zersetzt wird. Als 25 g 6 Stunden lang auf 200°—210° erhitzt wurden, entstand neben viel Ammoniak ein Gemisch verschiedener Basen, aus dem eine bestimmte Verbindung nicht isoliert werden konnte. Da außerdem ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas (Methan) entsteht, ist anzunehmen, daß sich das Oxim zunächst in Aceton, Ammoniak und Stickstoff spaltet, und daß dann Aceton und Ammoniak in der von Riehm²⁾ beschriebenen Weise unter Abspaltung von Methan untereinander reagieren. Nebenbei erhielt Riehm Basen der Pyridinreihe. Auf einen ähnlichen Verlauf konnten wir aus dem pyridinartigen Geruch des Reaktionsproduktes schließen.

Cyklohexanonoxim.

Das nach Behncke³⁾ dargestellte Oxim (F. 88°) sublimierte unter 5 mm Druck unter sehr geringer Zersetzung.

¹⁾ Ann. Chem. 184, 1 (1877).

²⁾ Das. 238, 17 (1887).

³⁾ Diss. Göttingen 1910, S. 62.

Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 204° fast unzer-
setzt.

5 g wurden im Kolben mit Steigrohr eine Stunde lang zum Sieden erhitzt; die braun gewordene Flüssigkeit erstarrte zu einer wachsartigen Masse. Beim Destillieren ging eine weiße, im Kühlrohr erstarrende Masse über, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin durch den Schmelzpunkt sich als unverändertes Oxim erwies; den Rückstand bildeten braune, verharzte Massen.

Benzophenonoxim.

20 g Oxim (F. 143°) wurden im Kolben mit Steigrohr, das oben umgebogen war, und unter Kaliumcarbonatlösung endete, im CO₂-Strom erhitzt. Bei 170° Außentemperatur (Ölbad) begann eine heftige Reaktion. Im Steigrohr setzten sich weiße Krystalle ab, die sich an der Luft verflüchtigten, mit Baryumchlorid weißen Niederschlag ergaben und mit Salzsäure aufbrausten. Also lag Ammoniumcarbonat vor. Die Flüssigkeit der Vorlage gab mit Diphenylamin und Schwefelsäure Blaufärbung, enthielt also in geringer Menge Salpetersäure.

Das im Kolben verbliebene gelbe Öl wurde mit Benzophenon geimpft. Nach längerem Stehen erstarrte ein Teil. Die Krystalle wurden abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. F. 46°—47°. Mit reinem Benzophenon gemischt bei 46° (F. des Benzophenons 48°). Die Krystalle waren also Benzophenon. — Ein Teil des Filtrats wurde zunächst mit Eisenchlorid auf Phenol geprüft. Ein anderer Teil wurde mit Kalilauge gekocht und mit Chlorkalk auf Anilin geprüft. Beide Reaktionen blieben aus. Eine Umlagerung konnte also nicht stattgefunden haben. Der Rest des Filtrats wurde wieder mit Benzophenon geimpft, wobei alles erstarrte bis auf geringe Reste eines Öls, das nicht näher untersucht werden konnte. Die Krystalle wurden in derselben Weise wie oben als Benzophenon identifiziert. Da die Masse vor dem Abfiltrieren stark nach Ammoniak roch, so wurde zur Prüfung, ob es sich um größere Mengen handele, mit Wasser gewaschen und dieses mit Eisenchlorid versetzt. Es fiel kein Niederschlag aus. Aus dem angewandten Oxim (20 g) konnten 15 g Benzophenon wieder erhalten werden, also mit Berück-

sichtigung der Verluste beim Umkrystallisieren, Abfiltrieren usw. fast die theoretische Menge (18 g). — Die Reaktion wurde mit absolut trockener Substanz (im Exsiccator getrocknet) in einer Atmosphäre von trockenem CO_2 ausgeführt. Da nun der im Molekül enthaltene Sauerstoff vollständig im Benzophenon wieder gewonnen war, mußte das entweichende Gas molekularen Stickstoff enthalten. Der Versuch wurde deshalb mit ca. 1 g des Oxims wiederholt und das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen. Es brachte einen glimmenden Span sofort zum Erlöschen und brannte nicht. Es war also tatsächlich Stickstoff. Die mit größeren Mengen des Oxims so stürmisch verlaufene Reaktion ging hier vollkommen ruhig vor sich. Es wurde deshalb zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs eine geringe Menge des Oxims in mit Bimssteinstücken gefüllten Verbrennungsrohr in CO_2 -Atmosphäre gelinde erhitzt und das entweichende Gas im Azotometer über Kalilauge aufgefangen und gemessen.

0,206 g Oxim lieferten bei 21° und 753 mm 8,6 ccm N.

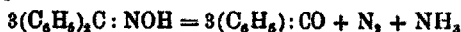
Gefunden: 4,73 % N_2 .

7,15 „ im Benzophenonoxim enthalten.

Es waren also entwichen

$$\frac{478}{7,15} = 66,1 \%$$

des gesamten im Benzophenonoxim enthaltenen Stickstoffs als N_2 , womit der Gleichung:



genügt ist.

Das Benzophenonoxim konnte auch im festverschlossenen Gefäß nicht lange aufbewahrt werden, da es sich bald braun färbte. Um zu erproben, ob es sich dabei um eine Selbstersetzung handelt, wie Komowalow und Müller¹⁾ meinen, oder ob der Sauerstoff der Luft oxydierend wirkt, wurden je 5 g des Oxims feucht und trocken in einer Sauerstoffatmosphäre aufbewahrt. Nach einigen Tagen war aller Sauerstoff absorbiert und wurde durch frischen ersetzt. Die trockene Probe war nach 4 Tagen, die feuchte nach 6 Tagen flüssig. Das trocken zersetzte Oxim wurde mit Wasser gewaschen und das Waschwasser auf Salpetersäure geprüft, mit Ferrosulfat und Schwefelsäure entstand ein intensiv brauner Ring. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkali versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert und getrocknet. Bei der Destillation ging alles bei 290° über und erstarrte in der Vorlage. F. 48° . Es war also Benzophenon. Der Rückstand von

¹⁾ Chem. Centr. 1906, I, S. 762.

524 Kötze u. Wunstorff: Wirkung v. Wärme auf Ketoxime.

der Wasserdampfdestillation wurde angesäuert. Es fielen weiße Flocken aus, vom F. 119°, also Benzoesäure; die in feuchtem Zustande mit Sauerstoff behandelte Probe verhielt sich genau so. Wie bei anderen Reaktionen scheint auch hier die Schnelligkeit der Zersetzung von der Reinheit des Oxims abhängig zu sein. Wurde das zu obigen Versuchen benutzte Oxim nochmals umkrystallisiert, so wurde es auch bei wochenlangem Stehen im Sonnenlicht und in Sauerstoffatmosphäre nicht flüssig. Es färbte sich nur braun.

Acetophenonoxim.

Das Oxim wurde hergestellt durch 1½ stündiges Kochen einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol Acetophenon und 1½ Mol Hydroxylamin. Der Methylalkohol wurde verdampft und das Oxim aus Wasser umkrystallisiert. F. 58°—59°.

Destillationsversuche.

Bei 20 mm und 119°: F. des Destillats 58°, also unzersetzt.

Bei 35—38 mm und 130°: F. des Destillats 56°.

20 g des Oxims wurden im Kolben mit Steigrohr einige Stunden lang im CO₂-Strom erhitzt. Es sublimierte ein weißer Körper, der in Alkohol wenig, in Wasser leicht löslich war und stark ammoniakalisch roch. Mit BaCl₂ gab er einen Niederschlag, der mit Salzsäure stark aufbrauste. Da die Krystalle sich an der Luft verflüchtigten, bestanden sie also aus Ammoniumcarbonat.

Der Kolbenrückstand wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde angesäuert und ausgeäthert, der Äther verdunstet und die Krystalle mehrfach aus Wasser umkrystallisiert, F. 121°; mit Benzoesäure gemischt trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. — Das Destillat wurde ausgeäthert und aus der ätherischen Lösung Acetophenon gewonnen (Kp. 190°—200°).

0,1465 g gaben 0,4288 g CO₂ und 0,0878 g H₂O.

Berechnet für C₈H₈O:

C 79,96

H 6,72

Gefunden:

79,83 %

6,81 „

Versuch, den bei der Erhitzung von Acetophenonoxim erhaltenen Stickstoff quantitativ zu bestimmen:

0,3—0,5 g Oxim wurden im Verbrennungsrohr, das mit Bimssteinstücken gefüllt war, im CO₂-Strom vorsichtig erhitzt;

die Gase wurden mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann im Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Das entstandene Gas war kein reiner Stickstoff, da es mit leuchtender Flamme brannte. Vermutlich war bei der Kondensation von mehreren Molekülen Acetophenon Methan abgespalten.

Acetophenonoxim blieb im mit Korkstopfen lose verschlossenen Gefäß stehen, färbte sich nach einiger Zeit gelb und wurde schließlich zu einer gelben, stark nach Acetophenon riechenden Flüssigkeit. Es wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wobei ein helles Öl überging. Zurück blieb ein dunkles Harz. Das Destillat wurde ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Bis auf geringe Rückstände ging Acetophenon über bei 190°–200°. Die Selbstzersetzung verläuft also analog der Zersetzung des Benzophenons.

Desoxybenzoinoxim (F. 98°).

Destillationsversuche.

Bei 10 mm 215°–220° geringe Zersetzung. F. 98° (das Destillat war nicht rein weiß),

bei 10 mm bei 215°–220° in CO₂-Atmosphäre keine oder äußerst geringe Zersetzung. F. 98°. Das Destillat rein weiß,

bei 35 mm und 230° in CO₂-Atmosphäre starke Zersetzung. F. 90°.

25 g des Oxims wurden im Kolben mit Steigrohr im CO₂-Strom vorsichtig im Metallbad erwärmt. Bei 270° trat explosionsartige Reaktion ein, bei der in einem Falle der Kolben zertrümmert wurde. Der Kolben und das Steigrohr füllten sich mit schweren weißen Dämpfen, die sich im Steigrohr zu weißen Krystallen verdichteten. Während des Abkühlens strich fortwährend CO₂ durch den Kolben. Die Krystalle im Steigrohr waren Ammoniumcarbonat.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert; es ging zunächst ein Öl über, dann ein fester Körper. Eine Probe des Öles wurde mit Semicarbazid versetzt. Es entstand kein Niederschlag. Benzaldehyd war also nicht vorhanden. Das Öl wurde in Äther gelöst, getrocknet und destilliert. Nach mehrmaligem Destillieren ging das Öl konstant bei 188° über (Benzonitril zeigte unter denselben Bedingungen und in gleich geringer Menge destilliert denselben Kp.). Um das Nitril zu identifizieren, wurde es mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.

526 Kötz u. Wunstorff: Wirkung v. Wärme auf Ketoxime.

1,96) behandelt; der gelbe Krystallbrei wurde auf Ton im Vakuum getrocknet und zeigte dann den F. 138°—140°. — Eine Probe aus Benzonnitril in derselben Weise hergestellten Benzamidjodids schmolz bei ca. 140°. Ein Gemisch beider bei 138°. Das Öl war also Benzonnitril. Der bei der Destillation übergehende feste Körper war in geringer Menge vorhanden und konnte deshalb nicht näher untersucht werden, schien jedoch aus Desoxybenzoin zu bestehen.

Der in Äther unlösliche harzige Kolbenrückstand wurde in der Meinung, daß es sich um Kyaphenin handle, in heißem Toluol gelöst; beim Erkalten schied sich ein Pulver ab, das, nochmals aus Toluol umkrystallisiert, bei 268°—269° schmolz (Kyaphenin 225°, Lophin 270°). Die Analyse ergab auf Lophin passende Werte.

0,1321 g gaben 0,4101 g CO₂ und 0,0688 g H₂O.

0,1254 g gaben 10,2 ccm N bei 17° und 735 mm.

Berechnet für Lophin C ₂₁ H ₁₆ N ₂ :		Gefunden:
C	84,62	84,67 %
H	6,08	5,83 „
N	9,40	9,26 „
		98,76 %.

Versuch zum Nachweis von Benzylalkohol.

Das wie beim vorhergehenden Versuch erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt; das Destillat ausgethert und getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Öl mit Acetylchlorid (über Dimethylanilin destilliert) versetzt und am Rückflußkühler gekocht, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Dann wurde mit Benzol verdünnt und mehrfach mit Sodaaugment gewaschen. Nach Verdampfen des Benzols wurde mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt und schließlich mit Wasserdampf der Alkohol abgeblasen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf die Essigsäure abdestilliert. Das Destillat wurde alkalisch gemacht und eingedampft. Mit As₂O₃ gab das Produkt heftigen Kakodylgeruch. Es hatte also eine Acetylverbindung vorgelegen, wobei es sich hier nur um die des Benzylalkohols handeln kann.

Wie beim Benzophenonoxim beschrieben, wurde auch Desoxybenzoinoxim für sich im Verbrennungsrohr erhitzt.

0,3144 g gaben 6,4 ccm N bei 15° und 761 mm.

0,6746 g gaben 13 ccm N bei 18,5° und 753 mm.

Gefunden:

N 2,38 2,24 %.

6,64% sind im Oxim enthalten. Also entwich ungefähr $\frac{1}{3}$ des Gesamtstickstoffs als molekularer Stickstoff.

α -Benzoinoxim (F. 152°).

Das Oxim wurde hergestellt nach den Angaben von Werner und Detscheff.¹⁾

15 g des Oxims wurden im Kolben mit Steigrohr im CO₂-Strom erhitzt. Bei Beginn der Reaktion (240°) wurde das Metallbad sofort entfernt, wodurch ein ruhiger Verlauf der sonst sehr heftigen Reaktion erreicht wurde. Die entweichenden Gase rochen nach Isonitril und Benzaldehyd. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei ein Öl übergang. Im Kolben blieben harzige Massen zurück, die in heißem Alkohol gelöst wurden und beim Erkalten in feinen Krystallen sich wieder abschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie den F. 268° und erlitten durch Mischen mit Lophin (aus Desoxybenzoinoxim) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Es lag also Lophin vor.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl wurde ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging die Hauptmenge bei 175°–185° über und gab mit Semicarbazid sofort krystallinen Niederschlag, der aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wurde. F. 215°–216° (F. des Benzalsemicarbazons 214°).

0,1007 g gaben 22,9 ccm N bei 17,5° und 742 mm.

Berechnet für C₆H₅N₃O:

N 25,77

Gefunden:

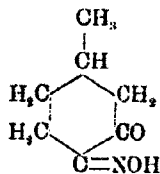
26,04 %.

Das von 185°–190° Übergehende konnte nicht weiter destilliert werden und wurde deshalb sofort mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzt. Der entstehende Krystallbrei wurde auf Ton im Vakuum getrocknet und schmolz dann bei 134°–137°, war also Benzamidjodid.

Es wurde also aus Benzoinoxim erhalten: Benzonitril, Benzaldehyd und Lophin.

¹⁾ Ber. 38, 69 (1905).

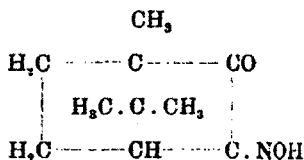
Methyl-1-isonitroso-4-cyklohexanon-3.



Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von Takens¹⁾ aus Methylcyklohexanoncarbonsäureester mit salpetriger Säure erhalten.

Bei schnellem Erhitzen schmolz das Isonitrosoketon bei 171°. Bei langsamem Erhitzen bei 158°—159°. Schon vor dem Schmelzen färbte es sich braun. Im absoluten Vakuum sublimierte das Oxim unter geringer Gelbfärbung. — 4 g des Isonitrosoketons wurden im Kolben mit Steigrohr im CO₂-Strom erhitzt. Sofort nach dem Schmelzen trat heftige Reaktion ein. Das Produkt war vollständig verharzt.

Isonitrosocampher,



Das von Kahlbaum bezogene Produkt vom F. 153° wurde, wie die übrigen Oxime, erhitzt. Bei 240° trat heftige Reaktion ein und es machte sich intensiver Geruch nach Ammoniak bemerkbar. In der Meinung, daß Camphernitrilsäure entstanden sei, die ungefähr denselben Schmelzpunkt wie Isonitrosocampher besitzt und mit diesem isomer ist, also schwer zu identifizieren war, wurde das Reaktionsprodukt mit Methylalkohol versetzt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet, um so zum Methylester der Camphersäure zu gelangen. Das Reaktionsprodukt hieraus wurde mit Wasserdampf behandelt und das Destillat ausgeäthert. Bei der Destillation ging ein bei 200° siedendes, stickstoffhaltiges Öl über. Der Kolbenrückstand wurde in Äther gelöst und nach dem Verdampfen des Äthers

¹⁾ Diss. Göttingen 1910, S. 33.

destilliert. Bei 290° — 295° ging ein fester Körper über, der nochmals destilliert und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den F. 220° — 221° zeigte und stickstofffrei war.

0,1237 g gaben 0,3001 g CO_2 und 0,0897 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$:		Gefunden:
C	65,89	65,61 %
H	7,75	7,98 „

Der Körper war also Camphersäureanhydrid.

Da das Camphersäureanhydrid bei der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure aus Camphersäureimid entstanden sein konnte, wurde der Versuch wiederholt und nach dem Abkühlen des durch Hitze zersetzten Isonitrosoketons sofort im Vakuum destilliert. Es ging zunächst ein Öl über, später ein fester Körper.

Das Öl ist stickstoffhaltig und ungesättigt; unter 14 mm Druck siedet es bei 82° — 83° . Bei gewöhnlichem Druck bei 198° — 200° . Diese Daten lassen auf das von Tiemann beschriebene Dimethylheptylsäurenitril¹⁾ schließen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1513 g gaben 14,1 ccm N oder 10,53 % N bei 18° und 732 mm.

0,2053 g gaben 18,7 ccm N oder 10,28 % N bei 18° und 732 mm.

Berechnet wurde für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ 10,23 % N.

Da drei übereinstimmende Kohlenstoffwasserstoffbestimmungen darauf schließen ließen, daß der Körper noch unrein sei, so wurde das Nitril zum Amid verseift, indem es 12 Stunden lang mit alkoholischem Kali gekocht wurde. Nach Abdestillieren des Alkohols und des unveränderten Nitrils wurde angesäuert. Nach einiger Zeit schied sich ein krystalliner Körper ab, der nach dem Umkrystallisieren bei 84° — 85° schmolz. (Das von Tiemann erhaltene Amid hatte den F. 84° .)

0,0850 g gaben 0,2170 g CO_2 und 0,0828 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$:		Gefunden:
C	69,61	69,72 %
H	11,05	10,90 „

Der bei der Destillation erhaltene feste Körper wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zeigte jetzt den Kp. 290° ; F. 216° .

¹⁾ Ber. 33, 2956 (1900).

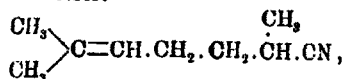
530 Kötze u. Wunstorff: Wirkung v. Wärme auf Ketoxime.

0,0765 g gaben 0,1846 g CO₂ und 0,0541 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₄O₂ (Camphersäureanhydrid): Gefunden:

C	65,89	65,81 %
H	7,75	7,91 „

Als Produkte der Zersetzung wurden also erhalten Dimethylheptylensäurenitril:



Camphersäureanhydrid und Ammoniak.

Göttingen, 13. September 1913.

Gleichzeitige Reduktion und Oxydation;

von

Arthur Kötz.

(Erste Abhandlung.)

Dichlorbrenztraubensäure, -nitril und -ester aus Trichlormilchsäure, -nitril und -ester;

von

A. Kötz und K. Otto.¹⁾

Die Frage nach dem Mechanismus der Umsetzung von Chloral in Dichloressigsäure, für die nach Wallachs²⁾ Erfahrungen die Anwesenheit von Wasser und Cyanwasserstoff Bedingung ist:



da wasserfreies Chloral und Kaliumcyanid einerseits, Chloral und lediglich alkalisch wirkende Agentien andererseits Dichloressigsäure in nachweisbaren Mengen nicht bilden, war die Veranlassung zum Studium der gleichzeitigen Reduktion und Oxydation an Stoffen, bei denen ein Kohlenstoffatom, $\overset{\text{I}}{\text{C}}$, nur Chlor, ein anderes benachbartes, mit ihm einfach verbundenes, $\overset{\text{II}}{\text{C}}$, Wasserstoff und Sauerstoff trägt.

Trichlormilchsäurenitril, $\text{CCl}_3.\text{CHOH}.\text{CN}$, dessen Säure und ihr Ester standen im Vordergrund des Interesses.

Studienergebnisse am Chloral, zu dem diese Stoffe in enger Beziehung stehen, finden zum Teil schon hier Erwähnung, zum Teil in späteren Abhandlungen über Trichloräthylalkohol, Trichlorisopropylalkohol, Trichlormethylphenylcarbinol, Trichloracetaldehydammoniak, Tri-

¹⁾ Über gleichzeitige Reduktion und Oxydation bei Trichloracetaldehyd und β -Trichlor- α -oxyverbindungen, Dissertation, Göttingen 1912.

²⁾ Ann. Chem. 173, 288 (1874); Ber. 10, 477, 1525, 2110 (1877).

532 Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

chloräthylidenoxysulfosäure, Chloralalkoholat, Chloralalkylacetat, Chloralacetal usf., an deren Untersuchung sich die Herren Diebel und Otto beteiligten.

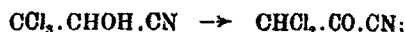
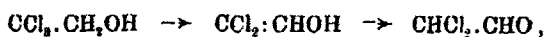
Für Stoffe dieser Art war mit den Erscheinungen der gleichzeitigen Reduktion und Oxydation nach folgenden verschiedenen Richtungen zu rechnen:

1. mit den durch Abspaltung eines Moleküls Chlorkwasserstoff innerhalb eines Moleküls

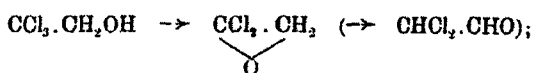
a) auftretenden Erscheinungen

der Reduktion an $\overset{\text{I}}{\text{C}}$ und

der Oxydation an $\overset{\text{II}}{\text{C}}$,



b) bewirkten Bildungen cyclischer Äther,



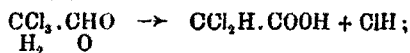
2. mit der durch das Wasser

α) innerhalb eines Moleküls

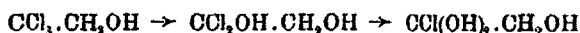
c) auftretenden Erscheinungen

der Reduktion an $\overset{\text{I}}{\text{C}}$ und

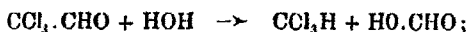
der Oxydation an $\overset{\text{II}}{\text{C}}$,



d) hervorgerufenen C/Cl-Hydrolyse am $\overset{\text{I}}{\text{C}}$, in der sich Reduktion und Oxydation an demselben C vollzieht:



e) veranlaßten C/C-Hydrolyse, die sich in Reduktion an $\overset{\text{I}}{\text{C}}$ und Oxydation an $\overset{\text{II}}{\text{C}}$ äußert:

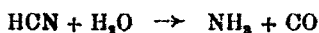


β) an zwei Molekülen

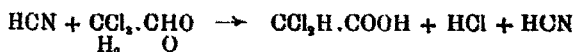
f) verursachten Cannizzaroschen Reaktion, die
auf der Reduktion am $\overset{\text{II}}{\text{C}}$ des 1. Mol. und
auf der Oxydation am $\overset{\text{II}}{\text{C}}$ des 2. Mol. beruht:



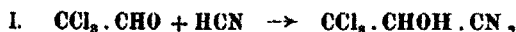
Während Wallach¹⁾ in einer ausführlichen Äußerung über die Wirkung der Blausäure bei der Bildung von Dichlor-essigsäure aus Chloral, Wasser und Blausäure annimmt, daß die Elemente des Wassers — in ihrer Affinität infolge der Anziehung durch die Blausäure in der Richtung



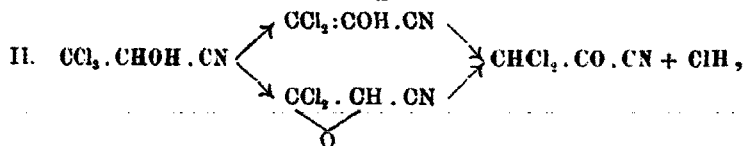
geloockert — dem Chloral zufallen:



(vgl. 2, c), nehmen wir ähnlich wie Pinner²⁾ an, daß zunächst der Cyanwasserstoff seine Verwandtschaft zum Chloral in der Bildung des *Trichlormilchsäurenitrils* (Chloralcyanhydrins) betätigt:



dieses (vgl. 1, a u. b) unter Chlorwasserstoffabspaltung in *Dichloracetylcyanid* + *Chlorwasserstoff*,



übergeht und das gebildete Saurecyanid — wie ein Säurechlorid — sehr leicht durch *Wasser* in *Cyanwasserstoff* und *Dichloressigsäure* zerlegt wird:



Wir begründen diese Annahme damit, daß 1. Chloralhydrat + Cyanwasserstoff Chloralcyanhydrin + Wasser gibt und daß 2. — obwohl Kaliumcyanid und Wasser Cyanwasserstoff und Kalilauge geben, — bei der Umsetzung von Chloral, Cyankalium und Wasser kein Chloroform und Ameisen-

¹⁾ Ber. 10, 2124 (1877).

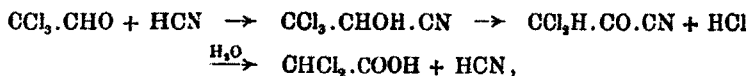
²⁾ Ber. 17, 1999 (1884).

saures Kalium auftreten, weil sich nur Chloralcyanhydrin und kein Chloral mehr neben der Kalilauge vorfindet; Chloralcyanhydrin gibt aber, wie Wallach zeigte, mit Kalilauge dichloressigsäures Kalium und Kaliumchlorid, aber keine Chloroform- und Ameisensäuresalzbildung.¹⁾

Das Ausbleiben der Bildung der beiden letzten Stoffe erklären wir mit dem Auftreten eines durch die reaktivierende CN-Gruppe induzierten, beweglich gewordenen Wasserstoffatoms am $\overset{\text{H}}{\text{C}}$ im Chloralcyanhydrin, $\text{CCl}_3\text{.CHOH.CN}$, das im Chloral, $\text{CCl}_3\text{.CHO}$, fehlt, und dem Verschwinden des doppelt gebundenen O am $\overset{\text{H}}{\text{C}}$. Mit der Bildung des Chloralcyanhydrins ist nämlich die — dem Chloral abgehende — Neigung zur intramolekularen Chlorwasserstoffabspaltung hervorgerufen worden.

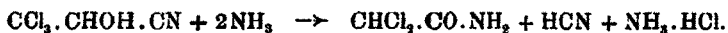
Wie das Trichlormilchsäurenitril zeigen auch andere Stoffe mit einfacher Sauerstoffbindung am $\overset{\text{H}}{\text{C}}$, wie $\text{CCl}_3\text{.CH}_2\text{OH}$, $\text{CCl}_3\text{.CHOH.CH}_3$, $\text{CCl}_3\text{.CHOH.COOR}$, — im Gegensatz zu dem, eine doppelte Sauerstoffbindung aufweisenden $\text{CCl}_3\text{.CHO}$ — keine $\overset{\text{I}}{\text{C}}/\overset{\text{II}}{\text{C}}$ -Hydrolyse, d. h. keine Chloroformbildung.

Für die oben geäußerten Anschauungen über den Reaktionsmechanismus,



sprechen bereits vorliegende Versuche von Pinner und Wallach über das Verhalten des Chloralcyanhydrins:

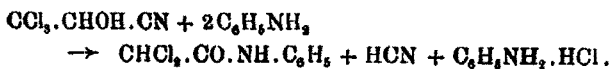
1. Ammoniak gibt nach Pinner²⁾ mit einer gekühlten Lösung von Trichlormilchsäurenitril in Alkohol, Äther oder Benzol: Dichloracetamid, Cyanwasserstoff und Ammoniakhydrochlorid,



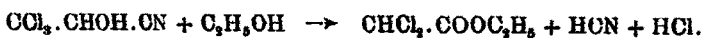
¹⁾ Das Auftreten von CHCl_3 beim Behandeln von Chloralcyanhydrin mit Alkalien nach Hagemann, Ber. 5, 153 (1872), beruht auf dem vorherigen Zerfall in $\text{CCl}_3\text{.CHO} + \text{HCN}$, wie ihn $\text{CH}_2\text{CHOH.CN}$ analog aufweist.

²⁾ Ber. 10, 1065 (1877).

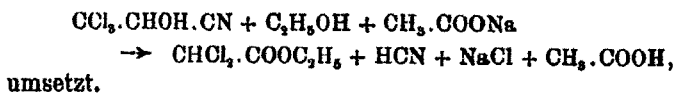
2. Anilin gibt nach Pinner¹⁾ in der Wärme des Wasserbades Dichloracetanilid, Cyanwasserstoff und Anilinchlorhydrat,



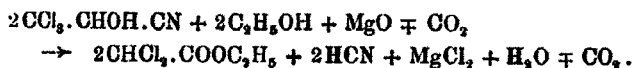
3. Nach Wallach²⁾ bildet Chloralcyanhydrin in alkoholischer Lösung ohne Gegenwart eines Chlorwasserstoff bindenden Mittels (bei 100° in mehreren Tagen, bei 180° in einigen Stunden) Dichloressigester, Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff,



4. Wallach³⁾ beobachtete, daß der Zusatz von Natriumacetat zu Chloralcyanhydrin in alkoholischer Lösung dieses in wenigen Minuten vollständig zu Dichloressigester, Cyanwasserstoff, Natriumchlorid und Essigsäure:



5. Wallach³⁾ stellte fest, daß Chloralcyanhydrin in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Magnesia usta oder Magnesiumcarbonat schneller und in besserer Ausbeute Dichloressigester gibt als im Falle 3:



Folgende Überlegungen veranlaßten uns, wasserfreie tertiäre Basen, wie Triäthylamin, auf Trichlormilchsäurenitril einwirken zu lassen. Trichloracetaldehyd gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff abspaltenden Mitteln keinen Chlorwasserstoff ab unter Bildung von Dichlorketen:



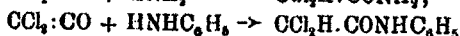
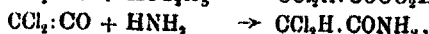
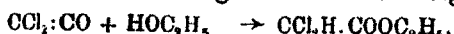
also kann, da es das Trichloracetaldehydcyanhydrin tut, dieses durch solche Mittel vorher nicht in $\text{CCl}_2 \cdot \text{CHO} + \text{HCN}$ gespalten

¹⁾ Ber. 10, 1065 (1877).

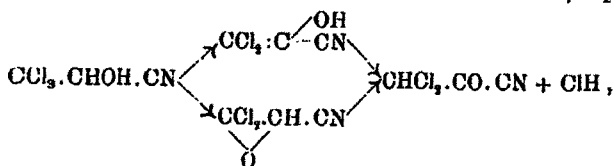
²⁾ Ber. 10, 1527 (1877).

³⁾ Ber. 10, 2122 (1877).

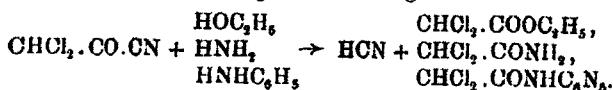
sein und die Bildung des Dichloressigesters, Dichloracetamids und Dichloracetanilids nicht gemäß der Gleichungen



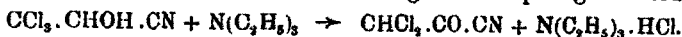
erfolgt sein. Es muß vielmehr das Trichloracetaldehydcyanhydrin sich zunächst in Chlorwasserstoff und (über das Dichlorketencyanhydrin oder α , α -Dichlor- β -cyanäthylenoxyd) in das Dichloracetylcyanid (Dichlorbrenztraubensäurenitril) spalten,



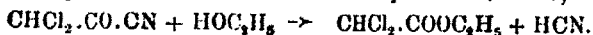
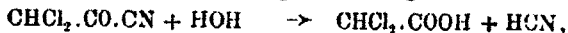
und dieses mit Alkohol, Ammoniak und Anilin unter Abgabe von Cyanwasserstoff in den Ester, das Amid und Anilid der Dichloressigsäure übergehen:



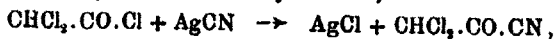
Die Einwirkung von wasserfreiem Triäthylamin auf Chloraldehydcyanhydrin mußte zum Festhalten des Prozesses in der ersten Phase, d. h. zur Bildung des Dichloracetylcyanids führen und dadurch zur Stütze obiger Behauptungen werden:



Das Ergebnis des Versuches ergab die Richtigkeit unserer Anschauungen: Zu einer ätherischen Lösung von Triäthylamin wird die ätherische Lösung des Chloraldehydcyanhydrins tropfenweise zugelassen. Die Abscheidung von Triäthylaminchlorhydrat beginnt sehr bald, und nach Beendigung der Reaktion hat sich die berechnete Menge des salzsauren Triäthylamins ausgeschieden. Da das gebildete Dichloracetylcyanid nicht analysenrein zu erhalten war, wurde seine Anwesenheit durch die Analyse der aus ihm beim Behandeln mit Wasser und Alkohol neben Cyanwasserstoff erhaltenen Dichloressigsäure und des Dichloressigesters festgestellt:

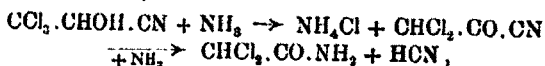


Zum Vergleich wurde Dichloracetylcyanid von uns aus Dichloracetylchlorid und Cyansilber,

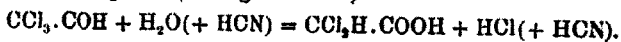


dargestellt und wie oben in Dichloressigsäure und -ester übergeführt.

Die Bildung der Umsetzungsprodukte des Trichlormilchsäurenitrils, die — wie Dichloressigsäureester, -amid und -anilid — aus ihm ohne Anwesenheit von Wasser entstehen, gibt auch die Erklärung für das Verhalten von Chloralcyanhydrin, Chloral + Cyanwasserstoff, Chloral + Cyankalium 1. bei Gegenwart von Wasser oder 2. in wäßrigen Lösungen mit Hydroxylionen. Das Entstehen von Dichloracetamid aus Chloralcyanhydrin nach Pinner¹⁾ — anstatt von Dichloressigsäure und deren Ammoniumsalz — durch wäßriges Ammoniak,



wird durch die geringe Anzahl von Hydroxylionen gegenüber der Menge NH_3 -Moleküle in wäßrigen Ammoniaklösungen verständlich. Während Pinner²⁾ feststellt, daß Chloralcyanhydrin in wäßriger Lösung bei gelinder Erwärmung Cyanwasserstoff abspaltet und mit Wasserdämpfen in geringer Menge flüchtig ist, dabei Zersetzung in Chloral und Cyanwasserstoff erleidend, wird nach Wallach³⁾ Chloral und Blausäure, also Chloralcyanhydrat, in wäßriger Lösung auf 100° erhitzt, in Dichloressigsäure umgewandelt,



Die Ausbeute ist wegen der Wirkung der gebildeten Salzsäure gering; es wird verständlich, daß, als Wallach Chloral⁴⁾, Wasser und Kaliumcyanid oder Chloralcyanhydrin⁵⁾, Alkohol und konz. Kalilauge zusammenbringt, unter heftiger Reaktion gute Ausbeuten an Dichloressigsäure, deren Kaliumsalz und Ester erzielt werden.

¹⁾ Ber. 10, 1066 (1877).

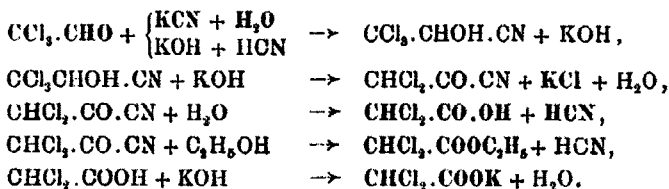
²⁾ Ann. Chem. 179, 78 (1876).

³⁾ Ber. 10, 2121 (1877).

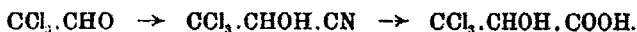
⁴⁾ Ber. 6, 369 (1873); Ann. Chem. 173, 288, 295 (1874); Ber. 10, 477, 1525, 2120 (1877).

⁵⁾ Ber. 10, 1527 (1877).

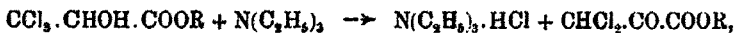
Nach unseren Auffassungen kommen dabei folgende Gleichungen in Betracht:



Die in diesen Gleichungen gegebene Antwort auf die Frage nach dem Mechanismus der Umsetzung von Trichloracetaldehyd in Dichloressigsäure gewinnt an Wert noch durch die Studienergebnisse der gleichzeitigen Reduktions- und Oxydationserscheinungen bei den zu ihrem Nitril, dem Trichlormilchsäurenitril (Trichloracetaldehydcyanhydrin), in engster Beziehung stehenden Stoffen: Trichlormilchsäure (Trichloracetaldehydcarboxylhydrin) und Trichlormilchsäureester:



Trichlormilchsäure und -ester haben am $\overset{\text{H}}{\text{C}}$ ein — durch die reaktivierende Gruppe —CO— — induziertes Wasserstoffatom, analog dem — unter dem Einfluß des Cyanradikals stehenden — im Trichlormilchsäurenitril. Wegen der Unmöglichkeit tertiärer Basen, Chloratome und das Carboxäthyl zu substituieren, erschienen uns die Umsetzungsverhältnisse des Trichlormilchsäureesters mit Triäthylamin einfach und wir hofften die Gleichung:



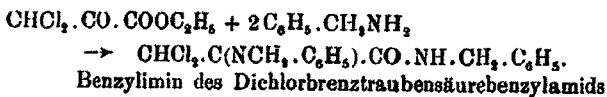
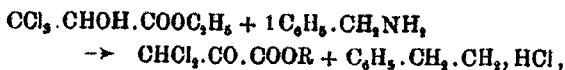
d. h. die Bildung von Dichlorbrenztraubensäureester verwirklichen zu können, so wie sich uns die Überführung des Trichlormilchsäurenitrils in das Dichloracetylcyamid (Dichlorbrenztraubensäurenitril),



ermöglichen ließ. Der Versuch gelang.

Die tertiären Amine Chinolin, Dimethylanilin, das Diäthylamin und Anilin bewährten sich dagegen nicht.

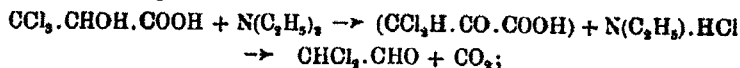
Mit Benzylamin wurde eine Reihe von Umsetzungen zu Dichlorbrenztraubensäurederivaten erzielt:



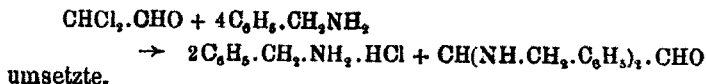
1 Mol. Ester + 7 Mol. Amin geben einen Stoff der Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$.

Über das Verhalten des Trichlormilchsäureesters Lösungen mit Hydroxylionen gegenüber geben die Ergebnisse Pinner's¹⁾ bei der Einwirkung von 10prozent. Natronlauge Auskunft. Die Bildung von Tartronsäure (und Dichloressigsäure) zeigen die Erscheinung der C/Cl-Hydrolyse (vgl. 2, d) (und wahrscheinlich die der Abspaltung von Chlorwasserstoff mit den Begleiterscheinungen unter 1, a). Bemerkenswert sei, daß — im Gegensatz zum Trichlormilchsäurenitril²⁾ — beim Ester keine C/C-Hydrolyse mit Auftreten von Chloroform beobachtet wurde (1, e), was auf die Unmöglichkeit, α -Oxycarbonsäuren durch Alkalien in Aldehyd und Ameisensäure zu spalten, zurückzuführen ist.

Mit der freien Trichlormilchsäure verwirklichten wir die Gleichung



Benzylamin verursachte auch das Auftreten von Dichloracetaldehyd, der sich durch weitere 4 Moleküle Base im Sinne der Formelbilder



Das Verhalten von Trichlormilchsäure gegenüber Wasser und Lösungen mit Hydroxylionen schließt sich hier insofern an, als nach unseren Versuchen wäßrige Lösungen der Säure bei Temperaturen von 60°—80° leicht und vollständig in Dichloracetaldehyd, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd zerfallen:



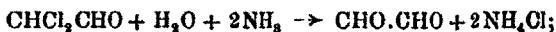
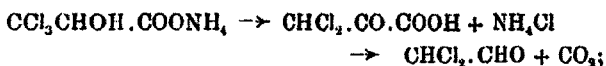
¹⁾ Ber. 18, 753, 2852 (1885).

²⁾ Hagemann, Ber. 5, 153 (1872).

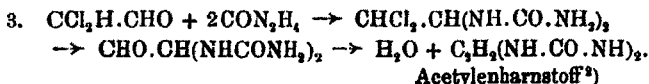
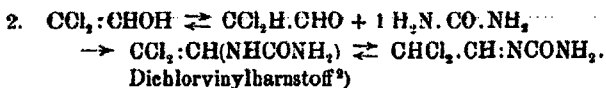
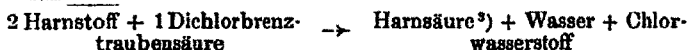
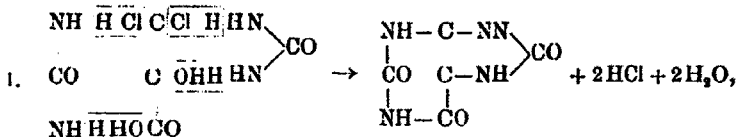
540 Kötze: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Reisse¹⁾ lehrte den Zerfall des trichlormilchsauren Natriums in wäßrigen Lösungen bei 75°—80° in derselben Richtung; der glatte Verlauf ist auf die durch die Hydrolyse des Natriumsalzes bedingte Anwesenheit von Natronlauge zurückzuführen.

Die Bildung des Dichloracetaldehyds aus Trichlormilchsäure erklärt, daß bei der Einwirkung von Ammoniak und dessen zahlreichen Derivaten Abkömmlinge des Dichloracetaldehyds oder Glyoxals, CHO—CHO, auftreten. Pinner²⁾ erhielt beim Übergießen der Trichlormilchsäure mit etwa der fünffachen Menge starken Ammoniaks NH₄Cl + Glykosin C₆H₅N₃, dessen Bildung sich wie folgt erklärt:



Glyoxal gibt nach Debus mit NH₃ Glykosin. Hydroxylamin bildet aus Trichlormilchsäure über den Dichloracetaldehyd Glyoxim, (CH:NOH)₂, Phenylhydrazin gibt (CH:N.NHC₆H₅)₂, Glyoxaldiphenylhydrazon. Auch die Bildung der aus Trichlormilchsäure und Harnstoff erhaltenen Produkte führt über die Zwischenprodukte Dichlorbrenztraubensäure, Dichloracetaldehyd oder Glyoxal:



Die Blausäure als Katalysator.

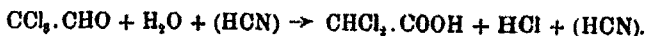
Aus der Umsetzung von Chloral, Wasser und Blausäure zu Dichloressigsäure, Chlorwasserstoff und Blausäure entspringt

¹⁾ Ann. Chem. 257, 331 (1890).

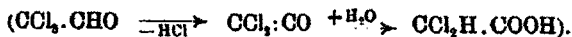
²⁾ Ber. 17, 1997 (1884).

³⁾ Horbaczewski, Mon. Chem. 8, 202, 584 (1887).

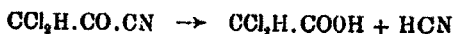
der Gedanke, aus Chloral und Wasser allein Dichloressigsäure und Chlorwasserstoff zu bilden:



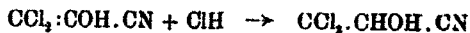
Von Böttger und Kötz¹⁾ in dieser Richtung am Trichloracetaldehyd (und auch am Trichloräthylalkohol) angestellte Versuche über gleichzeitige Reduktion und Oxydation lassen eine derartige Reaktion als wahrscheinlich gelten.



Die Wirkung der Blausäure als Beschleuniger besteht darin, daß sie durch Addition ein Zwischenprodukt $\text{CCl}_2.\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{HOH}.\text{CN}$ bildet, das — infolge des durch die CN-Gruppe reduzierten H-Atoms am $\overset{\text{H}}{\text{C}}$ — leicht Chlorwasserstoff abspaltet und dabei einen Stoff $\text{CCl}_2\text{H}.\text{CO}.\text{CN}$ bildet, der mit Wasser ähnlich wie ein Säurechlorid so heftig im Sinne



wirkt, daß eine ev. Rückbildung von $\text{CCl}_2.\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{HOH}.\text{CN}$ der Art



daneben nicht in Betracht kommen kann.

Experimenteller Teil.

Chloral + Triäthylamin in Methylalkohol.

1,47 g Chloral (wasserfrei) wurden in trockenem Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 1,1 g Triäthylamin 5 Stunden lang in einer Bombe auf 180° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe machte sich ein starker Geruch nach Triäthylamin bemerkbar. Eine Probe der Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Es entstand wohl eine kleine Trübung, aber kein Niederschlag; Triäthylaminchlorhydrat war also nicht gebildet worden. Durch Fraktionieren wurde das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

¹⁾ Dies. Journ. 65, 493 (1902).

Trichlorcyanhydrin in CO_2 erhitzt.

Beim Erwärmen von Trichlorcyanhydrin im Kohlensäurestrom trat bereits vor dem Sieden Entwicklung von Dämpfen auf, die an der Luft rauchten und nach Blausäure rochen. Sie wurden in Cl-freier Natronlauge aufgefangen, die mit Salpetersäure so weit neutralisiert wurde, daß sie noch schwach alkalisch reagierte. Nach Zusatz von überschüssigem Formaldehyd wurde 10 Minuten lang stehen gelassen, dann mit Salpetersäure angesäuert und Silbernitrat zugesetzt. Eine merkliche Abscheidung von Chlorsilber trat nicht ein, so daß die Dämpfe nur aus Blausäure bestanden haben können. Es wurde nun weiter destilliert und eine ölige, wasserklare Flüssigkeit erhalten, die mit Natronlauge Chloroform gab, also Chloral war. Dichloracetylcyanid war nicht gebildet worden.

Über die Ergebnisse der Einwirkung von Chinolin, Dimethylanilin, Anilin, Benzylamin, Calciumcarbonat in Benzol befinden sich nähere Angaben in der Dissertation des Herrn Otto, S. 40—42.

Trichlorcyanhydrin + 1 Mol Triäthylamin.

6 g Triäthylamin wurden in 60 g trockenem Äther gelöst und in einen Rundkolben gegeben, der einen Aufsatz trug, dessen einer Arm mit einem Kühler verbunden wurde, während der andere durch einen Tropftrichter verschlossen war. Kühler- und Tropftrichteröffnungen waren durch Rohre mit Chlorcalcium und Natronkalk verschlossen. Unter Wasserkühlung und Schütteln wurden 10,5 g Trichlorcyanhydrin, die in 42 g Äther gelöst waren, zutropfen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann etwa 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde schnell filtriert und ein reinweißer Rückstand neben einem gelb gefärbten Filtrat erhalten. Der Rückstand wurde auf dem Filter einige Male mit trockenem Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug 8 g, eine Schmelzpunktsbestimmung ergab den Schmp. 250° , also Triäthylaminchlorhydrat.

Vom Filtrat wurde der Äther durch einen Luftstrom, der durch Schwefelsäure, Chlorcalcium und Natronkalk ge-

gangen war, abgesogen. Als etwa die Hälfte des Äthers abgeblasen war, fiel noch Triäthylaminchlorhydrat, das abfiltriert, mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Es waren noch 0,15 g, so daß also im ganzen 8,15 g erhalten wurden, was der theoretischen Menge (8,2 g) entspricht.

Bei weiterem Absaugen färbte sich die Flüssigkeit tiefer, blieb aber vollkommen klar. Nach der Entfernung des Äthers wurden 7 g einer braunen, nicht gerade leicht beweglichen Flüssigkeit erhalten, die an der Luft intensiv nach Blausäure roch und deshalb im evakuierten Exsiccator aufbewahrt wurde. Es wurden Proben sowohl mit Trichlorcyanhydrin, wie auch mit Triäthylaminchlorhydrat geimpft, doch trat eine Krystallisation nicht mehr ein. Analysen des Körpers gaben jedoch keine stimmenden Werte für Dichloracetylcyanid.

0,1997 g gaben 0,1834 g CO_2 und 0,0485 g H_2O .

0,1312 g gaben 0,2559 g AgCl .

Berechnet für CHCl_2COCN :		Gefunden:
C	26,87	25,05 "
H	0,73	2,57 "
Cl	51,50	48,25 "

Das Analysenmaterial konnte nicht im Schiffchen abgewogen werden, es nahm beständig an Gewicht zu, wobei zugleich ein intensiver Geruch nach Blausäure auftrat.

a) 3,6 g der erhaltenen Flüssigkeit wurden mit Wasser versetzt, wobei Erwärmung eintrat, und etwas konzentrierte Salzsäure. Nach 18 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen fraktioniert, wobei Dichloressigsäure resultierte. (Wie sich bei anderen Versuchen herausstellte, ist zur Verseifung weder 18stündiges Erwärmen, noch der Zusatz von Salzsäure notwendig. Stehenlassen einer wäßrigen Lösung oder Erwärmen bis zum Verschwinden des Blausäuregeruchs, auch längeres Stehen der braunen Flüssigkeit an der Luft bewirkt vollständige Verseifung.) Analysen des bei der Verseifung erhaltenen Produktes gaben stimmende Werte für Dichloressigsäure.

0,1188 g gaben 0,0809 g CO_2 und 0,0150 g H_2O .

0,2468 g gaben 0,5422 g AgCl .

544 Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Berechnet für $C_4H_4O_2Cl_2$:		Gefunden:
C	18,33	18,56 %
H	1,53	1,41 "
Cl	54,16	54,85 " .

b) 3 g des erhaltenen braunen Öles wurden mit 3 g absolutem Alkohol versetzt, wobei ebenfalls Erwärmung eintrat. Mit überschüssigem Alkohol wurde dann auf dem Wasserbade 15 Stunden lang erwärmt. Der anfangs sehr starke Geruch nach Blausäure wurde gegen Schluß schwächer. Bei geringer Erwärmung wurde so lange ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet, bis Blausäure nicht mehr nachweisbar war. Die etwas braun gefärbte Flüssigkeit roch intensiv nach Ester. Eine Probe in Wasser gegeben sank darin unter; es wurde daher die ganze Menge einige Male mit Wasser gewaschen, dann mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen fraktioniert. Der größte Teil der nach dem Entfernen des Äthers bleibenden Flüssigkeit ging wasserhell bei 156° über und erwies sich nach Siedepunkt und Analysen als Dichloroessigester.

0,1685 g gaben 0,1891 g CO_2 und 0,0621 g H_2O .
 0,1759 g gaben 0,3204 g $AgCl$.

Berechnet für $C_4H_4O_2Cl_2$:		Gefunden:
C	30,53	30,61 %
H	3,85	4,12 "
Cl	45,18	45,06 " .

Darstellung von Dichloroacetylcyanid.

19 g Silbercyanid wurden mit 20 g Dichloroacetylchlorid übergossen. Es trat bald so hohe Erwärmung ein, daß die ganze Masse ins Sieden geriet. Nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen im Ölbade bei einer Temperatur von 110° wurde mit Äther verdünnt, filtriert und rektifiziert. Bei gewöhnlichem Druck ging bei 107° etwas unverbrauchtes Dichloroacetylchlorid über. Beim Weiterdestillieren im Vakuum destillierte die Hauptmenge bei 11 mm zwischen 103° und 117° . Aus dem so gewonnenen Produkt wurde eine Fraktion bei 12 mm und $111^\circ/113^\circ$ isoliert, die eine wasserklare, nach Nitril riechende, im Vakuum unzersetzt siedende Flüssigkeit darstellte. Mit der Flüssigkeit ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen er-

Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. 545

gaben, daß, je konzentrierter die Lösungen, das Molekulargewicht sich um so mehr dem der Dicyanformel $(\text{CHCl}_2\text{COCN})_2$, 276, nähert.

0,2297 g in 20,3 g Benzol gelöst ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,29^\circ$ (M. 195,1).

0,5448 g in 20,1 g Benzol gaben eine G. von $0,60^\circ$ (M. 225,9).

0,5806 g in 10 g Benzol gaben eine G. von $1,2^\circ$ (M. 241,9).

0,1842 g gaben 0,2791 g AgCl.

0,1543 g gaben 13,8 ccm N bei 16° und 742 mm.

Berechnet für C_2HONCl_2 :		Gefunden:
Cl	51,50	51,45 %
N	10,15	10,31 „

Versuche mit Dichloracetylcyanid.

1. 1 g Cyanid wurde mit 1 g Wasser gemischt. Beide hatten eine Temperatur von 18° . Beim Umschütteln löste sich das Cyanid klar in Wasser, wobei die Temperatur plötzlich auf 44° stieg und ein starker Geruch nach Blausäure auftrat. Die Lösung reagierte sauer, Blausäure wurde nachgewiesen.

2. 1 g Cyanid und 1 g absoluter Alkohol, beide von einer Temperatur 18° , wurden zusammengegeben, wobei das Thermometer sofort auf 66° stieg. In der Lösung waren Dichloressigester und Blausäure vorhanden.

3. 2 g Cyanid wurden mit Alkohol versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen. Nach dem Zusatz von Wasser wurde ausgeäthert und der Äther zur Entfernung der Blausäure mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine wasserklare Flüssigkeit, die den Siedepunkt des Dichloressigesters zeigte.

0,1720 g gaben 0,3128 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$:		Gefunden:
Cl	45,18	44,99 %

4. 2 g Cyanid wurden in Wasser gelöst und einige Zeit sich selbst überlassen. Zur Entfernung der Blausäure wurde auf 30° erwärmt und dabei ein Luftstrom durchgesogen. Nach dem Neutralisieren mit K_2CO_3 wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand wurde mit

546 Kötze: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Alkohol ausgezogen, aus dem beim Abkühlen das Kaliumsalz der Dichloressigsäure auskristallisierte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde eine K-Bestimmung ausgeführt:

	Berechnet:	Gefunden:
K	23,35	23,09 %.

Trichlormilchsäureester.

Über die Ergebnisse der Einwirkung von Anilin, Chinolin, Dimethylanilin, Diäthylamin in Alkohol, 1 und 2 Mol. Benzylamin in Äther finden sich nähere Angaben in der Dissertation S. 49—53.

Trichlormilchsäureester + 3 Mol. Benzylamin in trockenem Äther,



6 g Ester, gelöst in 25 g Äther, und 9 g Benzylamin, gelöst in 15 g Äther, wurden zusammengegeben und eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach 3 Tagen wurde filtriert und neben salzsaurem Benzylamin der in Wasser nicht lösliche und daher vom salzsauren Benzylamin leicht zu trennende Körper erhalten. (Beim Zusatz von mehr Äther zum Filtrat fielen übrigens noch neue Mengen der beiden Körper aus.) Einmal aus Ligroin umkristallisiert, hatte er den Schmp. 101° unscharf.

- I. 0,0660 g gaben 0,1388 g CO₂.
- II. 0,1362 g gaben 0,2334 g CO₂ und 0,0670 g H₂O.
- III. 0,1332 g gaben 8,8 ccm N bei 18° und 757 mm.
- IV. 0,1339 g gaben 0,1082 g AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:			
	C ₁₇ H ₁₆ ON ₂ Cl ₂ + 1 aq:	I.	II.	III.	IV.
C	57,79	57,36	57,20	—	— %
H	5,14	—	5,51	—	— „
N	7,94	—	—	7,57	— „
Cl	20,09	—	—	—	19,99 „

Über die Reaktion zwischen Ester und 3, 6 und 7 Mol. Benzylamin ohne Verdünnungsmittel vgl. Diss. S. 54—64, über

die Umsetzung von Ester und 1 und 3 Mol. Triäthylamin mit und ohne Äther S. 65—69.

Trichlormilchsäureester + 1 Mol Triäthylamin in trockenem Alkohol.

19,5 g Ester wurden in trockenem Äthylalkohol gelöst und zu der Lösung langsam 9 g Triäthylamin gegeben. Da außer einer geringen Erwärmung keine weitere Reaktion beobachtet werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch so lange auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, bis der Geruch nach Triäthylamin verschwunden war. Die Flüssigkeit blieb klar, färbte sich jedoch nach und nach und war am Schluß der Reaktion dunkelrot. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei.

Der Niederschlag wurde abgesogen und mit Äther gewaschen. Es wurden 8 g weiße Nadeln vom Schmp. 252°, also Triäthylaminchlorhydrat erhalten.

Das rot gefärbte Filtrat wurde mit einigen Tropfen Triäthylamin versetzt und nochmals auf dem Wasserbade einige Zeitlang erwärmt. Nach dem Erkalten fiel kein Niederschlag mehr. Da die berechnete Menge Triäthylaminchlorhydrat nicht erhalten wurde, mußte im überschüssigen Alkohol noch Chlorhydrat gelöst enthalten sein. Eine Probe der roten Flüssigkeit wurde daher mit trockenem Äther versetzt, und da ein starker Niederschlag entstand, die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther behandelt. Auf diese Weise wurden noch 4 g Triäthylaminchlorhydrat gewonnen, so daß jetzt die berechnete Menge vorhanden war.

Das rote Filtrat wurde fraktioniert und gab zwischen 180°—220° 12 g gelb gefärbtes Öl, aus dem bei einer erneuten Fraktion zwischen 180°—210° ein fast wasserhelles Produkt erhalten wurde (7 g). Die Menge des Rohproduktes kam der berechneten Menge zu erhaltenden Dichlorbrenztraubensäureesters nahe.

Neue Versuche gaben ähnliche Resultate. So wurden erhalten aus:

1. 27,7 g Trichlormilchsäureester: 16,8 g Triäthylaminchlorhydrat und 20 g roher Dichlorbrenztraubensäureester.

548 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

2. 42 g Trichlormilchsäureester: 26 g Triäthylaminchlorhydrat und 33 g roher Ester.

Im Vakuum wurde das Rohprodukt bei 13 mm zwischen 90° und 130° aufgefangen. Analysenmaterial wurde einer Fraktion von 12 mm und 115° entnommen. Analysen, deren Substanz gleichzeitig demselben Material entnommen und in ein Wägeröhrchen eingeschlossen wurde, zeigen übereinstimmende, aber keine richtigen Werte. Beim Wägen im offenen Schiffchen nahm der Körper beständig an Gewicht zu.

Die Analysen gaben Werte, die zwischen denen für Dichlorbrenztraubensäureester und Dichlorbrenztraubensäureester + 2 Wasser berechneten lagen.

Ia. 0,1590 g gaben 0,1717 g CO₂ und 0,0428 g H₂O.

Ib. 0,1728 g gaben 0,1867 g CO₂ und 0,0519 g H₂O.

	Berechnet für:			Gefunden:	
	O H ₂ O	1 H ₂ O	2 H ₂ O	Ia	Ib
C	32,63	29,56	27,15	29,28	29,47 %
H	3,26	3,94	4,98	3,89	3,36 „

IIa. 0,1271 g gaben 0,1458 g CO₂ und 0,0426 g H₂O.

IIb. 0,1532 g gaben 0,1778 g CO₂ und 0,0528 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden:	
	wie vorher.	IIa	IIb
C		31,28	31,65 %
H		3,75	3,86 „

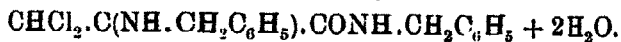
Dichlorbrenztraubensäureester scheint begierig Wasser aufzunehmen. Eine Probe wurde offen hingestellt; sie gab nach einiger Zeit analysiert stimmende Werte für Dichlorbrenztraubensäureester + 2H₂O.

I. 0,1482 g gaben 0,1456 g CO₂ und 0,0608 g H₂O.

II. 0,1343 g gaben 0,1330 g CO₂ und 0,0558 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₆ H ₅ O ₂ Cl ₂ ·2 H ₂ O:	I	II
C	27,15	27,16	27,01 %
H	4,98	4,65	4,65 „

Dichlorbrenztraubensäureester + 2 Mol Benzylamin
in Äther,



4,4 g des aus Trichlormilchsäureester und Triäthylamin in alkoholischer Lösung erhaltenen Esters wurden in trockenem

Äther mit 4,3 g Benzylamin zusammengebracht. Da die eintretende geringe Erwärmung bald nachließ und sich nur wenig Niederschlag abgeschieden hatte, wurde längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde ein weißer Niederschlag abfiltriert, aus dem ein Teil (Benzylaminchlorhydrat) mit Wasser gelöst wurde. Das in Wasser Unlösliche wurde auf Ton getrocknet und gab aus Methylalkohol umkrystallisiert glänzende weiße Blättchen vom Schmp. 220°—221°. Der Schmelzpunkt ergab denselben Körper, der auch aus Trichlormilchsäureester + 3 Mol Benzylamin erhalten wurde, von dem aber infolge seiner geringen Menge keine Analyse angefertigt werden konnte. Die Analyse ergab hier ebenfalls das Benzylimin des Dichlorbrenztraubensäurebenzylamids + 2 H₂O.

0,1019 g gaben 0,2026 g CO₂ und 0,0510 g H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ ON ₂ Cl ₂ · 2 aq:		Gefunden:
C	54,97	54,95 %
H	5,43	5,60 „

Als vom Filtrat der Äther abdestilliert wurde, trat gegen Schluß unter Abscheidung von Krystallen eine Reaktion ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde wiederum Äther zugesetzt, in dem der Niederschlag nicht löslich war, und bis zum andern Tage stehen gelassen. Filtriert, erwies sich der Niederschlag nur zum geringen Teil in Wasser löslich. Das nach dem Trocknen auf Ton erhaltene weiße amorphe Produkt wurde aus Methylalkohol in feinen weißen Nadeln gewonnen und zeigte zwei Schmelzpunkte: 1. 104°, 2. um 150°. Die Analyse ergab wiederum das Benzylimin des Dichlorbrenztraubensäurebenzylamids + 2 H₂O.

0,1217 g gaben 0,2458 g CO₂ und 0,0592 g H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ ON ₂ Cl ₂ + 2 aq:		Gefunden:
C	54,97	55,08 %
H	5,43	5,44 „

Dichlorbrenztraubensäureester + Salzsäure.

7 g Ester wurden mit konz. Salzsäure, die mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt war, bis eine Stunde nach

550 Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

der Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde so lange mit Äther ausgezogen, bis 1 Tropfen nach dem Verdunsten keinen Rückstand mehr ließ. Der Ätherauszug wurde einen Tag lang mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Ein Teil der bleibenden Flüssigkeit wurde in einem verschlossenen Gefäß in eine Kältemischung gestellt. Die Flüssigkeit wurde zäher und schied beim Umschütteln Krystalle ab. Nach einiger Zeit war alles zu einem trockenen, festen, gipsartigen Kuchen erstarrt, der im Geruch an Trichlormilchsäure erinnerte. Der Luft ausgesetzt, trat unter Feuchtwerden Erwärmung ein. Der Kuchen wurde zerkleinert und auf ein Uhrglas gebracht. Nach etwa 2 Stunden war die ganze Masse wieder vollkommen trocken.

Bei den Versuchen, den Körper zu reinigen, wurden die besten Resultate durch Lösen in Äther und Fällen mittels Ligroin erzielt. Der Körper schied sich in schönen reinweißen Krystallen ab, die den Schmp. 119° hatten.

Die Analyse ergab Dichlorbrenztraubensäure + $1\text{H}_2\text{O}$.

0,1514 g gaben 0,1188 g CO_2 und 0,0330 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2 + 1\text{aq}$:		Gefunden:
C	20,57	20,50 %
H	2,30	2,44 „

Der andere Teil des Rückstandes wurde fraktioniert. Der bei 215° — 220° aufgefangene Übergang erstarrte nach einem Tage langsam. Nach einer Woche war alles in eine trockene weiße Masse verwandelt. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab den Schmp. 110° , die Analyse stimmende Werte für Dichlorbrenztraubensäure + $1\text{H}_2\text{O}$.

0,1497 g gaben 0,1133 g CO_2 und 0,0324 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2 + 1\text{aq}$:		Gefunden:
C	20,57	20,64 %
H	2,30	2,42 „

Erhalten wurden aus 7 g Dichlorbrenztraubensäureester 6 g Säure.

Dichlorbrenztraubensäure + Wasser.

5 g Säure wurden in Wasser gelöst und längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Am Geruch war die Bildung von Dichloracetaldehyd bereits nachweisbar. Nach Pinner¹⁾ wurde versucht, den Dichloracetaldehyd in Glyoxim überzuführen. Zu der wäßrigen Lösung wurde Hydroxylaminchlorhydrat im Überschuß gesetzt und mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit wurde einige Zeitlang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und dafür gesorgt, daß sie alkalisch blieb. Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgezogen, der Äther verdunsten lassen und eine hellbraune krystalline Masse erhalten. Aus Wasser umkrystallisiert wurden leicht braun gefärbte Krystalle vom Schmp. 177° erhalten.

0,1323 g gaben 0,1312 g CO_2 und 0,0563 g H_2O .

0,1136 g gaben 31,4 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$:

C	27,37
H	4,55
N	31,82

Gefunden:

27,05 %
4,76 „
31,74 „ .

Trichlormilchsäure + 1 Mol Triäthylamin
in trockenem Äther.

19 g Trichlormilchsäure und 10 g Triäthylamin wurden in trockenem Äther gelöst und 10 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Es wurden wie vorher zwei Schichten erhalten, doch war dieses Mal die untere mit Krystallen durchsetzt und die obere hellbraun gefärbt.

Die ätherische Lösung wurde abgehoben und der Krystallbrei einige Male mit frischem Äther ausgezogen. Die Ätherauszüge wurden zusammen fraktioniert und gaben zwischen 90° und 125° eine Flüssigkeit, die nach Dichloracetaldehyd roch und mit ammoniakalischem Silbernitrat den Silberspiegel zeigte. Auch hier wurde nach dem von Pinner angewandten Verfahren Glyoxim dargestellt.

¹⁾ Ber. 17, 2000 (1884).

552 Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Das erhaltene Glyoxim hatte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 177°.

0,0866 g gaben 0,0861 g CO₂ und 0,0345 g H₂O.

0,1288 g gaben 36,4 ccm N bei 19° und 730 mm.

Berechnet für C₂H₄O₂N₂:

C 27,27

H 4,55

N 31,82

Gefunden:

27,12 %

4,50 „

31,78 „

Die Angaben über die Einwirkung von Trichlormilchsäure und Dichloracetaldehyd auf Benzylamin, auf die wir im theoretischen Teile kurz eingegangen sind, finden sich in der Dissertation S. 70—84.

Göttingen, 19. September 1913.

Stereochemie der halogensubstituierten Bernsteinsäuren;

von

Bror Holmberg.

(II. Mitteilung.)



In dieser Mitteilung wird die Beschreibung meiner Versuche mit der l-Brombernsteinsäure fortgesetzt.¹⁾ Die benutzte Säure wurde aus Asparaginsäure, Stickoxyd und Brom dargestellt und aus Wasser umkrystallisiert, so daß sie als reine linksdrehende Form anzusehen ist.

I. Kinetik der Bromabspaltung (Fortsetzung).

In der vorigen Mitteilung wurde angenommen, daß die Brombernsteinsäure in neutraler Lösung primär Bromid abspaltet und in Äpfellactonsäure übergeht. Daß die Bromidbildung nicht dem monomolekularen Zeitgesetz folgt, wurde darauf zurückgeführt, daß die Äpfellactonsäure besonders in saurer Lösung rückwärts Bromid addiert unter Regenerierung der Brombernsteinsäure. Zur Prüfung dieser Annahme wurden die folgenden Versuche gemacht, in denen das ausgeschiedene Brom in kleinen Zeitintervallen durch Silbernitrat ausgefällt wurde.

Serie 1. 2,2 g l-Brombernsteinsäure wurden in 80 ccm Wasser gelöst und mit 20,70 ccm 1,047-n Natron neutralisiert. Nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung wurde das Gemisch im Thermostat bei 25,0° aufbewahrt, und nach bestimmten Zeiten wurde 1,165-n Silbernitrat zum Farbumschlag zugesetzt. In der Tabelle bedeutet ccm Ag die bei der betreffenden Zeit, St (in Stunden), zusammen zugesetzte Menge Silbernitratlösung und $A-x$ die noch unzersetzte Menge

¹⁾ I. Mitteilung: dies. Journ. [2] 87, 456 (1918).

554 Holmberg: Stereochemie der halog. Bernsteinsäuren.

Brombernsteinsäure in Kubikzentimetern Silbernitratlösung ausgedrückt.

$$C = \frac{1}{0,4343 \text{ St}} \cdot \log \frac{A}{A-x} \cdot - A = 0,108 \frac{\text{Mol}}{\text{L}} = 9,30 \text{ ccm}$$

Silbernitratlösung. — Konzentration der Natriumsalze

$$= 0,216 \frac{\text{g-Äquiv.}}{\text{L}}$$

St	ccm Ag	A - x	C
0,5	0,86	8,44	0,194
1	1,65	7,65	0,195
1,5	2,28	7,02	0,189
2,5	3,48	5,82	0,187
3,5	4,46	4,84	0,187
5	5,71	3,59	0,190
7	7,05	2,25	0,203
9	8,19	1,11	—
12	9,28	0,02	—

$$C = 0,192$$

Serie 2. 2,2 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 20,20 ccm 1,047-n Natron neutralisiert und wie in der vorigen Serie behandelt. $A = 0,524 \frac{\text{Mol}}{\text{L}} = 9,08 \text{ ccm Ag-Lösung}$. — Konzentration der Natriumsalze = $1,05 \frac{\text{g-Äquiv.}}{\text{L}}$.

St	ccm Ag	A - x	C
0,5	0,95	8,13	0,221
1	1,74	7,34	0,213
1,5	2,51	6,57	0,216
2,5	3,81	5,27	0,218
3,5	4,83	4,25	0,217
5	5,98	3,10	0,215
7	7,14	1,94	0,220
9	7,97	1,11	—
12	8,81	0,27	—

$$C = 0,217$$

Wie ersichtlich, erhält man auf diese Weise tadellose Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. Nur scheint die Konstante von der Anfangskonzentration etwas abhängig zu sein, aber wie die folgende Serie zeigt, ist dies auf eine schwache Beschleunigung durch das Natriumion zurückzuführen.

Serie 3. Wie Serie 1, aber es wurden auch 6,8 g Natriumnitrat zugefügt. $A = 0,108 \frac{\text{Mol}}{\text{L}} = 9,30 \text{ ccm Ag-Lösung.}$ —
 Konzentration der Natriumsalze = $1,01 \frac{\text{g-Äquiv.}}{\text{L}}$.

St	ccm Ag	A - x	C
1	1,80	7,50	0,215
1,5	2,54	6,76	0,213
2,5	3,85	5,45	0,214
3,5	4,95	4,35	0,217
5	6,27	3,03	0,224
7	7,31	1,99	0,220

$$C = 0,217$$

Durch Zusatz von Natriumnitrat, so daß die Konzentration der Natriumsalze ungefähr gleich groß wie in Serie 2 wurde, konnte also dieselbe Geschwindigkeitskonstante wie in dieser Serie erhalten werden, obgleich die Konzentration an brombernsteinsäurem Salz anfangs nur denselben Wert wie in Serie 1 hatte. Der Effekt des Natriumions ist allerdings sehr klein, und daß er nicht groß sein konnte, ging schon daraus hervor, daß gute Konstanten erhalten werden konnten, obgleich das Totalvolumen in jeder Serie durch Zusatz von Silbernitratlösung ein wenig vergrößert wurde.¹⁾

Wenn die Äpfellactonsäure nur in saurer Lösung mit Bromiden rückwärts Brombernsteinsäure gibt, sollte es möglich sein, einen monomolekularen Verlauf der Bromabspaltung dadurch zu erzielen, daß die Lösung verhindert wird, sauer zu werden. Inwieweit dies zutrifft, wird durch die folgende Serie gezeigt.

Serie 4. Versuch 1. 2,2 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 20,30 ccm 1,047-n Natron neutralisiert und bei 25° aufbewahrt. Ungefähr alle 10 Minuten wurden 1—2 Tropfen Lauge zugesetzt, so daß die Lösung immer schwach alkalisch war. Nach $\frac{3}{4}$ Stunde wurde mit 1,165-n Silbernitrat und Kaliumchromat titriert, wobei 1,37 ccm verbraucht wurden.

Versuch 2. Zur Neutralisation der Brombernsteinsäure wurden 20,50 ccm Lauge verbraucht. Im übrigen wie in

¹⁾ Andererseits wird die Lösung allmählich sauer, was einen unscharfen Umschlag und daher einen etwas zu großen Verbrauch an Silbernitrat bei den letzten Titrierungen verursacht.

556 Holmberg: Stereochemie der halog. Bernsteinsäuren.

Versuch 1. Silbertitrierung nach $1\frac{1}{2}$ Stunden. Verbrauch 2,85 ccm.

Versuch 3. Genau wie Versuch 1, aber Silbertitrierung nach 3 Stunden. Verbrauch 4,04 ccm. Eine Zusammenstellung der Resultate zeigt die folgende Tabelle:

A: in $\frac{\text{Mol}}{L}$	in ccm Ag	St	ccm Ag	A-x	C
0,524	9,12	0,75	1,87	7,75	0,217
"	9,21	1,5	2,85	6,86	0,196
"	9,12	3	4,04	5,08	0,195

Der erste Wert der Geschwindigkeitskonstante ist identisch mit der in Serie 2 erhaltenen Konstante, aber mit Fortschreiten der Reaktion geht die Bromionproduktion etwas langsamer, als das monomolekulare Zeitgesetz fordert, was auf einer langsamen Rückläufigkeit der Reaktion auch in nicht saurer Lösung beruhen dürfte. Hiermit stehen auch die von H. J. Johansson¹⁾ mittels derselben Methode in verdünnten Lösungen erhaltenen Resultate in guter Übereinstimmung, wie die folgende Tabelle zeigt:

Anwesendes Metallion	A in $\frac{\text{Mol}}{L}$	C
[Na ⁺] = 0,150	0,0200	0,152 *)
= 0,080	0,0400	0,145
= 0,040	0,0200	0,144
[K ⁺] = 0,040	0,0200	0,144
[Ba ⁺⁺] = 0,075	0,0400	0,152 *)
= 0,040	0,0400	0,143
= 0,020	0,0200	0,144
[Sr ⁺⁺] = 0,020	0,0200	0,144

*) Beim Fortschreiten der Reaktion wurde die Konstante langsam kleiner.

Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß die Geschwindigkeit der Bromabspaltung unabhängig von der Natur des anwesenden Kations ist, aber langsam größer wird, wenn die Kationkonzentration vergrößert wird.

Hiermit ist also gezeigt, daß die Bromionabspaltung aus der Brombernsteinsäure in neutraler Lösung ein rein monomolekularer Vorgang ist, der nur wenig von Metallionen beschleunigt wird. Diese Beschleunigung dürfte darauf beruhen,

¹⁾ Z. physik. Chem. 81, 581 (1913).

daß irgend eine der Molekülgestaltungen $\bar{O}COCHBrCH_2COOM$, $MOCOCHBrCH_2CO\bar{O}$ oder $MOCOCHBrCH_2COOM$ etwas schneller als das zweiwertige Ion, $\bar{O}COCHBrCH_2CO\bar{O}$, zerfällt. Die Beteiligung nicht vollständig dissoziierter Moleküle an der Reaktion dürfte jedoch zu unwesentlich sein, um einen Unterschied in stereochemischer Hinsicht bedingen zu können, und dies wird daraus bestätigt, daß (wie im Kapitel III gezeigt wird) das in 0,5-molarer Lösung entstehende Produkt fast reine aktive Form ist. Die chemischen Eigenschaften des primär gebildeten Stoffes werden unten ausführlich beschrieben, wobei gezeigt wird, daß die aus den kinetischen Versuchen gezogene Folgerung, daß es sich um eine Propiolacton- β -carbon-säure (Äpfellactonsäure) handelt, als richtig angesehen werden muß. Aus Johanssons Untersuchung geht hervor, daß auch in alkalischer Lösung Äpfellactonsäure mit einer von der Anwesenheit des Alkalis unabhängigen Geschwindigkeit gebildet wird, und die in Zusammenhang mit den Racemisierungsversuchen gemachten Titrierungen (Kapitel IV unten) zeigen, daß dieselbe Reaktion auch in sauren Lösungen stattfinden kann. In alkalischer Lösung kommt eine Parallelreaktion hinzu, nämlich die Fumarsäurebildung, welche bimolekular verläuft, und deren Geschwindigkeit stark von Natur und Konzentration anwesender Metallionen abhängig ist (Johansson). Auch in saurer Lösung ist eine Fumarsäurebildung möglich, die monomolekular verläuft¹⁾ und um so mehr zur Hauptreaktion wird, je stärker sauer die Lösung ist. Da praktisch alle Äpfelsäure zweifellos erst sekundär durch Verseifung der Äpfellactonsäure entsteht, ist es also vorteilhaft, die Lösung möglichst neutral zu halten, solange noch unzersetzte Brombernsteinsäure vorhanden ist, wenn man möglichst gute Ausbeute an Äpfelsäure erzielen will. Welche verblüffende Bedeutung die Reaktion der Lösung während der Verseifung der Äpfellactonsäure für die stereochemischen Eigenschaften der entstehenden Äpfelsäure hat, wird unten gezeigt.

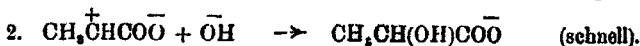
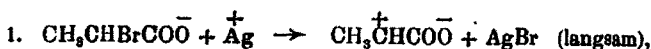
Schließlich sei bemerkt, daß die obige Darlegung nur auf Versuche gestützt ist, welche mit höchstens 0,6-molaren Lösungen

¹⁾ W. Müller, Z. physik. Chemie 41, 493 (1902). Wegen anderer Literatur siehe bei Johansson (a. a. O.) und meine vorige Mitteilung.

gemacht sind, und diese Konzentration wird auch in den stereochemischen Versuchen in den beiden folgenden Kapiteln nicht wesentlich überschritten. Ob in noch konzentrierteren Lösungen neue Komplikationen eintreten, wird Hr. G. Senter¹⁾ überlassen zu ermitteln.

II. Aktivität der bei Zersetzung von l-Brombernsteinsäure bei Gegenwart von Silbersalzen entstehenden Äpfelsäure.

Gegenwart von Silbersalzen beschleunigt stark die Hydrolyse halogensubstituierter Fettsäuren.²⁾ Wenigstens zum Teil wird von G. Senter³⁾ „a plausible explanation“ hierfür gegeben, indem er meint „that the silver bromide formed in the course of the reaction exerts a catalytic influence“. E. Biilmann⁴⁾ meint, daß der Reaktionsmechanismus durch das folgende Schema zu repräsentieren ist, wobei die Brompropionsäure als Beispiel gewählt ist:



J. Gadamer⁵⁾ schließlich hat eine Ansicht entwickelt, welche wohl kinetisch mit der Biilmannschen zusammenfällt, wenn sie auch in stereochemischer Hinsicht das entgegengesetzte Resultat geben soll.

Eine kinetische Prüfung der Euler⁶⁾-Biilmann-Gadamerschen Reaktionsgleichungen ist nicht bei der Brombernsteinsäure möglich, weil das Silbersalz dieser Säure viel zu schwerlöslich ist. Dagegen geht aus den oben beschriebenen Messungen hervor, daß eine katalytische Einwirkung des Bromsilbers nicht kinetisch merkbar ist, wenn es sich um die Zersetzung der Brombernsteinsäure handelt.

Über den stereochemischen Effekt der Halogensilberkatalyse hat Senter sich meines Wissens nicht geäußert, aber

¹⁾ Ber. 45, 2921 (1912).

²⁾ H. Euler, Ber. 39, 2726 (1906); G. Senter, Journ. chem. Soc. 97, 346 (1910); 99, 95 und 1049 (1911).

³⁾ Journ. chem. Soc. 97, 350 (1910).

⁴⁾ Ann. Chem. 388, 338 (1912).

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 87, 344 (1913).

⁶⁾ A. a. O.

jedenfalls zeigen die zwei ersten Versuche hier unten, daß man auch beim Ausfällen des Broms mit Silbernitrat in kurzen Intervallen (also wiederholtem Einbringen von frischem Bromsilber) ganz dieselben stereochemischen Verhältnisse bekommt, wie wenn kein Silberbromid mit im Spiel ist.

Biilmann sowohl als Gadamer meinen, daß das Herausholen des Broms mittels Silberion zu dem stereochemisch entgegengesetzten Produkt als die Hydrolyse mit Alkali führen soll, aber während Biilmann der Meinung ist, daß die bei Gegenwart von Silbersalzen entstandene Oxyssäure dieselbe Konfiguration wie die halogensubstituierte Säure hat, meint Gadamer, daß dabei Konfigurationswechsel passiert.

Wie es nun auch bei anderen halogensubstituierten Säuren sein mag, so zeigen die zwei letzten Versuche hier unten, daß es für den stereochemischen Charakter der aus der l-Brombernsteinsäure entstehenden Äpfelsäure völlig gleichgültig ist, ob Silbersalze anwesend sind oder nicht, denn es sind ganz dieselben Resultate hier wie früher (Mitteilung I) bei Natriumsalzen erhalten worden.

Versuch 1. 2,2 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 20,7 ccm 1,047-n Natron neutralisiert, bei 25° aufbewahrt und nach Zeiten wie in Serie 2, Kap. I mit gleichen Mengen 1,165-n Silbernitrat wie in dieser Serie versetzt. Nach 12 Stunden wurde das Bromsilber abgesaugt¹⁾ und gewaschen und das Filtrat mit derselben Lauge neutralisiert, wobei 2,4 ccm verbraucht wurden. Da praktisch alles Brom ausgetreten sein mußte, waren also nur 23% der ganzen möglichen Menge Äpfelsäure gebildet, und folglich 77% des Ausgangsmaterials als Äpfellactonsäure vorhanden. Die neutrale Lösung wurde bei 25° aufbewahrt. Nach 12 Stunden wurden dann 1,5 ccm, nach noch 24 Stunden 1,6 ccm und nach noch 48 Stunden 0,6 ccm Natron verbraucht. Zur Vervollständigung der Verseifung der Äpfellactonsäure wurde die Lösung dann einige Stunden lang erhitzt, wonach 3,1 ccm Lauge zur Neutralisation verbraucht wurden. Zusammen waren also 9,2 ccm, berechnet 10,3 ccm, Lauge verbraucht. Nach Zusatz von 4 ccm 5-n Chlor-

¹⁾ Um sogleich ein klares Filtrat zu erhalten, wurde gewöhnlich etwas Blutkohle zugesetzt.

wasserstoffsäure wurde die Lösung bei 50°—60° eingedunstet, bis Krystalle sich auszuscheiden begannen. Dann wurde Aceton zugesetzt und die dabei ausgefallten Salze abfiltriert. Nach Abdunsten des Acetons wurde der Rückstand wieder in etwas Wasser gelöst und in derselben Weise abgedunstet und mit Aceton behandelt. Nach Abdunsten des Acetons wurde dann der Rückstand im Exsiccator getrocknet und so mit Essigester extrahiert. Nach Verdunsten des Essigesters wurde der Rückstand über Kali und Schwefelsäure getrocknet und schließlich in etwas Wasser gelöst.

2,0 ccm dieser Lösung verbrauchten 12,10 ccm 0,1050-n Baryt, entsprechend 0,0851 g Apfelsäure. 8,00 ccm (= 0,3404 g Säure) wurden mit einem halben Mol Ammoniummolybdat pro Mol Äpfelsäure und mit Wasser zu 20,00 ccm versetzt, wonach $\alpha_D = + 4^\circ 42'$, $[\alpha]_D = + 276^\circ$ gefunden wurde. Das Gemisch bestand also aus 68% l- und 32% d-Äpfelsäure. Wenn die linksdrehende Brombernsteinsäure und die rechtsdrehende Äpfelsäure dieselbe Konfiguration haben (siehe Kap. III), berechnet sich hieraus der Umkehrungsgrad¹⁾ zu $\varphi = 0,68$.

Versuch 2. Anfangs identisch mit Versuch 1. Nach Absaugen des Bromsilbers wurde das Filtrat mit 2,7 ccm Lauge neutralisiert, entsprechend 74% Lactonsäure in der Lösung.

¹⁾ Mit Umkehrungsgrad, φ , möchte ich die Zahl bezeichnen, die angibt, welcher Bruchteil des Reaktionsproduktes die dem Ausgangsstoff entgegengesetzte Konfiguration hat. (Sind mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome in demselben Molekül vorhanden, so hat man offenbar für jedes asymmetrische System einen gesonderten φ -Wert zu bestimmen. Dieser Begriff kann auch bei Umwandlungen von geometrischen Isomeren und bei Additionen an mehrfachen Bindungen unter Bildung von neuen stereoisomeren Stoffen, bzw. dem umgekehrten Vorgang, Verwendung finden.) Daß es zurzeit in den meisten Fällen außerordentlich schwierig ist, den φ -Wert einer Reaktion zu bestimmen, ist allerdings wahr, aber es scheint mir notwendig, hier nach zuverlässigen quantitativen Auswegen zu suchen, damit die dynamische Stereochemie eine sichere experimentelle Basis erhält, denn es ist zweifellos, daß der Umkehrungsgrad nicht nur von der Natur der reagierenden Stoffe, sondern auch von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verdünnung, Anwesenheit „katalysierender“ Stoffe usw.) abhängig ist. Die größte prinzipielle Schwierigkeit wird in der Entscheidung bestehen, ob $\varphi > 0,5$ oder $\varphi < 0,5$ ist, oder mit anderen Worten, ob die Reaktion stereochemisch „abnorm“ oder „normal“ ist. Ist nur hier eine Wahl getroffen, so wird es im allgemeinen möglich (wenn auch oft mit großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft) sein, den Zahlenwert von φ bei einer Reaktion, in der nur ein asymmetrisches System beteiligt ist, zu bestimmen.

Nach Zusatz von noch 7,3 ccm Lauge wurde die Lösung drei Tage lang bei 25° sich selbst überlassen. Da der Farbumschlag nach dieser Zeit verblaßt war, wurde noch 1,0 ccm Lauge zugefügt. Nach 5 Tagen wurden dann 4,3 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und die Äpfelsäure wie in dem vorigen Versuch isoliert.

2,00 ccm Lösung verbrauchten 22,35 ccm 0,1050-n Baryt = 0,1572 g Äpfelsäure. 6,00 ccm (= 0,4716 g Säure), mit Molybdat und Wasser wie oben versetzt, zeigten $\alpha_D = -7^\circ 50'$; $[\alpha]_D = -332^\circ$. Das Gemisch bestand also aus 72% d- und 28% l-Äpfelsäure, also $\varphi = 0,28$.

Versuch 3. 4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit aus 31 ccm 1,30-n Silbernitratlösung gefälltem und gut gewaschenem Silberoxyd (1 Mol) und ca. 300 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wurde dann und wann umgeschüttelt und blieb so einen Monat lang bei ca. 20° stehen. Der Bodensatz wurde dann abgenutscht und mit einer Lösung von 2,5 g Chlornatrium in ca. 100 g Wasser digeriert. Nach Filtrieren verbrauchte das Filtrat zur Neutralisation 0,6 ccm 1,05-n Kali, und nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde dieselbe Menge Lauge verbraucht. Die ganze Menge l-Brombernsteinsäure war also praktisch vollständig zersetzt. Nach Zusatz von 10 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure wurde die gebildete Äpfelsäure wie gewöhnlich isoliert.

2,00 ccm der zum Schluß erhaltenen Lösung verbrauchten 19,70 ccm 0,1050-n Baryt, 0,1886 g Äpfelsäure entsprechend. 6,00 ccm (= 0,4158 g Säure), mit Molybdat und Wasser wie oben versetzt, zeigten $\alpha_D = +4^\circ 28'$; $[\alpha]_D = +215^\circ$. Die Säure bestand also aus 64% l- und 36% d-Äpfelsäure; $\varphi = 0,64$.

Der flüssige Teil des ursprünglichen Reaktionsgemisches wurde mit einer Lösung von 2 g Chlornatrium in etwas Wasser versetzt, wobei 1,4 g Chlorsilber ausgefällt wurden. Nach Filtrieren verbrauchte die Lösung 14,9 ccm 1,05-n Natron zur Neutralisation, und nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurden nur noch 0,4 ccm Lauge verbraucht, so daß auch hier praktisch keine unzersetzte l-Brombernsteinsäure enthalten sein konnte. Nach Zusatz von 10 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure wurde die Äpfelsäure wie gewöhnlich isoliert.

2,00 ccm Äpfelsäurelösung verbrauchten 14,51 ccm 0,1050-n Baryt, 0,1020 g Säure entsprechend. 6,00 ccm (= 0,3060 g Säure) zeigten nach Zusatz von Molybdat und Wasser wie oben $\alpha_D = +3^\circ 10'$; $[\alpha]_D = +207^\circ$

562. Holmberg: Stereochemie der halog. Bernsteinsäuren.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung zu 68,5%, l- und 36,5%, d-Äpfelsäure, also $\varphi = 0,635$.

Versuch 4. 4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit aus 50 ccm 1,30-n Silbernitratlösung bereitetem Silberoxyd (1,6 Mol) und ca. 300 g Wasser während 39 Tagen bei ca. 20° turbiniert. Die nach dieser Zeit abgenutzte, ungelöste Masse wurde mehrmals mit heißem Wasser ausgelaugt und die so erhaltene Lösung mit Natriumchlorid versetzt und eingedunstet. Nach Abfiltrieren des Chlorsilbers verbrauchte das Filtrat zur Neutralisation 2,5 ccm 1-n Natron, was jedenfalls keiner allzu großen Menge unzersetzter l-Brombernsteinsäure entspricht. 10 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure wurden dann zugesetzt und die Äpfelsäure wie gewöhnlich isoliert.

2,00 ccm verbrauchten 17,16 ccm 0,1050-n Baryt, 0,1207 g Äpfelsäure entsprechend (2,00 ccm derselben Lösung ergaben nach Eintrocknen im Exsiccator über Schwefelsäure 0,1226 g Säure). 6,00 ccm (= 0,3621 g Säure) zeigten nach Zusatz von Molybdat und Wasser wie oben $\alpha_D = -4^\circ 16'$; $[\alpha]_D = -236^\circ$. Das Gemisch enthielt also 34,5% l- und 65,5% d-Äpfelsäure, woraus $\varphi = 0,345$.

Das Filtrat nach der Fällung in dem ursprünglichen Reaktionsgemisch wurde mit 1 g Chlornatrium versetzt, wobei nur unbedeutende Fällung erhalten wurde, entsprechend der Schwerlöslichkeit des Silbermalats. Nach Filtrieren und vierstündigem Erhitzen wurden nur 0,3 ccm 1-n Natron verbraucht.

Nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure usw. wie gewöhnlich wurde eine Lösung von Äpfelsäure erhalten, von welcher 2,00 ccm 4,94 ccm 0,1050-n Baryt verbrauchten, also enthaltene Säure 0,0347 g. 6,00 ccm (= 0,1041 g Säure) zeigten nach Zusatz von Molybdat wie oben und Wasser zu 10,00 ccm $\alpha_D = -3^\circ 1'$; $[\alpha]_D = -290^\circ$, was also ein Gemisch von 31% l- und 69% d-Äpfelsäure, $\varphi = 0,31$, ergibt.

Hier wie in den in der vorigen Mitteilung beschriebenen Versuchen mit Natriumsalzen allein bestimmt offenbar die Reaktion der Lösung während der Verseifung der Äpfellactonsäure, welche Drehungsrichtung die entstehende Äpfelsäure bekommt. Ob dies auch bei der Zersetzung der l-Brombernsteinsäure bei Gegenwart anderer Metallionen der Fall ist, werden wohl kommende Untersuchungen lehren, aber ich bin schon jetzt geneigt, dies anzunehmen, und bei den Versuchen

von Walden¹⁾, welche nicht hiermit in Übereinstimmung stehen, möchte ich die Heterogenität der Reaktionsgemische und die [von Walden selber betonte²⁾] Schwierigkeit, die Versuche zu reproduzieren, hierfür verantwortlich machen.

Der Schluß, daß die aus der l-Brombernsteinsäure entstehende Äpfellactonsäure in saurer Lösung l- und in alkalischer Lösung d-Äpfelsäure gibt, wird in dem folgenden Kapitel noch ausführlicher bestätigt.

III. Eigenschaften der Äpfellactonsäure.

Dank der Schwerlöslichkeit des äpfelsauren und des l-brombernsteinsauren Silberoxyds ist es leicht, eine Lösung darzustellen, welche praktisch nur Natriumnitrat und äpfellactonsaures Natron enthält, und mit solchen Lösungen wurden einige chemische Eigenschaften der Äpfellactonsäure festgestellt. Die Reindarstellung dieser Säure gelang jedoch noch nicht, wenn auch Versuch 4 einen einigermaßen gangbaren Weg darbieten zu können scheint. Wegen des großen Interesses dieser Säure in physikalisch-chemischer sowohl als in stereochemischer und organisch-präparativer Hinsicht werde ich die Bemühungen fortsetzen, sie in reiner Form zu isolieren.

Versuch 1. 4,4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 40,3 ccm 1,05-n Natron neutralisiert und bei 25° in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Serie 2, Kap. I, nach den folgenden Zeiten mit den angeführten Mengen 1,165-n AgNO₃ versetzt:

St:	0,5	1	1,5	2,5	3,5	5	7	9	10,5
ccm Ag:	1,90	1,60	1,55	2,60	2,05	2,30	2,40	1,60	2,00
Σ Ag:	1,90	3,50	5,05	7,65	9,70	12,00	14,40	16,00	18,00

(ber. 18,1 ccm)

Nach noch zwei Stunden wurde das ausgeschiedene Silber abgesaugt und das Filtrat mit 4,6 ccm 1,05-n Natron neutralisiert (entsprechend 28% Äpfelsäure und 77% Äpfellactonsäure), wonach 18 ccm 1,165-n AgNO₃ zugesetzt wurden. Dabei wurden 2,2 g weißes, pulverförmiges Salz ausgefällt, welches abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde. Gemäß Analysen bestand das Salz zum größten

¹⁾ Ber. 32, 1833 (1899).

²⁾ A. a. O. S. 1842—1843.

Teil aus äpfelsaurem Silberoxyd (berechnete Ausbeute 1,7 g), welches etwas l-brombernsteinsaures Silberoxyd enthielt. Da die in dem Salz enthaltene Äpfelsäure in schwach saurer Lösung entstanden ist, soll sie vorzugsweise aus l-Äpfelsäure bestehen, und dies wurde auch durch die folgenden Versuche bestätigt: Die Silbermalatfällungen von den Versuchen 11 und 13 unten wurden zusammen mit 22 ccm 1,03-n Natron bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt; nach Abfiltrieren des Silberoxyds wurde das Filtrat mit 6 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure versetzt und die Äpfelsäure wie gewöhnlich isoliert.

2,00 ccm der schließlich erhaltenen Lösung verbrauchten 18,05 ccm 0,1258-n Natron = 0,1100 g Äpfelsäure. 6,00 ccm (= 0,3300 g Säure) zeigten nach Zusatz von Molybdat wie oben und Wasser zu 20,00 ccm $\alpha_D = + 2^\circ 57'$; $[\alpha]_D = + 179^\circ$, woraus sich die Zusammensetzung zu 62% l- und 38% d-Äpfelsäure berechnet.

Die Silbermalatfällungen von den Versuchen 6 und 12 unten wurden zusammen mit 25 ccm 1-n Chlorwasserstoffsäure geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Silberchlorids wurde die Äpfelsäure in gewöhnlicher Weise isoliert.

2,00 ccm der Lösung verbrauchten 16,60 ccm 0,1258-n Natron = 0,1399 g Äpfelsäure. 6,00 ccm (= 0,4197 g Säure), mit Molybdat und Wasser wie oben versetzt, zeigten $\alpha_D = + 3^\circ 25'$; $[\alpha]_D = + 163^\circ$, woraus sich die Zusammensetzung zu 61% l- und 39% d-Äpfelsäure berechnet. — 6,00 ccm derselben Lösung wurden mit 6,5 ccm 2-n Ammoniak (4 Mol) und 3,2 ccm 1-molarer Uranylнитratlösung (1 Mol¹⁾ und mit Wasser zu 20,00 ccm versetzt. Die Lösung zeigte $\alpha_D = - 2^\circ 12'$; $[\alpha]_D = - 105^\circ$, woraus sich die Zusammensetzung zu 62% l- und 38% d-Äpfelsäure ergibt.

Die oben von Silbermalat befreite, etwas silberhaltige Lösung von äpfellactonsaurem Natron wurde mit dem gleichen Volumen gesättigter Bromnatriumlösung und, nach Abfiltrieren des dabei ausgefallenen Silberbromids, mit 20 ccm 2-n Schwefel-

¹⁾ Die große Steigerung des Drehungsvermögens der Äpfelsäure durch Zusatz von alkalischer Uranyllösung wurde von P. Walden [Ber 30, 2889 (1897)] entdeckt und von ihm bei seinen stereochemischen Versuchen mit den Chlor- und Brombernsteinsäuren angewandt. — Meines teils fand ich für 0,3951 g aus Essigester + Benzol umkrystallisierte, gewöhnliche Äpfelsäure, welche mit 5,90 ccm der obigen Ammoniak- und 2,95 ccm der Uranylнитratlösung und Wasser zu 25,00 ccm versetzt worden waren, $\alpha_D = - 6^\circ 53'$; $[\alpha]_D = - 436^\circ$, und dieser Wert der spezifischen Drehung wird bei den Berechnungen verwendet.

säure versetzt. Am folgenden Tage wurde die Lösung mit dem gleichen Volumen Äther extrahiert, wobei 2,2 g zurückgebildete, linksdrehende Brombernsteinsäure gewonnen wurden.

0,1756 g Säure verbrauchten beim Titrieren 32,03 ccm 0,05525-n Natron.

Aquiv.-Gew. Berechnet: 98,5. Gefunden: 99,2.

Nach Zersetzen mit überschüssiger Menge Natron in der Hitze, Erkalten und Sauermachen mit Kohlensäure wurden 7,63 ccm (ber. 7,73 ccm) 0,1153-n Silbernitrat verbraucht.

0,688 g, in Essigester zu 10,00 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D = -3^\circ 42'$; $[\alpha]_D = -53,8^\circ$. Die Säure bestand also aus 87% l- und 13% d-Brombernsteinsäure.

Versuch 2. 4,4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 41,1 ccm 1,05-n Natron neutralisiert und dann wie in Versuch 1 behandelt. Nach Abfiltrieren des Bromsilbers wurde das Filtrat mit 4,80 ccm 1,05-n Natron neutralisiert und dann die gebildete Äpfelsäure mit der berechneten Menge, 10,0 ccm, 1,165-n AgNO_3 ausgefällt. Das Filtrat nach dem Silbermalat wurde mit einer kleinen Quantität Lauge versetzt, und nach Abfiltrieren der Spuren des dabei ausgefällten Silberoxyds wurden je 2 ccm des Filtrates zu den gleichen Mengen der folgenden Lösungen gesetzt: 2-molares Chlorcalcium, 1,5-molares Chlorbaryum, 2-molares Magnesiumsulfat, 0,2-molares Kaliumaluminiumalaun, 1-molares Zinksulfat, 1-molares Mangansulfat, 1-molares Ferrosulfat, 0,4-molares Ammoniumeisenalaun, 0,5-molares Kaliumchromalaun, 1-molares Cadmiumsulfat, 1-molares Nickelsulfat, 0,2-molares Cobaltsulfat, 0,25-molares Quecksilberchlorid, 2-molares chlorwasserstoffsäures Anilin, Benzylamin und Piperidin, aber in keiner dieser Lösungen wurde eine Fällung erhalten. Dagegen ergab 1-molare Lösung von Bleiacetat eine kleine, weiße, pulverige Fällung, welche allmählich größer wurde, aber nur aus Bleimalat bestand.

Versuch 3. Aus 4,4 g l-Brombernsteinsäure wurde genau wie oben eine Lösung von äpfellactonsaurem Natron dargestellt. Nach Ausfällen der gebildeten (28%) Äpfelsäure mit der berechneten Menge 1,165-n AgNO_3 und Absaugen wurde das Filtrat mit 10 ccm 2-n Schwefelsäure versetzt und mit dem gleichen Volumen Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherlösung mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde der Äther

im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, wobei etwas farbloser Sirup zurückblieb, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. — Die mit Äther ausgeschüttelte Wasserlösung wurde am folgenden Tage durch Fällen mit Chlorbaryum von Schwefelsäure befreit, wonach die anwesende Äpfelsäure wie gewöhnlich isoliert wurde.

0,9597 g zeigten nach Zusatz von Molybdat wie oben und Wasser zu 20,00 ccm $\alpha_D = + 5^{\circ} 31'$; $[\alpha]_D = + 307^{\circ}$, woraus sich die Zusammensetzung 70%, l- und 30%, d-Äpfelsäure berechnet.

Versuch 4. Anfangs identisch mit Versuch 3. Nach Entfernen der Äpfelsäure mit Silbernitrat wurde die Lösung mit 15 ccm 2-n Schwefelsäure versetzt und dann wieder wie in Versuch 3 verfahren. Das sirupöse Ätherextrakt wurde direkt mit 0,1050-n Baryt titriert, wobei 28,40 ccm verbraucht wurden, ehe ein wenigstens 30 Sekunden bestehender Umschlag erhalten wurde. 10,00 ccm dieser Lösung wurden mit 9,35 ccm Baryt versetzt. Nach 60 Stunden bei 25° verbrauchte die Lösung 1,70 ccm 0,1160-n Salpetersäure zur Entfärbung. Nach Erhitzen auf dem Wasserbade wurden nur noch 0,14 ccm Baryt verbraucht. Die neutrale Lösung gab mit Silbernitrat reichliche Fällung von Silbermalat, welche sich in Salpetersäure fast vollständig klar löste und nur Spuren von Silberbromid zurückließ. — Andere 10,00 ccm der titrierten Lösung wurden bei 25° aufbewahrt. Nach 60 Stunden wurden zur Neutralisation 4,57 ccm der Barytlauge verbraucht. Nach Erhitzen auf dem Wasserbade wurden noch 2,83 ccm Lauge verbraucht, und dann 0,50 ccm 0,1153-n Silbernitrat. — Die rückständigen ca. 8,4 ccm der titrierten Lösung wurden mit Bleiacetat versetzt, wobei nur schwache Emulgierung eintrat, aber bald begann ein weißes Pulver (Bleimalat) sich auszuscheiden, dessen Menge sich allmählich vermehrte. — Offenbar bestand also der sirupöse Rückstand zum allergrößten Teil aus Äpfellactonsäure, welche durch Spuren von Äpfelsäure und Brombernsteinsäure verunreinigt war.

Versuch 5. 3,87 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 32,00 ccm 1,23-n Natron neutralisiert und wie gewöhnlich mit 1,037-n Silbernitrat (zusammen 18,9 ccm) behandelt. Nach 12 $\frac{1}{2}$ Stunden wurde das Bromsilber abgesaugt, das Filtrat mit 4,5 ccm Natron neutralisiert (72% Äpfellactonsäure entsprechend)

und mit 11 ccm Silbernitratlösung gefällt. Nach Absaugen des Silbermalats wurden 10 ccm 2-n Schwefelsäure zugesetzt und die Lösung sich selbst einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Sie wurde dann ein paar Stunden lang erhitzt, und nachdem die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt worden war, wurde die gebildete Äpfelsäure wie gewöhnlich isoliert.

0,4464 g dieser Säure, mit Molybdat wie oben und Wasser zu 20,00 ccm versetzt, zeigten $\alpha_D = +6^\circ 16'$; $[\alpha]_D = +281^\circ$, entsprechend 68% l- und 32% d-Äpfelsäure. — 0,4464 g zeigten nach Zusatz von 4 Molen Ammoniak, 1 Mol Uranylнитrat (pro Mol Äpfelsäure) und Wasser zu 20,00 ccm $\alpha_D = -3^\circ 54'$; $[\alpha]_D = -175^\circ$, also 70% l- und 30% d-Äpfelsäure.

Versuch 6. 4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 39,75 ccm 1,03-n Natron neutralisiert und wie in den vorigen Versuchen mit 1,066-n Silbernitrat (zusammen 19,2 ccm) behandelt. Nach Absaugen des Silbermalats wurden 20 ccm 2-n Schwefelsäure zugesetzt und dann wie im Versuch 5 verfahren.

0,3963 g der zum Schluß erhaltenen Äpfelsäure zeigten nach Zusatz von Molybdat und Wasser wie oben $\alpha_D = +2^\circ 28'$; $[\alpha]_D = +125^\circ$, also 58% l- und 42% d-Äpfelsäure. — 0,2642 g derselben Äpfelsäure zeigten nach Zusatz von Ammoniak und Uranylнитrat wie gewöhnlich und Wasser zu 10,00 ccm $\alpha_D = -2^\circ 17'$; $[\alpha]_D = -86^\circ$, woraus 60% l- und 40% d-Äpfelsäure berechnet wird.

Versuch 7. Anfangs identisch mit Versuch 5. Nach Absaugen des Silbermalats wurden 5,0 ccm 1,23-n Natron zugesetzt, und etwas dabei ausgefälltes Silberoxyd wurde abfiltriert. Das Filtrat war rot (von Phenolphthalein), aber ehe das Waschwasser durchgelaufen war, war die Farbe verblaßt. Noch 5,0 ccm Lauge wurden dann zugesetzt. Am folgenden Tage war die Lösung noch schwach rötlich, aber kurzes Erwärmen auf ca. 45° genügte, um den Alkaliüberschuß zum Verschwinden zu bringen. Nach Zusatz von noch 5 ccm Lauge und Stehen bei derselben Temperatur während ein paar Stunden wurden 8 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und die Äpfelsäure in gewöhnlicher Weise isoliert.

0,3957 g dieser Säure zeigten nach Zusatz von Molybdat und Wasser wie oben $\alpha_D = -7^\circ 9'$; $[\alpha]_D = -361^\circ$, also 26% l- und 74% d-Äpfelsäure. — 0,3957 g der Säure zeigten nach Zusatz von Ammoniak und Uranylнитrat wie gewöhnlich und Wasser zu 20,00 ccm $\alpha_D = +4^\circ 10'$; $[\alpha]_D = +211^\circ$, was 26% l- und 74% d-Äpfelsäure ergibt.

Versuch 8. Wie Versuch 6, aber nach Absaugen des Silbermalats wurden noch 20 ccm 1,03-n Natron zugesetzt. Am folgenden Tage wurde die Lösung kurze Zeit gelinde erwärmt und dann mit 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure versetzt, wonach die gebildete Äpfelsäure isoliert wurde.

0,4014 g dieser Säure zeigten nach Zusatz von Molybdat und Wasser wie oben $\alpha_D = -8^\circ 51'$; $[\alpha]_D = -441^\circ$, also 21% l- und 79% d-Äpfelsäure. — 0,1338 g zeigten nach Zusatz von Ammoniak und Uranylнитrat wie oben und Wasser zu 10,00 ccm $\alpha_D = +8^\circ 29'$; $[\alpha]_D = +260^\circ$, also 20% l- und 80% d-Äpfelsäure.

Versuch 9. Wie Versuch 7, aber nach Absaugen des Silbermalats wurden 30 ccm 1,23-n Natron zugesetzt. Nach 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und gelindem Erwärmen während ein paar Stunden wurden 11 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und die Äpfelsäure wie gewöhnlich isoliert.

0,3768 g dieser Säure zeigten nach Zusatz von Molybdat und Wasser zu 25,00 ccm $\alpha_D = -6^\circ 18'$; $[\alpha]_D = -418^\circ$, woraus 23% l- und 77% d-Äpfelsäure berechnet wurden. — 0,2512 g Säure zeigten nach Zusatz von Ammoniak und Uranylнитrat wie gewöhnlich und Wasser zu 15,00 ccm $\alpha_D = +3^\circ 48'$; $[\alpha]_D = +227^\circ$, also 24% l- und 76% d-Äpfelsäure.

Versuch 10. 12,4 g l-Brombernsäure wurden mit 121,9 ccm 1,03-n Natron neutralisiert, mit etwas Kaliumchromat versetzt und dann bei 25° nach Zeiten wie in den vorigen Versuchen mit 1,066-n AgNO₃ bis zum Farbumschlag versetzt, wobei zusammen 58,9 ccm (berechnet 58,9 ccm) Silberlösung während 12 Stunden verbraucht wurden. Beim Abnutschen nach 12 $\frac{1}{2}$ Stunden war das Bromsilber nur sehr schwach rötlichgelb gefärbt, während das Filtrat gelb von Chromat war, woraus erkannt wird, daß praktisch alle Brombernsäure zersetzt sein mußte. Die Lösung wurde mit dem doppelten Volumen konz. Ammoniak versetzt und sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur während 12 Stunden überlassen. Danach wurde der größte Teil des Ammoniaks durch Evakuierung bei 50° entfernt, wonach auf dem Wasserbade weiter abgedunstet wurde. Nach Reduktion der Chromsäure mit Schwefligsäure und Zusatz von Schwefelsäure wurde die Lösung dann sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur in offener Schale überlassen, wobei schließlich Glaubersalz auskristallisierte. Beim Absaugen dieses Salzes wurde die Krystallisation der gebildeten

β -Malaminsäure ausgelöst. Ausbeute an kleinen, weißen, glänzenden Blättern 2,2 g, was nicht allzu schlecht ist, wenn man bedenkt, welche Gelegenheiten die Säure gehabt hat, während des Verarbeitens verseift zu werden. Schmp. 145° bis 146° zu einer trüben Schmelze.

0,2642 g Säure gaben 25,00 ccm N₂ bei 25° und 765 mm.

0,2266 g Säure verbrauchten beim Titrieren 13,49 ccm 0,1258-n Natron.

Für HOCOCH(OH)CH₂CONH₂ = 133,1:

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,55	10,57 %.
Äquiv.-Gew.	133,1	133,5.

0,130 g der β -Malaminsäure + 1,0 ccm 2-n Ammoniak + 1,5 ccm Uranylnitratlösung (40 g Salz in Wasser zu 100 ccm gelöst) + Wasser zu 20,00 ccm zeigten 2,2 α_D) = + 5° 27'; $[\alpha]_D$ = + 381°.

Unter denselben Bedingungen fand O. Lutz¹⁾ für l- β -Malaminsäure $[\alpha]_D$ = - 404°.

Bestand die Lutzsche Säure aus der reinen Linksantipode, so sollte meine Säure nur 2,8% l-Säure enthalten. Da außerdem gemäß demselben Verfasser die racemische β -Malaminsäure in Wasser schwerer als die aktiven Komponenten löslich ist, und da meine Säure als Oxysäure etwas durch die alkalische Lösung hat racemisiert werden können, so ergibt sich, daß der Übergang von l-Brombernsteinsäure in d- β -Malaminsäure unter minimaler Racemisierung vor sich geht, daß also φ = 0 oder = 1 ist. Wie weiter unten motiviert werden soll, halte ich den Wert φ = 0 für den wahrscheinlichsten.

0,5 g der erhaltenen d- β -Malaminsäure wurden in 20 ccm 0,5-n Natron gelöst und 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wonach 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wurde. Von der in gewöhnlicher Weise isolierten Äpfelsäure zeigten 0,2676 g nach Zusatz von Molybdat wie gewöhnlich und Wasser zu 20,00 ccm α_D = - 9° 15'; $[\alpha]_D$ = - 691°, was 4,8% l- und 95,2% d-Äpfelsäure entspricht. Hieraus geht auch hervor, daß die β -Malaminsäure nur sehr wenig racemisch war. Daß hier etwas mehr Linkssäure als in dem Ausgangsmaterial gefunden wurde, dürfte auf Spuren von Verunreinigungen oder auf durch das Natron bewirkter kleiner Racemisation beruhen.

¹⁾ Bedeutet: Drehung in 2,2-dm-Rohr.

²⁾ Ber. 35, 2460 (1902).

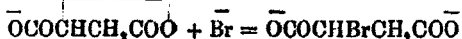
0,5 g derselben Malaminsäure wurden 4 Stunden lang auf dem Wasserbade mit 10 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure erhitzt. Von der gebildeten Äpfelsäure zeigten 0,2228 g nach Zusatz von Molybdat und Wasser wie oben $\alpha_D = -6^\circ 12'$; $[\alpha]_D = -557^\circ$, woraus sich 13,6% l- und 86,4% d-Äpfelsäure ergibt. Daß der Gehalt an Linkssäure hier so groß ist, scheint mir kaum nur auf Verunreinigungen oder Racemisierungen vor oder nach der Verseifung zurückgeführt werden zu können. Ob hier wirklich eine Racemisation vorliegt, welche durch eine Substitution an einem andern als dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verursacht worden ist, beabsichtige ich weiter zu untersuchen.

Versuch 11. 4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 39,75 ccm 1,03-n Natron neutralisiert und wie gewöhnlich mit 1,066-n Silbernitrat (zusammen 19,12 ccm) behandelt. Nach 12 Stunden wurde das Bromsilber abgesaugt, das Filtrat mit 5,2 ccm Natron neutralisiert (was 74% Lactonsäure entspricht) und mit 11 ccm der Silberlösung gefällt. Das Filtrat nach dem Silbermalat wurde mit 50 g Bromnatrium und nach einer Stunde mit 10 ccm 5-n Schwefelsäure versetzt und dann einmal mit Äther extrahiert, wodurch 2,1 g stark linksdrehende Brombernsteinsäure gewonnen wurden. Schmp. 171° — 172° unter Zersetzung.

0,2224 g Säure verbrauchten beim Titrieren 17,84 ccm 0,1258-n Natron.
Äquiv.-Gew. Berechnet 98,5. Gefunden 99,1.

0,704 g, in Essigester zu 10,00 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D = -4^\circ 40'$; $[\alpha]_D = -66,9^\circ$, woraus sich die Zusammensetzung zu 95,4% l- und 4,6% d-Brombernsteinsäure berechnet.

Da aktive Brombernsteinsäure leicht durch Bromionen racemisiert wird (siehe Kap. IV), was besonders in saurer Lösung schnell vor sich geht, beweisen die Versuche 1 und 11, daß auch die Reaktion



nicht von wesentlicher Racemisierung¹⁾ begleitet ist, und auch hier

¹⁾ Es kann hier am Platze sein, einen Versuch mit l-brombernsteinsäurem Baryt zu beschreiben: 10 g l-Brombernsteinsäure wurden mit Barythydrat in 50 ccm Wasser neutralisiert. Nach einer halben Stunde begannen kleine farblose Prismen auszukristallisieren, welche sich jedoch nur auffallend langsam vergrößerten und vermehrten. Nach 2 Tagen

kann also $\varphi = 0$ gesetzt werden (wenigstens unter den hier obwaltenden Versuchsbedingungen!).

Versuch 12. Anfangs identisch mit Versuch 11. Die erhaltene Lösung von äpfellactonsaurem Natron wurde mit 30 g Chlornatrium versetzt. Am folgenden Tage wurden 20 ccm 5-n Schwefelsäure zugesetzt und die Lösung mit Äther extrahiert, wobei 1,6 g krystallinische, linksdrehende Chlorbernsteinsäure isoliert wurden. Schmp. 172° – 173° unter Zersetzung.

0,1982 g Säure verbrauchten 20,43 ccm 0,1258-n Natron zur Neutralisierung.

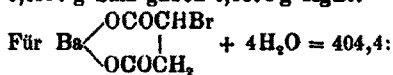
Aquiv.-Gew. Berechnet 76,3. Gefunden 77,1.

Nach Zusatz von noch 11 ccm Natron, Erhitzen während 8 Stunden und Sauermachen mit Kohlensäure wurden 11,02 ccm (ber. 11,27 ccm) 0,1153-n AgNO_3 verbraucht.

wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und durch Pressen zwischen Filtrierpapier schnell getrocknet und dann analysiert.

0,4417 g Salz gaben 0,2550 g BaSO_4 .

0,4147 g Salz gaben 0,1894 g AgBr .



	Berechnet:	Gefunden:
Ba	33,98	33,98 %
Br	19,77	19,44 „

Das Krystallwasser entwich nur sehr langsam im Exsiccator über Schwefelsäure, und im Trockenschrank bei 120° konnte kein konstantes Gewicht erhalten werden, obgleich schließlich der Gewichtsverlust wegen anderer Zersetzungen mehr als berechnet betrug.

4,3 g Salz wurden in 25 ccm 1-n Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Brombernsteinsäure fast quantitativ (2,0 g) mit Äther ausgezogen. 0,1686 g verbrauchten beim Titrieren 16,34 ccm 0,1050-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 98,5. Gefunden 98,3.

0,629 g Säure zeigten in Essigester zu 10,00 ccm $\alpha_D = -4^{\circ} 35'$; $[\alpha]_D = -72,9^{\circ}$. Also wurde reine l-Brombernsteinsäure zurückgewonnen.

Das Filtrat nach der ersten Portion Salz setzte beim weiteren Stehen noch etwas krystallisiertes Salz ab. — Daß das Salz fortfuhr auszukrystallisieren, auch als man erwarten sollte, daß die l-Brombernsteinsäure zum größten Teil in Äpfellactonsäure umgewandelt wäre, scheint mir nur bedeuten zu können, daß die l-Brombernsteinsäure zurückgebildet wird in dem Maße, als das Lactongleichgewicht durch Auskrystallisieren des (zuerst in übersättigter Lösung vorhandenen) l-brombernsteinsäuren Baryts gestört wird. Die hohe Aktivität der regenerierten Brombernsteinsäure ist dann ein neuer Beweis, daß die Lactonbildung und ihre Umkehrung praktisch ohne Racemisierung verlaufen.

0,646 g Säure zeigten in Wasser zu 10,00 ccm gelöst $\alpha_D = -1^{\circ}20'$;
 $[\alpha]_D = -20,6^{\circ}$.
 0,706 g Säure zeigten in Essigester zu 20,00 ccm gelöst $2,2\alpha_D = -4^{\circ}15'$;
 $[\alpha]_D = -54,7^{\circ}$.

Da der reinen d-Chlorbernsteinsäure gemäß P. Walden¹⁾ die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +21,3^{\circ}$ in wäßriger Lösung zukommt, haben wir hier einen neuen Beweis für die hohe Aktivität der Äpfellactonsäure erhalten.

Versuch 13. Mit Jodkalium gibt das äpfellactonsaure Natron aus der l-Brombernsteinsäure in guter Ausbeute linksdrehende Jodbernsteinsäure (vgl. Kap. V).

Versuch 14. Mit Kaliumxanthogenat gibt das äpfellactonsaure Natron aus der l-Brombernsteinsäure in bescheidener Ausbeute stark linksdrehende Xanthogenbernsteinsäure (vgl. Kap. VI).

Diskussion der Ergebnisse.

Wie ich jetzt gezeigt habe, entsteht die Äpfellactonsäure durch monomolekulare Bromidabspaltung aus der Brombernsteinsäure in neutraler Lösung; die Reaktion ist umkehrbar, aber während die Lactonbildung hauptsächlich in neutraler Lösung schnell vor sich geht, ist die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Vorgangs vorzugsweise in saurer Lösung beträchtlich. Auch Chlor- und Jodbernsteinsäure verhalten sich qualitativ gleich, nicht aber die Bromsuccin- β -amidsäure und offenbar²⁾ auch nicht die neutralen Ester der Brombernsteinsäure, welche keine freie Carboxylgruppe in β -Stellung zu dem Bromatom enthalten. In neutraler, wäßriger Lösung ist die Äpfellactonsäure ziemlich beständig, aber in saurer und noch schneller in alkalischer Lösung geht sie schnell in Äpfelsäure über. Durch Ammoniak wird sie in β -Malaminsäure umgewandelt.³⁾ Erinnern wir uns schließlich, daß A. v. Baeyer

¹⁾ Ber. 26, 210 (1893).

²⁾ P. Walden, Ber. 32, 1352 (1899).

³⁾ Von P. Walden und O. Lutz, Ber. 30, 2795 (1897), wurde gefunden, daß die l-Brombernsteinsäure mit methylalkoholischem Ammoniak eine mit der Asparaginsäure isomere Säure gibt, welche von Baryhydrat zu d-Äpfelsäure gespalten wird. O. Lutz stellte dann fest, daß die neue Säure d- β -Malaminsäure war, Ber. 35, 2460 (1902), und untersuchte die Reaktion auch bei anderen halogensubstituierten zweibasischen Säuren und bei anderen Aminbasen näher, Ber. 35, 2549 u. 4369 (1902); 37,

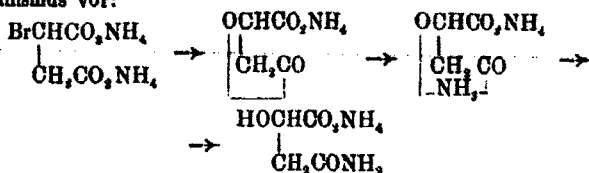
und V. Villiger¹⁾ durch Behandlung der asym. Dimethylbrombernsteinsäure mit Silberoxyd eine α, α -Dimethylpropio-lacton- β -carbonsäure erhielten, so scheint es überflüssig, die angenommene Konstitution der Äpfellactonsäure als Propio-lacton- β carbonsäure,



auch künftig als hypothetisch zu bezeichnen. Dank der Unbeständigkeit des Vierringes ist die Äpfellactonsäure sehr reaktionsfähig, was sich auch in ihrem Verhalten gegen Kalium-xanthogenat zeigt, und es ist unzweifelhaft, daß noch mehrere Derivate der Bernsteinsäure sich aus der Äpfellactonsäure werden darstellen lassen. — Außerdem geht aus den oben beschriebenen Versuchen hervor, daß die aktive Äpfellactonsäure in Wasser sehr leicht löslich ist und daß sie auch mit den meisten Basen leicht lösliche Salze bildet.

In stereochemischer Hinsicht ist erstens zu bemerken, daß die Lactonbildung aus aktiver l-Brombernsteinsäure sowohl als die Rückbildung dieser Säure aus aktiver Äpfellactonsäure (unter den beschriebenen Versuchsbedingungen) mit minimalen Racemisierungen verknüpft sind, so daß wir annehmen müssen, daß entweder keine der Reaktionen mit merkbarem oder beide mit vollständigem Konfigurationswechsel begleitet

2123 (1904); 41, 841 (1908). Schon in seiner Dissertation, zitiert nach Chem. Centr. 1900, II, S. 1009, schlägt Lutz den folgenden Reaktionsmechanismus vor:

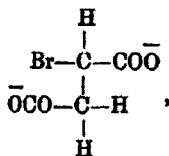


und meint, daß auch bei der Einwirkung von Alkalien die Bildung einer intermediären β -Lactonsäure angenommen werden kann. Da in den Berichts-Abhandlungen nur von einer „Sauerstoffwanderung in den Molekeln“ gesprochen wird, ist mir Herrn Lutz' oben zitierte Auffassung bis neu-lich entgangen, sonst hätte ich sie natürlich früher erwähnt. — Aus kinetischen Gründen nimmt auch E. Höst Madsen [Journ. Chem. Soc. 103, 965 (1913)] an, daß der Übergang der Brombernsteinsäure in Äpfelsäure in alkalischer Alkohollösung über ein Zwischenprodukt stattfindet. Über die Natur dieses Zwischenproduktes wird jedoch keine Meinung geäußert.

¹⁾ Ber. 30, 1954 (1897).

sind, oder daß in beiden Fällen $\varphi = 0$ oder $\varphi = 1$ ist. Hierbei habe ich mich für die anscheinend einfachste Annahme, daß kein Konfigurationswechsel stattfindet, bestimmt, und solange keine unlösbaren Widersprüche aufgefunden worden sind, wird diese Annahme als fester Ausgangspunkt für meine Konfigurationsbestimmungen in der Bernsteinsäuregruppe dienen. Da aus den Drehungsänderungen einer neutralen Lösung von l-brombernsteinsäurem Natron¹⁾ gefolgert werden muß, daß die entstehende Äpfellactonsäure wenigstens als Salz in Wasserlösung rechtsdrehend ist, wird diese Säure als d-Säure²⁾ bezeichnet, und also sollen die l-Brombernsteinsäure und die d-Äpfellactonsäure derselben Konfiguration sein.

Da die Wahl schwierig und unsicher ist, möchte ich sie noch näher begründen, wobei allerdings hypothetische, aber wie ich glaube ganz plausible Betrachtungen hinzugezogen werden müssen. Aus den kinetischen sowohl als den stereochemischen Versuchen geht hervor, daß das zweiwertige Anion der Brombernsteinsäure sich (auch fast quantitativ) in derselben Weise wie die undissoziierten Salz-moleküle verhält, so daß wir vorläufig bei diesem Ion bleiben können. In ihm haben wir nun drei Radikale von besonders ausgeprägtem elektrochemischen Charakter, nämlich ein Bromatom und zwei negativ elektrisch geladene Sauerstoffatome, und da anzunehmen ist, daß die gleichen elektrischen Ladungen einander abstoßen, während das elektrisch neutrale Brom durch eine negative elektrische Ladung angezogen wird (!), so ergibt sich für die gegenseitige Stellung der Radikale im energieärmsten (stabilsten) zweiwertigen Ion der Brombernsteinsäure das Bild³⁾



woraus ohne weiteres begreiflich wird, daß der Umkehrungs-

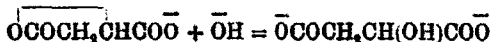
¹⁾ Ber. 45, 1713 (1912) und Kap. IV unten.

²⁾ Es scheint mir noch zu früh, die rationellere Anwendung der Buchstaben für Konfigurationsbezeichnungen hier einzuführen.

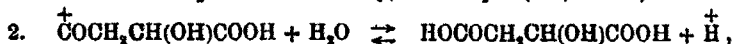
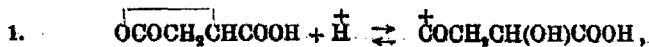
³⁾ Welches durch die leichte Fumarsäurebildung und auch auf mehrere andere Weisen motiviert werden kann.

grad bei dem Übergang in Äpfellactonsäure praktisch gleich Null ist.

Um nicht aller Anhaltspunkte entbehren zu müssen, wird außerdem bei der Ansicht festgehalten, daß kein Konfigurationswechsel zu befürchten ist, wenn die Substitution nicht am asymmetrischen Kohlenstoffatom vor sich geht.¹⁾ Aus der Überführung der d-Äpfellactonsäure in d-β-Malaminsäure durch Ammoniak und der alkalischen sowohl als sauren Verseifung dieser Säure zu d-Äpfelsäure folgt dann, daß die d-Äpfelsäure mit der d-Äpfellactonsäure und also auch mit der l-Brombernsteinsäure konfiguratив zusammengehörig ist. Wenn dann die d-Äpfellactonsäure bei Behandlung mit Alkali ca. 24% l- und 76% d-Äpfelsäure gibt, so folgt hieraus, daß bei dieser Reaktion $\varphi = 0,24$ ist, während aus den Ergebnissen der sauren Verseifung der d-Äpfellactonsäure dabei $\varphi = 0,60-0,70$ gefolgert werden muß.²⁾ Dies bedeutet also, daß die alkalische Verseifung der Äpfellactonsäure vorzugsweise ohne, die saure Verseifung aber mit Konfigurationswechsel vor sich geht. Während die Reaktionsgleichung



ohne weiteres hiermit in Übereinstimmung gebracht werden kann, so ist dies nicht gut möglich, wenn die saure Verseifung sich nur gemäß der von mir bei der Verseifung der l-Acetyläpfelsäure³⁾ vorgezogenen van't Hoff'schen Auffassung abspielt, nämlich:



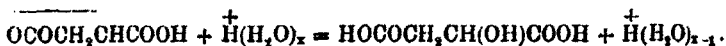
sondern es muß auch ein anderer Reaktionsmechanismus, und dies sogar im überwiegenden Grade, mitwirken, welcher eine

¹⁾ Wenn es möglich ist, daß eine Racemisierung bei einer solchen Reaktion eintreten kann (vgl. Pope und Harvey, Proc. Chem. Soc. 16, S. 74 u. 206, Chem. Centr. 1900, I, S. 362, und 1901, I, S. 184, sowie Versuch 10 oben), so wird auch dabei in einem besonders günstigen Fall vielleicht $\varphi > 0,5$ werden können.

²⁾ Die Abhängigkeit des Umkehrungsgrades von der Konzentration des Hydroxyl- bzw. Wasserstoffions soll untersucht werden, wenn es einmal gelungen ist, die Äpfellactonsäure rein darzustellen.

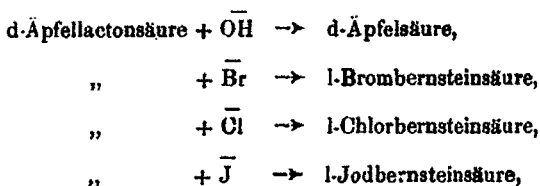
³⁾ Ber. 45, 2997 (1912).

Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom erlaubt. Dieser Forderung genügt die folgende Auffassung, für welche ich auch andere Gründe angegeben habe¹⁾:



Welche Auffassung über den Mechanismus der Wasserstoffionkatalyse bei der Esterverseifung auch einmal schließlich siegen wird, so scheint es jedenfalls jetzt möglich, daß auch bei der Verseifung eines Carbonsäureesters nicht nur Racemisierung, sondern sogar Waldensche Umkehrung eintreten kann. Wegen der heiklen Konsequenzen dieser Folgerung für große Gebiete der optischen Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen möchte ich nicht näher hierauf eingehen, ehe die experimentellen Beweise gründlicher geworden sind.

Aus Analogiegründen, welche nur durch das folgende Schema illustriert werden sollen²⁾:



möchte ich schließlich der l-Chlor- und der l-Jodbernsteinsäure dieselbe Konfiguration wie der l-Brombernsteinsäure und der d-Äpfelsäure zuschreiben.

IV. Racemisierung der l-Brombernsteinsäure durch Bromion.

Es ist eine schon seit langem bekannte Tatsache, daß optisch aktive halogensubstituierte Säuren mehr oder weniger schnell bei Gegenwart von Haloidwasserstoffsäuren racemisiert werden, und wenigstens zum Teil infolge hiervon erhält man gewöhnlich bei Darstellung von halogensubstituierten Säuren (und auch von neutralen Haloidestern) aus aktiven

¹⁾ Z. physik. Chem. 84, 468 (1913).

²⁾ Dieses Schema habe ich zum ersten Male in einem in Kopenhagen den 1. Juni 1912 gehaltenen Vortrag mitgeteilt.

Oxyderivaten stark racemische Produkte, was besonders zutrifft, wenn freier Haloidwasserstoff verwendet wird. Dies ist auch der Fall, wenn aktive Äpfelsäure mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure behandelt wird, denn hierbei erhielt Kekulé¹⁾ nur völlig inaktive Brombernsteinsäure. Im Zusammenhang mit anderen Versuchen machte ich einige Beobachtungen, welche mich veranlaßten, die Racemisierung der l-Brombernsteinsäure bei Gegenwart von Bromiden etwas näher messend zu verfolgen. Um sicher zu sein, daß die gemessenen Drehungsänderungen nicht ausschließlich auf Zersetzungen beruhten, machte ich auch einige alkalimetrische und argentometrische Titrierungen, deren Resultate wie in der vorigen Mitteilung wiedergegeben werden. St bedeutet die Zeit in Stunden, $-2,2 \alpha_D$ die im 2,2-dcm Rohr abgelesene Linksdrehung in Graden und Hundertstel davon, und H_2B usw. wird statt der Formel der l-Brombernsteinsäure geschrieben. Wo diese Konstante berechnet ist, ist

$$C = \frac{1}{0,4843 \text{ St}} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_{St}}$$

Die Temperatur ist stets 25,0° gewesen.

a) Versuche in neutralen Lösungen.

Serie 1.

$$[Na_2B] = 0,260.$$

St	$-2,2 \alpha_D$	% Säure	% Bromid	% Lact.
0	4,77	—	—	—
2	2,72	—	—	—
4	1,33	1,5	45,4	43,9
7	0,40	—	—	—
12	0,22	—	—	—
24	0,52	21,2	66,5	45,3
36	0,83	—	—	—
48	1,02	37,2	72,5	85,8
60	1,07	—	—	—
124	1,08	52,7	83,8	31,1
196	0,95	—	—	—
435	0,75	74,1	94,4	20,3

¹⁾ Ann. Chem. 130, 21 (1864).

Serie 2.

$$[\text{Na}_2\text{B}] = 0,257. [\text{NaBr}] = 0,505.$$

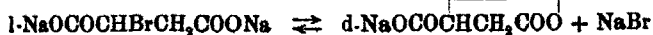
St	$-2,2 \alpha_D$	% Säure	% Bromid	% Lact.
0	4,50	—	—	—
2	2,87	—	—	—
4	2,38	1,7	32,2	30,5
7	2,27	—	—	—
12	2,17	—	—	—
24	2,05	12,5	42,7	30,2
36	2,08	—	—	—
80	1,78	31,1	61,4	30,3
152	1,45	43,6	74,6	31,0
321	0,82	57,5	86,5	29,0
507	0,55	65,7	92,1	26,4

Serie 3.

$$[\text{Na}_2\text{B}] = 0,267. [\text{NaBr}] = 2,0.$$

St:	0	2	4	11	24	48	72	120	248	411
$-2,2 \alpha_D$:	4,57	3,72	3,57	3,37	2,92	2,37	1,93	1,27	0,42	0,20
% Säure:	—	—	—	—	4,2	8,5	12,9	20,0	34,1	45,6

In diesen Serien ist keine Racemisierung mit Sicherheit zu konstatieren, sondern die Drehungsabnahmen lassen sich wenigstens qualitativ durch die folgenden Reaktionsgleichungen erklären:



und $d\text{-NaOCOCHCH}_2\text{COO} + \text{H}_2\text{O} = l\text{-NaOCOCH(OH)CH}_2\text{COOH}$,
wobei allerdings katalytische Einflüsse, elektrolytische Dissoziation und Parallelreaktionen von untergeordneter Bedeutung nicht berücksichtigt sind.

b) Versuche mit zur Hälfte neutralisierter l-Brombernsteinsäure.

Serie 4.

$$[\text{NaHB}] = 0,260.$$

St	$-2,2 \alpha_D$	% Säure	% Bromid	% Lact.
0	4,18	—	—	—
5	3,58	1,0	12,2	11,2
12	3,00	—	—	—
24	2,72	3,2	27,0	13,3
48	2,68	15,0	32,1	17,1
96	2,37	—	—	—
188	1,88	43,7	54,4	10,7
332	1,35	55,8	64,4	8,6
618	0,67	67,6	76,8	8,7

Serie 5.

 $[\text{NaHB}] = 0,264. [\text{NaBr}] = 0,507.$

St	$-2,2 \alpha_D$	% Säure	% Bromid	% Lact.
0	4,15	—	—	—
5	3,80	—	—	—
11	3,68	—	—	—
23	3,50	4,0	12,7	8,7
48	3,15	—	—	—
131	2,17	18,6	25,5	6,9
291	1,12	38,3	40,8	7,5
552	0,85	47,6	55,5	7,9
802	± 0	55,9	62,7	6,8

Serie 6.

 $[\text{NaHB}] = 0,260. [\text{NaBr}] = 2,0.$

St:	0	5	12	24	48	72	120	192	441
$-2,2 \alpha_D$:	4,00	3,70	3,37	2,88	2,12	1,55	0,85	0,25	± 0
% Säure:	—	—	—	2,4	—	5,5	—	14,7	29,7

Nach 441 Stunden wurde etwas Schwefelsäure zugesetzt und die Lösung mit Äther extrahiert, wobei etwas unreine, inaktive Brombernsteinsäure gewonnen wurde. Schmp. 160° bis 161° unter Zersetzung.

0,2006 g Säure verbrauchten beim Titrieren 18,50 ccm 0,1175-n Baryt.
Äquiv.-Gew. Berechnet 98,5. Gefunden 92,3.

0,801 g, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -0^\circ 8'$.

Diese Messungen mit saurem l-brombernsteinsäuren Natron zeigen erstens, daß die Zersetzung der l-Brombernsteinsäure in schwach saurer Lösung ähnlich wie in neutraler Lösung vor sich geht, wobei nur die Geschwindigkeiten der verschiedenen Reaktionen durch das Wasserstoffion geändert werden, indem die Lactonbildung verlangsamt, die Rückwärtsbildung der Brombernsteinsäure und die Bildung von Äpfelsäure aus der Äpfellactonsäure beschleunigt werden. Außerdem geht aus den zwei letzten Serien hervor, daß Bromide eine langsame Racemisierung verursachen, die bei genügender Bromkonzentration sich neben den anderen Umwandlungen bemerkbar machen kann.

c) Versuche mit freier l-Brombernsteinsäure.

Serie 7.

[H₂B] = 0,257.

St	-2,2 α _D	% Säure	% Bromid	% Lact.
0	4,72	—	—	—
74	4,58	—	—	—
165	4,07	8,2	—	—
331	3,82	11,6	—	—
508	3,23	15,1	16,8	1,7
643	3,12	18,0	—	—
808	2,67	21,6	—	—
1096	2,08	26,5	27,8	1,3
1354	1,45	30,0	29,8	—
1912	0,65	37,4	37,0	—

Serie 8.

[H₂B] = 0,259. [NaBr] = 0,50.

St	-2,2 α _D	% Säure	C
0	4,80	—	—
26	4,02	—	0,0068
48	3,43	—	0,0067
74	2,88	—	0,0069
110	2,22	1,6	0,0070
182	1,40	3,6	0,0068
282	0,70	5,7	0,0068
446	0,20	9,1	—
566	0,03	11,6	—
713	± 0	13,8	—

C = 0,0063

Nach 713 Stunden wurde die Lösung mit etwas Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei eine ziemlich reine, fast inaktive Brombernsteinsäure gewonnen wurde. Schmp. 161°—162° unter Zersetzung.

0,1417 g Säure verbrauchten beim Titrieren 27,30 ccm 0,05525-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 93,5. Gefunden 95,9.

1,030 g, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten 2,2 α_D = - 0° 6'.

Serie 9.

[H₂B] = 0,261. [NaBr] = 0,5. [NaNO₂] = 3,5.

St	-2,2 α _D	% Säure	C
0	4,96	—	—
18	4,42	—	0,0064
26	4,15	—	0,0068
48	3,53	—	0,0071
72	2,90	—	0,0075
120	2,05	2,7	0,0074
192	1,17	—	0,0075
287	0,62	4,7	—
412	0,18	—	—
650	0,02	8,1	—

C = 0,0071

Nach 650 Stunden wurde die Brombernsteinsäure mit Äther extrahiert. Schmp. 161° — 162° unter Zersetzung.

0,2247 g Säure verbrauchten beim Titrieren 18,45 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 98,5. Gefunden 98,8.

1,00 g Säure zeigten in Essigester zu 20,00 ccm gelöst $2,2 \alpha_D = -0^{\circ} 5'$.

Serie 10.

$[H, B] = 0,259$. $[NaBr] = 2,0$.

St	$-2,2 \alpha_D$	% Säure	C
0	4,73	—	—
6	4,00	—	0,028
12	3,47	—	0,026
24	2,42	—	0,028
36	1,70	—	0,028
60	0,85	—	0,029
96	0,20	—	—
155	0,07	—	—
296	± 0	2,6	—

$C = 0,028$

Nach 296 Stunden wurde die Brombernsteinsäure durch Extraktion mit Äther isoliert. Schmp. 161° — 162° unter Zersetzung.

0,2531 g Säure verbrauchten beim Titrieren 20,58 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 98,5. Gefunden 97,8.

1,13 g, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -0^{\circ} 4'$.

Serie 11.

$[H, B] = 0,260$. $[NaBr] = 4,0$.

St	$-2,2 \alpha_D$	% Säure	C
0	4,73	—	—
12	2,62	—	0,049
24	0,25	—	—
60	0,12	—	—
257	± 0	—	—
404	± 0	2,4	—

$C = 0,049$

Nach 404 Stunden wurde die Brombernsteinsäure wie oben isoliert. Schmp. 162° unter Zersetzung.

0,1328 g Säure verbrauchten beim Titrieren 24,68 ccm 0,05525-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 98,5. Gefunden 97,4.

Nach Zusatz von noch 13 ccm Lauge, Erhitzen auf dem Wasserbade während einiger Stunden und Sauer machen mit

582 Holmberg: Stereochemie der halog. Bernsteinsäuren.

Kohlensäure wurden 5,84 ccm (berechnet 5,85 ccm) 0,1153-n Silbernitrat verbraucht.

0,596 g Säure, in Essigester zu 10,00 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D = \pm 0^{\circ}0'$.

Serie 12.

$[H_2B] = 0,261$. $[HBr] = 0,5$.

St	- 2,2 α_D	% Säure	C
0	4,93	—	—
24	4,08	—	0,0079
48	3,48	—	0,0073
72	3,02	—	0,0068
120	2,30	—	0,0064
192	1,33	—	0,0068
287	0,86	—	0,0061
432	0,33	6,6	—
721	$\pm 0^{\circ}$	11,6	—

$C = 0,0069$

Nach 721 Stunden wurde die Brombernsteinsäure wie gewöhnlich isoliert. Schmp. 161° — 162° unter Zersetzung.

0,2091 g Säure verbrauchten beim Titrieren 17,13 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 98,5. Gefunden 97,0.

1,00 g zeigten, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, $2,2 \alpha_D = -0^{\circ}3'$.

Serie 13.

$[H_2B] = 0,261$. $[HBr] = 2,0$.

St	- 2,2 α_D	% Säure	C
0	4,92	—	—
12	3,80	—	0,022
24	2,92	—	0,022
36	2,18	—	0,023
60	1,40	—	0,021
96	0,67	—	0,021
155	0,13	—	—
224	0,03	—	—
440	$\pm 0^{\circ}$	4,6	—

$C = 0,022$

Nach 440 Stunden wurde die Brombernsteinsäure wie oben isoliert. Schmp. 161° unter Zersetzung.

0,2030 g Säure verbrauchten beim Titrieren 16,55 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 98,5. Gefunden 97,5.

1,205 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -0^{\circ}2'$.

Serie 14.

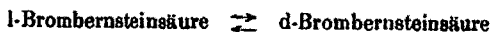
	[H ₂ B] = ca. 0,2.		[HBr] = 4,0.		
St:	0	6,5	24	45	72
- α _D :	1,68	1,82	0,78	0,95	0,22
C:	—	0,037	0,035	0,035	—
				C = 0,036	

Serie 15.

	[H ₂ B] = 0,262.		[H ₂ SO ₄] = 1,0.		
St:	0	22	247	465	
- 2,2 α _D :	4,90	4,90	4,70	4,38	

Aus diesen Serien geht hervor, daß die l-Brombernsteinsäure schnell in saurer Lösung durch Bromnatrium und Bromwasserstoff racemisiert wird. Wasserstoffion allein (Serie 15) hat keinen anderen Einfluß, als durch die Fumarsäurebildung erklärt werden kann, aber damit Bromide wirken können, muß die Lösung in gewissem Grade sauer sein, wie ein Vergleich zwischen den Messungen in diesem und in den anderen Paragraphen zeigt. Deswegen scheint die Annahme berechtigt, daß vorzugsweise undissoziierte Brombernsteinsäure racemisiert wird. Andererseits ist offenbar die Geschwindigkeit der Racemisation dieser undissoziierten Moleküle unabhängig von der Natur und Konzentration des anwesenden Kations, denn der beträchtliche Zusatz von Natriumnitrat (Serie 9) hat keinen Einfluß ausgeübt, und in den zu stark bromwasserstoffhaltigen Lösungen ist die Geschwindigkeit sogar etwas kleiner, als wenn Bromnatrium in derselben Konzentration anwesend ist. Hieraus ist zu schließen, daß das Bromion der andere wirksame Stoff ist, und dies stimmt wenigstens qualitativ mit der Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit vom totalen Bromidgehalt der Lösungen überein.

Wie ersichtlich, folgt der Zeitverlauf der Racemisierung so gut, wie die Genauigkeit der Messungen zu prüfen gestattet, dem aus der Reaktionsgleichung



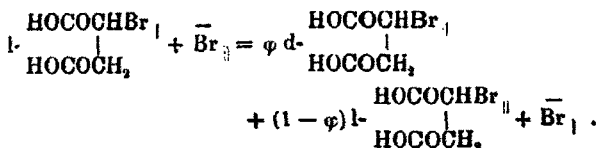
abgeleiteten Zeitgesetz, welches durch die Formulierung:

$$\frac{dx}{dt} = C_1 \cdot \text{Konz. l-Säure} \cdot \text{Konz. Br} - C_1' \cdot \text{Konz. d-Säure} \cdot \text{Konz. Br}$$

die Bedeutung des Bromions ausdrückt.¹⁾

d) Theorie der Racemisierung.

Die eben angeführte kinetische Gleichung der Racemisierung der aktiven Brombernsteinsäuren durch Bromion kann man in stofflicher Hinsicht folgendermaßen repräsentieren, wobei die Indizes andeuten sollen, daß die zwei Bromatome einander gegenseitig substituieren:



Hierdurch wird also dies Phänomen auf die stereochemische Eigentümlichkeit aller Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom zurückgeführt. Daß vorzugsweise undissoziierte Säuremoleküle schnell racemisiert werden, kann darauf beruhen, daß die Anzahl Moleküle, welche pro Zeiteinheit ihr Bromatom gegen ein anderes vertauschen, größer bei den elektrisch neutralen als bei den ionisierten Molekeln ist. Dies scheint auch sehr wahrscheinlich, weil die negative elektrische Ladung eines Anions der Säure das im selben Sinn geladene Bromion sich zu nähern hindert. Es ist auch möglich, daß der Umkehrungsgrad bei der Substitution im undissoziierten Molekül größer als in einem der Ionen ist, was sich jedoch nicht direkt entscheiden läßt, aber es scheint jedenfalls durchaus begründlich, daß praktisch nur undissoziierte Brombernsteinsäuremoleküle racemisiert werden, und daß dies andererseits am schnellsten von Bromionen effektiert wird, kann durch die außerordentlich leichte Substituierbarkeit (wenn ich so sagen darf) der elektrischen Ladung wenigstens zum Teil erklärt werden.

¹⁾ Wegen des großen stereochemischen sowohl als physikalisch-chemischen Interesses dieser Gleichung wird es beabsichtigt, die Kinetik der Racemisierung aktiver, halogensubstituierter Säuren durch Halogenionen möglichst exakt zu untersuchen. Es ist zweifellos, daß hierfür noch geeignete Objekte als die Brombernsteinsäure gefunden werden können.

Wie ersichtlich, deckt sich diese Auffassung völlig mit der von E. Biilmann¹⁾ entwickelten Ansicht über den Mechanismus der Racemisierung von aktiven Oxysäuren durch Wasser und Basen. Nur braucht es kaum richtig zu sein, wenn Herr Biilmann hierin eine Waldensche Umkehrung sieht, denn von einer Waldenschen Umkehrung spricht man ja nur, wenn der Umkehrungsgrad bei einer Reaktion größer als 0,5 ist, aber bei einer Substitution eines Radikals durch ein identisches Radikal muß schließlich völlige Inaktivität resultieren, wie klein der Umkehrungsgrad auch ist, weil sich die Substitution beständig im Gang hält.

Inwieweit die Ergebnisse meiner Versuche über die Racemisierung der aktiven Brombernsteinsäure durch Bromide mit den von J. Gadamer²⁾ entwickelten Betrachtungen vereinbar ist, kann ich nicht sagen, denn Herrn Gadamers Abhandlung enthält zu viele willkürliche Annahmen, um meinem Denkvermögen die Ableitung eindeutiger Schlußfolgerungen zu erlauben.

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß Racemisierungen wohl auch in anderer Weise als gemäß dem obigen Schema zustande kommen können, und daß auch echte Autoracemisierungen möglich sein dürfen; denn wenn man sich eine gewöhnliche intramolekulare Umlagerung (oder eine Substitution überhaupt) atomistisch vorstellen kann, so wird man wohl dies auch können, wenn die Umlagerung an einem einzigen Kohlenstoffatom stattfinden soll. Daß dies schwierig ist, wenn die van't Hoff'sche Vorstellung der Valenz als starr gerichtete Einzelkraft beibehalten werden soll, ist allerdings wahr — aber keine Neuigkeit.

V. Darstellung von aktiver Jodbernsteinsäure.

Um meine Untersuchung über die Stereochemie der halogensubstituierten Bernsteinsäuren möglichst vollständig machen zu können, habe ich mich bemüht³⁾, aktive reine Jodbernsteinsäuren darzustellen, und wie unten gezeigt wird, ist es mir

¹⁾ Ann. Chem. 388, 343 (1912).

²⁾ Dies. Journ. [2] 87, 312 (1913).

³⁾ Vgl. Mitteilung I, S. 462.

Frank der Entdeckung der Äpfellactonsäure möglich gewesen, ein anwendbares Verfahren hierfür auszuarbeiten. Da indessen meine Versuche, l-brombernsteinsaures Kali mit Jodkalium umzusetzen, einig Interesse beanspruchen können, werde ich zuerst ein paar dieser Versuche kurz beschreiben.

Versuch 1. 5 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 43 ccm verdünnter Kalilauge neutralisiert und mit 11 g (= 2,6 Mol) Jodkalium versetzt. Die Lösung wurde bei 23°—24° aufbewahrt und das Drehungsvermögen dann und wann bestimmt:

St:	0	1	2,5	6	7	9	21
— α_D :	3,80	3,80	3,78	3,25	3,02	2,77	1,42
St:	26	35	46*)	58	82	154**)	
— α_D :	1,00	0,62	0,35	0,13	0,07	± 0	

*) 2,00 ccm verbrauchten zur Neutralisation 0,05 ccm 0,1258-n Natron.

***) 2,00 ccm „ „ „ „ 0,38 ccm 0,1258-n „

Nach 5 Stunden (als die Drehungsabnahme der Lösung schnell zu werden begann) wurde die Hauptportion des Gemisches mit Schwefelsäure versetzt und dann mit Äther extrahiert, wobei eine schwach gelblichbraune Substanz gewonnen wurde, welche das Äquivalentgewicht 117 statt ber. 122 zeigte.

1,127 g zeigten, in Essigester zu 10,00 ccm gelöst, $\alpha_D = -6^\circ 21'$; $[\alpha]_D = -56,3^\circ$.

3,2 g Rohprodukt wurden in 8 g Essigester gelöst und 60 g Kohlenstofftetrachlorid zugesetzt, wobei 1,5 g grobkristallinisches, weißes Pulver ausgeschieden wurde. Schmp. ca. 148° nach Braunfärbung.

0,2220 g verbrauchten zum Neutralisieren 14,83 ccm 0,1285-n Natron.
Äquiv.-Gew. Berechnet 122. Gefunden 116,5.

Die titrierte Lösung wurde mit überschüssiger (9,95 ccm) Lauge versetzt und nach 4 Tagen wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,1-n Salpetersäure zurücktitriert. Alkaliverbrauch 7,56 ccm, berechnet aus der vorigen Titrierung 7,42 ccm. Danach wurden 8,32 ccm 0,1153-n AgNO₃ zur Ausfällung der Halogene verbraucht, während die zur Zersetzung verbrauchte Alkalimenge 8,42 ccm und die zur ersten Neutralisation verbrauchte Menge 8,27 ccm Silberlösung entspricht. Aus der Äquivalentgewichtsbestimmung berechnet sich die Zusammensetzung des Präparats zu 80,2% Jod- und 19,8% Brombernsteinsäure. Durch die Umkrystallisierung ist wenigstens nicht

der Gehalt an Jodbersteinsäure verbessert worden, und noch schlechteren Erfolg hatte eine Umkrystallisation aus Wasser, denn das dabei gewonnene Produkt zeigte nur das Äquivalentgewicht 114,5.

Der Versuch zeigt jedenfalls, daß sich das Brom der l-Brombersteinsäure zum größten Teil durch Jod bei Einwirkung von Jodkalium in neutraler Lösung substituieren läßt, und daß dabei bei nicht zu großer Konzentration linksdrehende Jodbersteinsäure gebildet wird.

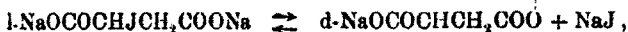
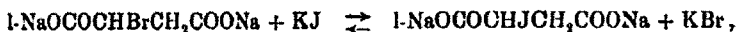
Versuch 2. 1,970 g l-Brombersteinsäure wurden mit Natron neutralisiert und mit 1,660 g (= 1 Mol) Jodkalium und Wasser zu 50 ccm versetzt. Die Lösung war also 0,2-molar in Bezug auf beide Stoffe. Nach bestimmten Zeiten wurde das Drehungsvermögen bestimmt und die Säure- und Haloidionproduktion titrimetrisch bestimmt. Temperatur ca. 23°.

St.	$-2,2 \alpha_D$	% Säure	% Haloidsalz	% Lact.
0	3,33	—	—	—
2	2,78	—	14,7	14,7
5	2,80	1,0	27,4	26,4
10	2,97	2,6	37,8	35,2
22	3,05	4,5	41,2	36,7
46	2,90	8,0	46,1	38,1
118	2,88	16,1	56,5	40,4
166	1,90	22,5	62,2	39,7
238	1,42	—	—	—
550	0,37	49,2	85,6	86,4

Versuch 3. Lösung wie in Versuch 2, aber 3,320 g Jodkalium, also $[\text{Na}_2\text{B}] = 0,2$; $[\text{KJ}] = 0,4$.

St	$-2,2 \alpha_D$	% Säure	% Haloidsalz	% Lact.
0	3,25	—	—	—
1	3,20	—	14,1	14,1
2,5	3,25	1,6	19,6	18,0
5,33	3,30	2,9	32,0	29,1
10	3,43	3,2	40,9	37,7
23	3,47	3,5	48,2	39,7
47	3,08	3,9	51,6	47,7
99	2,15	7,1	53,8	46,2
143	1,55	10,6	57,9	47,3
224	0,70	—	—	—
431	0,06	30,2	65,4	85,2
815	± 0	50,8	79,5	28,7
				38*

Durch diese Tabellen wird wohl genügend gezeigt, welche außerordentlich komplizierten Verhältnisse in einem scheinbar so einfachen System wie: l-brombernsteinsäurem Salz + Jodid + Wasser obwalten können. Dank den früheren Erfahrungen lassen sich die folgenden Reaktionsgleichungen aufstellen:



Außerdem sind die durch das allmähliche Sauerwerden der Lösung eintretenden Wasserstoffionkatalysen und der Unterschied zwischen Ionen und elektrisch neutralen Molekülen zu berücksichtigen, so daß die Reaktion offenbar nicht für quantitative Bearbeitung geeignet ist. Was die Drehungsänderungen anbelangt, so werden sie zur Genüge aus der stärkeren Linksdrehung der entstehenden Jodbernsteinsäure als der verschwindenden Brombernsteinsäure, der schwachen Rechtsdrehung der gebildeten Äpfellactonsäure und einer allmählichen Racemisierung der Halogenbernsteinsäuren wegen der Gegenwart von Brom- und Jodionen verständlich. Die Umkehrbarkeit der meisten beteiligten Reaktionen erklärt andererseits, warum es nicht möglich ist, eine von Brombernsteinsäure freie Jodbernsteinsäure durch direkte Reaktion von jener Säure mit einem Jodid darzustellen. Möglicherweise sind noch andere Komplikationen zu berücksichtigen, aber ich glaube, daß es unnötig ist ausführlicher zu erklären, warum ich diese Versuche nicht weiter zu verfolgen beabsichtige.

Versuch 4. Wie in Versuch 11, Kap. III, wurde aus 4 g l-Brombernsteinsäure eine Lösung von d-äpfellactonsäurem Natron bereitet. Nach Absaugen des Silbermalats wurden 60 g Jodkalium zugesetzt. Die Lösung blieb 15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann mit 10 cm 5-n Schwefelsäure und etwas Schwefligsäure versetzt und mit Äther extrahiert, wobei 2 g farblose, linksdrehende Jodbernsteinsäure gewonnen wurden. Schmp. 150°—152° unter Braunschwarzfärbung.

0,2438 g Säure verbr. beim Titrieren 16,05 ccm 0,1268-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 122,0. Gefunden 120,8.

Die titrierte Lösung wurde mit 9 ccm derselben Lauge versetzt und ein paar Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Sauermachen mit Kohlensäure wurden dann 8,70 ccm (ber. 8,67 ccm) 0,1153-n AgNO_3 verbraucht.

0,632 g, in Essigester zu 10,00 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D = -4^\circ 41'$; $[\alpha]_D = -74,1^\circ$.

Es wurde oben angenommen, daß die l-Jodbernsteinsäure dieselbe Konfiguration wie die l-Brombernsteinsäure hat, und dies wird durch die folgende Überführung der l-Jodbernsteinsäure in d-Äpfelsäure in schwach alkalischer Lösung bestätigt. 1,5 g der erhaltenen l-Jodbernsteinsäure wurden in etwas Wasser gelöst und mit 12 ccm 1,03-n Natron neutralisiert. Noch 2 ccm Lauge wurden zugesetzt und die Lösung bei 18° – 20° sich selbst überlassen. Nach 4 Stunden war der Phenolphthaleinumschlag verschwunden, aber ein Tropfen Lauge genügte, um die Lösung wieder alkalisch zu machen. Noch 2 ccm Lauge wurden zugefügt, und da die Lösung nach 6 Stunden nur schwach alkalisch war, wurde 1 ccm Lauge hineingelassen. Da die Lösung nach 12 Stunden nicht farblos war, wurde sie bei ca. 50° gehalten, wobei sie in einer halben Stunde entfärbt wurde. Nach Zusatz von noch 1,5 ccm Lauge und Stehen bei derselben Temperatur während 2 Stunden wurden 5 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Beim Erkalten kristallisierte etwas Fumarsäure aus, welche abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und wieder eingedunstet, wonach die feste Masse mit warmem Essigester ausgelaugt wurde. Nach Abdunsten des Essigesters und Trocknen des Rückstandes über Kali und Schwefelsäure wurde eine von einer Spur Jod schwach gelblich gefärbte Äpfelsäure erhalten, welche in etwas Wasser gelöst wurde. Nach Abfiltrieren einer kleinen Quantität Fumarsäure verbrauchten 2,00 ccm der Lösung 8,92 ccm 0,1175-n Baryt, 0,0702 g Äpfelsäure entsprechend. 4,00 ccm (= 0,1404 g Säure) zeigten nach Zusatz von Molybdat wie gewöhnlich und Wasser zu 10,00 ccm $\alpha_D = -6^\circ 22'$; $[\alpha]_D = -454^\circ$, woraus sich die Zusammensetzung zu 20,4% l- und 79,6% d-Äpfelsäure berechnet. Dies ist aber ungefähr dieselbe Zusammensetzung, welche die durch

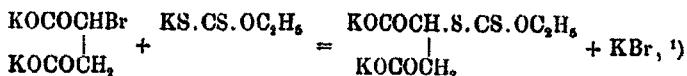
Zersetzung der reinen l-Brombernsteinsäure in alkalischer Lösung entstehende Äpfelsäure gewöhnlich zeigt, und da aus der l-Jod- und der l-Brombernsteinsäure gemäß den gemachten Erfahrungen dieselbe Äpfellactonsäure zu erwarten ist, so geht hieraus hervor, daß die in diesem Versuche erhaltene l-Jodbernsteinsäure ziemlich reine linksdrehende Form war. Wären nun nicht die l-Brom- und die l-Jodbernsteinsäure von derselben Konfiguration, so müßte der Umkehrungsgrad = 0 bei dem Übergang der einen und = 1 bei dem Übergang der anderen dieser Säuren in d-Äpfellactonsäure sein, was, am geringsten gesagt, wenig wahrscheinlich zu sein scheint.

VI. Über aktive Xanthogenbernsteinsäuren.

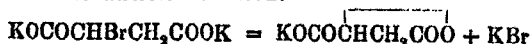
Da Xanthogenate sehr leicht mit Salzen halogensubstituierter Säuren in wäßrigen Lösungen reagieren, so könnte es vielleicht möglich sein, durch nähere Untersuchung der Reaktion zwischen Xanthogenaten und Salzen der l-Brombernsteinsäure eine Antwort auf die in der ersten Mitteilung aufgestellte Frage zu erhalten, „ob stereochemisch übereinstimmende Produkte entstehen, wenn zwei gleich geladene Ionen, oder wenn ein Ion und ein dem anderen Ion entsprechendes elektrisch neutrales Molekül miteinander reagieren“.

Die Bildung der Xanthogenbernsteinsäure schien für diese Untersuchung sehr geeignet, weil sie fast quantitativ verläuft, und da die Säure in kaltem Wasser schwer löslich ist, kann die allergrößte Menge der entstandenen Säure in sehr reinem Zustande direkt erhalten werden. Beim Sauermachen bleibt allerdings immer eine kleine Quantität Xanthogenbernsteinsäure in der Lösung zurück, und da die aktiven Formen sehr leicht löslich sind, so ist deswegen die auskrystallisierte Säure etwas reicher an Racemform, als dem Umkehrungsgrad der Reaktion entspricht. Der hierdurch verursachte Fehler wird natürlich um so größer, je schwächer aktiv das Produkt ist und aus je verdünnterer Lösung es abgeschieden wird, aber besonders beträchtlich kann er nicht werden, und das Zeichen der Drehung kann ja wenigstens nicht dadurch umgekehrt werden.

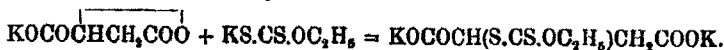
Die Umsetzung zwischen einem Xanthogenat und einem brombernsteinsäuren Salz ist durch die folgende Gleichung zu repräsentieren:



in welcher die elektrolytische Dissoziation nicht berücksichtigt ist. Gleichzeitig geht aber die Lactonbildung als monomolekulare Parallelreaktion vor sich:



und es ist nicht unmöglich, daß auch die Äpfellactonsäure mit dem Xanthogenat reagieren kann:



Wie Versuch 25 zeigt, ist diese Reaktion tatsächlich möglich, wenn auch die Ausbeute wegen anderer Umsetzungen (Verseifung) der Lactonsäure nur klein ist, und aus den Versuchen 21—24 geht hervor, daß in den hier gewählten Konzentrationsintervallen die direkte¹⁾ Substitution des Broms durch den Xanthogenatrest der praktisch einzige Verlauf ist, welcher zur Bildung von Xanthogenbernsteinsäure führt.

Die Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf racemisches brombernsteinsaures Salz hat E. Biilmann²⁾ untersucht und dabei racemische Xanthogenbernsteinsäure in quantitativer Ausbeute als mikrokristallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver vom Schmp. 149° erhalten.

Versuch 1. $[\text{Na}_2\text{B}] = 0,51$; $[\text{NaX}] = 0,61^3)$: 4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 40 ccm 1,03-n Natron neutralisiert und dann mit 3,5 g Natriumxanthogenat in fester Form versetzt. Die Reaktion verlief ohne merkbare Wärmeentwicklung. Nach 24 Stunden wurden 40 ccm 2-n Schwefelsäure zugesetzt, wobei allmählich spontane Krystallisation begann. Ausbeute

¹⁾ Wegen der eigentümlichen Reaktionen der Thiokohlensäure-
abkömmlinge ist nicht zu überschen, daß die Umsetzung durch Bildung
einer Additionsverbindung eingeleitet werden kann.

²⁾ Ann. Chem. 339, 370 (1905).

³⁾ X bedeutet den Xanthogenatrest $-\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5$, B den zweiwertigen Rest der l-Brombernsteinsäure $\begin{array}{c} -\text{OCOCHBr} \\ | \\ -\text{OCOCH}_2 \end{array}$. Wo nichts anderes gesagt wird, sind die Versuche bei Zimmertemperatur, ca. 18°—19°, ausgeführt.

an sehr schwach gelblichem, krystallinischem Pulver 3,6 g. Schmp. 145° — 146° .

0,3331 g Säure verbr. beim Titrieren 22,23 ccm 0,1253-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,1.

1,107 g, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -3^{\circ} 34'$; $[\alpha]_D = -29,3^{\circ}$.

Versuch 2. $[\text{Na}_2\text{B}] = 0,51$; $[\text{NaX}] = 0,61$; $[\text{NaBr}] = 5$: Wie Versuch 1; aber vor dem Xanthogenatzusatz wurden 20 g Bromnatrium zugesetzt. Ausbeute an Xanthogenbernsteinsäure 4,0 g. Schmp. 147° — 148° .

0,2065 g Säure verbr. 13,75 ccm 0,1253-n Natron zur Neutralisation.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,4.

1,052 g, wie oben gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -1^{\circ} 22'$; $[\alpha]_D = -11,8^{\circ}$.

Versuch 3. $[\text{Na}_2\text{B}] = 0,12$; $[\text{NaX}] = 0,14$: Wie Versuch 1, aber vor dem Zusatz des Xanthogenats wurde die Lösung mit 135 ccm Wasser verdünnt. Nach 2 Tagen wurden 40 ccm 2-n Schwefelsäure zugesetzt und, nachdem ein Tropfen der Lösung freiwillig eingedunstet war, wurde mit dem Rückstand geimpft. Nach einer Woche waren 1,6 g grobkristallinische Xanthogenbernsteinsäure ausgeschieden. Schmp. 139° bis 141° .

0,2556 g Säure verbr. beim Titrieren 17,02 ccm 0,1253-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,4.

1,077 g, wie oben gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -7^{\circ} 10'$; $[\alpha]_D = -60,4^{\circ}$.

Versuch 4. $[\text{Na}_2\text{B}] = 0,8$; $[\text{KX}] = 0,75$: 8 g 1-Brombernsteinsäure wurden mit Soda in 50 ccm Wasser neutralisiert und die Lösung mit 6 g Kaliumxanthogenat in fester Form versetzt. Am folgenden Tage wurde mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, wobei ein wenig Öl ausgefällt wurde, welches bald spontan erstarrte und dann in der Wasserphase die Ausscheidung eines sehr voluminösen, mikrokristallinischen, nur sehr schwach gelblichen Pulvers auslöste. Ausbeute 9,6 g.

0,2051 g Säure verbr. beim Titrieren 16,40 ccm 0,1050-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,1.

0,518 g, in Essigester zu 10,00 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D = -0^{\circ} 22'$; $[\alpha]_D = -7,1^{\circ}$.

Die Säure war schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich und krystallisierte beim Erkalten der wäßrigen Lösung als sehr schwach gelbliches Pulver vom Schmp. $149,5^{\circ}$ — $150,5^{\circ}$

0,2266 g umkristallisierte Säure verbrauchten beim Titrieren 18,15 ccm 0,1050-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 118,9.

0,827 g der umkristallisierten Säure zeigten, in Essigester zu 10,00 ccm gelöst, $\alpha_D = -0^\circ 16'$; $[\alpha]_D = -3,2^\circ$.

Versuch 5. $[\text{Na}_2\text{B}] = 0,5$; $[\text{KX}] = 1,1$: 4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 40 ccm 1-n Natron neutralisiert und dann mit 7 g Kaliumxanthogenat in fester Form versetzt. Den folgenden Tag wurden 30 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und die dabei ausgefällte Xanthogensäure durch gelindes Erwärmen entfernt. Aus der Lösung kristallisierten dann nach Erkalten 3,8 g Xanthogenbernsteinsäure vom Schmp. $145^\circ - 146^\circ$.

0,2160 g Säure verbr. beim Titrieren 15,33 ccm 0,1175-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,9.

1,118 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +4^\circ 15'$; $[\alpha]_D = +34,6^\circ$.

Versuch 6. $[\text{K}_2\text{B}] = 0,75$; $[\text{KX}] = 0,96$; $[\text{KBr}] = 1,6$: 4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 26 ccm 1,5-n Kali neutralisiert und nach Auflösen von 5 g Bromkalium mit 4 g Kaliumxanthogenat versetzt. Nach 24 Stunden wurden 15 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, wonach allmählich 4,4 g Xanthogenbernsteinsäure auskristallisierten. Schmp. $147,5^\circ$ bis 148° .

0,2044 g Säure verbr. beim Titrieren 13,63 ccm 0,1253-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,2.

1,120 g, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -0^\circ 12'$; $[\alpha]_D = -1,6^\circ$.

Versuch 7. $[\text{K}_2\text{B}] = 0,75$; $[\text{KX}] = 0,96$; $[\text{KBr}] = \text{ca. } 4$: Wie Versuch 6, aber vor dem Zusatz des Xanthogenats wurde die Lösung mit Bromkalium gesättigt. Ausbeute an Xanthogenbernsteinsäure 4,4 g. Schmp. $148^\circ - 149^\circ$.

0,2014 g Säure verbr. beim Titrieren 13,40 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,5.

1,617 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = \pm 0^\circ 0'$.

Versuch 8. $[\text{K}_2\text{B}] = 0,11$; $[\text{KX}] = 0,18$: 4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit 26 ccm 1,5-n Kali neutralisiert und nach Verdünnen mit 150 ccm Wasser mit 5 g Kaliumxanthogenat versetzt. Nach 48 Stunden wurden 15 ccm 5-n Chlor-

wasserstoffsäure zugesetzt, wobei etwas Xanthogensäure ausgefällt wurde. Als sich diese Säure gesammelt und abgesetzt hatte, wurde die Wasserlösung abdekantiert. Während ein paar Tagen krystallisierten darin 0,95 g Xanthogenbernsteinsäure. Schmp. 142° — 143° .

0,878 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -3^{\circ}5'$;
 $[\alpha]_D = -39,9^{\circ}$.

Nach Verdunsten des Essigesters wurde der Rückstand analysiert:
 0,2512 g Säure verbrauchten beim Titrieren 17,90 ccm 0,1175 n Baryt.
 Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,4.

In der Mutterlauge setzte sich die Krystallisation fort, und nach noch 4 Tagen wurden noch 1,4 g Xanthogenbernsteinsäure erhalten, welche mit der zuerst erhaltenen Portion fast identisch war. Schmp. 143° — 145° .

1,265 g, in Essigester wie oben gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -5^{\circ}16'$;
 $[\alpha]_D = -37,5^{\circ}$.

Versuch 9. $[\text{CaB}] = 0,08$; $[\text{NaX}] = 0,10$: 4 g 1-Brombernsteinsäure wurden mit Kalkhydrat in 250 ccm Wasser neutralisiert und dann mit 3,5 g Natriumxanthogenat versetzt. Nach 2 Tagen wurden 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und die Lösung sich selbst in einer offenen Schale überlassen, wobei allmählich 2,6 g Xanthogenbernsteinsäure auskrystallisierten. Schmp. 139° — 140° .

0,2091 g Säure verbrauchten beim Titrieren 13,89 ccm 0,1258-Natron.
 Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,7.

1,052 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -7^{\circ}0'$;
 $[\alpha]_D = -60,5^{\circ}$.

Versuch 10. $[\text{CaB}] = 0,4$; $[\text{KX}] = 0,5$: 4 g 1-Brombernsteinsäure wurden mit Kalkhydrat in 50 ccm Wasser neutralisiert und dann mit 4 g Kaliumxanthogenat versetzt. Nach einer halben Stunde begann sich xanthogenbernsteinsaurer Kalk als weiße Krystallkrusten abzuscheiden. Am folgenden Tage wurden 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, wobei klare Lösung erhalten wurde, aus welcher allmählich von selbst 3,5 g Xanthogenbernsteinsäure auskrystallisierten. Schmp. 147° bis 148° .

0,2773 g Säure vorbr. beim Titrieren 18,35 ccm 0,1258-n Natron.
 Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 120,1.

1,073 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -0^{\circ}28'$;
 $[\alpha]_D = -3,2^{\circ}$.

Versuch 11. $[CaB] = 0,08$; $[KX] = 0,10$: Wie Versuch 10, aber Wasser 250 ccm. Nach 2 Tagen wurden 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, wonach allmählich 1,9 g Xanthogenbernsteinsäure auskrystallisierten. Schmp. 141° — 142° .

0,2210 g Säure verbr. beim Titrieren 14,77 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 118,9.

1,154 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -7^{\circ}0'$;

$[\alpha]_D = -55,1^{\circ}$.

Versuch 12. $[BaB] = 0,8$; $[KX] = 1,0$: 4 g 1-Brombernsteinsäure wurden mit Barythydrat in 25 ccm Wasser neutralisiert und dann mit 4 g Kaliumxanthogenat versetzt. Xanthogenbernsteinsaurer Baryt begann sich bald als harte, weiße Krusten abzuscheiden. Nach 24 Stunden wurde das Salz abgesaugt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wobei nur eine schwache Emulgierung von Xanthogen-säure eintrat. Das Salz wurde mit 10 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure und 25 ccm Wasser behandelt, wobei es sich klar löste, aber allmählich erstarrte das Gemisch zu einem Brei von ausgeschiedener, mikrokristallinischer Xanthogenbernsteinsäure. Ausbeute 4,1 g. Schmp. 147° — 148° .

0,2159 g Säure verbr. beim Titrieren 14,44 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 118,9.

1,166 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +1^{\circ}0'$;

$[\alpha]_D = +7,8^{\circ}$.

Versuch 13. $[BaB] = 0,8$; $[KX] = 1,0$; $[BaBr_2] = 0,8$: Wie Versuch 12, aber vor dem Zusatz des Xanthogenates wurden 6,7 g $BaBr_2$, 2 aq zugefügt. Die Lösung erstarrte zu einem Brei von 1-brombernsteinsauerm Baryt, der jedoch allmählich wieder verschwand, während xanthogenbernsteinsaurer Baryt auskrystallisierte. Am folgenden Tage wurden 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, wobei klare Lösung erhalten wurde, welche dann 3,6 g Xanthogenbernsteinsäure abschied. Schmp. 145° — 146° .

0,2331 g Säure verbr. beim Titrieren 15,78 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,9.

1,086 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +3^{\circ}21'$;

$[\alpha]_D = +28,0^{\circ}$.

3,1 g (zum Teil nach Abdunsten des Essigesters zurückgewonnene) Säure wurden in 30 ccm heißem Wasser gelöst. Die Hälfte der Lösung wurde sogleich abgekühlt, wobei 1,2 g

Säure auskrystallisierten. Schmp. 146° — 147° . 1,049 g zeigten, wie oben in Essigester gelöst, $2,2 \alpha_D = +2^{\circ}10'$; $[\alpha]_D = +18,8^{\circ}$. — Die andere Hälfte der Lösung wurde 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisierten 1,2 g Säure vom Schmp. 148° — 149° . 1,070 g zeigten wie oben $2,2 \alpha_D = +0^{\circ}8'$; $[\alpha]_D = +1,1^{\circ}$. Die aktiven Xanthogenbernsteinsäuren sind offenbar sowohl niedriger schmelzend wie in Wasser leichter löslich als die inaktive Form. Andererseits zeigt der Versuch auch, daß aktive Xanthogenbernsteinsäure beim Erhitzen in wäßriger Lösung leicht racemisiert wird.

Versuch 14. $[\text{BaB}] = 0,10$; $[\text{KX}] = 0,12$: Wie Versuch 12, aber Wasser 200 ccm. Allmählich schied sich eine kleine Quantität Salz aus. Nach 2 Tagen wurden 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, wobei klare Lösung erhalten wurde, aus welcher während einiger Tage 2,8 g Xanthogenbernsteinsäure auskrystallisierten. Schmp. 141° — 142° .

0,2407 g Säure verbr. beim Titrieren 16,00 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,6.

1,055 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -6^{\circ}15'$; $[\alpha]_D = -53,9^{\circ}$.

Versuch 15. $[\text{SrB}] = 0,8$; $[\text{KX}] = 1,0$: 4 g 1-Brombernsteinsäure wurden mit Strontianhydrat in 25 ccm Wasser neutralisiert und dann mit 4 g Kaliumxanthogenat versetzt. Nach einer Stunde begann xanthogenbernsteinsaurer Strontian als weißes Pulver auszukrystallisieren. Am folgenden Tage wurden 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, wobei klare Lösung erhalten wurde, in der bald Krystallisation von Xanthogenbernsteinsäure begann. Ausbeute 4,0 g. Schmp. 146° bis 147° .

0,2466 g Säure verbr. beim Titrieren 17,67 ccm 0,1175-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 118,8.

1,136 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +2^{\circ}21'$; $[\alpha]_D = +18,8^{\circ}$.

Versuch 16. $[\text{SrB}] = 0,8$; $[\text{KX}] = 1,0$; $[\text{SrBr}_2] = 0,8$: Wie Versuch 15, aber 5 g Strontiumbromid wurden zugesetzt, ehe das Xanthogenat zugefügt wurde. Am folgenden Tage wurden 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, wobei ausgeschiedenes Salz in Lösung ging und dann allmählich 4,1 g Xanthogenbernsteinsäure auskrystallisierten. Das abgesaugte

Präparat war indessen nicht ganz frei von Salzen, und um es zu reinigen, wurde es mit Essigester behandelt, wobei die Salze ungelöst blieben. Nach Filtrieren und Abdunsten des Essigesters wurde reine Xanthogenbernsteinsäure erhalten. Schmp. $145,5^{\circ}$ — $146,5^{\circ}$.

0,2078 g Säure verbr. beim Titrieren 14,88 ccm 0,1175-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 118,9.

1,076 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +4^{\circ}39'$;

$[\alpha]_D = +39,3^{\circ}$.

Versuch 17. $[\text{SrB}] = 0,8$; $[\text{KX}] = 1,7$: Wie Versuch 15, aber 7 g Kaliumxanthogenat wurden zugesetzt. Am folgenden Tag wurde der ausgeschiedene xanthogenbernsteinsäure Strontian abgesaugt. Aus dem Filtrat konnte praktisch keine Xanthogenbernsteinsäure isoliert werden. Das Salz wurde in 50 ccm 2-n Chlorwasserstoffsäure gelöst, wonach allmählich 3,3 g Xanthogenbernsteinsäure vom Schmp. 137° — 139° auskrystallisierten.

0,2228 g Säure verbr. beim Titrieren 15,96 ccm 0,1175-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 118,8.

1,215 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +8^{\circ}33'$;

$[\alpha]_D = +64,0^{\circ}$.

Versuch 18. $[\text{SrB}] = 0,10$; $[\text{KX}] = 0,12$: Wie Versuch 15, aber Wasser 200 ccm. Auch hier krystallisierte etwas xanthogenbernsteinsäurer Strontian aus. Nach 2 Tagen wurden 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und die klare Lösung sich selbst in einer offenen Schale überlassen, worin allmählich 3,4 g Xanthogenbernsteinsäure vom Schmp. 139° — 141° auskrystallisierten.

0,2448 g Säure verbr. beim Titrieren 17,42 ccm 0,1175-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 119,5.

1,130 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -7^{\circ}81'$;

$[\alpha]_D = -60,5^{\circ}$.

3 g Säure wurden in 50 g warmem Wasser gelöst. Die beim Erkalten auskrystallisierte Säure zeigte den Schmp. 142° bis 144° , und 1,100 g davon zeigten in Essigester zu 20,00 ccm gelöst $2,2 \alpha_D = -5^{\circ}32'$; $[\alpha]_D = -45,7^{\circ}$.

Versuch 19. $[\text{SrB}] = 0,27$; $[\text{KX}] = 0,29$: 4 g l-Brombernsteinsäure wurden mit Strontian in 75 ccm Wasser neutralisiert und mit 3,5 g Kaliumxanthogenat versetzt. Nach 2 Tagen wurde der ausgeschiedene xanthogenbernsteinsäure Strontian abgesaugt und in 40 ccm 2,5-n Chlorwasserstoffsäure

gelöst, wonach allmählich 2,5 g Xanthogenbernsteinsäure vom Schmp. 147° — $148,5^{\circ}$ auskrystallisierten.

0,1975 g Säure verbr. beim Titrieren 14,16 ccm 0,1175-n Baryt.
Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 118,7.

1,013 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = -1^{\circ}18'$;
 $[\alpha]_D = -11,7^{\circ}$.

Versuch 20. $[\text{SrB}] = 0,27$; $[\text{KX}] = 0,87$: Wie Versuch 19, aber Kaliumxanthogenat 10,5 g. Nach 2 Tagen wurde der ausgeschiedene xanthogenbernsteinsäure Strontian abgesaugt und in 50 ccm 2-n Chlorwasserstoffsäure gelöst, wonach 2,7 g Xanthogenbernsteinsäure vom Schmp. 145° — 146° auskrystallisierten.

0,2245 g Säure verbr. beim Titrieren 15,80 ccm 0,1175-n Baryt.
Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 120,9.

1,065 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +4^{\circ}50'$;
 $[\alpha]_D = +41,3^{\circ}$.

Versuch 21. Wie Versuch 5, aber vor dem Zusatz des Xanthogenates war die Lösung des 1-brombernsteinsäuren Natrons 5 Tage lang bei 25° gehalten. Zwei Tage nach dem Xanthogenatzusatz wurde die Lösung mit 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure versetzt und wie im Versuch 5 behandelt, aber noch nach einer Woche in offener Schale und trotz Impfungen war keine Xanthogenbernsteinsäure auskrystallisiert.

Versuch 22. Wie Versuch 17, aber vor dem Xanthogenatzusatz wurde die Lösung des 1-brombernsteinsäuren Strontians zwei Tage lang bei 25° aufbewahrt. Drei Tage nach dem Zusatz des Kaliumxanthogenats wurden 20 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und wie in Versuch 5 verfahren. Nach 6 Tagen waren 0,9 g Xanthogenbernsteinsäure auskrystallisiert. Schmp. 145° — 147° .

0,850 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +2^{\circ}20'$;
 $[\alpha]_D = +24,4^{\circ}$.

Nach Verdunsten des Essigesters wurde der Rückstand analysiert:
0,2094 g Säure verbr. 14,83 ccm 0,1175-n Baryt zur Neutralisation.
Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 120,2.

Versuch 23. Versuch identisch mit Versuch 22, aber die Lösung von 1-brombernsteinsäurem Strontian 4 Tage alt (25°) vor dem Xanthogenatzusatz. Praktisch konnte keine Xanthogenbernsteinsäure isoliert werden.

Versuch 24. Identisch mit Versuch 23, aber die Lösung des 1-brombernsteinsäuren Strontians enthielt auch 5 g Strontiumbromid ($[\text{SrBr}_2] = 0,8$. Dieses Salz hat die Brombernsteinsäure zum Teil vor Lactonbildung geschützt). 60 Stunden nach dem Xanthogenatzusatz wurde wie in Versuch 5 verfahren, wobei allmählich 1,4 g Xanthogenbernsteinsäure auskrystallisierten. Schm. $144^\circ\text{—}146^\circ$.

0,2660 g Säure verbr. beim Titrieren 18,82 ccm 0,1175-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden 120,3.

1,091 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +3^\circ 41'$;
 $[\alpha]_D = +30,7^\circ$.

Versuch 25. 6 g 1-Brombernsteinsäure wurden mit 59,2 ccm 1,03-n Natron neutralisiert und wie in Kap. III mit 1,067-n Silbernitrat (zusammen 42,0 ccm) behandelt. Nach $12\frac{1}{2}$ Stunden wurde das Bromsilber abgesaugt und das Filtrat mit 7,8 ccm Natron (entsprechend 74% Lactonsäure) neutralisiert, wonach 15 g Kaliumxanthogenat zugesetzt wurden. Dabei wurde eine unbedeutende Fällung (von Silberxanthogenat und dessen Zersetzungsprodukten) erhalten, welche abfiltriert wurde. Am folgenden Tage wurden 40 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und das Gemisch gelinde erwärmt, bis die ausgefällte Xanthogensäure zersetzt und entfernt worden war. Während ein paar Tagen krystallisierten dann 1,2 g stark linksdrehende Xanthogenbernsteinsäure vom Schmp. $131^\circ\text{—}132^\circ$ aus.

0,2616 g gaben 0,3390 g CO_2 und 0,1020 g H_2O .

0,1516 g gaben 0,2949 g BaSO_4 .

0,1978 g verbrauchten beim Titrieren 14,09 ccm 0,1175-n Baryt.

Für $\text{HOCOCH}(\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{COOH} = 238,2$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	35,26	35,34%
H	4,23	4,36 "
S	26,92	26,71 "

Äquiv.-Gew. 119,1

119,5.

0,6516 g Säure, in Essigester zu 10,00 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D = -6^\circ 2'$;
 $[\alpha]_D = -92,6^\circ$.

Aus den mitgeteilten Versuchen scheint hervorzugehen, daß 1-Xanthogenbernsteinsäure hauptsächlich bei Umsetzung zwischen den Ionen gebildet wird, während die Beteiligung undissoziierter Moleküle für die Entstehung rechtsdrehender Xanthogenbernsteinsäure aus der 1-Brombernsteinsäure besonders günstig ist. Namentlich ist dies der Fall, wenn zwei-

wertige Metallionen anwesend sind, was vielleicht damit in Zusammenhang stehen kann, daß dabei ein Anion \bar{A} in ein Kation, z. B. $\overset{+}{Ba}A$, übergehen kann, und daß zwei solche Ionen ganz verschiedene Effekte hervorrufen können, scheint jedenfalls plausibel, wenn die Ursache sich auch nicht im Detail angeben läßt. Auch ist ersichtlich, daß Überschuß an Xanthogenat für die Bildung der Rechtssäure förderlich ist, was bedeuten sollte, daß es für das stereochemische Resultat besonders wichtig ist, ob Xanthogenatmoleküle oder -ionen reagieren¹⁾; aber für diese Eigentümlichkeit ist natürlich auch die Konstitution der anderen Reaktionskomponente verantwortlich zu machen. Zur Bestätigung dieser Auffassung sollen auch einige Versuche mit l-Bromsuccin- β -aminsäure ($[\alpha]_D = -67,8^\circ$ für 0,53 g in absolutem Alkohol zu 10,00 ccm gelöst) beschrieben werden.

Versuch 26. 4 g l-Bromsuccinaminsäure wurden mit 14,5 ccm 1,5-n Kali neutralisiert und dann mit 3,5 g Kaliumxanthogenat in fester Form versetzt. Die Reaktion verlief unter kaum merkbarer Wärmeentwicklung. Am folgenden Tage wurde die Lösung mit Wasser zu 150 ccm verdünnt und mit 10 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure versetzt, wobei ein farbloses Öl ausgefällt wurde, welches bald zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrte. Ausbeute 3,8 g. Schmp. 136° — 137° unter Zersetzung.

0,2198 g Säure verbr. beim Titrieren 8,84 ccm 0,1050-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 237,2. Gefunden 236,8.

0,514 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = +3^\circ 35'$; $[\alpha]_D = +63,4^\circ$.

2 g Säure wurden in 25 ccm Essigester gelöst; beim Erkalten krystallisierten 1,1 g Säure als wasserhelle, dicke, schräge Tafeln aus. Die Mutterlauge lieferte beim Verdunsten 0,9 g Säure zurück.

Das auskrystallisierte Präparat zeigte den Schmp. 137° bis 138° unter Zersetzung.

0,2863 g gaben 15,70 ccm N_2 bei $+27^\circ$ und 765 mm.

Für $HOCOCH(S.CS.OC_2H_5)CH_2CONH_2 = 237,2$:

Berechnet:	Gefunden:
N 5,92	6,06%.

¹⁾ Dies könnte vielleicht auch bedeuten, daß d-Säure auch durch eine Reaktion gebildet wird, deren erste Phase in einer umkehrbaren Reaktion mit dem Xanthogenat besteht (vgl. Anm. 1, S. 591).

0,520 g, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = + 3^{\circ}45'$;
 $[\alpha]_D = + 65,8^{\circ}$.

0,530 g der aus der Mutterlauge zurückgewonnenen Säure zeigten,
 in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, $2,2 \alpha_D = + 3^{\circ}32'$; $[\alpha]_D = + 60,6^{\circ}$.

Die d-Xanthogensuccin- β -aminsäure ist sehr schwer löslich
 in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser und krystallisiert
 beim Erkalten einer heiß gesättigten, wäbrigen Lösung als
 farblose, flache, schräg abgeschnittene Prismen.

2,1 g der erhaltenen Xanthogensuccinaminsäure (zum Teil
 Rohprodukt) wurden mit 20 ccm 2-n Schwefelsäure 3 Stunden
 lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Säure löste sich all-
 mählich und während des Erhitzens wurde ein überriechendes
 Gas sehr langsam entwickelt. Beim Erkalten krystallisierten
 1,5 g rechtsdrehende Xanthogenbernsteinsäure als sehr schwach
 gelbliches Pulver aus. Schmp. 145° — 146° .

0,1550 g Säure verbr. beim Titrieren 12,30 ccm 0,1050-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 119,1. Gefunden: 120,0.

0,707 g Säure, in Essigester zu 10,00 ccm gelöst, zeigten $\alpha_D = + 1^{\circ}30'$;
 $[\alpha]_D = + 21,2^{\circ}$.

Versuch 27. Wie Versuch 26, aber vor dem Zusatz
 des Xanthogenats wurde die Lösung zu 150 ccm verdünnt.
 Am folgenden Tage wurden 10 ccm 5-n Chlorwasserstoffsäure
 zugesetzt, wobei ein farbloses, bald erstarrendes Öl ausgefällt
 wurde. Ausbeute 2,1 g. Schmp. 135° — 136° unter Zersetzung.

0,1682 g Säure verbr. beim Titrieren 6,79 ccm 0,1050-n Baryt.

Äquiv.-Gew. Berechnet 237,2. Gefunden 235,9.

0,527 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = + 3^{\circ}37'$;
 $[\alpha]_D = + 62,4^{\circ}$.

Versuch 28. Identisch mit Versuch 27, aber am folgen-
 den Tage wurde noch 1 g Kaliumxanthogenat zugesetzt. Nach
 noch 2 Tagen wurden mit Chlorwasserstoffsäure 3,6 g Xanthogen-
 succinaminsäure ausgefällt. Schmp. 136° — 137° unter Zer-
 setzung.

0,578 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2 \alpha_D = + 4^{\circ}2'$;
 $[\alpha]_D = + 63,4^{\circ}$.

Versuch 29. 10 g 1-Bromsuccinaminsäure wurden mit
 50 ccm 1-n Natron neutralisiert und dann mit 8 g Natrium-
 xanthogenat versetzt. Am folgenden Tage wurden 50 ccm
 2-n Schwefelsäure zugesetzt, wobei 9,5 g d-Xanthogensuccin-
 β -aminsäure als bald erstarrendes Öl ausgefällt wurden. Schmp.

132°—133° und Äquivalentgewicht 220, statt berechnet 237. Die ganze Portion, welche offenbar wegen Verseifung der Amidgruppe vor oder nach der Reaktion mit dem Xanthogenat von Xanthogenbernsteinsäure verunreinigt war, wurde aus Essigester umkrystallisiert, wobei 5,1 g reine Xanthogensuccinaminsäure gewonnen wurden.

0,2332 g Säure verbr. beim Titrieren 7,83 ccm 0,1258-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 237,2. Gefunden 236,8.

0,528 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2\alpha_D = +3^{\circ}43'$;

$[\alpha]_D = +64,0^{\circ}$.

2,5 g der umkrystallisierten Säure wurden mit 20 ccm 2-n Schwefelsäure während 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei allmählich klare, farblose Lösung erhalten wurde. Gasentwicklung wurde dabei nicht beobachtet. Beim Erkalten trat keine Krystallisation ein, aber nachdem ein Tropfen der Lösung freiwillig eingedunstet und die Lösung mit dem Rückstand geimpft worden war, schieden sich 1,9 g Xanthogenbernsteinsäure aus. Schmp. 141°—142°.

0,1619 g Säure gaben 0,3156 g BaSO₄.

0,2253 g Säure verbr. beim Titrieren 15,00 ccm 0,1258-n Natron.

	Berechnet:	Gefunden:
S	26,92	26,77 %.
Äquiv.-Gew.	119,1	119,4.

1,563 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2\alpha_D = +8^{\circ}10'$;

$[\alpha]_D = +47,5^{\circ}$.

Versuch 30. 8 g 1-Bromsuccinaminsäure wurden mit Baryhydrat in 20 ccm Wasser neutralisiert, wonach 8 g Kaliumxanthogenat in fester Form zugesetzt wurden. Die Reaktion verlief unter sehr schwacher Wärmeentwicklung. Nach 15 Stunden wurden 40 ccm 2,5-n Chlorwasserstoffsäure zugefügt, wobei 6,5 g unreine Xanthogensuccinaminsäure ausgefällt wurden, welche aus Essigester umkrystallisiert wurde.

0,2416 g Säure verbrauchten 18,87 ccm 0,05525-n Natron.

Äquiv.-Gew. Berechnet 237,2. Gefunden 238,0.

0,587 g Säure, in Essigester zu 20,00 ccm gelöst, zeigten $2,2\alpha_D = +4^{\circ}8'$;

$[\alpha]_D = +62,7^{\circ}$.

Wenn die Hydroxylgruppe des β -Carboxyls der 1-Brombernsteinsäure durch das nicht dissoziationsfähige Amidradikal ersetzt wird, so gehen also wenigstens mehrere Möglichkeiten zur Darstellung von antipodischen Produkten bei der Reaktion

mit Xanthogenaten verloren. Aus den Überführungen der d-Xanthogensuccinaminsäure in d-Xanthogenbernsteinsäure geht hervor, daß der aus der l-Bromsuccinaminsäure unter allen untersuchten Umständen entstehenden d-Xanthogensuccinaminsäure dieselbe Konfiguration zuzuschreiben ist, wie der d-Xanthogenbernsteinsäure, welche gemäß der obigen Deutung aus der l-Brombernsteinsäure bei Beteiligung undissoziierter Salzmoleküle gebildet wird. Während die erhaltene d-Xanthogensuccinaminsäure reine d-Form zu sein scheint, so ist die daraus entstandene d-Xanthogenbernsteinsäure stark racemisch, denn den reinen aktiven Komponenten dieser Säure kommt (vgl. Versuch 25) ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D > \pm 93^\circ$ zu. Dies läßt sich jedoch aus Racemisierungen während des Erhitzens erklären (vgl. Versuch 13), wobei allerdings merkwürdig ist, daß die Racemisierung im Versuch 26, in dem nur während 3 Stunden erhitzt wurde, größer als im Versuch 29 war, aber dies wie die in jenem Versuch beobachtete Gasentwicklung dürfte auf Einwirkung von Verunreinigungen beruhen.

Wie ersichtlich, sind meine Versuche mit den xanthogen-substituierten Bernsteinsäuren noch sehr fragmentarisch, aber ich habe sie doch schon jetzt mitgeteilt, weil sie in besonders deutlicher Weise die Notwendigkeit zeigen, unter möglichst wohldefinierten und variierten Versuchsbedingungen zu arbeiten, wenn dynamisch-stereochemische Versuche für theoretische Bearbeitungen geeignet sein sollen, was namentlich zu berücksichtigen ist, wenn die Reaktionsprodukte stark racemisch sind. Bei den Reaktionen zwischen Xanthogenaten und l-brombernsteinsäuren Salzen ist es ja sogar möglich gewesen, von geeignet zusammengesetzten identischen Systemen ausgehend, entgegengesetzt drehende Xanthogenbernsteinsäuren darzustellen durch: 1. Zusatz von mehr Lösungswasser; 2. Vergrößerung der Xanthogenatkonzentration und 3. Neutralisation der l-Brombernsteinsäure mit Strontian oder Baryt statt Natron oder Kali. — Auch zeigen die Versuche, daß das Vorhandensein eines freien β -Carboxyls von großer Bedeutung für die stereochemischen Verhältnisse bei einer Reaktion sein kann.

Lund, Universität, Juli 1913.

Über ein neues Methylierungsverfahren: Methylverbindungen aus Oxymethylenverbindungen;

von

A. Kötz und E. Schaeffer.

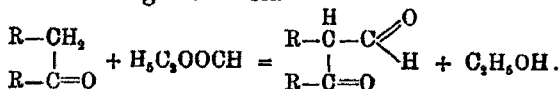
Inhalt: Einleitung. — Kapitel 1. Reduktion von Oxymethylenverbindungen: a) gesättigter monocyclischer Ketone; b) gesättigter bicyclischer Ketone; c) ungesättigter monocyclischer Ketone. — Kapitel 2. Reduktion der Oxymethylenverbindungen von Diketonen. — Kapitel 3. Reduktion der Oxymethylenverbindungen: a) von Ketoncarbonestern; b) von Dicarbonestern. — Kapitel 4. Reduktion der Derivate von Oxymethylenverbindungen der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe: a) Äther; b) Ester; c) Salze; d) Amide, Imide, Anhydride; e) Chloride. — Kapitel 5. Reduktionsversuche mit Aldol und β -Jodpropionsäureester. — Kapitel 6. Reduktionsversuche mit Verbindungen, die gemäß ihrer Konstitution als Oxymethylenverbindungen aufgefaßt werden können.

Einleitung.

Beim Studium der Einwirkung von Säureäthern und Natriumäthylat auf Ketone, die in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe eine CH_2 -Gruppe besaßen, fand Claisen¹⁾ im Jahre 1889 eine neue Klasse von Verbindungen, die er zuerst als Formylverbindungen oder Aldehydketone bezeichnete.

Die Bildung ganz analoger Körper stellte fast zur selben Zeit W. Wislicenus²⁾ für die Fettsäureester fest.

Man dachte sich die Bildung dieser Körper derart, daß aus je 1 Mol. Keton und je 1 Mol. Ameisenester zusammen 1 Mol. Alkohol ausgetreten sei.



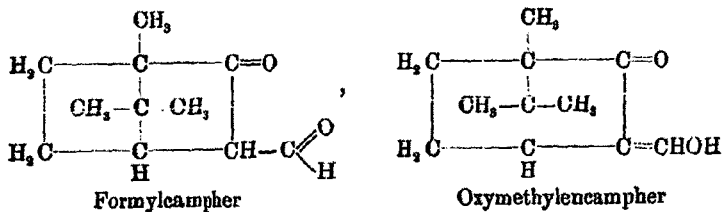
In der Tat entsprachen auch die neuen Körper in manchen Reaktionen durchaus den sonst bekannten Aldehydketonen. Sie gaben mit Eisenchlorid Rotfärbung und bildeten leicht Kupfersalze.

¹⁾ Ber. 22, 533 (1889).

²⁾ Ann. Chem. 246, 337.

Bald zeigten jedoch nähere Untersuchungen des sogenannten Formylcamphers¹⁾, daß man es in diesen Körpern nicht mit Aldehydketonen, sondern mit ungesättigten Ketonalkoholen zu tun hatte.

Dementsprechend nannte Claisen von nun an diese neuen Körper nicht mehr Formyl-, sondern Oxymethylenverbindungen.



Während nun Claisen²⁾ und Wislicenus²⁾ den Weg zur Darstellung der Oxymethylenverbindungen der aliphatischen Ketone, Diketone, Ketoncarbonester, Dicarbonester, des Oxymethylenmenthons, des Oxymethylencamphers und seiner Derivate wiesen, stellten Wallach³⁾ und Steindorff⁴⁾ die Oxymethylenverbindungen einer großen Zahl hydroaromatischer Ketone dar.

Die durch Claisens Untersuchungen bewiesene Konstitution der Oxymethylenverbindungen berechnete zu der Frage: Ist es nicht möglich, in der hydroaromatischen Chemie durch Reduktion der ungesättigten Ketonalkohole zu gesättigten 1,3-Ketolen zu gelangen, wie man solche in der aliphatischen Reihe durch Aldolkondensation erhält?

Die Vorbedingungen zur Lösung dieser Frage waren bis vor kurzem nicht sehr günstig. Bei allen damals in Betracht kommenden Reduktionsmitteln war es nicht möglich, genau eine Doppelbindung mit der berechneten Menge Wasserstoff zu sättigen. Auch lag die Möglichkeit vor, daß gleichzeitig die Alkohol- und die Ketogruppe angegriffen wurden. So zeigen denn auch in der Tat Versuche, die zur Reduktion von

¹⁾ Ber. 22, 3280 (1889); 24, Ref. 66 (1891); Ann. Chem. 281, 314 (1894).

²⁾ Claisen, Ann. Chem. 277, 75 (1894); 279, 59 (1894); 281, 381 (1894); 297, 20 (1897); Wislicenus, daselbst 363, 347 (1908).

³⁾ Wallach, Ber. 28, 33 (1895).

⁴⁾ Steindorff, Diss. Göttingen 1908.

Oxymethylenverbindungen mit Zink und Chlorwasserstoff-Eisessig angestellt wurden, daß die Reduktion nicht beim gesättigten Alkohol stehen bleibt, sondern bedeutend weiter geht. Aschan¹⁾ erhielt z. B. bei einer solchen Reduktion von Oxymethylencampher und dessen Methyläther den Methylcampher. Eigene Versuche zeigten, daß in der Tat bei der Reduktion von Oxymethylencampher mit Zink und Chlorwasserstoff-Eisessig Spuren von Methylcampher entstanden waren, die Hauptmenge des Reduktionsproduktes hatte jedoch weit tiefgehendere chemische Veränderungen erlitten.

Theoretischer Teil.

Kapitel 1.

a) Reduktion von Oxymethylenverbindungen gesättigter monocyclischer Ketone.

Die Möglichkeit, Oxymethylenverbindungen in gesättigte Ketonalkohole überzuführen, schien näher gerückt, falls es gelang, die Methode der Reduktion mit kolloidalem Palladium nach Paal und Skita auch auf diese Körperklassen zu übertragen. Zwei große Vorteile dieser Reduktionsmethode sind ja die, daß man 1. die verbrauchte Wasserstoffmenge kontrollieren und somit die Reduktion nach Aufnahme der gewünschten Wasserstoffmenge unterbrechen kann, und daß man 2. bei der Reduktion ungesättigter Ketone stets erst die gesättigten Ketone erhält. Diese werden dann nur selten weiter reduziert zu Alkoholen, und letztere in Kohlenwasserstoffe umzuwandeln, das gelingt nur bei der Reduktion unter erhöhtem Druck.

Den beiden Vorteilen der genannten Hydrierungsmethoden steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß sowohl das Paalsche, wie auch das nach Skita aus Palladiumchlorür bereitete kolloidale Palladium durch Säuren ausgefällt wird und dann sehr häufig die Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen, verliert.

Da nun die Oxymethylenverbindungen Säuren darstellen, die sowohl Kohlensäure wie Essigsäure aus ihren Salzen frei-

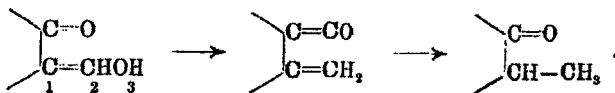
¹⁾ Aschan, *Chemie der alicyclischen Verbindungen* S. 980.

machen, so war es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß die Paalsche Methode wohl kaum zum Ziele führen würde. Tatsächlich zeigte auch ein Vorversuch, daß eine Paalsche kolloidale Palladiumlösung sofort ausgeflockt wurde. Zwar fand trotzdem eine geringe Wasserstoffaufnahme statt, doch kam diese nach sehr kurzer Zeit zum Stillstand.

Ein bedeutend besseres Ergebnis wurde nach der Skita-schen Methode erzielt. Versuche zeigten, daß das von J. Meyer¹⁾ dargestellte Oxymethylen-3-methyl-1-cyklohexanon-2 sich leicht nach dieser Methode reduzieren ließ. Zwar wurde auch hier nach einiger Zeit das Palladium ausgeflockt, doch ging trotzdem die Reduktion mit ziemlicher Geschwindigkeit weiter. Außerdem wurde nicht nur die für eine, sondern die für zwei Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Die Aufarbeitung des Reduktionsproduktes zeigte denn auch, daß nicht etwa der gewünschte Alkohol erhalten worden war, sondern das Orthodimethyl-1,3-hexanon-2.

Welche Erklärungsmöglichkeiten bieten sich nun für diesen eigenartigen Reduktionsverlauf, der, wie wir weiter unten sehen werden, noch an zahlreichen Oxymethylenverbindungen sowohl der hydroaromatischen, wie aliphatischen Reihe nachgewiesen wurde?

I. Zunächst könnte man vielleicht annehmen, daß durch die reaktivierende Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$, in α -Stellung zum OH, die Beweglichkeit des Hydroxyls derartig gesteigert sei, daß die Reduktion zuerst an der OH-Gruppe angriffe. Es würden dann in diesem Falle zuerst Methenketone entstehen, die dann sofort weiter reduziert würden zu Methylketonen.



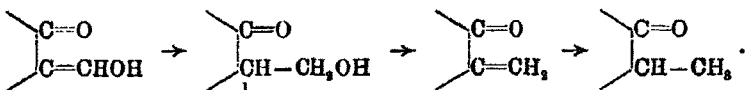
Man hat ja auch gezeigt, daß ein zur CO- oder sonstigen ungesättigten Gruppe in α -Stellung befindliches Wasserstoffatom beweglich ist²⁾ und sich leicht gegen Cl, O-OCCH₃ usw. austauschen läßt. Will man aber die sehr leichte Wasserstoff-

¹⁾ Diss. Göttingen 1913.

²⁾ Vgl. Henrich, Theorien der organ. Chemie. 1912, S. 94.

aufnahme der Oxymethylengruppen auf den Einfluß reagierender Gruppen zurückführen, so liegt wohl folgende

II. Erklärungsmöglichkeit näher. Die doppelte Kohlenstoffbindung der Oxymethylenkörper nimmt unter dem Einfluß einer β -ständigen Ketogruppe besonders leicht Wasserstoff auf und es entsteht primär ein gesättigter β -Ketonalkohol. In diesem zeichnet sich nun, wie allgemein bekannt, das in 1-Stellung zur Ketogruppe befindliche Wasserstoffatom durch



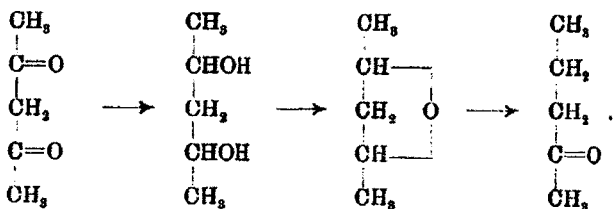
besondere Reaktionsfähigkeit aus. Dem entspricht in der aliphatischen Chemie, daß β -Ketonalkohole, die durch Aldolkondensation entstehen, leicht Wasser abspalten, und in die ungesättigten Ketone übergehen.

Es wäre also wohl denkbar, daß die aus den Oxymethylenverbindungen sich bildenden β -Ketonalkohole unter den Entstehungsbedingungen sehr leicht Wasser abspalten, d. h. Methenketone bilden, und zu Methylketonen weiter reduziert werden.

III. Schließlich wäre noch folgende Erklärung des Reaktionsverlaufes möglich. In den Oxymethylenverbindungen sind konjugierte Doppelbindungen vorhanden, die nach Thiele sehr additionsfähig sind. Es wäre also vielleicht möglich, daß sich bei der Reduktion von Oxymethylenverbindungen vier Atome Wasserstoff an die konjugierten Doppelbindungen lagern und so 1,3-Glykole bilden. Diese spalten nun leicht Wasser ab, geben innere Anhydride und werden durch verdünnte Schwefelsäure zu Methylketonen umgelagert.

Die Bildung eines 1,3-Glykols und dessen Umlagerung zum Keton nimmt z. B. in neuester Zeit W. Ipatiew¹⁾ bei seiner Reduktion von Acetylaceton mit Platinmetallen unter hohen Drucken und bei erhöhter Temperatur an. Er stellt sich den Verlauf der Reduktion folgendermaßen vor. Aus dem Acetylaceton entsteht das Dimethyltrimethylenglykol, dieses geht in das Anhydrid über, das sich dann zum Methyl-*n*-propylketon umlagert.

¹⁾ Ber. 45, 8228 (1912).



Dieses sind die drei Möglichkeiten, den eigenartigen Verlauf der Reduktion von Oxymethylenverbindungen zu Methylketonen zu erklären. Es schien zunächst jedoch vollkommen unmöglich, im Laufe der Untersuchungen Zwischenprodukte zu fassen, die gestattet, einen sicheren Schluß auf den Verlauf der Reduktion zu ziehen. Sowohl bei den Oxymethylenverbindungen der Reihen des Pentanons, Hexanons, Menthons und Camphers, als auch bei den Verbindungen der aliphatischen Chemie konnten stets nur die Methylverbindungen gefaßt werden, bis es sich schließlich, wie wir weiter unten sehen werden, bei der Untersuchung des Oxymethylendihydrocarvons zeigte, daß die II. Erklärungsmöglichkeit die richtige ist.

Im folgenden sei betrachtet, auf welche Körperklassen die neue Methylierungsmethode ausgedehnt wurde und mit welchem Erfolge. Die gesättigten monocyclischen Ketone wurden als erste einem eingehenden Studium unterzogen. Beim Cyclohexanon und seinen Derivaten ließ sich die Reduktion der Oxymethylenverbindungen am leichtesten durchführen.

Ohne jede Änderung konnte hierzu das Skitasche Verfahren mit Palladiumchlorür und 1 prozent. Gummiarabicumlösung als Schutzkolloid verwandt werden. In allen Fällen trat eine sehr schnelle Absorption ein, die stets genau das Doppelte des für eine Doppelbindung notwendigen Wasserstoffs betrug.

Aus dem Cyclohexanon erhielt man das 1,2-Methylcyclohexanon, das in seinen Eigenschaften mit dem von Wallach¹⁾ aus 1,3-Methylcyclohexanon gewonnenen übereinstimmte.

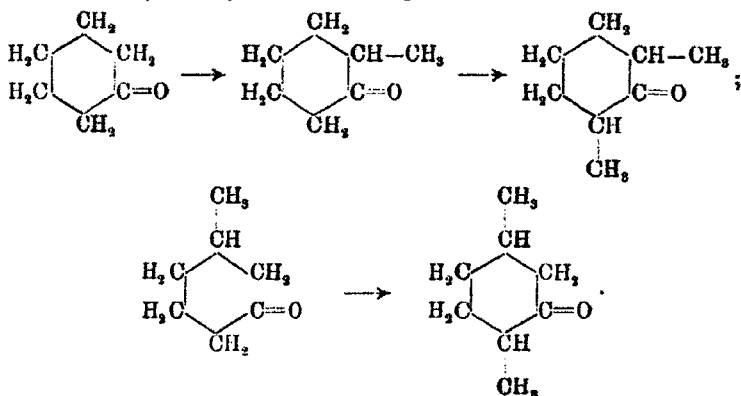
Das Methyl-1-cyclohexanon-2 wurde abgewandelt zum Dimethyl-1,3-cyclohexanon-2, das mit dem von Zelinsky²⁾ und Kipping dargestellten Dimethyl-1,3-cyclohexanon-2 identisch war.

¹⁾ Ann. Chem. 329, 376 (1903).

²⁾ Ber. 30, 1542 (1897).

Drittens wurde auf diese Weise das Methyl-1-cyklohexanon-3 methyliert zum Dimethyl-1,4-cyklohexanon-3. Seine Konstanten stimmten mit dem von Sabatier¹⁾ und etwa zu gleicher Zeit von Kötzt und Blendermann²⁾ dargestellten Dimethyl-1,4-cyklohexanon-3 überein.

Nun bewies Blendermann, daß bei seiner Methylierungsmethode die neue Methylgruppe in 4-Stellung zur schon vorhandenen getreten war. Daraus folgt, daß beim β -Methylhexanon die Oxymethylengruppe in p-Stellung zur Methylgruppe tritt und so auch nach dieser Methode eine eindeutige Methylierung des β -Methylhexanons möglich ist.



Im Gegensatz zu der sehr leichten Methylierungsmöglichkeit der eben erwähnten Ketone setzte die Oxymethylenverbindung des Menthons der Reduktion schon größere Schwierigkeiten entgegen. Während bei den früheren Reduktionen das Kolloid nur langsam koagulierte, wurde vom Oxymethylenmenthon das Palladium sehr schnell ausgeflockt und ballte sich dann so stark zusammen, daß trotz anfänglicher sehr schneller Wasserstoffaufnahme die Reduktion von 1,5 g Substanz nicht zu Ende kam.

Bedeutend besseren Erfolg erzielten wir mit folgender Versuchsanordnung.³⁾ Es wurde zuerst die methylalkoholische Lösung der Substanz in die Ente gebracht und dann vorsichtig die wäßrige Palladiumchlorürlösung ohne Schutzkolloid darunter

¹⁾ Chem. Centr. 1906, II, S. 1249.

²⁾ Ber. 45, 3704 (1912).

³⁾ Vgl. Skita, Katalytische Reduktionen 1912, S. 23.

geschichtet. Beim darauffolgenden kräftigen Schütteln trat, während das Palladiumchlorür noch reduziert wurde, eine ganz besonders schnelle Wasserstoffaufnahme ein, und obwohl das Palladium sehr bald ausfiel, kam die Reduktion von 1,5 g glatt zu Ende. Wurden größere Mengen (10—15 g) der Oxymethylenverbindung reduziert, so setzten wir in Zwischenräumen frisches Palladiumchlorür zu und konnten so die Reduktion gut zu Ende führen. Diese Methode, die bei einer großen Anzahl Körper im Verlaufe der Arbeit angewendet wurde, bewährte sich in den meisten Fällen.

Das Oxymethylenmenthon wurde auf diese Weise übergeführt in das o-Methylmenthon, das schon früher von Martin¹⁾ aus Menthonatrium und Jodmethyl hergestellt worden war.

Auf dieselbe Art wie beim Menthon gelang die Reduktion des Oxymethylenpentanon zum o-Methylpentanon. Leider standen uns nur sehr geringe Mengen dieser kostbaren Verbindung zur Verfügung, doch zeigten der Schmelzpunkt und die Analyse des Semicarbazons²⁾, daß Orthomethylpentanon vorlag.

b) Reduktion von Oxymethylenverbindungen gesättigter bicyklischer Ketone.

Nachdem an den eben behandelten Beispielen gezeigt worden war, daß sich die gesättigten monocyclischen Ketone nach dieser neuen Methode leicht methylieren lassen, war es natürlich von größtem Interesse festzustellen, ob bei den gesättigten bicyklischen Ketonen die Reduktion der Oxymethylenverbindungen sich ebenso leicht durchführen ließ.

Als Beispiel wurde der von Claisen³⁾ dargestellte Oxymethylencampher gewählt. Die Schwierigkeiten, die sich zuerst beim Oxymethylenmenthon zeigten, traten hier in ganz bedeutend verstärktem Maße zutage.

Zunächst wurde versucht, den Oxymethylencampher nach Skita mit und ohne Schutzkolloid zu reduzieren. Es zeigte sich auch in beiden Fällen eine deutliche Wasserstoffaufnahme, doch wurde das Palladium so schnell und so grob ausgeflockt, daß die Reduktion sehr bald zum Stillstand kam und auch

¹⁾ Semmler, Bd. III, S. 330.

²⁾ Wallach, Ann. Chem. 331, 322 (1904).

³⁾ Ber. 22, 533 (1898); Ann. Chem. 281, 314 (1894).

durch Zusatz von neuem Palladiumchlorür nur in ganz unbedeutendem Maße weitergeführt werden konnte.

Da wir annahmen, daß vielleicht die Reduktion nur an dem zu sauren Charakter des Oxymethylenamphers scheitere, suchten wir auch hier die von Willstätter¹⁾ mit viel Erfolg angewandte Reduktion mit Palladiummohr in Eisessiglösung anzuwenden. Es wurde in diesem Falle auch wirklich etwas mehr Wasserstoff aufgenommen, und beim Aufarbeiten des Reduktionsproduktes erhielten wir etwas Methylcampher, doch konnte eine vollständige Reduktion auch auf diese Weise nicht erzielt werden.

Gänzlich versagte auch ein Reduktionsversuch nach Kelber und Schwarz.²⁾

Diese außerordentlich schwierige Reduktion des Oxymethylenamphers ist unseres Erachtens nur zum Teil auf den stark sauren Charakter dieser Verbindung zurückzuführen; die Hauptursache dagegen ist wohl die geringere Additionsfähigkeit der Doppelbindung, die sich schon beim Oxymethylenmenthon zeigte.

Beeinflußt wird die Reduktionsfähigkeit der Doppelbindung durch die Carbonylgruppe, die ihrerseits in ihrer Wirkung abgeschwächt wird, je stärker die benachbarten Kohlenstoffatome mit Alkylen beladen sind.

Für diese geringere Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung spricht auch die Tatsache, daß Oxymethylenmenthon sich bedeutend langsamer an der Luft zersetzt als die Oxymethylenhexanone, und der Oxymethylenampher wiederum bedeutend länger unzersetzt haltbar ist, als das Oxymethylenmenthon.

c) Reduktion von Oxymethylenverbindungen ungesättigter monocyclischer Ketone.

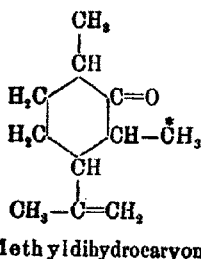
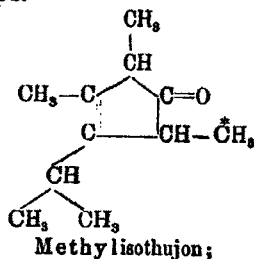
Eine weitere interessante Frage war die: Wie verhalten sich die Oxymethylenverbindungen der ungesättigten hydroaromatischen Ketone? Als Beispiele wurden das Oxymethylenisothujon und das Oxymethylen-dihydrocarvon gewählt.

Es traten auch hier dieselben Erscheinungen auf, wie bei den höher substituierten gesättigten Ketonen. Die vollkommene

¹⁾ Ber. 45, 1471 (1912).

²⁾ Ber. 45, 1950 (1912).

Reduktion der Oxymethylenverbindungen gelang bei keiner der angewandten Methoden. Stets waren noch kleinere oder größere Mengen von Oxymethylenverbindungen vorhanden, die durch Waschen mit verdünnter Natronlauge entfernt werden mußten. Wir konnten aber dennoch auf diese Weise die bisher unbekanntenen Methylverbindungen vom Isothujon und Dihydrocarvon erhalten und so gleichzeitig zeigen, daß sich die Doppelbindung im Fünfring und in der Isopropylengruppe noch schwerer reduzieren läßt, als die Oxymethylen-
gruppe.



Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn man folgendes bedenkt: 1. Der chemische Charakter der Oxymethylen-
gruppe setzt die Wirksamkeit des Palladiums stets herab und erlaubt deshalb nur die Reduktion ganz besonders beweglicher Doppelbindungen. 2. Challenger¹⁾ stellte fest, daß sich weder Isothujon noch Dihydrocarvon nach Skita sehr leicht reduzieren lassen.

Die Reduktionen des Oxymethylenisothujons und Oxymethylidihydrocarvons ergaben noch folgende interessante
Tatsachen:

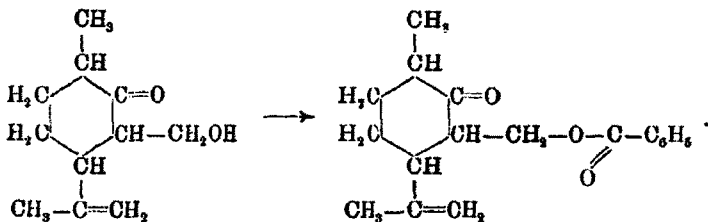
Beim Reduzieren von 20 g Oxymethylenisothujon nach der Skitaschen Impfmethode²⁾ gewannen wir neben 10 g Methylisothujon 7 g unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Daraus geht hervor, daß die verschiedenen Reduktionsphasen nicht hintereinander, sondern nebeneinander verlaufen.

Sodann zeigte die Reduktion von Oxymethylidihydrocarvon nach der Skitaschen Impfmethode, daß die oben erläuterte zweite Reduktionsmöglichkeit die richtige ist. Die Reduktion des Oxymethylidihydrocarvos verlief nämlich nach dieser Methode äußerst langsam und unvollständig. Es ergab

¹⁾ Diss. Göttingen 1912.

²⁾ Ber. 45, 8316 (1912).

sich ein für die Methylverbindung viel zu hoch siedendes Öl. Ohne dieses vorher mit Natronlauge zu waschen, behandelten wir es sofort mit Benzoylchlorid und konnten so das Zwischenprodukt, den β -Ketonalkohol in Gestalt seiner Benzoylverbindung isolieren. Das Oxymethylendihydrocarvon ergibt unter den angewendeten Bedingungen nur dickflüssiges Öl, während das Benzoat des β -Ketonalkohols gut und schnell krystallisiert.



Kapitel 2.

Reduktion der Oxymethylenverbindungen von Diketonen.

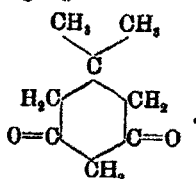
Im Anschluß an die Untersuchungen der Oxymethylenverbindungen von Monoketonen schien es uns wünschenswert zu erfahren, wie sich Oxymethylengruppen bei der Reduktion nach Skita verhalten, wenn sie unter dem Einfluß von zwei Ketogruppen, oder einer Keto- und einer Carboxäthylgruppe, oder zweier Carboxäthylgruppen in 1,3-Stellung stehen.

Von den in Betracht kommenden Diketonen wurde das von Claisen¹⁾ dargestellte Oxymethylenacetylaceton, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}:\text{CHOH}$, untersucht. Es wurde hierbei zwar die Isolierung des Oxymethylenacetylacetons umgangen, da zur Reduktion das bei der Kondensation von Acetylaceton und Orthoameisenester mit Essigsäureanhydrid entstehende Äthoxymethylenacetylaceton, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}:\text{CHOC}_2\text{H}_5$, verwandt wurde. Da jedoch, wie wir weiter unten sehen werden, aus den Äthern zuerst die freien Oxymethylenverbindungen entstehen und diese dann reduziert werden, so gelten die beim Äthoxymethylenacetylaceton gemachten Erfahrungen auch für die freie Oxymethylenverbindung.

¹⁾ Ann. Chem. 297, 57 (1897).

Die Reduktion nach Skita verlief außerordentlich glatt und ergab das asymmetrische Diacetyläthan, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, das Dunstan und Dymont¹⁾ aus Acetylaceton, Natrium und Jodmethyl erhalten hatten.

Der Versuch, auch aus einem hydroaromatischen 1,3-Diketon²⁾ die Oxymethylenverbindung zu erhalten, verlief negativ, da das zur Kondensation mit Natrium und Amylformiat verwandte 1,1-Dimethyleyklohexandion-3,5 nur in der Enolform reagierte. Es gab also das Dimethyldihydroresorcin anstatt der Oxymethylenverbindung nur das eigene Natriumsalz, das natürlich beim Ansäuern das Ausgangsmaterial zurücklieferte.



Kapitel 3.

a) Reduktion von Oxymethylenverbindungen der Ketocarbonester.

Ein ganz analoges Resultat wie beim Acetylaceton erhielten wir beim Oxymethylenacetessigester, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CHOH})\cdot\text{COOR}$. Wenn die Reduktion auch nicht ganz so leicht verlief wie beim Acetylaceton, so konnte doch durch mehrfachen Zusatz von frischem Palladiumchlorür die Reduktion vollkommen zu Ende gebracht werden. In quantitativer Ausbeute wurde Methylacetessigester erhalten, der in seinen Konstanten vollkommen mit dem von Brühl³⁾ dargestellten übereinstimmte.

Beim Oxymethylenacetessigester zeigte sich aber auch noch folgende interessante Tatsache. In geringen Mengen (0,3 g) nahm diese Verbindung auch bei der Reduktion mit kolloidalem Palladium nach Paal für zwei Doppelbindungen Wasserstoff auf. Hieraus geht hervor, daß die Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten β -Ketonalkohol nicht zurückzuführen ist auf die bei der Reduktion nach Skita vorhandene Salzsäure,

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 428 (1891); 61, 848 (1892).

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 129 (1894).

³⁾ Versuche mit β -Oxymethylen- α,γ -Indandion sind im Gange.

sondern auf die große Beweglichkeit des unter der Einwirkung einer Ketogruppe bzw. Keto- und Carboxäthylgruppe stehenden Wasserstoffatoms. Der als Lösungsmittel im großen Überschuß vorhandene Methylalkohol wirkt ebenfalls in diesem Sinne.

b) Reduktion der Oxymethylenverbindungen von Dicarbonestern.

Im auffallenden Gegensatz zu den Verbindungen, deren Oxymethylengruppen unter dem Einfluß von 2 Ketogruppen oder Keto- und Carboxäthylgruppen standen, verhielten sich nun die unter dem Einfluß von Carboxäthylgruppen stehenden Oxymethylengruppen. Als Beispiele hierfür mögen der nach Claisen und Haase¹⁾ dargestellte Oxymethylenmalonester und der von Wislicenus²⁾ bereitete Oxymethylenbernsteinsäureester dienen.

In beiden Fällen war eine Reduktion zu der entsprechenden Methylverbindung unmöglich, doch zeigten die beiden Körper folgende hochinteressante Unterschiede: Der Oxymethylenmalonester nahm auf keine Weise irgendwelchen Wasserstoff auf, während beim Oxymethylenbernsteinsäureester zuerst eine geringe Wasserstoffaufnahme stattfand. Es neigte also offenbar die Doppelbindung, die nur unter dem Einfluß einer Carboxäthylgruppe stand, mehr zur Wasserstoffaufnahme als die Oxymethylengruppe, die zwei Carboxäthylgruppen benachbart war.

Aus diesen Versuchsergebnissen kann man mit ziemlicher Gewißheit schließen, daß die außerordentlich leichte Reduzierbarkeit der Oxymethylenverbindungen von Ketonen, Diketonen und Ketocarbonestern auf dem stark reaktivierenden Einfluß der Carbonylgruppen beruht, während offenbar die Nachbarschaft von bedeutend weniger reaktivierenden Carboxäthylgruppen die Beweglichkeit der Doppelbindung hemmt.

Diese geringe Beweglichkeit der Doppelbindung tut sich auch hier, wie beim Oxymethylenmenthon und Oxymethylen-campher, in der Tatsache kund, daß Oxymethylenbernsteinsäureester sich länger unzersetzt hält, als die Oxymethylen-

¹⁾ Ann. Chem. 277, 75 (1894).

²⁾ Das. 363, 347 (1908).

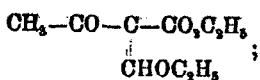
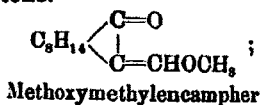
ketone, und daß Oxymethylenmalonester monatelang unzersetzt haltbar ist.

Kapitel 4.

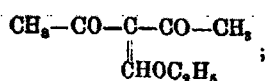
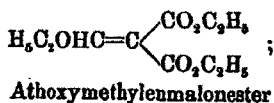
Reduktion der Derivate von Oxymethylenverbindungen der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe.

a) Äther. Um den Einfluß der mehr oder minder reagierenden Gruppen auf die Reduktion der Oxymethylenverbindungen genauer zu verfolgen, untersuchten wir die Äther, Ester, Amide, Chloride usw. der verschiedenen Oxymethylenverbindungen. Falls ihre Reduktion gelang, lag hier ja auch eine zweite Möglichkeit vor, um zu den ursprünglich gesuchten β -Ketonalkoholen und ihren Derivaten zu gelangen.

Die Äther der Oxymethylene des Camphers, Malonesters, Acetessigesters und Acetylacetons wurden zuerst den verschiedenen Reduktionsmethoden unterworfen, und es stellte sich hierbei folgende Gesetzmäßigkeit heraus: Werden die Äther der betreffenden Oxymethylene durch Wasser nicht verseift, so findet auch keine Wasserstoffaufnahme statt. Tritt dagegen durch Wasser leicht Spaltung ein, so wird für zwei Doppelbindungen Wasser aufgenommen und es resultieren die auch aus den freien Oxymethylenverbindungen entstehenden Methylketone.



Äthoxymethylenacetessigester

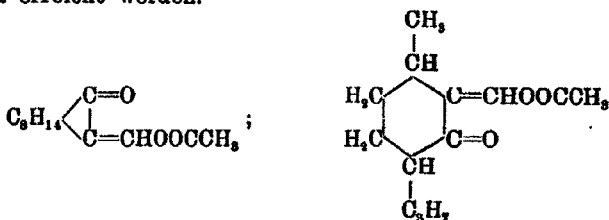


Äthoxymethylenacetylaceton

Methoxymethylencampher und Äthoxymethylenmalonester, die erst mit stärkeren Mitteln verseift werden können, nahmen z. B. keinen Wasserstoff auf, obwohl das verwandte Palladium durchaus reaktionsfähig war, wie Kontrollversuche mit Allylhartstoff, vor Abbruch eines jeden Versuches, zeigten.

Dagegen wurden die Äther vom Oxymethylenacetessigester und Oxymethylenacetylaceton, die ja schon beim Schütteln mit Wasser verseift werden, quantitativ zu den schon oben erwähnten Methylverbindungen reduziert.

b) Ester. Ganz analoge Resultate zeitigten die Reduktionsversuche bei den Acetaten des Oxymethylenamphers und Oxymethylenmenthons. Mit kolloidalem Palladium nach Paal reduziert, nahmen die Acetate etwas mehr als die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge auf, das Palladium flockte allmählich aus, das Reduktionsprodukt zeigte saure Eigenschaften und enthielt Essigsäure, Methylketon, verseiftes und unverseiftes Ausgangsmaterial. Leider konnten eine scharfe Trennung und somit Analysen der einzelnen Spaltungsprodukte nicht erreicht werden.



Wurde dagegen das Acetat vom Oxymethylenampher unter Ausschluß von Wasser entweder in Eisessig nach Kelber und Schwarz¹⁾ oder in absolutem Methylalkohol mit Palladiummohr zu reduzieren versucht, so wurde kein Wasserstoff aufgenommen. Ein deutlicher Beweis, daß auch hier erst Verseifung des Esters zu den freien Oxymethylenverbindungen stattfinden muß.

Da diese Verseifung ziemlich langsam fortschreitet, konnte die Reduktion des Oxymethylenamphers bedeutend weiter geführt werden als sonst, denn die entstehenden kleinen Mengen von Oxymethylenampher wurden immer sofort reduziert, wodurch die lähmende Wirkung des freien Oxymethylenamphers auf das kolloidale Palladium fast vollkommen fortfiel.

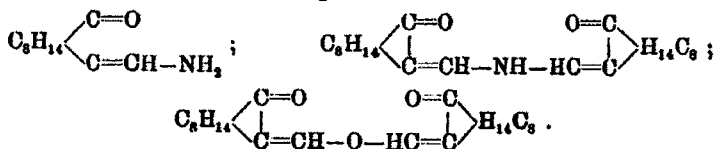
c) Salze. Da Wallach²⁾ ungesättigte organische Säuren, z. B. Thujaketosäure, mit kolloidalem Palladium in Form ihrer Natriumsalze mit gutem Erfolg reduzieren konnte, unternahmen wir bei dem Oxymethylenampher einen ähnlichen Versuch. Doch verwandten wir nicht das Natriumsalz, da dies in wäßriger

¹⁾ Ber. 45, 1950 (1912).

²⁾ Ann. Chem. 381, 33 (1911).

Lösung viel zu stark dissoziiert ist und somit das Palladium unwirksam macht, sondern wir stellten einen Versuch mit dem in Methylalkohol ziemlich leicht löslichen Eisen- und Kupfersalz an. Doch auch hier blieb jede Reduktion aus.

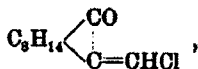
d) Amide, Imide, Anhydride. Mit ebenso negativem Erfolge verliefen die Reduktionsversuche des Amids, Imids, Anhydrids vom Oxymethylenampher und des Amids vom Oxymethylenmalonester. Bei keinem der erwähnten Stoffe war trotz zahlreicher Versuche, wie der experimentelle Teil zeigen wird, eine Wasserstoffabsorption zu erzielen.



Diese Untersuchungen beweisen wohl zur Genüge die beim Oxymethylenmalonsäureester ausgesprochene Vermutung, daß unter dem Einfluß „positiver“ oder weniger stark „negativer Atomgruppen“ die Reduktion der Oxymethylenverbindungen leidet, ja ganz verhindert wird.

Daß aber andererseits durch Einführung eines negativen Elementes an Stelle der OH-Gruppe die Reduktion von sonst nur sehr schwierig oder gar nicht reduzierbaren Oxymethylenverbindungen sehr leicht gelingt, zeigen folgende Beispiele.

e) Chloride. Sowohl das Chlorid vom Oxymethylenampher,



wie vom Oxymethylenbernsteinsäureester nahmen bei der Reduktion leicht 4 Atome Wasserstoff auf. Es war also die sonst nur ganz unvollständig reduzierbare Doppelbindung durch Einführung des negativen Chlors an Stelle der Hydroxylgruppe zu einer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung geworden.

Aus dem Chlorid des Oxymethylenamphers bildete sich bei der Reduktion nach Paal in guter Ausbeute der von Aschan¹⁾ beschriebene Methylcampher, während das Chlorid

¹⁾ Chemie der alicykl. Verbindungen, S. 980.

vom Oxymethylenbernsteinsäureester, mit Palladiumchlorür und Schutzkolloid reduziert, ein Gemisch des Diäthyl- und Dimethylesters der Methylenbernsteinsäure lieferte, das durch Verseifung zur Methylenbernsteinsäure charakterisiert wurde.

Die Reduktion ist wohl ganz analog der der freien Oxymethylene zu erklären. Es entstehen zuerst die sehr unbeständigen β -Chlorketone¹⁾, die durch Salzsäureabspaltung in Methenketone übergehen. Diese werden dann sofort weiter reduziert zu den β -Methylketonen.

Versuche, beim Chlorid vom Oxymethylenecampher durch Unterbrechung der Reduktion nach Aufnahme der für eine Doppelbildung berechneten Wasserstoffmenge gesättigte β -Chlorketone zu erhalten, ergaben vollkommen chlorfreie Reduktionsprodukte.

Kapitel 5.

Reduktionsversuche mit Aldol und β -Jodpropionsäureester.

Der Versuch, Aldol und β -Jodpropionsäureester nach Paal und Skita zu reduzieren, war deshalb von Interesse, weil diese Körper zu β -Ketonalkoholen und β -Halogenketonen in naher Beziehung stehen, die ja, wie oben gezeigt wurde, als Zwischenprodukte der Reduktion von Oxymethylenverbindungen und deren Chloride anzusehen sind.

Es müßte also Aldol beim Schütteln mit koll. Palladium und Wasserstoff in methylalkoholischer Lösung Wasser abspalten und zum Butyraldehyd reduziert werden. Der Versuch zeigte jedoch, daß dieser Reduktionsverlauf nicht eintritt. Es sind also die Aldole offenbar bedeutend beständiger als die β -Ketonalkohole, die aus den Oxymethylenverbindungen entstehen.

Dagegen zeigte der β -Jodpropionsäureester bei der Reduktion nach Skita in der Tat eine geringe Wasserstoffabsorption, und aus dem Verhalten der Lösung beim Zufügen von frischem Palladiumchlorür war deutlich ersichtlich, daß sich Jodwasserstoff in der Flüssigkeit befand. Beim Zufügen von Palladiumchlorür trat nämlich eine tief braunrote Färbung

¹⁾ Vgl. Blaise, Chem. Centr. 1905, I, S. 431; Kötz u. Grethe, dies. Journ. 80, 503 (1909).

infolge von Jodausscheidung ein, die jedoch beim Schütteln mit Wasserstoff allmählich wieder verschwand.

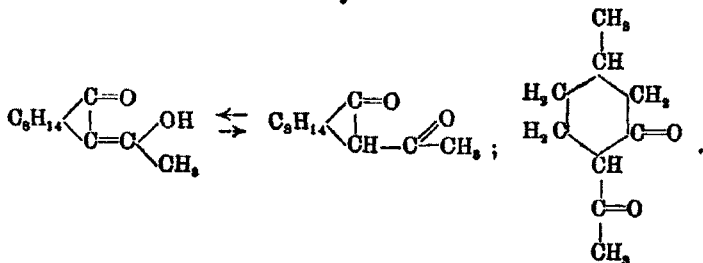
Das Palladium wurde dabei trotz Schutzkolloids sofort ausgefällt und von dem freien Jod so schnell vergiftet, daß ein Zudeführen der Reduktion unmöglich war.

Auch hier tritt also wiederum die bedeutend größere Reaktionsfähigkeit der Halogenverbindungen zutage.

Kapitel 6.

Reduktion von Verbindungen, die gemäß ihrer Konstitution als Oxymethylenverbindungen aufgefaßt werden können.

Sodann wurden noch das Acetylaceton und die Acetylverbindungen des Camphers und β -Methylhexanons untersucht. Diese Körper liegen ja immer zum Teil in Enolform vor und können dann als Oxymethylenverbindungen angesprochen werden, die am CHOH methyliert sind.



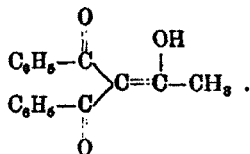
Es war ja nun möglich, daß die Enolformen analog den Oxymethylenverbindungen reduziert wurden und daß dadurch weitere Bildung von Enolform und Reduktion derselben veranlaßt wurde, bis schließlich das ursprüngliche Diketon zum entsprechenden Monoketon reduziert worden war.



Der Versuch lehrte jedoch, daß diese Hydrierung nach Paal unter gewöhnlichem Druck durchaus nicht eintritt. Es wurde kein Wasserstoff absorbiert.

Da nun beim Acetylaceton und bei den Acetylverbindungen des β -Methylhexanons und Camphers durch das Gemisch von

Keto- und Enolform die Reduktion behindert werden konnte, stellten wir Dibenzoylacetylmethan dar, dessen Enolform ja nach Claisens¹⁾ Vorschrift leicht vollkommen rein zu erhalten ist und sich auch unter dem Einfluß von Lösungsmitteln nur sehr langsam in die Ketoform umlagert.



Aber auch die Hydrierung dieses Körpers war unter den oben erwähnten Bedingungen nicht zu erreichen.

Es ist also offenbar nicht das Gemisch von Keton und Enol, das die Reduktion verhindert, sondern die Ursache dieser Mißerfolge ist wohl im Bau der Körper zu suchen. Es könnte nach den erwähnten Beispielen beinahe scheinen, als ob die Einführung einer Methylgruppe an Stelle des H-Atoms der Oxymethylen-Gruppe ganz analog auf die Doppelbindung wirkt wie eine Verätherung oder Veresterung der OH-Gruppe.

Die eben erwähnten Versuchsergebnisse werden durch die vor kurzem erschienenen Mitteilungen W. Ipatiew's²⁾ nicht widerlegt. Es gelang zwar Ipatiew, das Acetylaceton zum Methylpropylketon zu reduzieren. Doch geschah diese Reduktion bei höherer Temperatur und unter erhöhtem Druck, bei denen, wie schon Skita³⁾ zeigte, Hydrierungen vor sich gehen, die unter gewöhnlichem Druck unmöglich sind.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von E. Schaeffer.)

Darstellung des Dimethyl-1,3-hexanon-2.

Zur Reduktion wurde das von J. Meyer⁴⁾ hergestellte Oxymethylen-3-methyl-1-hexanon-2 verwandt. 0,5 g der frisch destillierten Substanz wurden in Methylalkohol gelöst und nach Skita mit einer Auflösung von 0,1 g PdCl₂ in 10 ccm Wasser

¹⁾ Ann. Chem. 291, 56 (1896).

²⁾ Chem.-Ztg. 1911, S. 1098.

³⁾ Ber. 45, 3223 (1912).

⁴⁾ Diss. Göttingen 1913.

unter Zusatz von 5 ccm 1prozent. Gummi arabicum-Lösung reduziert. Es wurden anstatt der für eine Doppelbindung berechneten 80 ccm 160 ccm aufgenommen. Es waren also offenbar zwei Doppelbindungen reduziert worden.

Nachdem unter denselben Bedingungen und Erscheinungen noch 4 g reduziert worden waren, wurde das Reduktionsprodukt mit Wasserdampf übergeblasen, ausgeäthert und über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers ging der Rückstand im Vakuum bei 160°—170° und 12 mm über. Es war ein menthonartig riechendes Öl, das leicht ein Semicarbazon gab, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 196° schmolz. Dieser Schmelzpunkt stimmt überein mit dem vom Semicarbazon des einen aktiven Dimethyl-1,3-cyklohexanon-2, das Zelinsky und Kipping¹⁾ darstellten.

Darstellung des Orthomethylhexanons.

Das nach der Vorschrift von Wallach²⁾ dargestellte Oxymethylenhexanon wurde in Mengen von 16 g nach Skita reduziert. Auch hier wurde für zwei Doppelbindungen Wasserstoff aufgenommen. Das Reduktionsprodukt wurde in derselben Weise wie beim Dimethylhexanon aufgearbeitet. Es ergab sich ein Öl, das unter Atmosphärendruck bei 165°, dem Siedepunkt des Orthomethylhexanons, destillierte.

Das von dem gewonnenen Produkte angesetzte Semicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 191°, dem Schmelzpunkt des Semicarbazons vom Orthomethylhexanon.³⁾

Analyse des bei 165° siedenden Öls:

0,1815 g gaben 0,4990 g CO₂ und 0,1777 g H₂O.

Berechnet für C₇H₁₄O:

C 75,00

H 10,71

Gefunden:

74,98%

10,95 „

Darstellung des Dimethyl-1,4-Cyklohexanon-3.

Aus Methylhexanon wurde nach der Vorschrift von Steindorff⁴⁾ die Oxymethylenverbindung dargestellt und

¹⁾ Ber. 30, 1542 (1897).

²⁾ Ann. Chem. 329, 117 (1903).

³⁾ Vgl. Wallach, Terpene und Campher, S. 438.

⁴⁾ Dist. Göttingen 1903.

ebenso wie die im vorhergehenden erwähnten Verbindungen der Reduktion nach Skita unterworfen. Es wurde auch hier wiederum für zwei Doppelbindungen Wasserstoff absorbiert, und nachdem das Reduktionsprodukt nach der oben beschriebenen Methode aufgearbeitet worden war, ergab sich eine Flüssigkeit von charakteristischem, ketonartigem Geruch, die unter gewöhnlichem Druck bei 176° siedete.

Von diesem Produkt wurde nach der Vorschrift von Behnken¹⁾ das Oxim dargestellt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 97° zeigte. — Das ebenfalls dargestellte Semicarbazon schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 157°, während Sabatier²⁾ für das Semicarbazon vom Dimethyl-1,4-cyklohexanon-3 den Schmp. 155° angibt.

Die von mir gefundenen Werte stimmen überein mit den von Blendermann³⁾ für das Dimethyl-1,4-cyklohexanon-3 gefundenen Konstanten.

Analyse des Dimethyl-1,4-cyklohexanon-3:

0,1329 g gaben 0,3697 g CO₂ und 0,1323 g H₂O.

Berechnet für C₈H₁₄O:

C 76,12

H 11,19

Gefunden:

76,39 %

11,18 „

Darstellung des Methylmenthons.

Ein erster Versuch, das nach Bishop, Claisen, Sinclair⁴⁾ dargestellte Oxymethylenmenthon mit Palladiumchlorür in Gegenwart von Schutzkolloid zu reduzieren, kam nicht zu Ende. Die Reaktion begann sehr schnell, dann aber wurde das Palladium so grob ausgeflockt, daß keine Reduktion mehr stattfand.

Einen besseren Erfolg erzielte ich mit folgender Versuchsanordnung: In den Schüttelapparat brachte ich die frisch destillierte, in Methylalkohol gelöste Substanz, schichtete darunter die nicht mit Schutzkolloid versehene Palladiumchlorürlösung und begann dann sofort kräftig zu schütteln. Während das PdCl₂ reduziert wurde, trat schon eine besonders schnelle Wasserstoffabsorption ein, und bevor das Palladium

¹⁾ Diss. Göttingen 1910.

²⁾ Chem. Centr. 1906, II, S. 249.

³⁾ Dies. Journ. [2] 88, 258 (1913).

⁴⁾ Ann. Chem. 281, 394 (1894).

ausgeflockt wurde, waren 1,5 g Substanz zum größten Teil reduziert. Der Rest der berechneten Wasserstoffmenge wurde auch nach dem Ausfallen des Palladiums noch allmählich aufgenommen.

Bei der Reduktion von 10 g Substanz auf einmal wurde so verfahren, daß das verwandte PdCl_2 (ca. 1 g) nacheinander zugefügt wurde, und zwar dann, wenn die Reduktion sich gar zu sehr verlangsamte. Auf diese Weise reduziert, nahmen 10 g Oxymethylenmenthon die für zwei Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge auf.

Das Reduktionsprodukt wurde durch Filtrieren vom Palladium getrennt und dann wie gewöhnlich weiter verarbeitet. Es ergab sich in guter Ausbeute das im Vakuum bei 96° – 97° und 13 mm siedende Methylmenthon, das schon von Martin¹⁾ aus Menthonatrium und Jodmethyl hergestellt worden war. — Der besondere Vorteil dieser Darstellungsmethode ist der, daß man nicht Gefahr läuft, das tertiäre Wasserstoffatom durch die Methylgruppe zu ersetzen.

0,1507 g gaben 0,4327 g CO_2 und 0,1610 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$:

C 78,5

H 11,9

Gefunden:

78,31 %

11,96 „

Darstellung des Orthomethylpentanons.

Das Oxymethylpentanon wurde dargestellt nach Steindorff, Diss. Göttingen 1903. Auch hier bewährte sich die beim Oxymethylenmenthon beschriebene Reduktionsmethode: 1,2 g Oxymethylencyklopentanon wurden in Methylalkohol gelöst und in die mit Wasserstoff gefüllte Ente gebracht. Darunter wurden vorsichtig 18 ccm gesättigte PdCl_2 -Lösung gebracht, zu deren Reduktion und Sättigung, gemäß besonderem Versuche, 70 ccm Wasserstoff nötig waren. Es trat eine sehr schnelle Wasserstoffabsorption ein, die nach zwei Stunden zum Stillstand kam.

Jetzt wurde vom Palladium abfiltriert, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und dann ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde vorsichtigerweise zur Entfernung

¹⁾ Semmler, Bd. III, S. 330.

noch etwa vorhandener Spuren von Oxymethylenverbindung mit Sodalösung gewaschen und dann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Von dem beim Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstande wurde das Semicarbazon hergestellt. Dieses schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 174° — 175° , welchen Schmelzpunkt (174° — 176°) Wallach¹⁾ für das Semicarbazon des Orthomethylpentanon angibt. Auch die Analyse bewies, daß das Semicarbazon vom Orthomethylpentanon vorlag.

0,1225 g gaben 0,2431 g CO_2 und 0,0925 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ON}_3$:		Gefunden:
C	54,20	54,37 %.
H	8,40	8,45 „ .

Reduktion des Oxymethylencamphers.

Den Oxymethylencampher erhielt ich nach den Angaben von Bishop, Claisen, Sinclair.²⁾

1,5 g des vollkommen reinen Oxymethylencamphers wurden nach Skita unter Zusatz von Schutzkolloid zu reduzieren versucht. Es wurde auch etwas Wasserstoff absorbiert, doch nach einigen Minuten war das gesamte Palladium ausgeflockt und die Wasserstoffaufnahme hörte vollkommen auf. Zusatz von frischem PdCl_2 brachte die Reduktion nicht erheblich weiter. Durch Zusatz einer größeren Menge Gummilösung konnte zwar bei einem nächsten Versuche das grobe Ausflocken des Palladiums verhindert werden, doch hatte dies auf den Reduktionsverlauf keinen erheblichen Einfluß. Ein dritter Reduktionsversuch mit PdCl_2 , ohne jedes Schutzkolloid, wie beim Menthon, brachte die Reaktion weiter, jedoch nicht zu Ende.

In der Annahme, daß vielleicht der mit Wasser gemischte Methylalkohol als Lösungsmittel ungeeignet sei, versuchte ich den Oxymethylencampher nach der von Willstätter³⁾ angegebenen Reduktionsmethode in Methylcampher überzuführen.

In das Schüttelgefäß gab ich 0,5 g des nach Loeb und Willstätter bereiteten, in Eisessig aufgeschwemmten Palladiummohrs und sättigte dieses mit Wasserstoff. Sodann gab ich 0,3 g in Eisessig gelösten Oxymethylencampher hinzu. Nach

¹⁾ Ann. Chem. 331, 322 (1904).

²⁾ Ann. Chem. 281, 331 (1894).

³⁾ Ber. 45, 1471 (1912).

5 Stunden waren 70 ccm Wasserstoff absorbiert. Als nach weiteren 5 Stunden keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgt war, wurde die Reduktion unterbrochen, das Palladium abfiltriert und der Eisessig mit Natriumcarbonat neutralisiert. Es war jetzt ein deutlicher Geruch von Methylcampher wahrnehmbar, auch hinterblieb nach dem Ausäthern und Abdunsten des Äthers ein ganz geringer Rückstand von Methylcampher, der beim Abkühlen krystallin wurde. Eine Reindarstellung war aber nicht möglich, da bei etwas größeren Mengen von Oxy-methylencampher auch diese Reduktionsmethode versagte. (Berechnet waren für die Reduktion von 0,5 g Substanz und zwei Doppelbindungen 90 ccm Wasserstoff.)

Vollständig ergebnislos verlief auch ein Reduktionsversuch mit dem von Kelber und Schwarz¹⁾ dargestellten, in Eisessig löslichen, koll. Palladium.

Darstellung des Methylisothujons.

Das zuerst von Steindorff²⁾ dargestellte Oxymethylenisothujon setzte der Reduktion ziemlich großen Widerstand entgegen.

Nach verschiedenen Versuchen, durch Reduktion nach Willstätter³⁾ oder nach W. Meyer⁴⁾ zum Ziele zu gelangen, erwies sich schließlich die Skitas Impfmethode⁵⁾ als das geeignetste Verfahren, um zum Methylisothujon zu gelangen.

Zwar fand bei den zuerst genannten Methoden im Anfang auch eine sehr lebhaft Wasserstoffaufnahme statt, doch kam diese sehr bald zum Stillstand und ließ sich, selbst unter Aufwand sehr bedeutender Mengen von Palladiumchlorür, nur in unzureichendem Maße weiterführen.

Reduktion nach Skitas Impfmethode: Je 10 g Oxymethylenisothujon wurden in wenig Methylalkohol gelöst und mit 18 ccm gesättigter Palladiumchlorürlösung, die mit 5 ccm 1 prozent. Gummilösung und einigen Tropfen koll. Palladiums nach Paal versetzt wurden, reduziert. Da zuerst das Palladium sehr schnell ausflockte, wurden nach etwa einer Stunde neue

¹⁾ Ber. 45, 1950 (1912).

²⁾ Diss. Göttingen 1903.

³⁾ Ber. 45, 1471 (1912).

⁴⁾ Skita, Katal. Reduktionen 1912, S. 28.

⁵⁾ Ber. 45, 3316 (1912).

10 ccm PdCl₂ mit 4 ccm Gummilösung zugegeben. Diesmal fand keine Ausflockung mehr statt. Es wurde jetzt 8 Tage lang Tag und Nacht geschüttelt. Zweimal täglich leitete ich neuen Wasserstoff durch das Schüttelgefäß und fügte nach 2 und 4 Tagen je 10 ccm frische Palladiumchlorürlösung hinzu. Die Wasserstoffabsorption ging sehr langsam. Als sie nach 8 Tagen vollständig zum Stillstand kam, wurde das Reduktionsprodukt mit Wasserdampf übergeblasen und mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung befreite ich durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von noch unangegriffenem Oxymethylenisothujon (ca. 7 g aus 20 g Ausgangsmaterial). Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vakuum bei 103°—105° und 11 mm und unter gewöhnlichem Druck bei 229°—230° überging (ca. 10 g).

Das erhaltene Produkt entfärbte Kaliumpermanganat sofort und gab mit Eisenchlorid keine Färbung. Ein Semicarbazon war, im Gegensatz zum Isothujon, selbst nach einwöchigem Stehen nicht zu erhalten. Die Analyse zeigte, daß wirklich Methyloisothujon vorlag.

0,1420 g gaben 0,4152 g CO₂ und 0,1382 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₁₈O:

C 79,45
H 10,92

Gefunden:

79,74%
10,89 „

Darstellung des Methyldihydrocarbons.

Analog dem Oxymethylenisothujon suchte ich auch das von Wallach¹⁾ und v. Baeyer²⁾ dargestellte Oxymethylen-dihydrocarvon zu reduzieren.

In zwei Schüttelgefäße brachte ich je 10 g frisch destilliertes, in Methylalkohol gelöstes Oxymethylen-dihydrocarvon und versuchte es nach der oben beschriebenen Skitaschen Impfmethode zu reduzieren. Es wurde im Anfang der Wasserstoff sehr schnell absorbiert. Als nach fünftägigem Schütteln die Wasserstoffaufnahme vollständig zum Stillstande kam, wurde mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert und über Chlorcalcium kurze Zeit getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers

¹⁾ Ber. 28, 33 (1895).

²⁾ Chem.-Ztg. 1894, S. 2042.

ging bei 114° — 117° und 13 mm unter starkem Schlieren ein Produkt über, das unter gewöhnlichem Druck bei 243° — 246° siedete. Es enthielt noch bedeutende Mengen von Oxymethylenverbindung. Da aber andererseits eine beträchtliche Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, die Destillation aber kein Methylidihydrocarvon ergab, so wurde versucht, mit Benzoylchlorid den vielleicht als Zwischenprodukt gebildeten β -Ketonalkohol zu isolieren.

7,5 g der bei 245° siedenden Substanz wurden mit der sechsfachen Menge Benzoylchlorid (45 g) und der fünfzigfachen Menge 20 prozent. Natronlauge (375 ccm) versetzt, eine viertel Stunde lang kräftig geschüttelt und zwischendurch mit kaltem Wasser gekühlt, um ein Steigen der Temperatur auf über 25° zu verhindern. Nach Verlauf dieser Zeit war der Geruch von Benzoylchlorid vollständig verschwunden und das Öl wurde nach weiterem kurzen Schütteln teilweise fest. Der krystalline Brei wurde sofort abgesaugt, auf Ton von beigemengtem Öl befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten etwa 2—3 g schöne glänzende Krystalle, die bei 111° schmolzen und sich durch die Analyse als das Benzoat des β -Ketonalkohols erwiesen. — Oxymethylendihydrocarvon gab, auf diese Weise mit Benzoylchlorid behandelt, dickflüssige, nicht krystallisierende Öle.

0,1458 g gaben 0,4021 g CO_2 und 0,1021 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$:

C 75,48

H 7,75

Gefunden:

75,47 %

7,86 „

Zum Methylidihydrocarvon führte die Reduktion des Oxymethylendihydrocarvons, als ich die beim Oxymethylenmenthon beschriebene Reduktionsmethode anwandte. 10 g Oxymethylendihydrocarvon nahmen bei allmählichem Zusatz von fünfmal 10 ccm PdCl_2 -Lösung ungefähr 3 Liter Wasserstoff auf, wovon etwa 500 ccm auf Reduktion und Sättigung des PdCl_2 entfallen. Berechnet waren für 10 g und zwei Doppelbindungen 2600 ccm Wasserstoff. Es wurde also die Reduktion nach Aufnahme von 3 Litern Wasserstoff unterbrochen, das Reduktionsprodukt vom Palladium abfiltriert, mit Wasser verdünnt, ausgesalzen und ausgeäthert. Um etwa noch vorhandene Spuren von Oxymethylenverbindung zu entfernen, wurde der

Ätherauszug mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt ich ein etwas menthonartig riechendes Öl, das zur Hauptsache bei 226°—227° übergang. Es gab mit Eisenchlorid keine Färbung und erwies sich gegen Kaliumpermanganat als ungesättigte Verbindung.

0,0994 g gaben 0,2885 g CO₂ und 0,0976 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₈ O:		Gefunden:
C	79,45	79,16 %
H	10,92	10,99 „

Es lag also Methylidihydrocarvon vor. Das von diesem erhaltene Semicarbazon schmolz bei 168°.

0,1388 g gaben 0,3261 g CO₂ und 0,1212 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₂₁ ON ₃ :		Gefunden:
C	64,52	64,07 %
H	9,49	9,77 „

Darstellung des Methylacetylacetons.

Vgl. Reduktion des Äthoxymethylenacetylacetons.

Versuch, das Oxymethylendimethylidihydroresorcinn darzustellen.

20 g des von Kahlbaum bezogenen Dimethylidihydroresorcins wurden in der Kälte in Benzol zu lösen versucht. Doch gelang dies selbst in 500 ccm nur teilweise. Um nun nicht in allzu großer Verdünnung arbeiten zu müssen, wurde von vollkommener Lösung des Diketons abgesehen und zu dem Gemisch 25 g Amylformiat (ber. 16,6 g) gegeben. Dazu gab ich nach und nach 3,3 g sehr fein geschnittenes Natrium. Eine merkbare Reaktion trat jedoch nicht ein. Kolben nebst Inhalt wurden deshalb vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, ohne jedoch das Benzol zum Sieden kommen zu lassen. Jetzt trat allmähliche Lösung des Natriums ein und am Boden schied sich ein rötlichbrauner Niederschlag ab. Nach zehnstündigem Erwärmen und Stehenlassen über Nacht war alles Natrium gelöst. Das entstandene Natriumsalz wurde in Eiswasser gelöst, vom Benzol getrennt, die Lösung nochmals ausgeäthert und dann angesäuert; nachdem zuvor ein Luftstrom zur Entfernung der letzten Spuren von Äther durchgeleitet worden war. Es fiel sofort ein krystallines Pulver aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 148°—150° schmolz, genau wie das Ausgangsmaterial. Es war das Ausgangsmaterial zurückgewonnen worden.

Darstellung des Methylacetessigesters.

Der verwandte Oxymethylenacetessigester wurde nach der Vorschrift von Claisen¹⁾ dargestellt. In geringen Mengen (0,3 g) ließ er sich mit kolloidalem Palladium nach Paal reduzieren. Es erfolgte zuerst eine sehr schnelle Wasserstoffaufnahme, die sich aber sehr verlangsamte, als nach kurzer Zeit das Palladium ausgeflockt war. Trotzdem das Palladium ausgeflockt war, ging die Reduktion weiter und es wurde für zwei Doppelbindungen Wasserstoff aufgenommen. — Reduzierte ich größere Mengen (10 g) Oxymethylenacetessigester, so verfuhr ich genau wie beim Oxymethylenmenthon. Mit Palladiumchlorür ohne Schutzkolloid ließ sich der Oxymethylenacetessigester schnell und quantitativ zum Methylacetessigester reduzieren. Das Reduktionsmittel wurde mit Wasserdampf destilliert und gab in quantitativer Ausbeute den schon von Brühl²⁾ dargestellten Methylacetessigester. Er siedete im Vakuum bei 73°—75° unter 12 mm und unter Atmosphärendruck bei 180°.

0,1310 g gaben 0,2788 g CO₂ und 0,0990 g H₂O.

Berechnet für C₇H₁₂O₂:

C 58,3
H 8,8

Gefunden:

58,04 %
8,45 „

Das von dem Methylacetessigester angesetzte Semicarbazon zeigte den Schmp. 183°.

Reduktion des Oxymethylenbernsteinsäureesters.

Der Oxymethylenbernsteinsäureester wurde nach den Angaben von W. Wislicenus³⁾ hergestellt. 5 g in Methylalkohol gelöste, frisch destillierte Substanz wurden in die Ente gebracht und vorsichtig 18 ccm einer gesättigten Palladiumchlorürlösung, ohne Zusatz von Schutzkolloid, darunter geschichtet. Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Schütteln waren 150 ccm Wasserstoff absorbiert, von denen 100 ccm auf die Reduktion und Sättigung des PdCl₂ entfallen. Als nach Verlauf von 8 Stunden kein Wasserstoff mehr aufgenommen worden war, wurde die Reduktion als nutzlos unterbrochen. Berechnet waren für die Reduktion von 1 g Ester und zweier Doppelbindungen 220 ccm Wasserstoff.

¹⁾ Ann. Chem. 297, 20 (1897).

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 129 (1894).

³⁾ Ann. Chem. 363, 347 (1908).

Reduktion des Oxymethylenmalonesters.

Den Oxymethylenmalonester bereitete ich nach der Vorschrift von Claisen und Haase.¹⁾ 0,05 g koll. Palladium wurden in Wasser gelöst, in die Ente gebracht und mit Wasserstoff gesättigt. Dazu gab ich 0,3 g in Methylalkohol gelösten Oxymethylenmalonester. Nach dreistündigem Schütteln war noch kein Wasserstoff absorbiert. Es wurde daher mit Allylharnstoff das Palladium auf seine Wirksamkeit untersucht. Der Allylharnstoff wurde binnen einer Minute vollkommen reduziert. Ein Zeichen, daß das Palladium nicht etwa vergiftet war. Im Gegensatz zu allen anderen Oxymethylenverbindungen war die Palladiumlösung nicht ausgeflockt, sondern noch vollkommen kolloidal. — Auch mit Palladiummohr ließ sich der Oxymethylenmalonester nicht reduzieren.

Reduktion des Methyläthers vom Oxymethylencampher.

0,3 g des nach Bishop, Claisen, Sinclair²⁾ dargestellten Methoxymethylencamphers wurden in Methylalkohol gelöst und mit 0,05 g koll. Palladium nach Paal zu reduzieren versucht. Nach Verlauf von 6 Stunden war noch kein Wasserstoff absorbiert. Das Palladium war noch durchaus reaktionsfähig, wie die sehr schnelle Reduktion von zugegebenem Allylharnstoff bewies.

Reduktion des Äthoxymethylenmalonesters.

Der Äthoxymethylenmalonester wurde nach der Vorschrift von Claisen und Haase³⁾ dargestellt. Ein Versuch, den Äther (0,4 g) nach Paal zu reduzieren, verlief vollkommen ergebnislos. Nach dreistündigem Schütteln war noch keine Wasserstoffaufnahme zu verzeichnen. Die Palladiumlösung war noch vollkommen kolloidal und reduzierte zugesetzten Allylharnstoff binnen weniger Minuten.

Darstellung des Methylacetessigesters aus Äthoxymethylenacetessigester.

Der Äthoxymethylenacetessigester wurde nach den Angaben Claisens⁴⁾ dargestellt. 2 g der frisch destillierten Substanz wurden in Methylalkohol gelöst und mit 0,05 g koll. Pd nach hPaal reduziert. Das Palladium war in möglichst wenig Wasser gelöst, um eine eventuell mögliche Verseifung des

¹⁾ Ann. Chem. 277, 75 (1894).

²⁾ Das. 281, 366 (1894).

³⁾ Das. 277, 75 (1894).

⁴⁾ Das. 297, 16 (1897).

Äthers zu verhindern. Es trat eine sehr schnelle Wasserstoffaufnahme ein und anstatt der für eine Doppelbindung berechneten 236 ccm Wasserstoff wurden 415 ccm absorbiert. Das Palladium war nach einiger Zeit ausgeflockt. Nachdem weitere 8 g mit 0,1 g koll. Palladium unter denselben Erscheinungen reduziert worden waren, wurden die beiden Reduktionsprodukte zusammen weiter verarbeitet. Ich filtrierte vom Palladium ab, ätherte aus und trocknete den Äther über geschmolzenem Natriumsulfat. Der beim Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand siedete, wie das aus Oxymethylenacetessigester erhaltene Produkt, im Vakuum bei 73° — 75° unter 12 mm und unter gewöhnlichem Druck bei 180° .

0,1622 g gaben 0,3436 g CO_2 und 0,1180 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3$:		Gefunden:
C	58,3	57,78 %
H	8,3	8,14 „ „

Zur Kontrolle wurde auch von diesem Produkt das Semicarbazon angesetzt. Es schmolz ebenfalls bei 183° unter starker Zersetzung. Eine Mischprobe der beiden Semicarbazone zeigte gleichfalls den Schmp. 183° . Es lag also in beiden Fällen Methylacetessigester vor.

Darstellung des Methylacetylacetons.

Das Äthoxymethylenacetylaceton erhielt ich nach der Vorschrift von Claisen¹⁾. In Anbetracht der sehr leichten Verseifbarkeit des Äthoxymethylenacetylacetons durch kaltes Wasser wurde gar nicht erst die freie Oxymethylenverbindung bereitet, sondern direkt der Äther zur Reduktion verwandt.

2 g der unmittelbar zuvor destillierten Substanz wurden in Methylalkohol gelöst und nach der oben beschriebenen Skitaschen Impfmethode reduziert. Die Wasserstoffaufnahme verlief sehr flott. Nach 2 Stunden waren 750 ccm absorbiert, wovon 100 ccm auf Reduktion und Sättigung des PdCl_2 entfallen. Aus der absorbierten Wasserstoffmenge geht hervor, daß in der Tat eine Verseifung der Äthergruppe stattgefunden hatte und zwei Doppelbindungen reduziert worden waren.

Nachdem noch zweimal je 10 g Äthoxymethylenacetylaceton reduziert worden waren, wurden die gesamten Reduktions-

¹⁾ Ann. Chem. 297, 57 (1897).

produkte wie gewöhnlich aufgearbeitet. Doch müssen hier alle Operationen mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden, da sonst infolge der außerordentlichen Löslichkeit des Methylacetylaceton in Wasser große Substanzverluste eintreten können.

Das erhaltene Reduktionsprodukt siedete sehr einheitlich bei 169° — 170° , welchen Siedepunkt auch Dunstan und Diamond¹⁾ für das von ihnen dargestellte Methylacetylaceton angeben.

0,1614 g gaben 0,3741 g CO_2 und 0,1255 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$:		Gefunden:
C	63,12	63,22 %
H	8,84	8,70 "

Reduktion des Acetats vom Oxymethylencampher.

1 g des Acetats, das ich nach den Angaben Claisens²⁾ erhielt, wurde nach Paal zu reduzieren versucht. Es nahm etwas mehr als die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge auf. Dann blieb die Reduktion stehen, das Palladium flockte allmählich aus und das Reaktionsprodukt reagierte stark sauer. Es hatte Verseifung zum Oxymethylencampher stattgefunden.

Um eine solche Verseifung zu vermeiden, versuchte ich das Acetat nach Kelber und Schwarz³⁾ in Eisessiglösung zu reduzieren: 0,1 g koll. Palladium nach Kelber und Schwarz wurde in Eisessig gelöst und in der Ente mit Wasserstoff gesättigt. Sodann fügte ich 0,5 g in Eisessig gelöstes Acetat hinzu. Trotz vierstündigen Schüttelns wurde kein Wasserstoff absorbiert. Nach Verlauf dieser Zeit zugefügter Allylharnstoff bewirkte zwar Ausfällung des Palladiums, wurde aber dennoch allmählich reduziert.

Ein ganz analoges Resultat lieferte ein Reduktionsversuch in absolutem Methylalkohol: 0,1 g koll. Palladium wurde in Wasser gelöst, vorsichtig mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure ausgeflockt, abfiltriert, mit Wasser und schließlich mit Methylalkohol sorgfältig gewaschen. Der Niederschlag wurde dann in Methylalkohol aufgeschwemmt und in der Ente mit Wasserstoff gesättigt. Dann gab ich 0,5 g des ganz frisch um-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 423 (1891); 61, 848 (1892).

²⁾ Ann. Chem. 281, 331 (1894).

³⁾ Ber. 45, 1950 (1912).

krystallisierten, in Methylalkohol gelösten Acetats hinzu. Als nach dreistündigem Schütteln noch kein Wasserstoff aufgenommen worden war, wurde Allylharnstoff zugesetzt, um das Palladium auf sein Reduktionsvermögen zu prüfen. Der Allylharnstoff wurde sofort und quantitativ reduziert.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß nur dann Wasserstoffaufnahme stattfindet, wenn das Acetat vom Oxymethylencampher zur freien Oxymethylenverbindung verseift wird.

Reduktion des Acetats vom Oxymethylenmenthon.

Das nach Claisen¹⁾ dargestellte Acetat wurde genau wie das Acetat vom Oxymethylencampher nach Paal reduziert. Auch hier wurde mehr als die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Wurde zu dem Reduktionsgemisch reichlich Wasser zugesetzt, so wurde die anderthalbfache Menge des für die Lösung einer Doppelbindung nötigen Wasserstoffs aufgenommen.

Um größere Mengen des Endproduktes zu erhalten und um zu sehen, wie weit dann 1–2 ccm Wasser verseifend wirkten, wurden 14 g Acetat reduziert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfand. Vom Palladium wurde abfiltriert und die methylalkoholische Lösung durch zweitägiges Stehen über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Der Methylalkohol wurde abgedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 14 mm ging bis 50° ein Produkt über, das sich als Essigsäure erwies; bei 95°–100° ein nach Pfefferminz riechendes Öl, das offenbar Methylmenthon war; bei 110°–115° ein Produkt von den Eigenschaften des Oxymethylenmenthons und bei 135° bis 160° der Rest, der offenbar aus dem Ausgangsmaterial bestand. Analysenreine Produkte waren infolge der dicht aneinanderliegenden Siedepunkte und infolge der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht zu erhalten.

Reduktion des Eisen- und Kupfersalzes vom Oxymethylencampher.

Die nach Bishop, Claisen und Sinclair²⁾ dargestellten Salze wurden in methylalkoholischer Lösung nach Paal zu reduzieren versucht.

¹⁾ Ann. Chem. 281, 331 (1894).

²⁾ Ann. Chem. 281, 340 u. 341 (1894).

Während das Kupfersalz überhaupt keinen Wasserstoff aufnahm, absorbierte das Eisensalz im Anfang 10 ccm, und die vorher tiefrote Lösung war gelbbraun geworden. Als nach mehrstündigem Schütteln noch keine der Salze Wasserstoff aufgenommen hatte, wurde mit Allylharnstoff auf die Reduktionsfähigkeit des Palladiums geprüft. Beim Eisensalz trat sofortige Reduktion des Allylharnstoffs ein, während durch das Kupfersalz das Palladium offenbar vergiftet worden war. Die gelbbraune Färbung der Eisensalzlösung schlug wieder in Tiefrot um, sobald das Reduktionsgemisch mit der Luft in Berührung kam.

Reduktion der Amide, Imide, Anhydride.

Weder das Amid vom Oxymethylencampher¹⁾ noch das vom Oxymethylenmalonester²⁾ ließ sich nach Paal reduzieren. 0,5 g der vollkommen reinen Amide wurden in Methylalkohol gelöst und mit 0,05 g koll. Palladium nach Paal zu reduzieren versucht. Als nach Verlauf von 5 Stunden noch kein Wasserstoff aufgenommen worden war, wurde Allylharnstoff zugesetzt. Bei beiden Amid- und Esterarten wurde der Allylharnstoff binnen einer Minute vollkommen reduziert. Das Palladium war also noch intakt. Ganz analoge Versuche wurden mit dem Imid und Anhydrid vom Oxymethylencampher³⁾ angestellt. Der Erfolg war ebenfalls vollkommen negativ, obwohl das Palladium vollkommen reaktionsfähig blieb.

Darstellung des Methylcamphers.

Das Chlorid des Oxymethylencamphers wurde nach Claisen⁴⁾ dargestellt: 1,5 g Chlorid vom Oxymethylencampher wurden in Methylalkohol gelöst und nach Paal mit 0,05 g koll. Palladium reduziert. Es trat eine sehr schnelle Wasserstoffabsorption ein, die erst vollkommen zum Stillstand kam, nachdem die für zwei Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge absorbiert worden war. Das Palladium war nach einiger Zeit ausgeflockt worden. Der Entenininhalt reagierte stark sauer. Eine Probe der der Ente entnommenen Flüssigkeit wurde mit viel Wasser versetzt und sofort durch ein feuchtes Filter gegeben. Dabei blieb das Öl auf dem Filter zurück, und das Filtrat gab mit Silbernitrat eine starke Fällung von Chlorsilber.

Nachdem etwa 15 g des Chlorids auf dieselbe Weise reduziert worden waren, wurden die beiden Reduktionsprodukte

¹⁾ Bishop, Claisen, Sinclair, Ann. Chem. 281, 355 (1894).

²⁾ Claisen u. Haase, Ann. Chem. 277, 75 (1894).

³⁾ Bishop, Claisen, Sinclair, Ann. Chem. 281, 356 u. 364.

⁴⁾ Ann. Chem. 281, 361 (1894).

gemeinsam aufgearbeitet. Fast das gesamte Reduktionsprodukt ging bei 214°—215° über. Nach nochmaliger Destillation erstarrte es sofort bei Zimmertemperatur, schmolz aber schon beim längeren Halten in der Hand. Es roch stark nach Campher und war vollkommen chlorfrei. Die Analyse zeigte, daß Methylcampher vorlag.

0,1844 g gaben 0,5371 g CO₂ und 0,1797 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₈ O:		Gefunden:
C	79,45	79,44 %
H	10,92	10,90 „

Um zu sehen, ob bei der Reduktion des Chlorids vom Oxymethylencampher das gesättigte β -Chlorketon als Zwischenprodukt zu fassen sei, wurden 5 g Chlorid mit 0,1 g koll. Palladium reduziert und die Reduktion unterbrochen, sobald die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge absorbiert worden war. Nachdem das Reduktionsprodukt wie gewöhnlich aufgearbeitet war, wurde unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Der größte Teil ging zwischen 210°—240° über, und davon die Hauptmenge bei nochmaliger Destillation bei 220° bis 230° (ca. 3 g). Das erhaltene Produkt war chlorfrei und entfärbte ziemlich schnell Kaliumpermanganat.

Darstellung von Methylbernsteinsäureester.

Das Chlorid von Oxymethylenbernsteinsäureester wurde nach Vorschrift von Wislicenus¹⁾ dargestellt. Doch reinigte ich es nicht durch Wasserdampfdestillation, wie Wislicenus angibt, sondern durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung. Das so erhaltene Produkt war rein und die Substanzverluste bedeutend geringer als bei der Wasserdampfdestillation. — Am besten ließ sich das Chlorid vom Oxymethylenbernsteinsäureester nach der schon früher beschriebenen Skitaschen Impfmethode reduzieren. 2 g Chlorid, mit 12 ccm PdCl₂-Lösung reduziert, nahmen innerhalb einer halben Stunde die für zwei Doppelbindungen nötige Wasserstoffmenge auf. Die Palladiumlösung war kolloidal geblieben. Nachdem noch etwa 5 g in derselben Weise reduziert worden waren, wurden die Reduktionsprodukte nach der gewöhnlichen Methode aufgearbeitet. Der beim Abdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand

¹⁾ Ann. Chem. 363, 361 (1908).

destillierte bei 80°—81° unter 12 mm und unter gewöhnlichem Druck zur Hauptsache bei 205°—206° als vollkommen chlorfreies Öl.

Diäthylester der Methylbernsteinsäure¹⁾, Sdp. 217,5° bis 218,5°.

Dimethylester der Methylbernsteinsäure²⁾, Sdp. 197°.

Analyse der bei 205°—206° siedenden Substanz:

I. 0,1604 g gaben 0,3217 g CO₂ und 0,1158 g H₂O.

II. 0,1618 g gaben 0,3239 g CO₂ und 0,1141 g H₂O.

Gefunden:	I.	II.
C	54,70	54,60 %
H	8,08	7,89 „

Berechnet für Diäthylester der Methylbernsteinsäure:

C 57,4 H 8,50 %.

Berechnet für Dimethylester der Methylbernsteinsäure:

C 52,47 H 7,56 %.

Beim Vergleich der gefundenen Werte mit denjenigen, die für den Dimethyl- und Diäthylester der Methylbernsteinsäure berechnet worden waren, vermutete ich, daß vielleicht ein Gemisch der Diäthyl- und Dimethylester der gesuchten Methylbernsteinsäure vorlag. Mit dieser Vermutung stand ja auch der Siedepunkt des erhaltenen Reduktionsproduktes in gutem Einklang.

Zum Beweis verseifte ich das erhaltene Reduktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsproduktes erhielt ich schöne, weiße Krystalle, die bei 111° schmolzen. [Schmelzpunkt der Methylbernsteinsäure nach Rammelsburg³⁾ 112°.]

0,1476 g gaben 0,2450 g CO₂ und 0,0824 g H₂O.

Berechnet für C ₂ H ₄ O ₂ :	Gefunden:
C 45,43	45,27 %
H 6,10	6,25 „

Es lag also Methylbernsteinsäure vor und somit bei dem obigen Reduktionsprodukt ein Gemisch von Methyl- und Äthylester der gesuchten Methylbernsteinsäure.

Da Methylalkohol bei der Reduktion als Lösungsmittel

¹⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. 45, 516 (1884).

²⁾ Brühl, Ber. 26, 338 (1893).

³⁾ Pogg. Ann. 108, 519 (1859).

gedient hatte, war offenbar eine partielle Umwandlung des Diäthylesters zum Dimethylester eingetreten.

Reduktion des Aldols.

2 g Aldol, das unmittelbar zuvor im Vakuum destilliert worden war, wurden in methylalkoholischer Lösung mit 0,05 g koll. Palladium nach Paal zu reduzieren versucht. Nach dreistündigem Schütteln war noch kein Wasserstoff absorbiert. Das Palladium war noch vollkommen kolloidal und reaktionsfähig. — Ein ganz entsprechender Versuch nur mit Palladiumchlorür und Schutzkolloid nach Skita verlief ebenfalls ganz erfolglos.

Reduktion von β -Jodpropionsäureester.

Der zur Reduktion verwandte β -Jodpropionsäureester wurde durch Schütteln mit metallischem Quecksilber von geringen Jodbeimengungen befreit und dann durch Vakuumdestillation vollkommen gereinigt.

3 g des auf diese Weise vorbereiteten Esters wurden in Methylalkohol gelöst und zu der wäßrigen, mit 5 ccm 1 prozent. Gummilösung versetzten Auflösung von 0,1 g Palladiumchlorür gebracht. Die Palladiumchlorürlösung war zuvor mit Wasserstoff gesättigt worden. Trotz des Schutzkolloids wurde das Palladium sehr schnell ausgeflockt, und nachdem etwa 50 ccm Wasserstoff aufgenommen waren, stand die Reduktion still. Bei Zusatz von neuen 0,1 g Palladiumchlorür wurde beim Einfüllen desselben eine ziemlich starke Jodausscheidung beobachtet. Es wurden jetzt außer der für das Palladiumchlorür notwendigen 20 ccm Wasserstoff noch 80 ccm absorbiert, und zwar im Verlaufe von 4 Stunden. Dann blieb die Reduktion wiederum stehen. Ein neuer Zusatz von 0,1 g Palladiumchlorür veranlaßte zwar von neuem eine Jodausscheidung, doch eine merkliche Wasserstoffabsorption trat nicht mehr ein. Ein Beendigen der Reduktion war unter diesen Umständen nicht möglich.

Reduktion von Acetylverbindungen.

Acetylaceton. 1 g Acetylaceton (Kahlbaum), in Wasser und wenig Methylalkohol gelöst, wurde zu einer mit Wasserstoff gesättigten Auflösung von 0,05 g koll. Palladium gebracht

und einen Tag lang geschüttelt. Eine Wasserstoffabsorption war nach Verlauf dieser Zeit nicht festzustellen. Das Palladium war noch vollkommen intakt.

Acetylcampher und Methyl-1-acetyl-4-cyklohexanon-3. Ganz analog dem Acetylaceton verhielten sich bei der Reduktion nach Paal der nach R. Schmidt¹⁾ dargestellte Acetylcampher und das nach Tiedtke²⁾ bereitete Methyl-1-acetyl-4-cyklohexanon-3. Letzteres nahm zwar im ersten Augenblick einige Kubikzentimeter Wasserstoff auf, doch wurde diese Aufnahme offenbar durch Mischungskontraktionen veranlaßt. Trotzdem das Palladium intakt blieb, war innerhalb der nächsten 5—6 Stunden keine Wasserstoffabsorption mehr festzustellen.

Dibenzoylacetylmethan. Das nach der Vorschrift von Claisen³⁾ in der Enolform erhaltene Dibenzoylacetylmethan wurde sofort nach seiner Gewinnung zur Reduktion verwandt. In der Annahme, daß sich dieser Körper gegen Palladium wie die übrigen Oxymethylenverbindungen verhalten würde, wandte ich zur Reduktion sofort die Skitasche Impfmethode an. Zur Reduktion verwandte ich 2 g Substanz und 10 ccm gesättigte Palladiumchlorürlösung. Es wurde nur so viel Wasserstoff aufgenommen, wie zur Reduktion und Sättigung des Palladiumchlorürs nötig war. Nach zweistündigem Schütteln wurde zur Probe, ob auch das Palladium nicht vergiftet sei, eine geringe Menge Allylharnstoff in die Ente gebracht. Es trat sofort lebhaftere Wasserstoffaufnahme ein. Das Palladium war also noch intakt. — Vermutend, daß vielleicht ganz geringe Mengen von Verunreinigungen die Reduktion verhindern könnten, kristallisierte ich das Dibenzoylacetylmethan nach den Vorschriften von Claisen aus siedendem Ligroin um. Das so vollkommen rein erhaltene Produkt unterwarf ich nochmals der Reduktion, diesmal jedoch nach der Methode von Paal. Trotz vierstündigen Schüttelns war keine Wasserstoffaufnahme zu bemerken. Die Palladiumlösung war noch vollkommen kolloidal und reduzierte zugesetzten Allylharnstoff binnen einer Minute.

Göttingen, im Mai 1913.

¹⁾ Diss. Göttingen 1911.

²⁾ Diss. Göttingen 1908.

³⁾ Ann. Chem. 291, 56 (1896).

Über die Einwirkung von Phosphorhalogenverbindungen auf Ketone, Bromketone und Ketonalkohole;

von

Al. Faworsky.

[Mitteilung aus den chemischen Laboratorien der Universität und der
Frauenhochschule zu St. Petersburg.]

Die von Friedel entdeckte Reaktion von Phosphorpentachlorid mit dem Ketoncarbonyl ist bekanntlich von Bruylants ¹⁾, Faworsky ²⁾ und Béhal ³⁾ näher untersucht und zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} aus Ketonen angewandt worden. Diese Untersuchungen zeigen ganz übereinstimmend, daß zunächst der Carbonylsauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt wird und dann teilweiser Zerfall des Dichlorids in ein ungesättigtes Monochlorid und Chlorwasserstoff erfolgt. In den meisten Fällen geht die Reaktion leicht vor sich und erfordert sogar Kühlung des reagierenden Gemisches. Für Methyläthylketon z. B. läßt sich die Reaktion durch folgendes Schema ausdrücken:



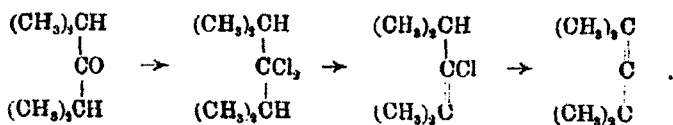
Gleichzeitig mit den erwähnten Arbeiten von Bruylants veröffentlicht L. Henry ⁴⁾ eine Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isobutyron, wobei er fand, daß auch dieses Keton sich zu Phosphorpentachlorid wie die anderen Ketone verhält und das entsprechende Dichlorid bildet, und daß letzteres bei der Bearbeitung mit alkoholischer Kalilösung Tetramethylallen gibt, einen Kohlenwasserstoff, der bei 70° siedet und die für monosubstituierte Acetylenkohlenwasserstoffe charakteristischen Kupfer- und Silberverbindungen nicht bildet.

¹⁾ Ber. 8, 410 (1875).

²⁾ Dies. Journ. [2] 27, 395 (1893).

³⁾ Ann. chim. phys. (6) 15, 282 (1888).

⁴⁾ Ber. 8, 14 (1875).



Bei meinen Untersuchungen über ungesättigte Kohlenwasserstoffe hatte ich meinen Praktikanten mehrmals die Aufgabe gestellt, nach den Angaben von Henry Tetramethylallen aus Isobutyron darzustellen, aber trotz der verschiedensten Verfahren, die zur Abspaltung der Elemente von Chlorwasserstoff angewandt wurden, konnte man in allen Fällen nur unbedeutende Mengen einer Substanz von Kohlenwasserstoffgeruch und dem ungefähren Sdp. 70° erhalten. Um die Ursache der Mißerfolge und der Widersprüche mit den von Henry erhaltenen Resultaten aufzuklären, mußte die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Isobutyron näher untersucht werden. Dabei zeigte sich, daß diese Reaktion bei dem Isobutyron ganz eigentümlich erfolgt. Der gewöhnliche Verlauf der Reaktion, wie er bei den meisten anderen untersuchten Ketonen beobachtet wird, besteht in der Substitution des Carbonylsauerstoffes durch zwei Atome Chlor; in diesem Falle aber findet diese Substitution nur ganz minimal statt; als Hauptprodukt der Reaktion wird dagegen Monochlorisobutyron gebildet mit dem Chloratom in α -Stellung zur Carbonylgruppe (I).

Dasselbe Verhalten zu Phosphorpentachlorid zeigte auch das Isopropyltertiärbutylketon, aus dem ebenfalls die entsprechende α -Chlorverbindung erhalten wurde (II).

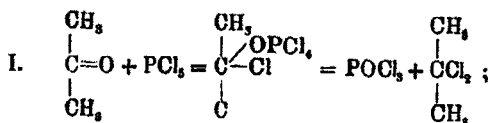


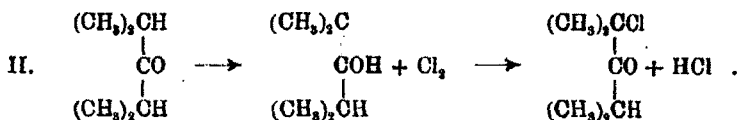
Dieses Verhalten der beiden Ketone zu einer Substanz, die in den Lehrbüchern gewöhnlich als ein spezielles Reagens auf die Carbonylgruppe angeführt wird, gehört zu den ausnahmsweisen und daher schwer erklärbaren Reaktionen dieser beiden Ketone. Dieses Verhalten mußte selbstverständlich im Zusammenhang mit der Konstitution der genannten Ketone stehen. Den Zusammenhang aber näher kennen zu lernen, gelang erst nach einer eingehenden Untersuchung ihres Verhaltens zu Phosphorpentabromid. Dabei zeigte sich, daß die Bildung halogensubstituierter Ketone, welche bei Anwendung von Phosphorpentachlorid nur als Ausnahmefall bei den zwei genannten Ketonen beobachtet wurde, beim Phosphorpenta-

bromid zur allgemeinen Regel wird. Alle in dieser Hinsicht untersuchten Ketone, von Aceton an, bilden dabei das entsprechende Bromketon, und nur bei dem Pinakolin wird außer dem Brompinakolin auch das Substitutionsprodukt des Sauerstoffs in der Carbonylgruppe gebildet. Auf diese Weise wird die Richtung der Reaktion nicht nur durch die Konstitution des Ketons, sondern auch durch die angewandte Halogenverbindung beeinflusst.

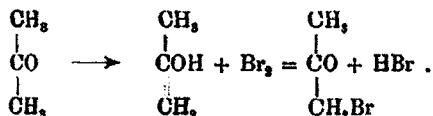
Um die erhaltenen Resultate zu erklären, muß man annehmen, daß die Fähigkeit der Ketone, mit Phosphorhalogenverbindungen mittels ihrer Carbonylgruppe zu reagieren, durch ihre Konstitution und im Zusammenhang damit durch ihre geringere oder größere Neigung zur Enolisierung bestimmt wird. Ketone von normaler Struktur — monosubstituierte und bisubstituierte Acetone — reagieren mit Phosphorpentachlorid mit Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, erfordern sogar Abkühlung und ersetzen dabei den Carbonylsauerstoff durch Chlor, während Tetramethylaceton (Isobutyron) und besonders Pentamethylaceton mit Phosphorpentachlorid nur beim Erwärmen reagieren — ersteres beim Erwärmen auf dem Wasserbade, letzteres nur bei längerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 140° —, wobei auch die Reaktion einen anderen Verlauf nimmt; die Substitution des Carbonylsauerstoffes durch Chlor findet nur in minimaler Menge statt, als Hauptprodukt aber erhält man das entsprechende Chlorketon.

Bekanntlich nimmt die Reaktionsfähigkeit des Ketoncarbonyls überhaupt beim Übergang vom Aceton zu seinen substituierten Homologen ab. Dabei reagiert das Phosphorpentachlorid augenscheinlich als ein Chlorid in der Kälte mit Ketonen, deren Carbonylsauerstoff seine Reaktionsfähigkeit in dieser Richtung noch bewahrt hat; diejenigen Ketone aber, bei denen diese Fähigkeit stark abgenommen hat, werden beim Erwärmen durch das Chlor, welches bei höherer Temperatur als Dissoziationsprodukt des Phosphorpentachlorides auftritt, enolisiert und bilden sodann in dieser Enolform mit 1 Mol. Chlor das entsprechende Chlorketon:





Phosphorpentabromid dissoziiert beim Erwärmen, sowie auch in Lösungen, bedeutend leichter als das entsprechende Chlorid und muß daher auch eine größere Enolisierung geben. In seiner Gegenwart werden alle Ketone leicht enolisiert, die Reaktionen der Carbonylgruppe verlieren ihre Bedeutung und als Hauptprodukt der Reaktion werden Bromketone gebildet:



Auf diese Weise läßt sich die Bildung von Chlorketonen und Bromketonen bei der Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid mit Ketonen auf die Wirkung der freien Halogene zurückführen. Wie direkte Versuche gezeigt haben, bilden sich bei der Einwirkung von Brom auf Ketone in der Tat dieselben Produkte wie auch bei der von Phosphorpentabromid. Es besteht dabei aber auch ein wesentlicher Unterschied, denn Phosphorpentabromid wirkt auf Ketone bedeutend energischer ein als freies Brom; so z. B. wirkt Brom auf Monobromisobutyron sogar beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht ein, während Phosphorpentabromid unter denselben Bedingungen Dibromisobutyron bildet. Brom als Dissoziationsprodukt übt offenbar eine größere enolisierende Wirkung aus, als freies Brom.

Während die Reaktion von Phosphorpentachlorid auf Ketone schon längst zur Darstellung von Chloriden der Kohlenwasserstoffe und weiterhin von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, benutzt wird, kann die von uns zuerst untersuchte Reaktion von Phosphorpentabromid mit Ketonen zur Darstellung von gebromten Ketonen dienen, welche schon an und für sich, als wenig bekannte Substanzen, ein besonderes Interesse bieten.

Wie oben erwähnt wurde, lassen sich dieselben Bromketone, welche sich bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Ketone bilden, auch unmittelbar aus dem ent-

sprechenden Keton und Brom darstellen. Die nach der einen oder anderen Methode dargestellten Ketone wurden in meinem Laboratorium bis jetzt nur zur Darstellung der entsprechenden Ketonalkohole angewandt, nach deren Eigenschaften man in jedem einzelnen Falle die Konstitution des Bromketons, das als Ausgangsmaterial diente, bestimmen konnte.¹⁾ Auf Grund aller in dieser Richtung erhaltenen Resultate kann man als Regel folgenden allgemeinen Gang der Bromierung angeben. Bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid sowie auch von Brom auf Ketone nimmt das erste Bromatom die α -Stellung zum Carbonyl ein, und dabei wird vorzugsweise das Wasserstoffatom der am wenigsten hydrogenisierten Kohlenwasserstoffgruppe substituiert. Bei dem weiteren Bromieren lagert sich das zweite Bromatom vorzugsweise an dasselbe Kohlenstoffatom an und es bildet sich vorwiegend ein unsymmetrisches α -Dibromketon, oder aber, wenn das betreffende Kohlenstoffatom keine disponiblen Wasserstoffatome mehr hat, geht das Bromatom in die andere an Carbonyl gebundene Kohlenwasserstoffgruppe und man erhält in diesem Falle ausschließlich ein symmetrisch substituiertes α -Dibromketon. Tribromketone bilden sich ebenfalls nur mit allen drei Bromatomen in α -Stellung zur Carbonylgruppe. Die Konstitution der Dibromketone wurde bei unsymmetrischen Derivaten mittels ihrer Dioxyime und Osazone, bei symmetrischen Derivaten durch Überführen in die entsprechenden Dioxyketone festgestellt. In einem Falle wurde ein symmetrisches Dibromketon durch seine isomere Umwandlung in die entsprechende ungesättigte Säure mittels Alkali charakterisiert, wodurch auch zugleich gezeigt wurde, daß symmetrisch bisubstituierte Ketone sich in dieser Hinsicht von unsymmetrischen α -Dichlorketonen²⁾ nicht unterscheiden.

¹⁾ An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß schon W. Ssemenow Dibromketone durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung auf Ketone dargestellt und symmetrische Dibromketone zur Darstellung von Säuren der Acrylreihe benutzt hat [Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 43, 691 (1911)].

²⁾ Dies. Journ. [2] 51, 552 (1895).

Phosphorpentachlorid und Isobutyron.

(Bearbeitet von Fr. A. Umnova.)

Als Ausgangsmaterial diente Diisopropylcarbinol, dargestellt nach Grignard aus Isobutyraldehyd und Magnesiumbromisopropyl. Bei der Reaktion wird außer dem Diisopropylcarbinol noch eine gewisse Menge Isobutylalkohol gebildet; aus 341 g bei 136°—139° siedendem Diisopropylcarbinol wurden 11 g Isobutylalkohol mit dem Sdp. 107°—109° erhalten. Diisopropylcarbinol wurde mittels des Chromsäuregemisches zu Isobutyron oxydiert. Aus 150 g Alkohol wurden nach der fraktionierten Destillation der Oxydationsprodukte 93 g des bei 123°—125° siedenden Ketons erhalten.

Da bei gewöhnlicher Temperatur beinahe keine Reaktion stattfindet, wurden 93 g Keton tropfenweise zu 297 g Penta-chlorid zugegeben, das in einer Retorte auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Unter diesen Bedingungen geht die Reaktion gut vor sich, es entweichen bedeutende Mengen Chlorwasserstoff und das Pentachlorid geht allmählich vollständig in Lösung. Da aber das Phosphorpentachlorid im Überschuß genommen war, schied sich ein Teil desselben nach dem Erkalten aus der Lösung wieder aus. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Retorte noch 2 Stunden lang auf einem Sandbade erhitzt, worauf der flüssige Inhalt von dem beim Erkalten sich auscheidenden überschüssigen Phosphorpentachlorid in einen Kolben mit Eis zur Zersetzung der unveränderten Phosphorchlorverbindungen abgegossen wurde. Die dabei ausgeschiedene Schicht der Chlorderivate wurde durch ein nasses Filter abfiltriert und mit Wasserdampf abdestilliert. 95 g des vom Wasser abgeschiedenen und mit Calciumchlorid getrockneten Produktes wurden unter 150 mm Druck fraktioniert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

1. 90°—92°	20 g	5. 98°—121°	5 g
2. 92°	21 g	6. 121°—125°	12 g
3. 92°—93°	13 g	7. 125°—129°	4 g
4. 93°—98°	1 g		

Die ersten drei Fraktionen wurden noch zweimal unter einem Druck von 758 mm destilliert; schließlich wurden 32 g

einer Substanz mit dem Sdp. 141°—142° erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

- I. 0,1509 g gaben 0,3122 g CO₂ und 0,1207 g H₂O.
- II. 0,1436 g gaben 0,2987 g CO₂ und 0,1154 g H₂O.
- III. 0,1629 g gaben 0,1530 g AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₇ H ₁₃ ClO:	I.	II.	III.
C	56,55	56,42	56,73	— °.
H	8,81	8,94	8,99	— „
Cl	23,87	—	—	23,22 „

Spez. Gew. *d* 0/0 = 0,9800; *d* 20/0 = 0,9592.

Dampfdichtebest. nach V. Meyer. Gef.: 76,02. Ber.: 74,25.

Molekularrefraktion. Gef.: MR. = 39,67. Berechnet mit Sauerstoff in der Carbonylgruppe: MR. = 39,41.

Nach diesen Angaben kann man schließen, daß die erhaltene Substanz Monochlorisobutyron ist und das Produkt der Substitution von einem Atom Wasserstoff im ursprünglichen Keton durch Chlor mittels Phosphorpentachlorid vorstellt. Das Monochlorketon ist eine farblose Flüssigkeit mit einem an das ursprüngliche Keton erinnernden Geruch, Sdp. 142° (760 mm) und 92° (150 mm), gibt mit einer Semicarbazidlösung keine Verbindung und erstarrt nicht in Kältemischung.

Zur Bestimmung der Konstitution wurde das Chlorketon verseift; 27 g Chlorketon wurden mit 25 g Kaliumcarbonat und 225 g Wasser in einem mit einem Rührer versehenen Kolben während 36 Stunden in einem siedenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde aus der wäßrigen Lösung mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Produkt unter 761 mm Druck fraktioniert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

- 1. 120°—161° 3 g,
- 2. 161°—165,5° 13 g.

Nach einer zweiten Destillation gab die zweite Fraktion 11 g einer Substanz vom Sdp. 164,5°—165°.

0,1007 g gaben 0,2387 g CO₂ und 0,0990 g H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₄ O ₂ :	Gefunden:
C	62,62	62,68 %
H	10,95	10,90 „

Dampfdichtebest. nach V. Meyer. Gef.: 64,67. Ber.: 65,0.

648 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

Spez. Gew. d 0/0 = 0,9408; d 20/0 = 0,9289.

Molekularrefraktion. Gef.: MR. = 35,87. Berechnet für einen Ketonalkohol: MR. = 36,02. Berechnet für ein Alkoholoxyd: MR. = 35,41.

Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch, der stark an den Geruch des Oxoctenols von Butlerow erinnert; mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Kaliumacetat wurde ein krystallinisches Semicarbazon erhalten, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 196° schmolz.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

- I. 0,0972 g gaben 20,1 ccm N bei 24° und 758 mm.
 II. 0,0946 g gaben 19,6 ccm N bei 25,5° und 756,5 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$(C_7H_{13}OH)_2N_2HCONH_2$:		I.	II.
N	22,44	23,12	22,94 %.

Da Kling¹⁾ angibt, daß er für Propionylcarbinol zwei Semicarbazone erhalten hatte, das eine mittels einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid vom Schmp. 66°, und das andere vom Schmp. 137° mittels einer Lösung von freiem Semicarbazid in wasserfreiem Alkohol²⁾, so wurde das Semicarbazon unseres Ketonalkohols noch einmal mittels einer alkoholischen Lösung von reinem Semicarbazid dargestellt, und zeigte auch in diesem Falle den Schmp. 196°.

Zur weiteren Charakterisierung des Ketonalkohols $C_7H_{14}O_2$ wurde derselbe durch Reduktion in das entsprechende Glykol übergeführt. 28 g Ketonalkohol wurden mit Natrium in alkoholätherischer Lösung reduziert; das Produkt gab bei der Destillation folgende Fraktionen:

- | | | | | |
|----|-----------|-------|-------|--------------------------------------|
| 1. | 80°—135° | . . . | 4 g | (hauptsächlich Alkohol). |
| 2. | 135°—145° | . . . | 5 g | (hauptsächlich Diisopropylcarbinol). |
| 3. | 144°—161° | . . . | 10 g | } unveränderter Ketonalkohol. |
| 4. | 161°—170° | . . . | 6 g | |
| 5. | 184°—188° | . . . | 1,5 g | |

¹⁾ Ann. chim. phys. (8) 5, 471 (1905).

²⁾ Kling nimmt an, daß das eine der von ihm erhaltenen Semicarbazone dem Ketonalkohol entspricht, das andere dem Alkoholoxyd. Da aber das Oxoctenol die Fähigkeit, Semicarbazone zu bilden, nicht besitzt, ist es wahrscheinlicher, daß Kling zwei stereomere, dem Ketonalkohol entsprechende Semicarbazone in Händen hatte.

Die letzte Fraktion erstarrte zu Krystallen, welche abgepreßt und sublimiert in dünnen und langen Nadeln mit dem Schmp. 59° erhalten wurden.

I. 0,0981 g gaben 0,2275 g CO₂ und 0,1076 g H₂O.

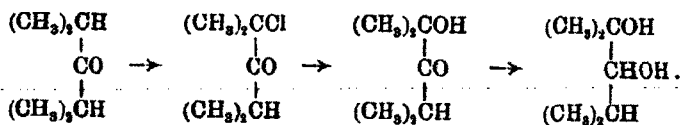
II. 0,1047 g gaben 0,2437 g CO₂ und 0,1150 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₇ H ₁₆ O ₂ :	I.	II.
C	68,68	68,25	68,45 %
H	12,12	12,18	12,10 „

Nach der Zusammensetzung ist das Produkt ein durch Reduktion des Ketonalkohols gebildetes Glykol.

Die Fraktion 135°—145° wurde mit Chromsäuregemisch oxydiert und Isobutyron mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten; sie bestand folglich zum größten Teil aus Diisopropylcarbinol.

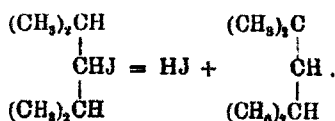
Wie aus diesen Angaben zu ersehen ist, erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isobutyron als Hauptprodukt ein Chlorketon, das mit Kaliumcarbonatlösung einen Ketonalkohol bildet, der seinerseits sich zu dem entsprechenden Glykol reduzieren läßt. Was die Konstitution dieser Produkte betrifft, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das Chlor im Keton die α-Stellung zur Carbonylgruppe einnimmt und sich die Reihe der beobachteten Umwandlungen folgendermaßen verdeutlichen läßt:



Die weitere Untersuchung bestätigte vollkommen diese Annahme: die α-Stellung des Chlors im Chlorketon, sowie auch des Hydroxyls im Ketonalkohol, den man als Dimethylisobutyrylcarbinol bezeichnen kann, wird durch die Bildung des letzteren bei der Oxydation von Dimethylisopropyläthylen bewiesen.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurde Diisopropylcarbinol mittels Jodwasserstoff auf dem Wasserbade in das entsprechende Jodid übergeführt. Das letztere zersetzt sich zum Teil bei der Destillation sogar unter 30 mm Druck und siedet in weiten Grenzen. Die unter dem genannten Druck

bei 54°—56° siedende Fraktion gab bei der Behandlung mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung einen Alkohol, der die Siedetemperatur des Diisopropylcarbinols (134°—136°) zeigte und bei dessen Oxydation Isobutyron erhalten wurde. Die Ausbeute dieser Fraktion betrug 60% und nach dem Gesagten bestand dieselbe aus reinem Jodhydrin des Diisopropylcarbinols. Die ganze Menge des erhaltenen Jodids wurde mit alkoholischer Kalilösung behandelt; der dabei erhaltene Kohlenwasserstoff — Dimethylisopropyläthylen — siedete nach einer mehrmaligen Destillation über Natrium bei 82°—84°.



Der Kohlenwasserstoff wurde mit einer 1 prozent. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Auf 10 g Kohlenwasserstoff wurden 11 g Kaliumpermanganat, 1000 ccm Wasser und 4,5 g Magnesiumsulfat genommen — letzteres, um das bei der Oxydation sich bildende Alkali zu binden. Der Kohlenwasserstoff wurde in einen Kolben mit gestoßenem Eis gebracht, und die Kaliumpermanganatlösung tropfenweise unter beständigem Umschütteln allmählich zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit mit den gebildeten Manganoxiden mit Wasserdampf destilliert. Über dem wäßrigen Destillat schied sich eine ölige Schicht aus, die getrennt, getrocknet und der Destillation unterworfen wurde. Nach der Siedetemperatur 82°—84° bestand sie aus dem nicht oxydierten Kohlenwasserstoff und betrug 3,5 g.

Das wäßrige Destillat wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 1,5 g einer Flüssigkeit erhalten, welche bei der ersten Destillation bei 160°—164° siedete und den Geruch des oben beschriebenen Ketonalkohols vom Siedep. 164° hatte. Mit einer Semicarbazidlösung gab diese Flüssigkeit Krystalle eines Semicarbazons, welche nach einem zweimaligen Umkrystallisieren aus Alkohol bei 195° schmolzen (der Schmelzpunkt des Semicarbazons aus Ketonalkohol liegt bei 195° bis 196°).

0,0998 g gaben 19,9 ccm N bei 18,5° und 754,1 mm.

Berechnet für $C_8H_{17}N_2O$:

N 22,44

Gefunden:

22,68 %.

Von den anderen Oxydationsprodukten wurden gegen 1 g Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure ausgeschieden; die Säuren wurden in Form ihrer Salze bestimmt. Die Versuche, das erste Oxydationsprodukt, das dem Kohlenwasserstoff entsprechende Glykol, auszuscheiden, blieben erfolglos, so daß man annehmen muß, daß dasselbe sofort und mit Leichtigkeit unter Bildung des Ketonalkohols weiter oxydiert wird.¹⁾

Die durch Oxydation von Dimethylisopropyläthylen erfolgte Bildung eines Ketonalkohols von den Eigenschaften, welche mit denen des Ketonalkohols aus dem Chlorketon identisch sind, entscheidet die Frage über die Konstitution des letzteren: bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isobutyron wird durch Chlor das Wasserstoffatom substituiert, das zur Carbonylgruppe die α -Stellung einnimmt.

Das Chlorketon ist das Hauptprodukt der Reaktion; seine Ausbeute beträgt gegen 75% aller gebildeten Produkte. Außer dem Chlorketon erhält man bei dem Fraktionieren, wie oben gezeigt wurde, eine unter 150 mm Druck bei 121°—125° siedende Fraktion; nach ihrem Chlorgehalt (42%) entspricht dieselbe ungefähr dem gewöhnlichen Produkt des Ketons mit Phosphorpentachlorid, das sich durch Substitution des Carbonylsauerstoffs mit Chlor bildet; die vollständige Elementaranalyse zeigte aber, daß die Fraktion auch Sauerstoff enthält, und augenscheinlich aus einem Gemisch von normalem Substitutionsprodukt mit Monochlorketon und Produkten der weiteren Chlorierung besteht.

Phosphorpentachlorid und Pentamethylaceton.

(Bearbeitet von E. Fritzmann.)

Das Keton wurde aus Isopropyltertiärbutylcarbinol und letzteres aus Isobutylaldehyd und Magnesiumchlortertiärbutyl erhalten. Die Ausbeute an Carbinol beträgt gegen 25%; etwa die Hälfte des Aldehyds wird zu Isobutylalkohol reduziert und der übrige vierte Teil zu dem entsprechenden Aldol kondensiert.

¹⁾ Vgl. Blaise u. Herrmann, Ann. chim. phys. (8) 20, 178 (1910).

652 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

sirt, welcher bei der weiteren Reduktion das Glykol von Lieben bildet. Der auf diese Weise dargestellte Alkohol siedet unter einem Druck von 760 mm bei 150°—151°, erstarrt in einem Kältegemisch von Schnee mit Kochsalz zu Krystallen vom Schmp. —13° und hat campherartigen Geruch.

I. 0,0898 g gaben 0,2488 g CO₂ und 0,1110 g H₂O.

II. 0,0970 g gaben 0,2620 g CO₂ und 0,1210 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₈ H ₁₇ OH:	I.	II.
C	78,85	78,95	78,95 %
H	13,85	13,74	13,86 ..

Spez. Gew. d 0/0 = 0,8479; d 20/0 = 0,8298.

Auf 45 g des Alkohols wurden 45 g Kaliumbichromat, 64 g konzentrierte Schwefelsäure und 384 g Wasser genommen. Der Alkohol wurde zu dem Oxydationsgemisch allmählich in geringen Mengen unter fortwährendem Umschütteln zugegeben. Die Oxydation begann sofort, und die Temperatur der Flüssigkeit stieg allmählich auf 60°. Nach dem Eingießen der ganzen Menge Alkohol wurde die Flüssigkeit 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das gebildete Keton wurde mit Wasserdampf abdestilliert, aus dem Destillat mit Kaliumcarbonat abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat wurde der Äther abdestilliert, und der Rückstand gab bei der Destillation 32 g reines Keton — eine unter 760 mm Druck bei 134°—135° siedende bewegliche Flüssigkeit von stark campherähnlichem Geruch und dem spez. Gew. d 0/0 = 0,8240 und d 20/0 = 0,8065.

I. 0,0775 g gaben 0,2180 g CO₂ und 0,0871 g H₂O.

II. 0,0803 g gaben 0,2200 g CO₂ und 0,0899 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₈ H ₁₆ O:	I.	II.
C	75,00	74,95	74,72 %
H	12,50	12,49	12,44 ..

Ungeachtet verschiedener Versuche war es nicht gelungen, ein Hydrazon oder Semicarbazon dieses Ketons zu erhalten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Keton. Da uns Vorversuche gezeigt hatten, daß das Keton mit Phosphorpentachlorid sogar beim Erhitzen während vieler Stunden auf dem Sandbade sehr schwer reagiert, wurde die Reaktion in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen. Jedes

Bohr wurde mit 13 g Keton und 32 g Phosphorpentachlorid — statt der berechneten 21 g — beschickt; die Röhren wurden während 60 Stunden auf 140° erhitzt. Alle 10 Stunden wurden die Röhren geöffnet und der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff herausgelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Röhreninhalt in Eiswasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene schwere Öl abgeschieden, mit Calciumchlorid getrocknet und unter 18 mm Druck destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. 50°—75° 21 g
2. 75°—140° 22 g

Das Chlorid von mehreren Operationen, im ganzen 45 g vom Siedep. 79°—110°, wurde während 80 Stunden mit einer 10 Prozent. Kaliumcarbonatlösung gekocht, das Produkt darauf abdestilliert, getrocknet und unter 28 mm Druck fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

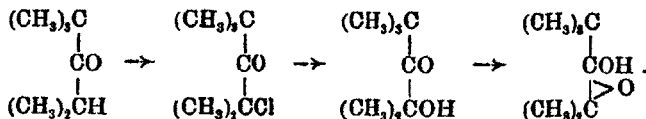
1. 53°—71° 3,5 g
2. 71°—81° 11 g
3. 81°—90° 7 g
4. 90°—94° 4 g
5. Rückstand 3 g

Die drei höheren Fraktionen schieden in einem Kältemischung (Schnee mit Kochsalz) Krystalle aus, im ganzen gegen 1,5 g. Nach dem Reinigen durch Sublimation schmolzen die Krystalle bei 50° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,1810 g gaben 0,4480 g CO₂ und 0,1820 g H₂O.
- II. 0,1955 g gaben 0,4770 g CO₂ und 0,1950 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₈ H ₁₆ O ₂ :	I.	II.
C	66,66	66,79	66,55 %
H	11,11	11,16	11,07 „

Nach der Zusammensetzung, dem Schmelzpunkte, dem Äußeren und dem eigentümlichen campherartigen Geruch sind die erhaltenen Krystalle identisch mit dem Oxocetenol von Butlerow. Seine Bildung aus dem Keton kann man sich folgendermaßen vorstellen:



654 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pentamethylacetone entsteht also das Chlorketon.

Aber außer in dieser Richtung geht die Reaktion auch in der für Ketone normalen Richtung vor sich. Aus den höheren Fraktionen, welche bei der Destillation des Produktes von Phosphorpentachlorid mit dem Keton erhalten wurden, konnte man mehrere Gramm einer Substanz vom Siedep. 122° — 125° bei 19 mm Druck ausscheiden, deren Chlorbestimmung folgende Zahlen für ein Dichlorid gab.

- I. 0,3770 g gaben 0,5900 g AgCl.
- II. 0,4020 g gaben 0,6300 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_5H_{14}Cl_2$:		I.	II.
Cl	38,79	38,57	38,76 %.

Auf Grund der erhaltenen Resultate kann man schließen, daß die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit Pentamethylacetone in zwei Richtungen, mit vorherrschender Bildung von einem Chlorketon, verläuft.

Phosphorpentabromid und Aceton.

(Bearbeitet von B. Issatschenko.)

Bei der unmittelbaren Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Aceton tritt eine derartige Verharzung ein, daß es unmöglich ist, reine Produkte auszuscheiden, weshalb die Reaktion in folgender Weise vorgenommen wurde. In einen Ballon, der 185 g Phosphorpentabromid und 75 g Petroleumäther enthielt und in einer Kältemischung stand, wurden tropfenweise 25 g Aceton zugegeben. Nach Verlauf von 12 Stunden, als die ganze Menge Phosphorpentabromid in Lösung gegangen war, wurde der Petroleumäther mittels einer Luftpumpe verdunstet, wobei aus der Flüssigkeit fortwährend Bromwasserstoff entwich und zuletzt am Boden des Ballons sich eine gewisse Menge Krystalle ausschieden, welche sich bei der näheren Untersuchung als Phosphoroxybromid erwiesen. Die von den Krystallen abgeglichene Flüssigkeit wurde zum vollständigen Verjagen des Bromwasserstoffs auf 40° erwärmt und bei der Destillation unter vermindertem Druck in zwei Fraktionen — bis 60° und über 60° — geteilt. Die niedrigere

Fraktion wurde noch einmal destilliert, wobei eine Substanz erhalten wurde, welche scharfen Geruch hatte, an der Luft stark rauchte und bei der Analyse auf Brom keine definitiven Resultate gab; diese Fraktion wurde mit Wasser bei Siedehitze in Gegenwart von frisch gefälltem Baryumcarbonat bearbeitet. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hatte und der scharfe Geruch verschwunden war, wurde das Gemisch mit Äther extrahiert und nach dem Abdestillieren des Äthers eine Flüssigkeit erhalten, welche unter gewöhnlichem Druck bei 147° — dem Siedepunkt des Acetylcarbinols — siedete. Darauf wurde aus demselben das entsprechende Osazon dargestellt, welches bei 145° schmolz und bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen gab:

0,1255 g gaben 24,3 ccm N bei 19° und 758 mm.

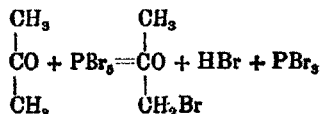
Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4$:

N 22,22

Gefunden:

22,09%.

Die Bildung des Acetylcarbinols spricht dafür, daß das erste Reaktionsprodukt aus Bromaceton bestand, welches sich durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Aceton nach der Gleichung:



gebildet hatte. Dasselbe wird auch durch die Resultate der Untersuchung der über 60° siedenden Fraktion bestätigt, welche hauptsächlich Phosphortribromid enthielt. Die Bildung einer gewissen Menge Phosphoroxybromid spricht dafür, daß dabei auch eine teilweise Substitution des Carbonylsauerstoffs durch Brom stattfindet; das entsprechende Bromid abzuschneiden, ist uns aber nicht gelungen.¹⁾

Einwirkung von Phosphorpentabromid und von Brom auf Methyläthylketon.

(Bearbeitet von B. Issatschenko.)

Phosphorpentabromid und Methyläthylketon. Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen wie beim Aceton

¹⁾ Vgl. Linnemann, Ann. Chem. 138, 125.

656 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

vorgenommen. Zu 149 g Phosphorpentabromid und 100 ccm Petroleumäther wurden tropfenweise 25 g Methyläthylketon zugegeben. Nach dem Verdunsten des Petroleumäthers durch Evakuieren wurde der Rückstand mit Schnee zersetzt, das ausgeschiedene Öl abgetrennt, sorgfältig mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert. In der bei 35°–38° unter einem Druck von 12 mm siedenden Fraktion wurde der Bromgehalt bestimmt.

0,1480 g gaben 0,1835 g AgBr.

Berechnet für C_4H_7BrO :

Br 52,97

Gefunden:

52,75%

Spez. Gew. $d_{20/20} = 1,4380$.

Die Substanz hat einen ätzenden Geruch und reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. Die Ausbeute beträgt 60%.

Durch Kochen mit Wasser und frisch gefälltem Baryumcarbonat wurde das Bromketon in den entsprechenden Ketonalkohol übergeführt, welcher unter gewöhnlichem Druck bei 140°–142° siedete und nach seiner Siedetemperatur dem Methylacetylcarbinol von Pechmann¹⁾, Wladesko²⁾ und Kling³⁾ entsprach. Die Verbrennung des Ketonalkohols ergab:

0,1085 g gaben 0,2998 g CO_2 und 0,0374 g H_2O .

Berechnet für $C_4H_8O_2$:

C 54,54

H 9,09

Gefunden:

55,10%

8,99 „

Spez. Gew. $d_{20/20} = 1,0062$.

Molekularrefraktion. MR. = 22,27.

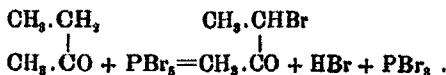
Die Substanz reduziert energisch in der Kälte Fehlingsche Lösung, gibt mit Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmp. 242°, das dem Osazon des Diacetyls von Pechmann⁴⁾ entspricht. Nach allen ihren Eigenschaften ist die erhaltene Substanz Methylacetylcarbinol und folglich enthält das ursprüngliche Bromketon das Brom in der Methylengruppe in α -Stellung und bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das Methyläthylketon nach der Gleichung:

¹⁾ Ber. 23, 242 (1890).

²⁾ Bull. soc. chim. (3) 6, 810 (1891).

³⁾ Ann. chim. phys. (8) 5, 548 (1905).

⁴⁾ Ber. 28, 2423 (1895).



Einwirkung von Brom auf Methyläthylketon. Bei der unmittelbaren Einwirkung von Brom auf Methyläthylketon findet eine bedeutende Verharzung statt und die Ausbeute des Bromketons ist äußerst gering. Eine bessere Ausbeute erhält man beim Bromieren in Gegenwart von Wasser und Calciumcarbonat. Da die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur nicht geht, wurde zu einem auf 50° erwärmten Gemisch von 50 g Methyläthylketon, 100 ccm Wasser und 35 g Calciumcarbonat tropfenweise 1 Gramm-Mol. Brom zugegeben. Nach dem Zugießen einer geringen Menge Brom muß man den Beginn der Reaktion abwarten und erst dann mit dem Zufügen des Broms fortfahren; außerdem ist sorgfältiges Umschütteln der Flüssigkeit erforderlich. Nach Eingießen der erforderlichen Menge Brom ist das Ende der Reaktion an der vollständigen Entfärbung des Kolbeninhaltes zu erkennen. Das gebildete Bromketon scheidet sich als ein schwach gelb gefärbtes Öl aus; dasselbe wurde von der übrigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter 12 mm Druck destilliert. In der bei 35°—38° übergegangenen Fraktion wurde der Bromgehalt bestimmt.

0,1528 g gaben 0,1896 g AgBr.

Berechnet für C₄H₇BrO:

Br 52,97

Gefunden:

52,79 %.

Die Ausbeute des Bromketons beträgt ungefähr 68%.

Beim Verseifen mit Wasser und Baryumcarbonat wurde aus dem Bromketon Methylacetylcarbinol erhalten, das bei 142° siedete und ein bei 242° schmelzendes Osazon gab; das erhaltene Bromketon ist folglich identisch mit dem Bromketon, das nach dem Obigen sich bei der Einwirkung von Phosphor-pentabromid bildet. Bei der Behandlung mit Brom wird auf diese Weise ebenfalls das in α -Stellung zum Carbonyl in der Methylengruppe befindliche Wasserstoffatom durch Brom substituiert. Wenn man unter denselben Bedingungen auf das Keton mit 2 Mol. Brom reagiert, so erhält man das Dibromketon. Der Unterschied ist nur der, daß man nach dem Zugabe des ersten Mol. Brom das Gemisch auf 65° erwärmen

658 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

muß, da bei 50° die Reaktion nicht weitergeht. Das Produkt wurde unter 10 mm Druck destilliert und gab dabei drei Fraktionen. Die erste bis 80° siedende Fraktion (7 g) enthielt etwas Monobromid, die zweite bei 80°—83° siedende Fraktion betrug 39 g und bestand aus reinem Dibromid, und die dritte siedete bei 83°—115° und betrug 30 g. In der zweiten Fraktion wurde der Bromgehalt bestimmt.

0,1794 g gaben 0,2930 g AgBr.

Berechnet für $C_4H_6Br_2O$:

Br 69,54

Gefunden:

69,50 %.

Spez. Gew. d 20/20 = 1,9759.

Unter Atmosphärendruck siedete das Dibromid bei 194° bis 195°. Beim Kochen mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert war, wird Diacetyl gebildet; 15 g Dibromid gaben 3,5 g Diacetyl, das bei 88° siedete und das von Pechmann beschriebene Dioxim sowie Osazon gab.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Methyläthylketon bildet sich folglich das unsymmetrische α -Dibrommethyläthylketon, d. h. beide Bromatome substituieren die in α -Stellung zum Carbonyl in der Methylengruppe befindlichen Wasserstoffatome.

Die dritte Fraktion wurde ihrerseits durch Destillation unter 12 mm Druck in drei Fraktionen geteilt: 1. 83°—95°, 13 g; 2. 95°—105°, 12 g; 3. 105°—115°, 3 g. Der Bromgehalt der drei Fraktionen war folgender:

1. Fraktion. 0,2776 g gaben 0,4686 g AgBr.

2. Fraktion. 0,2180 g gaben 0,3964 g AgBr.

3. Fraktion. 0,4108 g gaben 0,7538 g AgBr.

Berechnet für

$C_4H_7Br_2O$:

Br 77,90

Gefunden:

	1.	2.	3.
	72,00	77,38	78,08 %.

Unter den angegebenen Bedingungen bildet sich folglich bei obiger Einwirkung außer dem unsymmetrischen α -Dibromketon auch ein Tribromketon.

Über die Einwirkung von Phosphorpentabromid und von Brom auf Methylisopropylketon.

(Bearbeitet von A. Wanscheidt.)

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Methylisopropylketon. Zu einem Mol. Phosphorpentabromid wurde

unter Abkühlung mit Eiswasser allmählich eine Lösung von einem Mol. des Ketons in Petroleumäther zugegeben. Beim Zugießen der ersten Teile der Ketonlösung färbt sich die Flüssigkeit orange, wird aber bald farblos, und das Phosphorbromid geht allmählich in Lösung. Nachdem der größte Teil des letzteren sich gelöst hatte und die Flüssigkeit nicht mehr gekühlt war, begann sich Bromwasserstoff zu entwickeln; als dies nicht mehr der Fall war, wurde die Flüssigkeit mit Eiswasser zersetzt, das gebildete Bromketon mit Wasserdampf abdestilliert, das übergegangene schwere Öl, das einen ätzenden Geruch hatte, abgeschieden, mit Calciumchlorid getrocknet und unter 22 mm Druck destilliert. Dabei wurden zwei Fraktionen erhalten: 1. 50°—70° und 2. 98°—100°. Die erste Fraktion ging bei einer zweiten Destillation unter 22 mm Druck beinahe vollständig bei 49° über und bestand aus Monobrommethylisopropylketon.

0,2257 g gaben 0,2919 g AgBr.

Berechnet für C_6H_9BrO :

Br 48,78

Gefunden:

48,58 %.

Spez. Gew. d 20/4 = 1,3377.

Bei 760 mm Druck siedet das Bromketon bei 139°; mit Fehling'scher Lösung gibt es in der Kälte eine schwache Reaktion.

Die zweite Fraktion bestand aus Dibrommethylisopropylketon.

0,1780 g gaben 0,2662 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_8Br_2O$:

Br 65,56

Gefunden:

65,33 %.

Spez. Gew. d 2/20 = 1,830.

Das Dibromketon ist eine farblose schwere Flüssigkeit, bräunt sich rasch beim Stehen, siedet unter 18 mm Druck bei 99°, erstarrt beim Abkühlen und schmilzt wieder bei +10°. Mit Fehling'scher Lösung reagiert es momentan, gibt aber mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid keine kristallinen Produkte.

Wenn man auf das Dibromketon nochmals ein Mol. Phosphorpentabromid einwirken läßt, so erhält man Tribrommethylisopropylketon; die Reaktion geht aber in diesem Falle weniger energisch vor sich und man ist gezwungen, das Gemisch im Wasserbade zu erhitzen, solange noch eine Ausscheidung von Bromwasserstoff stattfindet. Darauf wird das

660 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

Produkt in Wasser gegossen, und es scheidet sich am Boden des Gefäßes ein schweres Öl ab, das bald krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden auf einer Tonplatte abgepreßt und nach dem Umkrystallisieren aus Petroleumäther in Form von farblosen, seidglänzenden Nadeln vom Schmp. 52° erhalten.

0,2370 g gaben 0,4110 g AgBr.

Berechnet für $C_4H_7Br_2O$:
Br 74,20

Gefunden:
73,85 %.

Spez. Gew. d $52/21 = 2,051$; d $21/21 = 2,268$.

Das Tribromketon siedet unter 6 mm Druck bei 110° bis 115° , ist löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Petroleumäther und Benzol, reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wird von Salpetersäure sogar beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und von Kaliumpermanganatlösung bei 100° nicht oxydiert, reagiert nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Einwirkung von Brom auf Methylisopropylketon. Das oben erwähnte Bromketon wird auch durch Einwirkung von Brom auf Methylisopropylketon erhalten. Die Arbeitsmethode ist in diesem Falle einfacher und die Ausbeute besser als beim Phosphorpentabromid, weshalb diese Darstellungsweise der eben beschriebenen auch vorzuziehen ist.

Zur Gewinnung des Monobromketons verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: In einen mit Eiswasser gekühlten Destillierkolben bringt man 30 g Keton und bringt allmählich tropfenweise 60 g Brom hinzu. Die Farbe des Broms verschwindet momentan, Bromwasserstoffentwicklung tritt nur gegen Ende der Reaktion auf. Zur vollständigen Ausscheidung des Bromwasserstoffes wurde nach Beendigung der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur durch die Flüssigkeit ein Strom Kohlensäure geleitet, darauf der Kolben mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt und das Bromketon abdestilliert. Beinahe alles ging unter 22 mm Druck bei 49° über. Die Ausbeute betrug 55 g, entsprechend 95 %. Das auf diese Weise dargestellte Bromketon ist vollkommen rein und mit dem aus Methylisopropylketon und Phosphorpentabromid erhaltenen identisch.

Das Dibromketon wird am besten durch Einwirkung von Brom auf das Monobromid erhalten. Die Versuchsbedingungen

sind dieselben. Die Ausbeute des reinen Produktes aus 28 g Bromketon betrug 35 g oder 89%. Nach der Siedetemperatur — 99° bei 18 mm Druck — und dem bei + 10° liegenden Schmelzpunkt ist das Produkt mit dem oben beschriebenen Dibromketon identisch.

Das Tribromketon kann man bequem auf folgende Weise erhalten. In einen Rundkolben, der mit einem Kühler verbunden und mit einem Tropftrichter und einem bis zum Boden reichenden Glasrohr versehen war, wurden 70 g Methylisopropylketon gebracht und unter Abkühlen mit Eiswassertropfenweise 400 g (3 Mol.) Brom zugegeben. Während des Zugießens des Broms wurde durch die Flüssigkeit ein Strom Kohlensäure geleitet, um den sich bildenden Bromwasserstoff zu entfernen. Nachdem zwei Drittel der erforderlichen Menge Brom zugesetzt waren, wurde statt des Eiswassers warmes Wasser angewandt, und gegen Ende der Reaktion mußte man den Kolben auf dem Wasserbade erwärmen. Nachdem alles Brom in den Kolben gebracht war, wurde das Gemisch noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, darauf in eine Krystallisierschale gegossen und 12 Stunden lang stehen gelassen. Die erstarrte Masse wurde zerkleinert und zur Abscheidung der Beimengungen in der Kälte mit konzentrierter Salpetersäure bearbeitet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung auf einem Saugtrichter abgesaugt, das Bromketon mit Wasser gewaschen und mit Fließpapier getrocknet. Auf diese Weise gelingt es, vollkommen reines, weißes Tribromketon vom Schmp. 52° zu erhalten. Die Ausbeute betrug 220 g oder 80% der theoretischen Ausbeute.

Wenn man die Bearbeitung des Rohproduktes mit Salpetersäure unterläßt und sich auf das Absaugen der flüssigen Bromierungsprodukte beschränkt, erhält man bei der Destillation unter vermindertem Druck ein Produkt von höherem Siedepunkte, als für das Tribromketon erforderlich ist. Bei der zweiten Destillation unter 27 mm Druck siedete das Produkt bei 157° und erwies sich als das entsprechende Tetrabromketon.

0,2110 g gaben 0,3951 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_6Br_4O$:

Be 79,60

Gefunden:

79,70%.

Das Tetrabrommethylisopropylketon ist eine schwere Flüssigkeit ohne einen ätzenden Geruch und hat das spez. Gewicht $d_{21/21} = 2,446$.

Ermittlung der Konstitution der Bromketone. Das Monobromketon wurde in den entsprechenden Ketonalkohol nach der Methode von Kling¹⁾ übergeführt. Das mit dem gleichen Volum Methylalkohol verdünnte Bromketon wurde während 10 Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit einem Mol. Kaliumformiat auf 130° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhren wurde das ausgeschiedene Kaliumbromid abfiltriert und der Methylalkohol mit einem Dephlegmator abdestilliert. Der Rückstand siedete unter einem Druck von 18 mm bei 50° und unter Atmosphärendruck bei 141°—142°.

0,1770 g gaben 0,8801 g CO₂ und 0,1598 g H₂O.

Berechnet für C₈H₁₀O₃:

C 58,77

H 9,89

Gefunden:

58,55 %

10,12 „

Spez. Gew. $d_{21/21} = 0,9638$; $d_{21/4} = 0,9682$.

Molekularrefraktion. MR. = 26,53.

Der Ketonalkohol ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf seine alkoholische Lösung wird das entsprechende Oxim gebildet, das man beim Umkrystallisieren aus Ligroin in kleinen, in Wasser leicht löslichen Blättchen mit dem Schmp. 85°—86° erhält.

0,1295 g gaben 13,8 ccm N bei 20° und 756,5 mm.

Berechnet für C₈H₁₁NO₂:

N 11,95

Gefunden:

12,20 %

Bei der Bearbeitung mit 1 Mol. Phenylhydrazin erhält man ein unbeständiges Hydrazon, das sich beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroleumäther in farblosen Krystallen ausscheidet, bei 83°—85° schmilzt und sich sehr rasch zu einem braunen Öl zersetzt.

Das Semicarbazon kann man leicht durch Zusammen gießen der wäßrigen Lösungen von Semicarbazid und dem Ketonalkohol erhalten, besser ist es aber, dasselbe aus dem Bromketon darzustellen. 5 g Bromketon werden mit einer Lösung von 3 g Semicarbazidchlorhydrat und 3 g Kaliumhydroxyd

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 5, 471 (1905).

geschüttelt. Die Reaktion geht unter Wärmeentwicklung vor sich, der scharfe Geruch des Bromketons verschwindet und das Öl erstarrt. Nach Abpressen auf einer Tonplatte wurde das Semicarbazon zweimal aus Alkohol umkristallisiert und in weißen glänzenden Blättchen vom Schmp. 165° erhalten; die Ausbeute betrug 3 g. Das Semicarbazon ist leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin, wenig löslich in Benzol.

0,1411 g gaben 32,6 ccm N bei 17° und 746 mm.

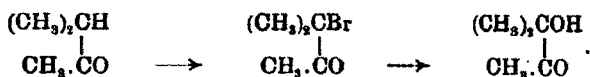
Berechnet für $C_6H_{11}N_2O_2$:

N 26,41

Gefunden:

26,84%.

Nach den erhaltenen Resultaten — der Siedetemperatur und dem Schmelzpunkt des Semicarbazons — muß man annehmen, daß der erhaltene Ketonalkohol nichts anderes als Dimethylacetylcarbinol ist, das nach anderen Methoden schon früher von Schmidt¹⁾ und Diels²⁾ dargestellt worden ist, und daß das Monobromketon, das als Ausgangsprodukt diente, das Bromatom in tertiärer Stellung enthält:



Der Essigsäureester des Dimethylacetylcarbinols wurde durch Zufügen eines Tropfens Schwefelsäure zu einer Lösung des Ketonalkohols in Essigsäureanhydrid erhalten. Dabei ist eine bedeutende Erwärmung des Gemisches zu bemerken. Nach einiger Zeit wurde das Gemisch in Wasser gegossen, die Essigsäure mit Natriumcarbonat neutralisiert, die Lösung mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand siedete unter 15 mm Druck bei 65°. Nach einer zweiten Destillation unter 760 mm Druck wurde der Ester als eine bei 170°—171° siedende Flüssigkeit mit schwachem Terpeninölgeruch erhalten.

0,1250 g gaben 0,2675 g CO_2 und 0,0956 g H_2O .

Berechnet für $C_7H_{12}O_2$:

C 58,25

H 8,40

Gefunden:

58,37%

8,65 „

¹⁾ Ber. 35, 3722 (1902).

²⁾ Ber. 44, 403 (1911).

Der Ester reagiert mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Kaliumacetat unter Bildung eines bei 102°—103° schmelzenden Oxims.

0,1212 g gaben 9,4 cem N bei 19° und 756,5 mm.

Berechnet für $C_7H_{13}NO_2$:

N 8,79

Gefunden:

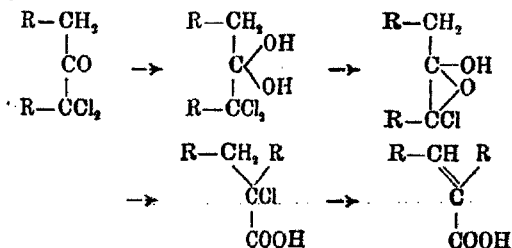
8,95%.

Das Oxim ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Ligroin, aus denen es gut krystallisiert.

Die Konstitution des Dibromketons kann man auch nach der Konstitution des Monobromketons erschließen. Wenn das Monobromketon ein tertiäres Bromatom enthält, muß das Dibromketon, da in den Ketonen durch Brom immer das Wasserstoffatom in der α -Stellung substituiert wird, eine symmetrische Struktur haben:



Zur Charakteristik des Dibromketons wurde sein Verhalten zu einer alkoholischen Kalilösung untersucht. Wie seinerzeit A. Faworsky¹⁾ gezeigt hat, geben unsymmetrisch bisubstituierte α -Dichlorketone mit Kaliumcarbonatlösung Säuren der Acrylreihe nach dem Schema:

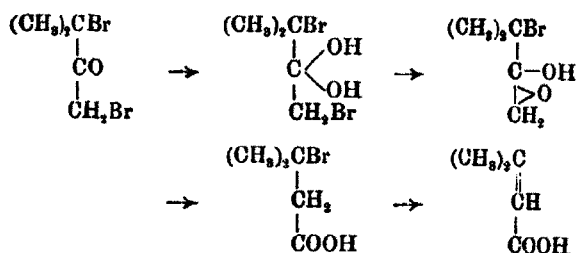


Aus Dichloraceton erhält man Akrylsäure, aus substituierten Acetonen substituierte Akrylsäuren; in letzterem Falle findet außerdem auch eine Änderung der Verkettung der Kohlenstoffatome statt. Unlängst wurde von W. Ssemenow²⁾ gezeigt, daß symmetrisch bisubstituierte α -Dibromketone mit Natriumcarbonat ebenfalls Akrylsäuren bilden und folglich eine Reaktion nach demselben Schema geben. Den Verlauf der Umwandlung von symmetrischem Dibrommethylisopropylketon durch

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 26, 590 (1894).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 43, 693 (1911).

Einwirkung von alkoholischer Kalilösung kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Als Endprodukt müssen wir folglich β -Dimethylakrylsäure erhalten.

Zu 35 g Dibromketon wurde unter Abkühlung und Umschütteln eine Lösung von 26 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm wasserfreiem Alkohol, d. h. 3 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol. Keton, zugefügt. Der Geruch des Bromketons verschwand sogleich und die Flüssigkeit färbte sich orange. Das ausgeschiedene Kaliumbromid wurde abfiltriert, das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure versetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden bei der Destillation unter 170 mm Druck folgende Fraktionen erhalten:

1. Bis 25,2°. 2. 108°—105°. 3. 147°—150°.

Die zweite und dritte Fraktion betragen zusammen etwa 10 g. Die dritte Fraktion erstarrte zu Krystallen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroleumäther alle Eigenschaften der β -Dimethylakrylsäure zeigten: sie schmolzen bei 69,5°—70°, krystallisierten aus Wasser in Form von langen Prismen und sublimierten bei 100°.

0,1574 g gaben 0,3455 g CO₂ und 0,0439 g H₂O.

Berechnet für C₆H₈O₂:

C 60,00

H 8,08

Gefunden:

59,87%

8,21 "

Das durch Sättigen der Säure mit Silbercarbonat bereitete Silbersalz krystallisierte aus heißer wäbriger Lösung in feinen Krystallen, die unter dem Mikroskop als Prismen erschienen.

666 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

0,1312 g gaben 0,0683 g Ag.

Berechnet für $C_6H_7AgO_2$:
Ag 52,13

Gefunden:
52,07 %.

Die zweite Fraktion siedete unter gewöhnlichem Druck bei 151° und bestand aus dem Äthylester der β -Dimethylakrylsäure.

0,1848 g gaben 0,4433 g CO_2 und 0,1581 g H_2O .

Berechnet für $C_7H_{12}O_2$:

C 65,57

H 9,46

Gefunden:

65,44 %

9,57 „ .

Spez. Gew. $d_{21/21} = 0,9217$.

Nach den Angaben von M. Weinig¹⁾ verseift sich der Ester sehr schwer; mit wäßrigem Alkali reagiert derselbe fast gar nicht, mit alkoholischem Alkali bei langem Erhitzen.

Die Konstitution des Tribrommethylisopropylketons wird durch die Konstitution des Monobromketons und des Dibromketons bestimmt:



Zu seiner Charakteristik wurde die Einwirkung einer wäßrigen Kalilösung näher untersucht. Die Reaktion verläuft leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, trotzdem gelang es nicht, die Säure als solche auszuscheiden, denn von Äther wird sie nicht extrahiert und bei der Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Schwefelsäure erhält man im Destillat ihre Zersetzungsprodukte — einen Aldehyd, welcher bei der näheren Untersuchung sich als α -Oxyisobutyraldehyd erwies. Schließlich wurde die Säure in Form ihres Isobutylesters ausgeschieden und als β -Dimethylglycerinsäure erkannt.

Zu 180 g des geschmolzenen Tribromketons wurde unter fortwährendem Umschütteln allmählich eine Lösung von 160 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich merklich; nach dem Zugießen der ganzen Menge der Alkalilösung verschwand der Geruch des Bromketons und es trat der süßliche Geruch des Bromoforms auf. In Wirklichkeit bildet sich aber nur höchst wenig Bromoform, denn es gelang dasselbe nur in einer Menge auszuscheiden, welche kaum zur Isolierung genügte. Seine Bildung läßt sich

¹⁾ Ann. Chem. 200, 254 (1894).

wahrscheinlich durch eine geringe Beimengung von Tetrabromketon erklären, das, wie oben gezeigt wurde, bei der Darstellung des Tribromketons als Nebenprodukt entsteht. Die erhaltene Salzlösung wurde durch Abdampfen bis zur Sirupkonsistenz konzentriert, wobei sich beinahe alles gebildete Kaliumbromid krystallinisch ausschied (berechnet 200 g). Die von demselben getrennte dicke, gelbliche Lösung wurde mit 100 g Isobutylalkohol gemischt und darauf, unter starkem Umschütteln und Abkühlung, 70 g konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Nach einem achtstündigen Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde das gebildete Kaliumsulfat abfiltriert, das Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand unter gewöhnlichem Druck destilliert; dabei wurden zwei Fraktionen erhalten: die Fraktion 105°—106°, welche Isobutylalkohol enthielt, und die Fraktion 227°—231°, welche 80 g betrug und aus einem dicken Öl mit einem Gewürzgeruch bestand. Diese zweite Fraktion siedete nach zweimaliger Destillation bei 121° unter 11 mm Druck.

0,1982 g gaben 0,4025 g CO₂ und 0,1680 g H₂O.

Berechnet für C₉H₁₈O₄:

C 56,75
H 9,56

Gefunden:

56,80 %
9,61 „

Spez. Gew. $d_{21/21} = 1,0774$; $d_{21/4} = 1,0752$.

Der erhaltene Ester ist eine Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins, hat einen eigentümlichen würzigen, ätherischen Geruch und siedet bei Atmosphärendruck unter Zersetzung bei 231°.

Die Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen nach der Methode von Tschugajew und Zerewitinow¹⁾ gibt Zahlen, welche zwei Hydroxylen entsprechen:

0,1573 g (= *s*) gaben 38 ccm CH₄ (= *v*) bei 0° und 760 mm.

Berechnet für (CH₂)₂COH.CHOH.COOC₂H₅:

17,86 %

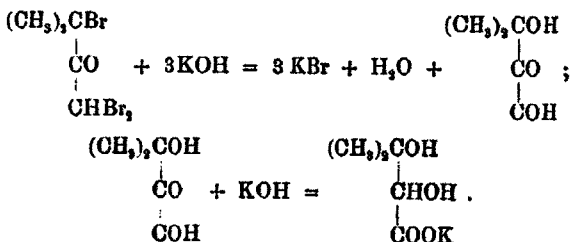
Gefunden:

0,0764 *v/s* = 16,03 %.

Der erhaltene Ester ist folglich der einer Dioxysäure, welche nur β -Dimethylglycerinsäure sein kann und deren Bildung

¹⁾ Ber. 40, 2928 (1907).

aus dem Tribrommethylisopropylketon durch folgendes Schema dargestellt werden kann:



Bei der Verseifung des Esters mit Baryumhydroxyd erhält man das entsprechende Baryumsalz als eine glasige Masse. Das Silbersalz, welches aus dem Baryumsalz durch Fällen seiner wäßrigen Lösung mit Silbernitrat bereitet wurde, erwies sich höchst unbeständig und zersetzte sich schon im Exsiccator unter Abscheidung von metallischem Silber.

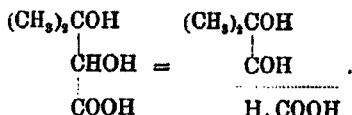
Wenn man die Lösung der Säure mit Schwefelsäure destilliert, erhält man ein Destillat mit einem bedeutenden Aldehydgehalt. Zur Oxydation des Aldehyds wurde das Destillat mit Silberoxyd bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches erwärmt. Die heiße Lösung wurde abfiltriert; beim langsamen Verdunsten schieden sich aus derselben kleine Blättchen von Silberoxydisobutyrat aus.

I. 0,2575 g gaben 0,1400 g Ag.

II. 0,2143 g gaben 0,1150 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_2$:		I.	II.
Ag	53,73	54,00	53,67 %

Die Zersetzung der β -Dimethylglycerinsäure geht also nach folgender Gleichung vor sich:



Bei den Versuchen, β -Dimethylglycerinsäure aus der wäßrigen Lösung ihres Baryumsalzes mittels Schwefelsäure auszuschleiden, wurde bei dem darauf folgenden Verdunsten der Lösung eine dicke, sirupartige Flüssigkeit erhalten; dieselbe zu krystallisieren, gelang nicht.

Phosphorpentabromid und Pinakolin.

(Bearbeitet von Fr. T. Welitzschkowsky.)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pinakolin war von Al. Faworsky¹⁾ untersucht worden. Die Reaktion besteht ausschließlich in der Substitution des Carbonylsauerstoffs durch Chlor und man erhält ein charakteristisches, krystallinisches Dichlorid. Bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Pinakolin verläuft die Reaktion in zwei Richtungen: einerseits wird, wie auch beim Phosphorpentachlorid, das Sauerstoffatom durch 2 Atome Brom, unter Bildung eines krystallinischen Dibromids, substituiert, zum größten Teil aber werden Wasserstoffatome durch Brom ersetzt, unter Bildung von mono- und dibromsubstituierten Pinakolinen.

Auf 150 g Pinakolin wurden 655 g Phosphorpentabromid (etwas mehr als 1 Mol. auf 1 Mol.) genommen. Das Keton wurde tropfenweise zu dem Phosphorpentabromid zugegossen, das sich in einer mit Rückflußkühler versehenen und sorgfältig mit Schneewasser gekühlten Retorte befand. Nachdem die ganze Menge Phosphorpentabromid in Reaktion getreten war, wurden die flüssigen Produkte mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. In der Vorlage wurde ein Gemenge von Flüssigkeit und Krystallen erhalten — von ersterer 228 g und 23 g Krystalle. Aus dem flüssigen Teil wurden beim Abkühlen mit Schnee und Kochsalz noch 8 g Krystalle erhalten, worauf das flüssig gebliebene Produkt unter einem Druck von 12 mm im siedenden Wasserbade fraktioniert wurde. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 42°—70° . . . 8 g	3. 77°—80° . . . 92 g
2. 70°—77° . . . 79 g	4. 80°—81° . . . 10 g

Der unter diesen Bedingungen erhaltene Rückstand betrug 10 g und bestand aus einer stark gefärbten Flüssigkeit, welche bald zu Krystallen erstarrte. In der zweiten, mit Schnee und Kochsalz gekühlten Vorlage wurden 5 g einer Flüssigkeit kondensiert.

Die erste und besonders die zweite Fraktion schieden beim Abkühlen mit einem Kältegemisch noch gegen 10 g Kry-

¹⁾ Dies. Journ. 37, 393 (1880).

670 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

stalle aus, welche ebenfalls abfiltriert wurden. Die dritte Fraktion gab keine Krystalle. Der flüssige Teil der ersten zwei Fraktionen wurde noch zweimal fraktioniert, und die einzelnen Fraktionen nochmals gekühlt. Im ganzen wurden 15 g Krystalle erhalten und 121 g flüssiges Produkt, das bei einer neuen Destillation unter 10 mm Druck folgende Fraktionen gab:

1. 68°—70,5° 23 g (wenig Krystalle)
2. 70,5°—73° 90 g (keine Krystalle)
3. Rückstand 8 g

Die zweite Fraktion wurde noch einmal unter 9 mm Druck destilliert.

1. 68°—70° 10 g (Spuren von Krystallen)
2. 70°—72° 30 g (keine Krystalle)
3. 72°—73° 38 g (keine Krystalle).

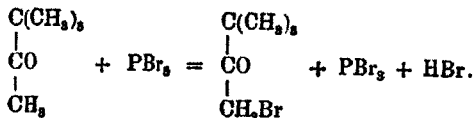
Die letzten zwei Fraktionen schieden auch beim Abkühlen keine Krystalle aus; ihre Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,2009 g gaben 0,2958 g CO₂ und 0,1186 g H₂O.
- II. 0,1473 g gaben 0,2171 g CO₂ und 0,0850 g H₂O.
- III. 0,2886 g gaben 0,3044 g AgBr.
- IV. 0,2667 g gaben 0,2302 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:				
	C ₆ H ₁₁ BrO:	I.	II.	III.	IV.	%
C	40,23	40,15	40,19	—	—	
H	6,16	6,55	6,41	—	—	
Br	44,67	—	—	44,87	44,69	„

Spez. Gew. $d_{20/0} = 1,3274$; $d_{0/0} = 1,3508$.

Das Produkt ist eine Flüssigkeit von scharfem Geruch, reduziert in der Kälte Fehlingsche Lösung und stellt augenscheinlich Monobrompinakolin vor, das sich nach folgender Gleichung bildet:



Die Konstitution des erhaltenen Bromketons läßt sich durch dessen Umwandlung in den entsprechenden Ketonalkohol und die Eigenschaften des letzteren beweisen. Zu diesem Zwecke wurden 30 g des Bromketons mit Wasser und überschüssigem, frisch gefällttem Baryumcarbonat unter Erwärmen

auf dem Wasserbade und fortwährendem sorgfältigen Umrühren behandelt. Nach Verlauf von 40 Stunden, nachdem alles Bromketon in Lösung gegangen und sein scharfer Geruch verschwunden war, wurde die wäßrige Lösung von dem überschüssigen Baryumcarbonat getrennt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 12 g Ketonalkohol erhalten, der unter 12 mm Druck bei $52,5^{\circ}$ und unter gewöhnlichem Druck bei 158° — 160° siedete. Beim Abkühlen mit Schneewasser erstarrte er und schmolz wieder bei $+9,5^{\circ}$; Fehlingsche Lösung wird von ihm energisch in der Kälte reduziert. Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,1517 g gaben 0,3449 g CO_2 und 0,1487 g H_2O .
 II. 0,1192 g gaben 0,2708 g CO_2 und 0,1108 g H_2O .

	Berechnet für		Gefunden:	
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$:		I.	II.
C	62,06		62,00	61,96 %
H	10,84		10,52	10,32 „ .

Spez. Gew. d 20/20 = 0,95295; d 20,0 = 0,95164.

Molekularrefraktion. Ber. für den Ketonalkohol: MR. = 31,426; für den Oxydalkohol: MR. = 30,660. Gef.: MR. = 31,392.

Zur Charakteristik des Ketonalkohols kann man noch beifügen, daß derselbe, frisch destilliert, farblos ist, beim Aufbewahren aber hellgelb wird. Diese Färbung verschwindet, wenn man den Ketonalkohol erstarren und wieder auftauen läßt, und tritt beim Aufbewahren wieder auf.

Bei der Behandlung mit Hydroxylamin erhält man das entsprechende, bei 89° — 90° schmelzende Oxim. Die Stickstoffbestimmung gab:

0,1473 g gaben 15,2 ccm N bei $20,5^{\circ}$ und 762 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2$:		Gefunden:
N	10,68	10,66 % .

Mit Phenylhydrazin erhält man das bei 119° — 120° schmelzende Osazon. Die Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

0,2134 g gaben 36,1 ccm N bei 20° und 761,4 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4$:		Gefunden:
N	19,04	19,14 % .

Bei der Oxydation des Ketonalkohols mit Kupfersulfat in alkalischer Lösung wurde β -Trimethyläthylidenmilch-

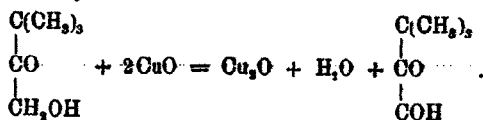
säure erhalten. Auf 2 g Ketonalkohol wurden 9 g Kupfersulfat und 5 g Kaliumhydroxyd genommen. Die Reaktion wurde unter Erwärmen auf 75°—90° geführt; zu der 10 procent. Kupfersulfatlösung, welche den Ketonalkohol enthielt, wurde tropfenweise die 10 procent. Kalilösung zugegossen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung von dem gebildeten Kupferoxydul abfiltriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurden 1,5 g der schwach gefärbten krystallinischen Säure erhalten. Aus einem Gemisch von Äther und Benzol krystallisiert die Säure in ziemlich großen, gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden, prismatischen Krystallen. Beim Aufbewahren sind die Krystalle unbeständig und werden bald trübe; sie schmolzen bei 81°—83°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Säure bei 86°—87°. C. Glücksman¹⁾ gibt für die Säure den Schmp. 87°—88° an.

I. 0,1500 g gaben 0,3010 g CO₂ und 0,1272 g H₂O.

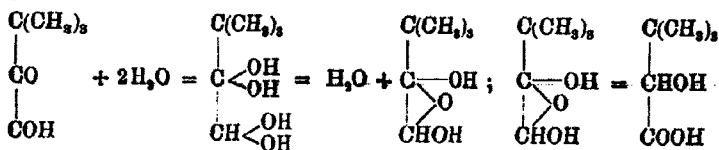
II. 0,1463 g gaben 0,2935 g CO₂ und 0,1234 g H₂O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C ₆ H ₁₁ O ₃ :		I.	II.
C	54,54		54,85	54,65 %
H	9,09		9,42	9,37 „

Die Bildung der Oxysäure aus dem Ketonalkohol ist als Resultat der vorhergehenden Oxydation des Ketonalkohols zu dem Ketonaldehyd aufzufassen.



Die weitere Umwandlung des Ketonaldehyds geht nach dem von Al. Faworsky²⁾ für Umwandlungen dieser Art gegebenen Schema vor sich:



¹⁾ Mon. Chem. 10, 779 (1889).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 27, 779 (1895).

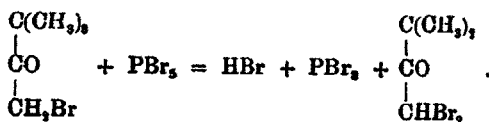
Die Umwandlung ist durch die katalytische Wirkung des Alkalis bedingt und hat, wie aus dem Schema zu sehen ist, eine Umlagerung von einem Atom Wasserstoff zur Folge.

Wie oben erwähnt, wurden bei der ersten Destillation des Produktes der Reaktion von Phosphorpentabromid auf Pinakolin 10 g eines auf dem Wasserbade nicht destillierenden Rückstandes erhalten, der beim Abkühlen erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolzen die Krystalle bei 74,5°—75° und zeigten folgenden Bromgehalt.

- I. 0,1306 g gaben 0,1898 g AgBr.
 II. 0,1301 g gaben 0,1893 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₈ H ₁₀ Br ₂ O:		I.	II.
Br	62,00	61,79	61,87 %.

Nach der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkt stellen die Krystalle augenscheinlich das von Wittorf¹⁾ durch Anlagerung von unterbromiger Säure an Tertiärbutylacetylen erhaltene Dibrompinakolin vor. Im vorliegenden Falle ist dasselbe als das Produkt der weiteren Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Monobrompinakolin aufzufassen:



Das krystallinische Produkt, das beim Ausfrieren der Fraktionen von Monobrompinakolin in Menge von gegen 45 g erhalten war, schmolz nach einem zweimaligen Umkrystallisieren aus Äther bei 191°—191,5° und erwies sich durch die Analyse als 2-Dibrom-3-dimethylbutan, CH₃.CBr₂.C(CH₃)₃.

0,2273 g gaben 0,3493 g AgBr.

Berechnet für C ₈ H ₁₂ Br ₂ :		Gefunden:	
Br	65,55	65,37	%.

Durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf dieses Dibromid wird Tertiärbutylacetylen gebildet.

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 32, 100 (1900).

Über die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Äthylisopropylketon.

(Bearbeitet von Dem. Szyborsky.)

Als Ausgangsmaterial diente Äthylisopropylcarbinol, das nach Grignard aus Isobuttersäurealdehyd und Magnesiumbromäthyl dargestellt war und bei 125°—127° siedete. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde er in das entsprechende Keton übergeführt, das bei 113°—115° siedete. Zur Reaktion wurden 20 g Keton und 86 g Phosphorpentabromid genommen. Das Keton wurde tropfenweise zu dem in einem mit Eis gekühlten Kolben befindlichen Phosphorpentabromid unter stetigem Umschütteln zugegeben. Nachdem die ganze Menge Phosphorpentabromid sich gelöst hatte, wurde die Reaktion unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Ausscheidung des gebildeten Bromwasserstoffs zu Ende geführt. Das Produkt wurde mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. Die erhaltenen 27 g gaben nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und mehrmaliger Destillation unter 13 mm Druck folgende Fraktionen:

1. Bis 50° 1 g	3. 53°—80° 1,5 g
2. 50°—53° 11 g	4. 80°—81° 5 g

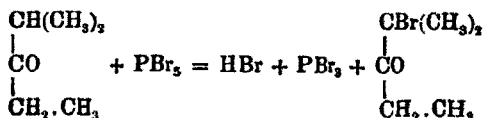
Die Fraktion 50°—53° reduzierte nicht Fehlingsche Lösung in der Kälte und hatte folgenden Bromgehalt:

- I. 0,1919 g gaben 0,3100 g AgBr.
 II. 0,2015 g gaben 0,3216 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_8H_{11}BrO$:	I.	II.
Br 44,64	44,69	44,55 %.

Spez. Gew. $d_{20/4} = 1,2847$; $d_{0/4} = 1,3098$.

Nach dem Bromgehalt ist das Produkt Monobromäthylisopropylketon; seine Konstitution wird durch die Unfähigkeit, Fehlingsche Lösung in der Kälte zu reduzieren, bestimmt, was die tertiäre Stellung des Bromatoms beweist:



Die Fraktion 80°—81° hatte folgenden Bromgehalt:

- I. 0,1789 g gaben 0,3748 g AgBr.
 II. 0,1969 g gaben 0,4012 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₈ H ₁₀ Br ₂ O:		I.	II.
Br	61,97	61,78	61,68%

Folglich besteht diese Fraktion aus Dibromketon, dessen Konstitution durch die Konstitution des Monobromketons bestimmt wird, denn nach allem, was in dieser Frage festgestellt ist, wird in den Ketonen durch Brom immer das in α -Stellung befindliche Wasserstoffatom substituiert, und daher muß die Konstitution des Dibromketons eine symmetrische sein:



Das Monobromketon wurde durch Erhitzen mit Wasser und frisch gefälltem Baryumcarbonat in den entsprechenden Ketonalkohol übergeführt, der unter 100 mm Druck bei 95° bis 97° siedete.

- I. 0,1286 g gaben 0,3020 g CO₂ und 0,1210 g H₂O.
 II. 0,1627 g gaben 0,3683 g CO₂ und 0,1569 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₈ H ₁₂ O ₂ :		I.	II.
C	62,00	61,91	61,73%
H	10,43	10,57	10,71 "

Spez. Gew. d 0/4 = 0,9548; d 20/4 = 0,9446; d 20/20 = 0,9405.

Molekularrefraktion. Ber.: MR. = 31,42. Gef.: MR. = 31,20.

Verschiedene Versuche, das dem Ketonalkohol entsprechende Osazon darzustellen, blieben erfolglos, was die tertiäre Stellung des Hydroxyls bestätigt.

Phosphorpentabromid und Äthyltertiärbutylketon.

(Bearbeitet von F. Aschmarin.)

Als Ausgangsmaterial diente Äthyltertiärbutylcarbinol, nach Grignard durch Einwirkung von Magnesiumchlor-tertiärbutyl auf Propionaldehyd dargestellt. Die Ausbeute des Alkohols, nach dem Aldehyd berechnet, beträgt 30%. Der Alkohol ist eine Flüssigkeit von eigentümlichem, campherartigem Geruch, siedet bei 42°—44° unter 15 mm Druck und

676 Faworsky: Einw. von Phosphorhalogenverbindg. etc.

bei 132°—135° unter Atmosphärendruck. Seine Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0,2771 g gaben 0,7344 g CO₂ und 0,3442 g H₂O.
 II. 0,2607 g gaben 0,6901 g CO₂ und 0,3237 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₇ H ₁₀ O:		I.	II.
C	72,33	72,28	72,19%
H	13,88	13,80	13,80 „

Spez. Gew. $d_{0/4} = 0,84078$; $d_{20/4} = 0,82462$.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wurde aus dem Alkohol der entsprechende Essigsäureester dargestellt. Der so erhaltene flüssige Ester siedete unter 770 mm Druck bei 157°—159°, hatte einen an Äpfel erinnernden Geruch und gab bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0,2887 g gaben 0,7232 g CO₂ und 0,2978 g H₂O.
 II. 0,2884 g gaben 0,5974 g CO₂ und 0,2453 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₉ H ₁₂ O ₂ :		I.	II.
C	68,29	68,32	68,34%
H	11,47	11,48	11,48 „

Das durch Oxydation des Alkohols mit Chromsäuregemisch dargestellte Äthyltertiärbutylketon siedete bei 125°—126° unter 769 mm Druck und hatte folgende Zusammensetzung:

- I. 0,1145 g gaben 0,3085 g CO₂ und 0,1288 g H₂O.
 II. 0,1389 g gaben 0,3738 g CO₂ und 0,1559 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₇ H ₁₄ O:		I.	II.
C	73,63	73,47	73,40%
H	12,36	12,49	12,46 „

Spez. Gew. $d_{0/4} = 0,8303$; $d_{20/4} = 0,8125$.

Durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Kaliumacetat wurde aus dem Keton das entsprechende in Wasser schwer lösliche Semicarbazon bereitet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz dasselbe bei 144°.

- I. 0,1590 g gaben 34,1 ccm N bei 19° und 765 mm.
 II. 0,1521 g gaben 32,6 ccm N bei 19° und 766 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₈ H ₁₇ N ₂ O:		I.	II.
N	24,55	24,68	24,71%

Zur Reaktion mit Phosphorpentabromid wurden auf 20 g Keton 80 g (1 Mol. auf 1 Mol.) Phosphorpentabromid ge-

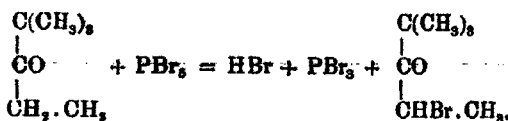
nommen. Das letztere wurde in einen mit Eiswasser gekühlten Kolben gebracht und mit einer Schicht Petroleumäther (Fraktion bis 40°) übergossen; das Keton wurde allmählich, tropfenweise zugegeben. Der Anfang der Reaktion läßt sich daran erkennen, daß der zunächst orange gefärbte Petroleumäther sich entfärbt. Zum vollständigen Auflösen des Phosphorpentabromids waren gegen 5 Stunden erforderlich. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Petroleumäther mittels Luftpumpe verdunstet, der Rückstand zur Entfernung einer geringen Menge gebildeter harziger Produkte unter vermindertem Druck destilliert und danach zur Zersetzung der Phosphorverbindungen mit Eis gemischt. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und aus dem Rückstand durch Fraktionieren im Vakuum das bei 67,5°—68,5° unter 11 mm Druck siedende reine Monobromketon erhalten; die niedrigeren Fraktionen enthielten unverändertes Keton, höhere Fraktionen waren nicht vorhanden. Die Ausbeute betrug 60%. Die Brombestimmung gab folgende Resultate:

- I. 0,1156 g gaben 0,1122 g AgBr.
- II. 0,0727 g gaben 0,0704 g AgBr.
- III. 0,1897 g gaben 0,8010 g CO₂ und 0,1166 g H₂O.
- IV. 0,1514 g gaben 0,2408 g CO₂ und 0,0939 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:			
	C ₇ H ₁₃ BrO:	I.	II.	III.	IV.
Br	41,40	41,26	41,20	—	— %
C	43,51	—	—	43,27	43,37 „
H	6,78	—	—	6,82	6,89 „

Spez. Gew. d 0/4 = 1,2687; d 20/4 = 1,2456.

Die Reaktion mit Fehlingscher Lösung, welche von dem Bromketon energisch in der Kälte reduziert wird, bestimmt seine Konstitution als die eines α -Bromketons:



Wenn man das erhaltene Monobromketon der weiteren Einwirkung mit Phosphorpentabromid unterwirft, so erhält man das entsprechende Dibromketon. Bei gewöhnlicher Tempe-

ratur geht die Reaktion sehr langsam vor sich, weshalb man dieselbe bei 60°—70° vernehmen muß. Außer der Temperatur sind die Versuchsbedingungen dieselben wie bei der Darstellung des Monobromketons. Das erhaltene Dibromketon siedete bei 77,5°—79° unter 10 mm Druck. In den niedriger siedenden Fraktionen wurde eine gewisse Menge unverändertes Monobromketon gefunden, höhere Fraktionen waren nicht vorhanden. Die Konstitution des Dibromketons entspricht der Formel:



- I. 0,0887 g gaben 0,1222 g AgBr.
 II. 0,1017 g gaben 0,1400 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$:	I.	II.
Br	58,79	58,62	58,57%.

Spez. Gew. $d_{0/4} = 1,5955$; $d_{20/4} = 1,5674$.

Methyltrimethylacetylcarbinol. Zur Umwandlung in den entsprechenden Ketonalkohol wurde das Monobromketon zunächst in den dem Ketonalkohol entsprechenden Essigsäureester übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung des Monobromketons mit einem geringen Überschuß von Kaliumacetat in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert und die unter gewöhnlichem Druck bei 189°—191° siedende Fraktion analysiert.

0,3015 g gaben 0,6922 g CO_2 und 0,2563 g H_2O .

	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O})\text{OCOCH}_3$:	Gefunden:
C	62,74	62,62%
H	9,37	9,44 „

Der erhaltene Ester wurde mit einer wäßrigen Kaliumcarbonatlösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Aus 12 g Ester wurden 7 g des bei 100°—101,5° unter 100 mm Druck siedenden Ketonalkohols erhalten. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2964 g gaben 0,6994 g CO_2 und 0,2895 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$:	Gefunden:
C	64,55	64,35%
H	10,84	10,85 „

Spez. Gew. d $0/4 = 0,9483$; d $20/4 = 0,9801$.

Molekularrefraktion. MR. = 35,80.

Das auf diese Weise erhaltene Methyltrimethylacetylcarbinol ist eine Flüssigkeit mit einem schwachen campherartigen Geruch; reduziert Fehlingsche Lösung energisch in der Kälte.

Bei der Einwirkung einer Semicarbazidlösung erhält man aus dem Ketonalkohol ein krystallinisches Semicarbazon, das in zwei Modifikationen auftritt. Unmittelbar bei der Reaktion scheidet sich aus der Lösung ein Semicarbazon aus, das keine deutliche Schmelztemperatur hat und augenscheinlich aus einem Gemisch besteht. Wenn man dasselbe aus Methylalkohol oder Äthylalkohol nach vorhergehendem Erwärmen der Lösungen krystallisieren läßt, so erhält man ein Semicarbazon vom Schmp. 98° — 100° und dem folgenden Stickstoffgehalt:

0,1077 g gaben 21,45 ccm N bei 21° und 764,5 mm.

Berechnet für $C_8H_{17}N_3O_2$:

N 22,46

Gefunden:

22,70 %.

Wenn man aber das rohe Semicarbazon oder das bei 98° bis 100° schmelzende aus einer vorläufig erwärmten Benzollösung krystallisiert, erhält man Krystalle mit dem Schmp. 135° . Die Stickstoffbestimmung in diesem Semicarbazon gab dieselben Resultate.

0,0662 g gaben 13 ccm Stickstoff bei $21,5^{\circ}$ und 769 mm.

Berechnet für $C_8H_{17}N_3O_2$:

N 22,46

Gefunden:

22,59 %.

Das Gemisch der beiden Semicarbazone geht beim Erwärmen auf 80° in das bei 135° schmelzende Semicarbazon über.

Über die Einwirkung von Brom und Phosphorpentabromid auf Isobutyron.

(Bearbeitet von Frl. A. Umnowa.)

Da in dem Isobutyron sogar bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Wasserstoffatome mit Leichtigkeit durch Chlor ersetzt werden, konnte man schon im voraus erwarten, daß mit Phosphorpentabromid die Substitution des Wasserstoffs noch leichter vor sich gehen wird; infolgedessen

war es von Interesse, einen Versuch zu machen, die Bromderivate des Isobutyrons durch direkte Einwirkung von Brom darzustellen.

Die Bromierung wurde in Gegenwart von gepulvertem Marmor und Wasser vorgenommen. Auf 40 g Keton wurden 56 g Brom, 80 g Marmor und 150 g Wasser genommen. In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden das Keton, Marmor und Wasser mit einem Rührer sorgfältig umgerührt und das Brom tropfenweise zugegossen. In der Kälte ist keine Reaktion zu bemerken, beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf 60° geht sie glatt vor sich. Die Reaktion bleibt stehen, nachdem die theoretische Menge Brom zugefügt ist; überschüssiges Brom ist sogar beim Erwärmen auf dem Ölbade auf 115° ohne Einwirkung. Das mit Wasserdampf abdestillierte und mit Calciumchlorid getrocknete Rohprodukt betrug 59 g oder 89% der theoretischen, für das Monobromketon berechneten Ausbeute. Bei der Destillation unter 13 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	55°—57°	3,5 g,
2.	57°—59°	44 g,
3.	59°—75°	3 g,
4.	75°—90°	4 g,
5.	Rückstand	2 g.

Nach mehreren Destillationen wurde schließlich eine Fraktion von 39 g erhalten, welche unter 10 mm Druck bei 50°—51° und unter Atmosphärendruck bei 166°—168° siedete, sich als reines Monobromisobutyron erwies und folgende Zusammensetzung hatte:

- I. 0,1246 g gaben 0,1970 g CO₂ und 0,0752 g H₂O.
 II. 0,1223 g gaben 0,1210 g AgBr.

	Berechnet für C ₇ H ₁₃ BrO:	Gefunden:	
		I.	II.
C	43,50	43,12	— %
H	6,78	6,75	— "
Br	41,43	—	41,86 "

Spez. Gew. $d_{20}^0 = 1,2763$; $d_{20}^{20} = 1,2636$.

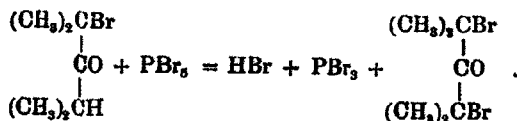
Molekulargewichtsbestimmung: Benzol = 14,597 g, K = 51, kryoskopisch.

0,4078 g gaben $\Delta = 0,75^\circ$, entsprechend M = 187,4.

Berechnet für C₇H₁₃BrO: M = 193,1.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer 10prozent. wäßrigen Kaliumcarbonatlösung wurde das Bromketon in den entsprechenden Ketonalkohol — α -Oxyisobutyron — übergeführt. Aus 10 g Bromketon wurden 5 g oder 76% der theoretischen Ausbeute an Ketonalkohol erhalten; derselbe siedete bei 163°—164° unter Atmosphärendruck und gab ein bei 193° unter Zersetzung schmelzendes Semicarbazon.

Dibromisobutyron. Wie eben gezeigt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Isobutyron ausschließlich das Monobromketon, eine weitere Bromierung findet dabei nicht statt. Bei der Anwendung von Phosphorpentabromid geht die Bromierung leicht weiter und man erhält mit einer guten Ausbeute das Dibromisobutyron:



Zur Reaktion wurden 28 g Bromketon und 70 g Phosphorpentabromid genommen. Das Keton wurde zum Phosphorpentabromid tropfenweise zugegossen. Die Reaktion geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf 40°—50° vor sich; gegen Ende der Reaktion wurde die Temperatur auf 100° erhöht. Das Produkt wurde mit Eis zersetzt, mit Wasserdampf abdestilliert, mit Calciumchlorid getrocknet und unter 9 mm Druck fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Bis 84°	2 g,
2. 84°—85°	30 g,
3. 85°—89°	4 g.

Die theoretische Ausbeute des Dibromisobutyrons beträgt 89 g.

Die Fraktion 84°—85° wurde analysiert und erwies sich als reines Dibromisobutyron.

- I. 0,1781 g gaben 0,2880 g AgBr.
- II. 0,1618 g gaben 0,2225 g AgBr.
- III. 0,2879 g gaben 0,2682 g CO₂ und 0,0940 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₇ H ₁₂ Br ₂ O:	I.	II.	III.
C	30,88	—	—	30,75%
H	4,40	—	—	4,42 „
Br	58,75	58,51	58,52	— „

Spez. Gew. d 0/0 = 1,6441; d 20/0 = 1,6174.

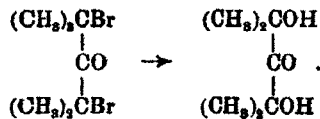
Molekulargewichtsbestimmung. Benzol = 15,2316 g, K = 51, kryoskopisch.

0,3257 g gaben $\Delta = 0,40^\circ$, entsprechend $M = 267,2$.

Berechnet für $C_7H_{11}Br_2O$: $M = 272$.

Das Dibromisobutyron ist eine in Schnee-Kochsalz-Gemisch nicht erstarrende Flüssigkeit mit einem campherartigen Geruch; seine Farbe ist auch nach mehreren Destillationen gelblich.

Dioxyisobutyron oder Tetramethyldioxyaceton wurde durch Behandlung des Dibromketons mit einer wäßrigen Kaliumcarbonatlösung erhalten.



98 g Dibromketon, 70 g Kaliumcarbonat und 350 g Wasser wurden in einem mit einer Rührvorrichtung versehenen Kolben erhitzt. Die Reaktion war nach 36 Stunden beendet. Das Dioxyketon wurde mit Wasserdampf abdestilliert, mit Kaliumcarbonat ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Produkt unter 11 mm Druck fraktioniert; nach zwei Destillationen wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. $80^\circ-101,5^\circ$ 2,2 g,
2. $101,5^\circ-102^\circ$ 30,7 g,
3. $102^\circ-104^\circ$ 2,0 g.

Die zweite Fraktion ging anfänglich flüssig über, die letzten Tropfen aber erstarrten im Kühlrohr. Als die Krystalle in das flüssige Destillat gebracht wurden, erstarrte das letztere sofort und vollständig unter bedeutender Erwärmung zu rhombischen Tafeln vom Schmp. $42^\circ-43^\circ$. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser, haben den Geruch nach gebranntem Zucker, reduzieren nicht Fehling'sche Lösung. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1319 g gaben 0,2784 g CO_2 und 0,1109 g H_2O .

II. 0,2543 g gaben 0,5375 g CO_2 und 0,2174 g H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_7H_{14}O_6$:	I.	II.
C	57,50	57,56	57,64 %
H	9,65	9,40	9,50 „

Essigsäureester des Tetramethyldioxyacetons. 5 g Dioxyketon wurden mit 4 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang auf 140° erhitzt. Bei der Destillation des Produktes unter 12 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 112°—117° 1,2 g
2. 117°—121° 1,6 g
3. 121°—122° 1,7 g

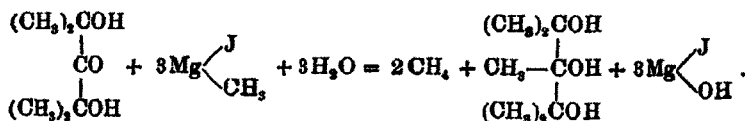
Die letzte Fraktion erstarrte vollständig zu Krystallen, die ersten zwei Fraktionen krystallisierten nach dem Einführen der Krystalle der dritten Fraktion. Der Schmelzpunkt der Krystalle ist 51°—52°.

0,0814 g gaben 0,1716 g CO₂ und 0,0584 g H₂O.

Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₃ (OCC ₂ H ₅) ₂ :		Gefunden:
C	57,39	57,50 %
H	7,82	8,02 „

Das erhaltene Produkt ist folglich der dem Tetramethyldioxyacetone, als einem zweiatomigen Alkohol, entsprechende Essigsäureester.

Pentamethylglycerin wurde durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Tetramethyldioxyacetone erhalten:



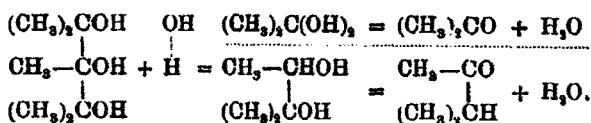
Zur Reaktion wurden 20 g Dioxyketone mit einem Überschuß (116 g anstatt 70 g) Magnesiumjodmethyl genommen. Die Lösung des Dioxyketons in Äther (1 Vol. Keton auf 2 Vol. Äther) wurde tropfenweise und unter Abkühlen mit Eis zu dem Magnesiumjodmethyl zugegossen. Die ganze Zeit wurde eine Entwicklung von Methan beobachtet; im ganzen wurden 6 l Gas statt der theoretischen 6,3 l erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und darauf mit Eis zersetzt. Die ätherische Schicht wurde abgegossen, die wäßrige mit Kohlensäure gesättigt, von dem ausgeschiedenen Magnesiumcarbonat abfiltriert und während 12 Stunden im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden im ganzen gegen 14 g Pentamethylglycerin, d. h. gegen 64% der theoretischen Ausbeute erhalten. Dasselbe krystallisiert aus heißem Äther in

sehr feinen, glänzenden Nadeln, aus Alkohol in Prismen mit scharf ausgeprägten Flächen, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Wasser und schmilzt bei 118°—119°.

- I. 0,0961 g gaben 0,2008 g CO₂ und 0,0946 g H₂O.
 II. 0,1001 g gaben 0,2190 g CO₂ und 0,1012 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₅ H ₁₂ O ₃ :	I.	II.
C	59,22	59,82	59,67 %
H	11,17	11,02	11,31 „ .

Spaltung des Pentamethylglycerins durch Hydratation:



Eine derartige Spaltung konnte man nach den Beobachtungen von J. Jotzitsch¹⁾ für bitertiäre β-Glykole erwarten. 6 g Pentamethylglycerin wurden mit 100 ccm einer 20 prozent. Schwefelsäurelösung während 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei ein starker Ketongeruch auftrat und eine schwache Verharzung bemerkbar war. Die Ketone wurden von der sauren Lösung abdestilliert, mit Kaliumcarbonat ausgesalzen, im Scheidetrichter abgeschieden und mit Calciumchlorid getrocknet. Die Ausbeute des rohen Produktes betrug 4,7 g. Die Destillation mit einem Dephlegmator gab folgende Fraktionen:

1. 56°—61° 0,5 g (Aceton)
2. 61°—92° 1,5 g
3. 92°—94° 2,0 g (Methylisopropylketon).

Beide Ketone gaben Semicarbazone; das dem Aceton entsprechende Semicarbazon schmolz bei 187°, das dem Methylisopropylketon entsprechende bei 114°.

Acetonsemicarbazon.

- I. 0,0500 g gaben 16,3 ccm N bei 22° und 760,3 mm.
 II. 0,1045 g gaben 0,1620 g CO₂ und 0,0730 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₄ H ₈ N ₂ O:	I.	II.
C	41,74	—	41,47 %
H	7,82	—	7,68 „
N	36,52	36,75	— „ .

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 43, 685 (1911).

Methylisopropylketon.

0,1172 g gaben 0,2746 g CO₂ und 0,1091 g H₂O.

Berechnet für C ₅ H ₁₀ O:	Gefunden:
C 69,77	69,86 %
H 11,63	11,89 "

Methylisopropylketonsemicarbazon.

0,0853 g gaben 21,8 ccm N bei 12° und 747,8 mm.

Berechnet für C ₆ H ₁₁ N ₂ O:	Gefunden:
N 29,37	29,70 %

Phosphorpentabromid und Pentamethylaceton.

(Bearbeitet von G. Brillant.)

Nach den Angaben von Fritzmann¹⁾ reagiert Pentamethylaceton mit Phosphorpentachlorid sehr schwer, nur beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren; mit Phosphorpentabromid erfolgt die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur und erfordert nur gegen Ende ein schwaches Erwärmen. Die Ausbeute des Bromketons ist eine befriedigende. Die Arbeitsmethode und die Abscheidung der Reaktionsprodukte waren dieselben wie bei den anderen Ketonen. Das Monobrompentamethylaceton ist eine Flüssigkeit, welche bei -20° nicht erstarrte, unter einem Druck von 40 mm bei 91°—93° und unter einem Druck von 12 mm bei 62°—64° siedete und bei der Analyse folgende Resultate gab:

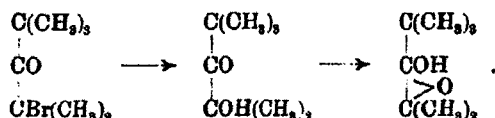
- I. 0,1798 g gaben 0,1617 g AgBr.
- II. 0,0959 g gaben 0,0866 g AgBr.
- III. 0,1058 g gaben 0,1786 g CO₂ und 0,0698 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₅ H ₁₁ BrO:	I.	II.	III.
C	46,37	—	—	46,04 %
H	7,90	—	—	7,38 "
Br	38,60	38,27	38,48	— "

Spez. Gew. d 0/0 = 1,1441; d 20/0 = 1,2283.

Beim Erwärmen mit einer 10prozent. wäßrigen Kaliumcarbonatlösung geht das Monobromketon leicht und mit guter Ausbeute in das Oxocetenol von Butlerow über:

¹⁾ Vgl. S. 652.



Aus 9 g Bromketon wurden gegen 4 g Oxocetenol vom Schmp. 49,5° erhalten, dessen Analyse folgende Zahlen gab: 0,0927 g gaben 0,2255 g CO₂ und 0,0913 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₆ O:		Gefunden:
C	66,61	66,34 %
H	11,19	11,02 „

Unter den wenigen bekannten Darstellungsmethoden des Oxocetenols muß man die eben beschriebene nach ihrer Ausbeute als die bei weitem beste anerkennen.

Über die Einwirkung von Brom und Phosphorpentabromid auf Isopropylisobutylketon.

(Bearbeitet von Fr. A. Zacharowa.)

Als Ausgangsmaterial diente das nach der Methode von Grignard aus Isobutyraldehyd und Magnesiumbromisobutyl dargestellte Isopropylisobutylcarbinol. Es siedete unter Atmosphärendruck bei 156° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,1140 g gaben 0,3080 g CO₂ und 0,1897 g H₂O.
 II. 0,1394 g gaben 0,3267 g CO₂ und 0,1695 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
	C ₈ H ₁₆ O:	I.	II.
C	73,85	73,68	73,70 %
H	13,85	13,59	13,51 „

Spez. Gew. *d* 0/0 = 0,8325; *d* 20/0 = 0,8222.

Molekulargewichtsbest. nach der Dampfdichte nach V. Meyer.

Ber. für C₈H₁₆O: M = 130. Gef.: M = 129.

Die Ausbeute des Alkohols beträgt 47%.

Isopropylisobutylketon wurde durch Oxydation des Alkohols mit Chromsäuregemisch dargestellt. Es siedete unter Atmosphärendruck bei 147°—148°.

- I. 0,0882 g gaben 0,2424 g CO₂ und 0,1010 g H₂O.
 II. 0,1715 g gaben 0,4697 g CO₂ und 0,1932 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_8H_{16}O$:	I.	II.
C	75,00	74,95	74,69 %
H	12,50	12,72	12,52 „ .

Spez. Gew. d 0/0 = 0,82705; d 20/0 = 0,81228.

Die Bromierung des Ketons wurde wie mit Brom, so auch mit Phosphorpentabromid vorgenommen. Im ersteren Falle wurde Brom (1 Mol. auf 1 Mol.) zu dem Keton in Gegenwart von gepulvertem Marmor und Wasser unter Erwärmen auf 65° zugewogen, im zweiten Falle wurde zu dem Phosphorpentabromid, das in einem geringen Überschuß genommen war, das Keton in Gegenwart von Petroleumäther zugefügt. Nach den gebräuchlichen Operationen zur Abscheidung der Produkte wurden folgende Resultate erhalten.

a) Einwirkung von Brom. Aus 50 g Keton wurden bei der Destillation der Produkte unter 12 mm Druck folgende Fraktionen erhalten:

1.	50°— 55°	7 g (unverändertes Keton)
2.	65°— 75°	3 g
3.	75°— 78°	85 g
4.	78°—100°	11 g

b) Einwirkung von Phosphorpentabromid. Aus 50 g Keton wurden bei der Destillation unter 21 mm Druck folgende Fraktionen erhalten:

1.	52°— 56°	2 g
2.	81°— 85°	38,5 g
3.	103°—105°	30 g

Die dritte Fraktion im ersten Falle und die zweite im zweiten Falle bestanden aus dem Monobromketon. Die Analyse der Fraktion bei 75°—78° und 12 mm Druck gab folgende Resultate:

- I. 0,1523 g gaben 0,1378 g AgBr.
- II. 0,1494 g gaben 0,2526 g CO_2 und 0,0943 g H_2O .
- III. 0,1925 g gaben 0,3257 g CO_2 und 0,1286 g H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_8H_{15}BrO$:	I.	II.	III.
Br	38,65	38,41	—	— %
C	46,38	—	46,11	46,14 „
H	7,25	—	7,02	7,42 „ .

Spez. Gew. d 0/0 = 1,2187; d 20/0 = 1,1979.

Dimethylisobutrylcarbinol. Versuche, das Bromketon durch Erhitzen mit Wasser und Baryumcarbonat und mit 10prozent. und 20prozent. Kaliumcarbonatlösung in den entsprechenden Ketonalkohol überzuführen, gaben keine befriedigenden Resultate, da die Umwandlung zu langsam vor sich geht und das Produkt stark verharzt. Eine befriedigende Ausbeute erhält man beim Erhitzen des Bromketons mit Kaliumformiat und Methylalkohol. 207 g Bromketon wurden mit einem Überschuß von Kaliumformiat und Methylalkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 120° während 10 Stunden erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasserdampf abdestilliert und mit Äther extrahiert; nach Abdestillieren des Äthers wurden 46,5 g Rückstand erhalten, der bei der Destillation unter Atmosphärendruck folgende Fraktionen gab:

1.	172°—173°	12 g
2.	173°—174°	27 g
3.	174°—176°	7,5 g

Die Ausbeute des Ketonalkohols beträgt 62% der theoretischen. Unter 13 mm Druck siedete derselbe bei 67°—70°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0,0891 g gaben 0,2174 g CO₂ und 0,0886 g H₂O.
 II. 0,0735 g gaben 0,1796 g CO₂ und 0,0731 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₈ H ₁₆ O ₂ :	I.	II.
C	66,66	66,54	66,64 %
H	11,11	11,05	11,05 „

Spez. Gew. d 0/0 = 0,9159; d 20/0 = 0,8962.

Molekularrefraktion. Ber. für den Ketonalkohol: MR = 40,632.

Gef.: MR = 40,826.

Durch Einwirkung einer Semicarbazidlösung wurde aus dem Ketonalkohol das entsprechende Semicarbazon mit dem Schmp. 126° und folgendem Stickstoffgehalt erhalten:

0,0702 g gaben 18 ccm N bei 20,5° und 760,6 mm.

	Berechnet für C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂ :	Gefunden:
N	20,90	21,15 %

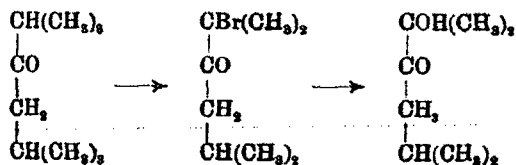
Mit Phenylhydrazin gibt der Ketonalkohol kein Oxazon und reagiert nicht in der Kälte mit Fehlingscher Lösung. Diese beiden Reaktionen zeigen, daß der Ketonalkohol ein tertiärer ist, was auch durch seine Oxydation bestätigt wird.

5 g Ketonalkohol wurden mit ein 10prozent. Chromsäureanhydridlösung in Gegenwart von Kaliumbisulfat bei 50° oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat mit Natriumcarbonat neutralisiert, und aus der erhaltenen Lösung mit Wasserdampf die neutralen Produkte abdestilliert, wobei gegen 1 g einer Flüssigkeit mit dem Siedepunkt des Ketonalkohols erhalten wurde. Darauf wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und einer fraktionierten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die sauren Fraktionen wurden mit Silbercarbonat gesättigt. Die Analyse des der ersten Fraktion entsprechenden Silbersalzes gab folgende Resultate:

- I. 0,1702 g gaben 0,0889 g Ag.
 II. 0,1372 g gaben 0,0718 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₆ H ₉ AgO ₂ :		I.	II.
Ag	51,87	51,88	51,97 %.

Bei der Oxydation des Ketonalkohols wird folglich Valeriansäure gebildet, was nur in dem Falle möglich ist, wenn der Ketonalkohol die Konstitution des Dimethylisobutyrylcarbinols hat, dessen Bildung aus dem ursprünglichen Keton man sich durch folgende Reihe von Umwandlungen erklären muß:



Die Fraktion 103°—105° bei 21 mm Druck aus den Produkten der Reaktion von Phosphorpentabromid mit dem Keton bestand nach der Analyse aus Dibromketon:

- 0,2012 g gaben 0,2640 g AgBr.

Berechnet für C ₆ H ₁₄ Br ₂ O:		Gefunden:	
Br	55,94	55,82 %.	

Die symmetrische Konstitution des Dibromketons folgt aus der Konstitution des Monobromketons.

Über die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Phenylisopropylketon.

(Bearbeitet von N. Mandryka.)

Als Ausgangsmaterial diente aus Benzaldehyd und Magnesiumbromisopropyl nach Grignard bereitetes Phenylisopropylcarbinol — eine bei 110°—111° unter 13 mm Druck siedende Flüssigkeit. Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0,1822 g gaben 0,5317 g CO₂ und 0,1528 g H₂O.
 II. 0,1946 g gaben 5,5691 g CO₂ und 0,1638 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₀ H ₁₄ O:	I.	II.
C	79,95	79,58	79,75 %
H	9,39	9,30	9,36 „

Spez. Gew. $d_{20} = 0,9933$; $d_{20,20} = 0,9790$.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 140° wurde der dem Alkohol entsprechende Essigsäureester erhalten.

Der Ester siedete unter 16 mm Druck bei 118°—120° und hatte folgende Zusammensetzung:

- I. 0,1743 g gaben 0,4806 g CO₂ und 0,1370 g H₂O.
 II. 0,1992 g gaben 0,5484 g CO₂ und 0,1496 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ :	I.	II.
C	75,00	75,19	75,08 %
H	8,33	8,73	8,35 „

Das Phenylisopropylcarbinol wurde nach Beckmann¹⁾ zu dem entsprechenden Keton oxydiert. Das auf diese Weise erhaltene Keton ist eine schwach riechende Flüssigkeit, die bei —20° nicht erstarrte und unter 10 mm Druck bei 95° bis 98° siedete. Die Ausbeute beträgt gegen 75%.

- I. 0,1546 g gaben 0,4570 g CO₂ und 0,1163 g H₂O.
 II. 0,1451 g gaben 0,4297 g CO₂ und 0,1071 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₀ H ₁₂ O:	I.	II.
C	81,03	80,63	80,77 %
H	8,17	8,23	8,19 „

Spez. Gew. $d_{20} = 0,9996$; $d_{20,20} = 0,9848$.

¹⁾ Ann. Chem. 250, 325 (1889).

Beim längeren Durchschütteln des Ketons mit einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat erhält man mit guter Ausbeute das entsprechende Semicarbazon. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt dasselbe bei 166°—167°.

0,1074 g gaben 19,8 ccm N bei 21° und 762,8 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N 20,48	20,96 %.

Zum Bromieren wurden 25 g Keton und 75 g Phosphor-pentabromid genommen. Das Keton wurde zu dem Phosphor-pentabromid in Gegenwart von Petroleumäther tropfenweise zugegossen. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; gegen Ende der Reaktion wurde das Gemisch erwärmt, bis das Phosphor-pentabromid vollständig gelöst war und die Bromwasserstoffausscheidung aufhörte. Das Reaktions-gemisch wurde darauf mit zerkleinertem Eis zersetzt, die Säure mit Calciumcarbonat neutralisiert, das gebildete Bromketon mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rück-stand unter 12 mm Druck fraktioniert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 110°—118° 1,5 g,
2. 118°—129° 2 g,
3. 129°—130° 27 g.

Die letzte Fraktion bestand aus reinem Bromphenyliso-propylketon. Die Ausbeute beträgt gegen 71%. Der Brom-gehalt war folgender:

- I. 0,1006 g gaben 0,0844 g AgBr.
- II. 0,1164 g gaben 0,1120 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{11}BrO$	I.	II.
Br 35,24	35,69	35,02 %.

Spez. Gew. $d_{0/0} = 1,3845$; $d_{20/20} = 1,3652$.¹⁾

Das Bromphenylisopropylketon ist eine farblose, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit; sie krystallisiert nicht bei — 20°.

Durch längeres Kochen mit Wasser und frisch gefälltem Baryumcarbonat wurde das Bromketon in den entsprechenden

¹⁾ Vgl. Collet, Bull. soc. chim. (3) 17, 378 (1897).

Ketonalkohol übergeführt. 27 g Bromketon gaben 11 g Ketonalkohol, der unter 9 mm Druck bei 116°—118° siedete.

I. 0,2339 g gaben 0,6253 g CO₂ und 0,1547 g H₂O.

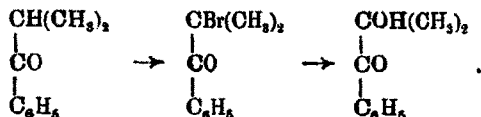
II. 0,2386 g gaben 0,6398 g CO₂ und 0,1585 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ :	I.	II.
C	73,17	73,22	73,13 %
H	7,32	7,37	7,38 „

Spez. Gew. d 0/0 = 1,0928; d 20/20 = 1,0775.

Molekularrefraktion. Gef.: MR = 47,08.

Der Ketonalkohol ist eine bei -20° nicht erstarrende Flüssigkeit, reduziert Fehlingsche Lösung auch beim anhaltenden Kochen nicht¹⁾ und muß infolgedessen für einen tertiären α -Ketonalkohol, das Dimethylbenzoylcarbinol, betrachtet werden. Der Gang der beobachteten Umwandlungen ist der folgende:



Beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohre während mehrerer Monate schieden sich aus dem Dimethylbenzoylcarbinol Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 185°—186° schmolzen und folgende Zusammensetzung hatten:

I. 0,1433 g gaben 0,4071 g CO₂ und 0,0938 g H₂O.

II. 0,1541 g gaben 0,4362 g CO₂ und 0,0981 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₂₀ H ₂₂ O ₂ :	I.	II.
C	77,40	77,48	77,20 %
H	7,09	7,28	7,07 „

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, $K = 51$, kryoskopisch.

Benzol = 7,7768 g. 0,1589 g gaben $\Delta_1 = 0,378^\circ$, entspr. $M = 272,4$.

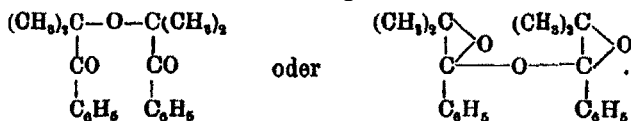
Benzol = 10,5556 g. 0,1589 g gaben $\Delta_{II} = 0,28^\circ$, entspr. $M = 271,3$.

Berechnet für C₂₀H₂₂O₂: $M = 310$.

Nach der Zusammensetzung und dem Molekulargewicht zu urteilen, bildet sich die Substanz aus zwei Mol. Di-

¹⁾ Vgl. Collet, Compt. rend. 125, 355 (1897).

methylbenzoylcarbinol unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser und kann eine von den zwei folgenden Konstitutionen haben:



Die letztere Konstitution ist nur in dem Falle möglich, wenn der Ketonalkohol zugleich eine tautomere Umwandlung in das Alkoholoxyd erleidet.

Phosphorpentabromid und Methylcyklohexylketon.

(Bearbeitet von Fr. L. Kolotowa.)

Das als Ausgangsmaterial benutzte Methylcyklohexylketon wurde durch Oxydation aus Methylcyklohexylcarbinol dargestellt, welches seinerseits nach der Methode von Grignard bereitet war. 40 g des Ketons wurden tropfenweise zu einer in geringem Überschuß angewandten Menge Phosphorpentabromid in Gegenwart von trockenem Petroleumäther zugegeben. Die Reaktion geht unter Abkühlung mit Eiswasser leicht bis zu Ende. Nach Entfernen der Phosphorverbindungen gab das Produkt bei der Destillation unter 13 mm Druck folgende Fraktionen:

1.	55°—97°	5 g,	
2.	97°—98°	25 g,	} Monobrom-
3.	98°—100°	11 g,	
4.	101°	8 g.	

Die letzten drei Fraktionen bestehen aus reinem Monobromketon mit Ausbeute von gegen 70%. Die Brombestimmung gab folgende Resultate:

- I. 0,2214 g gaben 0,2034 g AgBr.
- II. 0,2204 g gaben 0,2026 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₆ H ₁₃ BrO:		I.	II.
Br	39,02	39,18	39,11%.

Bei dem Bromieren mit Brom werden viel ungünstigere Resultate erhalten. Die Reaktion geht dabei nur beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf 65°—75° vor sich, und außer

dem Monobromketon wird eine bedeutende Menge einer höher siedenden Fraktion erhalten. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte aus 25 g des Ketons unter 15 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 70°—74° 4 g,
2. 101°—105° 7 g (Monobromketon),
3. 110°—120° 12 g.

Zum Charakterisieren des Monobromketons wurde dasselbe in den entsprechenden Ketonalkohol durch Erwärmen mit einer 10prozent. wäßrigen Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade übergeführt. Aus 12 g Bromketon wurden 4 g einer bei 92°—94° unter 18 mm Druck siedenden Flüssigkeit erhalten.

- I. 0,0592 g gaben 0,1406 g CO₂ und 0,0531 g H₂O.
 II. 0,0965 g gaben 0,2382 g CO₂ und 0,0844 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₆ H ₁₄ O ₂ :	I.	II.
C	67,60	67,44	67,31 %
H	9,85	9,96	9,71 „

Spez. Gew. d 0/0 = 1,04259; d 20/0 = 1,02569.

Molekularrefraktion. Ber. für den Ketonalkohol: MR = 38,53. Gef.: MR. = 38,57.

Das Semicarbazon des Ketonalkohols schmolz unter Zersetzung bei 102°.

0,0826 g gaben 15,5 ccm N bei 25° und 770,3 mm.

	Berechnet für C ₆ H ₁₇ N ₃ O ₂ :	Gefunden:
N	21,10	21,35 %

Ein Osazon gibt der Ketonalkohol nicht und reagiert auch nicht mit Fehlingscher Lösung, was denselben als einen tertiären Alkohol charakterisiert, und was auch durch seine Oxydation bestätigt wird. — Zur Oxydation wurden 6 g des Ketonalkohols mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid und Kaliumbisulfat in 10prozent. wäßriger Lösung bearbeitet. Die Reaktion geht unter merklicher Selbsterwärmung vor sich; zuletzt wurde das Gemisch während einer Stunde auf 60° erhitzt. Aus dem neutralen Reaktionsprodukt wurden 3 g des bei 151°—153° siedenden Cyklohexanons erhalten, dessen Analyse folgende Resultate gab:

- I. 0,0712 g gaben 0,1916 g CO₂ und 0,0674 g H₂O.
 II. 0,0622 g gaben 0,1668 g CO₂ und 0,0586 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₈ H ₁₆ O:	I.	II.
C	73,46	73,39	73,13°
H	10,20	10,57	10,40 „

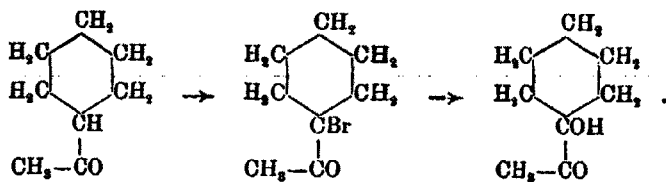
Das aus dem Cyclohexanon bereitete Semicarbazon schmolz, wie auch zu erwarten war, bei 164°—165°.

Die flüchtigen Säuren wurden mit Wasserdampf in vier Fraktionen abdestilliert, jede Fraktion mit Silbercarbonat gesättigt und der Silbergehalt der entsprechenden Salze bestimmt.

1. Fraktion. 0,1106 g gaben 0,0572 g Ag oder 64,49 % Ag.
2. Fraktion. 0,0642 g gaben 0,0416 g Ag oder 64,79 „ Ag.
2. Fraktion. 0,1441 g gaben 0,0927 g Ag oder 64,33 „ Ag.
2. Fraktion. 0,0891 g gaben 0,0572 g Ag oder 63,19 „ Ag.
3. Fraktion. 0,0733 g gaben 0,0358 g Ag oder 64,67 „ Ag.
3. Fraktion. 0,0836 g gaben 0,0542 g Ag oder 64,83 „ Ag.
4. Fraktion. 0,0806 g gaben 0,0520 g Ag oder 64,51 „ Ag.
4. Fraktion. 0,0918 g gaben 0,0590 g Ag oder 64,27 „ Ag.

Ber. für Silberacetat: C₂H₃AgO₂: Ag 64,67 %.

Bei der Oxydation des Ketonalkohols werden folglich nur Cyclohexanon und Essigsäure gebildet, was seine Konstitution als die eines Acetylcyclohexencarbinols bestimmt; seine Bildung aus dem ursprünglichen Keton kann man sich demnach folgendermaßen vorstellen:



Phosphorpentabromid und Isopropylecyclohexylketon.

(Bearbeitet von Frl. M. Charitonowa.)

Das als Ausgangsmaterial dienende Keton wurde durch Oxydation von Isopropylecyclohexylcarbinol mit Chromsäuregemisch bereit; Isopropylecyclohexylcarbinol wurde nach Grignard durch Einwirkung von Magnesiumbromcyclohexyl

auf Isobutylaldehyd dargestellt. Das Isopropylcyklohexylketon siedete unter 11 mm Druck bei 83°.

0,1815 g gaben 0,5173 g CO₂ und 0,1994 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O:		Gefunden:
C	77,92	77,75%
H	11,68	11,89 „

Zur Reaktion wurden 20 g Keton und die theoretische Menge (1 Mol. auf 1 Mol.) Phosphorpentabromid genommen. Das Keton wurde mit dem gleichen Volum Petroleumäther verdünnt und tropfenweise zu dem ebenfalls mit einer Schichte Petroleumäther übergossenen Phosphorpentabromid zugegeben. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion sehr gleichmäßig vor sich und läßt sich leicht durch rascheren oder langsameren Zufluß des Ketons regulieren. Zuletzt wurde die Reaktion durch Erwärmen auf etwa 60° auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Produkt wurde mit Eiswasser bearbeitet, mit Wasserdampf abdestilliert, mit Calciumchlorid getrocknet und unter 10 mm Druck fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1.	82°—95°	3,7 g.
2.	111°—112°	15 g.
3.	112°—115°	6,5 g.

Die zweite Fraktion, welche aus reinem Bromketon bestand, erstarrte beim Stehen zu Krystallen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen die Krystalle bei 29°.

I. 0,1743 g gaben 0,3278 g CO₂ und 0,1135 g H₂O.

II. 0,1165 g gaben 0,0933 g AgBr.

III. 0,2332 g gaben 0,1873 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₁₀ H ₁₇ BrO:	I.	II.	III.
C	51,50	51,32	—	— %
H	7,29	7,17	—	— „
Br	34,33	—	34,15	34,20 „

Bei der Bearbeitung des Ketons mit Brom in Gegenwart von Calciumcarbonat (Marmor) und Wasser ist die Ausbeute des Bromketons bedeutend geringer infolge der Bildung einer höheren Fraktion.

Zur Bestimmung der Stellung des Bromatoms wurde das Monobromketon mit 10prozent. Kaliumcarbonatlösung unter

Erwärmen auf dem Wasserbade und fortwährendem sorgfältigen Umrühren verseift. Die Reaktion geht langsam vor sich und erreicht ihr Ende nach ungefähr zwei Wochen. Das Produkt wurde mit Kaliumcarbonat abgeschieden und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers siedete der Rückstand unter 11 mm Druck bei 97°—98°. Die Ausbeute beträgt gegen 70%.

I. 0,0968 g gaben 0,2500 g CO₂ und 0,0909 g H₂O.

II. 0,0996 g gaben 0,2570 g CO₂ und 0,0923 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ :	I.	II.
C	70,58	70,49	70,42%
H	10,59	10,50	10,52 „

Spez. Gew. $d_4^{20} = 0,9764$; $d_4^{20/0} = 0,9655$.

Molekularrefraktion. Berechnet für den Ketonalkohol: MR = 47, 2.
Gefunden: MR = 47,95.

Nach der Zusammensetzung ist folglich das erhaltene Produkt der Ketonalkohol, C₁₀H₁₈O₂.

Das Semicarbazon des Ketonalkohols, erhalten durch Bearbeitung desselben mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat, hatte den Schmelzpunkt 183°. Bei der Stickstoffbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,0815 g gaben 13 ccm N bei 20,5° und 760,6 mm.

	Berechnet für C ₁₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ :	Gefunden:
N	18,50	18,25%

Die Oxydation des Ketonalkohols wurde mittels 10prozent. wäßriger Lösung von Chromsäureanhydrid und der berechneten Menge Kaliumbisulfat ausgeführt. Neutrale Oxydationsprodukte wurden in ganz unbedeutender Menge erhalten. Die gebildeten Säuren wurden mit Wasserdampf abdestilliert und mit Silbercarbonat gesättigt. Bei der Analyse der einzelnen Fraktionen der Silbersalze wurden folgende Resultate erhalten:

1. Fraktion. 0,1824 g gaben 0,0600 g Ag oder 45,81%.

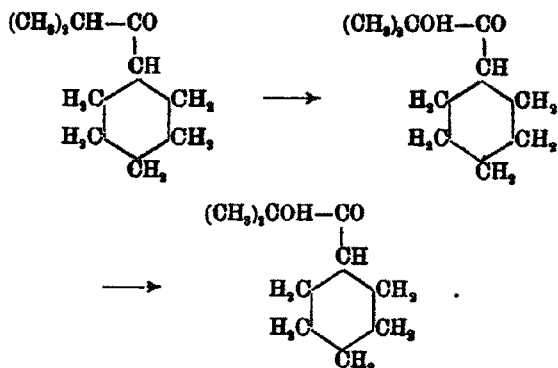
Berechnet für C₇H₁₁AgO₃: Ag 45,92%.

2. Fraktion. 0,1825 g gaben 0,1174 g Ag oder 64,35%.

3. Fraktion. 0,1018 g gaben 0,0670 g Ag oder 65,83%.

Berechnet für C₂H₃AgO₃: Ag 64,66%.

Da folglich bei der Oxydation des Ketonalkohols Hexahydrobenzoesäure und Essigsäure gebildet werden, muß derselbe die Konstitution eines Dimethylhexahydrobenzoylcarbinols haben und die untersuchte Umwandlung des Bromketons folgenderweise vor sich gehen:



Auf diese Weise wird bei der Einwirkung von Phosphor-pentabromid auf Isopropylcyklohexylketon das tertiäre Wasserstoffatom des Isopropylradikals vorzugsweise vor dem gleichwertigen Atom der Cyklohexylgruppe durch Brom substituiert.

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Lehrkanzel
für chemische Technologie organischer Stoffe an der
Technischen Hochschule in Wien.

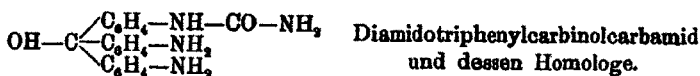
Über Harnstoffe der Rosanilinreihe;

von

Guido Mayer.

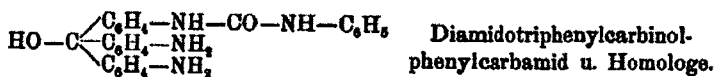
Seit der Entdeckung Hofmanns¹⁾, daß durch die Einwirkung einer Lösung von Kaliumcyanat auf Anilinsulfat die Herstellung eines aromatischen Harnstoffderivates möglich ist, wurde diese einfache Reaktion auf einen großen Teil des Gebietes der aromatischen Chemie übertragen, wobei man nach Weith²⁾ die schwefelsauren Salze durch die Chlorhydrate der Basen ersetzte. Fast vollständig unbeachtet blieben indes in dieser Richtung bisher die basischen Körper der Triphenylmethanreihe und deren Derivate. Es erschien interessant, die allgemeine Durchführbarkeit der Reaktion von Hofmann und Weith auch für diese Basen zu bestätigen und die geänderten Eigenschaften der neugebildeten Körper zu untersuchen. Im Anschluß hieran wurden verschiedene andere Methoden zur Harnstoffbildung angewandt und im ganzen drei Körperklassen hergestellt:

I. Einseitig substituierte Harnstoffe:



II. Beiderseits substituierte Harnstoffe:

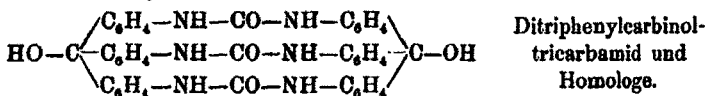
A. Unsymmetrisch:



¹⁾ Ann. Chem. 57.

²⁾ Ber. 9, 821.

B. Symmetrisch:



I. Gruppe der Diamidotriphenylcarbinolcarbamide.

Zur Herstellung dieser Körper wurde neben den Methoden von Hofmann und Weith auch die Vereinfachung der Harnstoffsynthesen von v. Walther und Wlodkowski¹⁾ gewählt, nach welcher die Anwendung einer essigsäuren Lösung der Basen vorzuziehen ist. Durch Schmelzen der freien Basen mit Harnstoff gelang es außerdem, in Analogie mit den Untersuchungen von Fleischer über Phenylharnstoff²⁾, die gleichen Substanzen zu erhalten. Nach den Forschungen Bayers³⁾, der durch Erhitzen mit dem dreifachen Gewicht an Anilin Diphenylcarbamid erhält, wäre auch hier bei Durchführung der Schmelze ohne andere Vorsichtsmaßregel als die Erhaltung der Schmelze in leichtflüssigem Zustande die Bildung des symmetrischen Harnstoffs nicht ausgeschlossen. Durch Übereinstimmung der untersuchten Eigenschaften dieser Substanzen mit dem mit Kaliumcyanat gewonnenen Harnstoff sowie durch die Analysenergebnisse erwies sich jedoch die Gleichheit der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Körper. Alle Prozesse wurden mit Pararosanilin, Rosanilin und Neufuchsinbase durchgeführt; die Reaktionsprodukte sind Diamidotriphenylcarbinolcarbamid, Diamidotolyphenylcarbinolcarbamid und Diamidophenylditolyphenylcarbinolcarbamid, sowie deren Salze.

Übergang von Diamidotriphenylcarbinolcarbamid in
Oxytriphenylcarbinolharnstoffe und deren Zer-
setzungsprodukte.

Da die Klasse der oben erwähnten Harnstoffe sowohl primäre Amido-, als auch einseitig substituierte Harnstoffgruppen besitzt, waren unter der Voraussetzung geeigneter Arbeitsweise bei der Einwirkung von salpetriger Säure Körper zu erwarten, welche Eigenschaften der Diazoverbindungen mit

¹⁾ Dies. Journ. 59, 281.

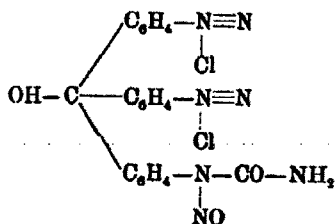
²⁾ Ber. 9, 995.

³⁾ Ann. Chem. 131, 252.

solchen der Nitrosoharnstoffe vereinigten. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung der salpetrigen Säure in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen. Da die Chloride der Harnstoffe in eisgekühltem Wasser in nicht genügendem Maße löslich sind und die salpetrige Säure auf den suspendierten Körper auch im Verlauf einer mehrtägigen Behandlung unter ständigem Rühren nicht einwirken konnte, war es unmöglich, die gewöhnlichen Diazotierungsvorschriften einzuhalten.

Es standen daher zwei Wege offen: 1. Der Harnstoff konnte in einem Überschuß von verdünnter Salzsäure suspendiert werden und löste sich dann in dem Maße, als der in Lösung gegangene Harnstoff durch die fortschreitende Reaktion zum Verschwinden gebracht wurde. 2. Die Nitrosierung wurde unter Zuzutmachung der Erfahrungen von Walther und Wlodkowski¹⁾ in konzentrierter Eisessiglösung vorgenommen. Im ersten Falle ging der Harnstoff glatt in Lösung; bei längerem Kochen der erhaltenen farblosen Flüssigkeit schied sich der Hauptmenge nach Aurin aus.

Für den Verlauf der Reaktion wäre die Annahme gerechtfertigt, daß die farblose Lösung nach Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure Didiazotriphenylcarbinolchloridnitrosoharnstoff entsprechend der Formel



enthielt, und daß durch das Erwärmen mit Wasser nicht nur die Diazogruppen, sondern nach dem allgemeinen Verhalten der Nitrosoharnstoffe¹⁾ auch dieser Rest durch je ein Hydroxyl ersetzt wurden. — Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Doht und Haager²⁾ über die Zersetzung von Nitrosophenylharnstoff erweist sich jedoch diese Annahme nicht als einwandfrei. Doht und Haager fanden, daß unter Einwirkung verdünnter Salzsäure Nitrosophenylharnstoff in Phenylisocyanat

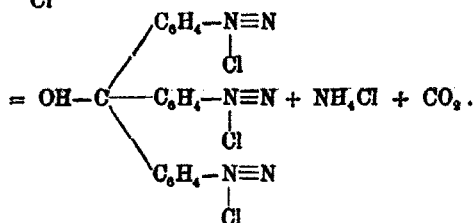
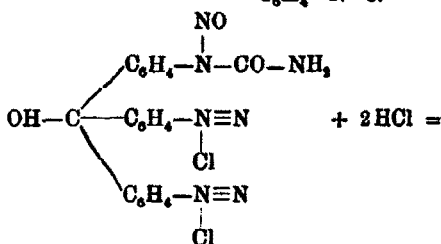
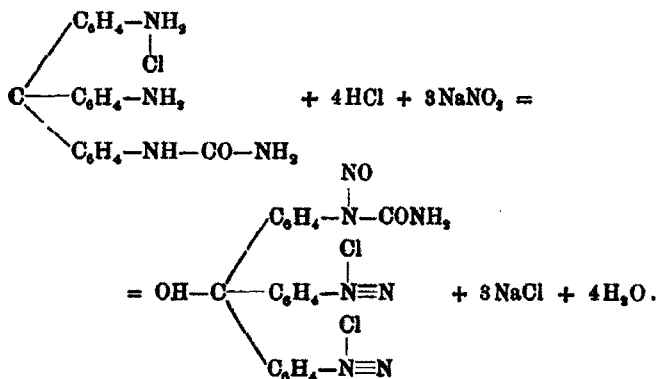
¹⁾ Dies. Journ. 59, 281.

²⁾ Wien. Mon. 24, 844.

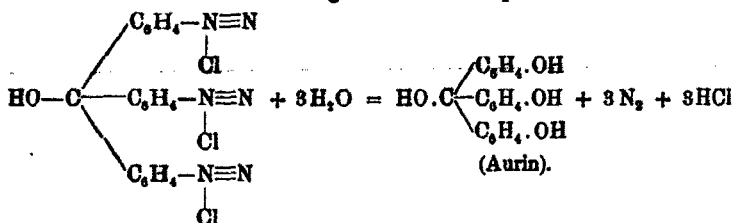
702 Mayer: Über Harnstoffe der Rosanilinreihe.

und Diazobenzolchlorid verwandelt wird. Da auch der aus Diamidotriphenylcarbinolcarbamid erhaltene Nitrosoharnstoff der gleichen Körperklasse angehört, könnte folgende Reaktion eintreten:

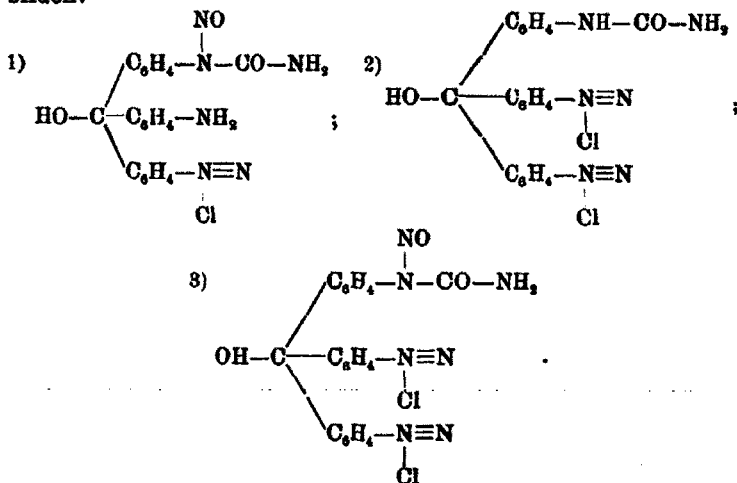
1. Durch Natriumnitrit und Salzsäure:



2. Durch Umkochen des gelösten Diazokörpers:



Auch durch Lösen der Harnstoffe in möglichst wenig Eisessig konnte kein Nitrosoderivat isoliert werden. Schon bei dieser Reaktion erwies es sich jedoch, daß nach dem Umkochen mit Wasser kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Aurin mit einer zweiten, schwarzen Säure, die nach ihrem Verhalten ziemliche Unterschiede zeigte, auftrat. — Da so gefunden wurde, daß die Reaktion bei Abwesenheit von Wasser und Einschränkung der Mengen des Lösungsmittels einen anderen, verwickelteren Verlauf nahm, bestand die Hoffnung, durch größtmögliche Eliminierung von Flüssigkeit zu neuen, sauren Farbstoffen zu gelangen. Tatsächlich führte die Verwendung eines Breies von Harnstoff mit Eisessig und festem NaNO_2 teilweise zum Ziele. Die genauere Untersuchung zeigte, daß sich höchst wahrscheinlich drei Körper bilden:



Der Körper 1) konnte wegen seiner Unbeständigkeit wohl isoliert, nicht aber unzersetzt aufbewahrt werden und gab noch feucht sehr bald das gesamte Stickoxyd ab. Das hierdurch erhaltene Diazomonoamidotriphenylcarbinolcarbamidchlorhydrat (oder Sulfat) tauschte beim Kochen die Diazogruppe gegen das Hydroxyl aus und lieferte als Endprodukt der Reaktion einen Körper, für den der Charakter eines Salzes des Amidoxytriphenylcarbinolcarbamide angenommen werden kann. Die Körper 2) und 3) wurden nicht isoliert; beim Um-

kochen entstand jedoch ein Gemisch einer gelben und einer schwarzen Säure, von denen erstere als Aurin erkannt wurde, während die letztere wahrscheinlich als Dioxytriphenylcarbinolharnstoff zu bezeichnen ist.

II. A. Gruppe der Diamidotriphenylcarbinolphenylcarbamide.

Infolge des fast quantitativen Verlaufes der Bildung des Diamidotriphenylcarbinolcarbamids durch Schmelzen von Parosanilin und Harnstoff erschien es angebracht, zur Herstellung von Harnstoffen dieser II. Gruppe Phenylharnstoff zu verwenden. Schon Bayer¹⁾ benutzte zur Erzeugung von Diphenylharnstoff aus Anilin und Harnstoff die intermediäre Reaktion zwischen Monophenylharnstoff und Anilin. Genauer untersuchte Weith²⁾ die Einwirkung der beiden letztgenannten Körper und fand die Möglichkeit der Anlagerung einer Phenylgruppe und Bildung des symmetrischen Harnstoffs unter gleichzeitigem Ammoniakaustritt. Eine dem Anilin ähnliche Wirkung äußerten auch die Rosanilinbasen. Die entstandenen Harnstoffe unterschieden sich nur wenig von denen der I. Gruppe.

II. B. Gruppe der symmetrischen Ditriphenylcarbinoltriharnstoffe.

Die Einwirkung von Phosgen auf primäre Amine wurde zuerst von Hofmann untersucht.³⁾ Er erhielt durch Reaktion von Carbonylchlorid und Anilin den symmetrischen Diphenylharnstoff. Später zeigten die Untersuchungen Michlers⁴⁾, daß auch sekundäre aromatische Amine unter Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels durch Phosgen in mehrfach substituierte Harnstoffe übergeführt werden können, wenn das durch Phosgen gebildete Chlorid des Harnstoffs unter Erwärmung neuerdings auf die Base wirkt. Eckenroth⁵⁾ stellte symmetrische Harnstoffe durch Erhitzen von primären Aminen mit Diphenylcarbonat in geschlossenen Gefäßen her und erhielt so sehr reine Produkte. Bei Versuchen, die letzte Me-

¹⁾ Ann. Chem. 181, 252.

²⁾ Ber. 9, 281.

³⁾ Ann. Chem. 70, 138.

⁴⁾ Ber. 8, 1665; 9, 396.

⁵⁾ Ber. 18, 516.

thode auf Rosanilinbasen zu übertragen, scheiterte die Anwendung dieses Körpers an der leichten Reaktionsfähigkeit des Diphenylcarbonats mit symmetrischen Harnstoffen, wobei nach Eckenroth¹⁾ Alphylicarbonimide und Phenol entstehen, die sich zu Alphylicarbaminsäurephenylestern,



vereinigen. Tatsächlich wurde sowohl beim Schmelzen in offenen als auch in geschlossenen Gefäßen ein großer Teil des Diphenylcarbonats in Phenol umgewandelt, ohne daß die schließlich erhaltene Masse eine charakteristische Harnstoffreaktion gegeben hätte. Auch der Versuch der Anwendung der Methode Michlers durch Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln auf Rosanilinbasen gelang nicht. Hingegen führte die Anwendung von Phosgen zum Ziele. Nachdem sich erwiesen hatte, daß Phosgen in Toluollösung nicht auf die Rosanilinbasen reagierte, wurde eine wäßrige Lösung der Fuchsine verwendet. Der Prozeß verlief fast quantitativ, die Produkte waren leicht zu reinigen.

Experimenteller Teil.

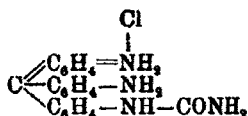
I. Gruppe der Diamidotriphenylcarbinolcarbamide.

Fein zerriebene Pararosanilinkristalle wurden in etwas mehr als der doppelten Menge verdünnter Salzsäure, die zur Fuchsinbildung notwendig ist, eingetragen. Nach der Salzbildung durch Base und Säure wird mit warmem Wasser verdünnt, bis das Fuchsin in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit wird abgekühlt und dann Kaliumcyanat in Pulverform oder Lösung in kleinen Portionen zugesetzt, bis sich unter Schäumen und Cyansäureentwicklung ein braunroter Niederschlag ausgeschieden hat. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird der Niederschlag abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Eine Aschenbestimmung erwies die mangelhafte Reinigung des Produktes. Der Niederschlag wurde daher in kleinen Portionen in konzentrierte Salzsäure eingetragen, gut verrührt und bis zur vollständigen Lösung auf ca. 80° erwärmt. Nach dem Filtrieren über Glaswolle wurde

¹⁾ A. a. O.

mit Wasser verdünnt und der wieder ausfallende Harnstoff nach einigen Stunden filtriert. Bei dem Erwärmen des möglichst trocken gesaugten Niederschlages sondert sich der schmelzende Harnstoff von der Hauptmenge des Wassers, welche abgegossen wird. Die anhaftenden Wasserreste werden bei 100° entfernt.

Die Analyse entspricht mit ziemlicher Genauigkeit der chinoiden Form:



1. 0,1986 g gaben 0,4594 g CO₂, 0,0925 g H₂O und 0,23% kohligen Rückstand.¹⁾
0,2174 g gaben 29,71 g cem N bei 15° und 752 mm.
2. 0,1752 g gaben 0,4192 g CO₂ und 0,0893 g H₂O, außerdem 0,14% kohligen Rückstand.
0,1895 g gaben 25,65 cem N bei 16° und 750 mm.
1. 0,4275 g gaben 0,1648 g AgCl.
2. 0,1889 g gaben 0,0765 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	65,46	65,35	65,40 %
H	5,22	5,31	5,28 „
N	15,28	15,4	15,5 „
Cl	9,67	9,53	10,01 „
O	4,36	—	— „

Das Diamidotriphenylcarbinolcarbamid konnte aus dem salzsauren Salz wegen dessen geringer Löslichkeit nicht durch Lösen und Fällen mit Kali erhalten werden. Es wurde daher eine gewogene Menge des Salzes mit etwas mehr als der berechneten Menge mäßig verdünnter Kalilauge in einer Reibschale möglichst fein verrieben und innig vermischt, der Brei hierauf mit Wasser verdünnt und während mehrerer Tage auf ca. 90°—95° erhitzt. Der erhaltene Niederschlag wurde von der farblosen Lösung abfiltriert, mit heißem Wasser ge-

¹⁾ Bei fast allen Verbrennungen blieb ein geringer kohligter Rückstand in dem verwendeten Platinschiffchen zurück. Dieser wurde durch Erhitzen vor dem Gebläse vertrieben und bei der Berechnung des Kohlenstoffgehaltes berücksichtigt.

waschen, durch Absaugen möglichst von Flüssigkeit befreit und bei 90° getrocknet.

Die Verbrennung ergab auch nach mehrmaligem Reinigen, Überführen der Base in Salze und neuerliches Behandeln mit Kalilauge eine Formel, die nach dem Prozentgehalt an Kohlenstoff einer Mittelstellung zwischen Chinon- und Carbinolform entspricht. Dieses Resultat dürfte jedoch eher auf unvollständige Verbrennung der kohlenstoffreichen Substanz als auf eine tatsächliche Mittelstellung hinweisen. Bei kurzem Erhitzen der Base mit ganz verdünnter Kalilauge auf 100° färbte sich der Niederschlag hellrosa, dunkelte jedoch schon beim Filtrieren und stellte in trockenem Zustande ein Pulver von violetter Farbe dar.

- 0,1563 g gaben 0,4100 g CO₂ und 0,0779 g H₂O; 0,07% kohligler Rückstand.
0,1381 g gaben 19,1 ccm N bei 18° und 746 mm.
- 0,2759 g gaben 0,7266 g CO₂ und 0,1394 g H₂O; 0,05% kohligler Rückstand.
0,1828 g gaben 26,8 ccm N bei 16° und 752 mm.

	Berechnet:		Gefunden:	
	Chinoide Form	Carbinolform	I.	II.
C	72,69	68,92	71,62	71,85%
H	5,49	5,79	5,54	5,81 „
N	16,97	16,09	16,5	16,7 „
O	4,85	9,19	—	— „

Diamidotolyldiphenylcarbinolharnstoff.

Der Körper wurde auf gleiche Weise (von gewöhnlichem Rosanilin ausgehend) erhalten. Die Ausbeute an salzsaurem Salz war geringer, da bei Eintritt von Methylgruppen die Löslichkeit mit der Zahl der Substituenten zunimmt und infolgedessen das Salz aus der Lösung in konzentrierter Säure durch Wasser nur teilweise gefällt wird.

Analysé des Chlorhydrats: C₂₁H₂₁N₂OCl.

- 0,1856 g gaben 0,4496 g CO₂ und 0,0954 g H₂O; kohligler Rückstand 0,06%.
0,1871 g gaben 17,9 ccm N bei 19° und 758 mm.
0,3825 g gaben 0,1471 g AgCl.
- 0,1988 g gaben 25,6 ccm N bei 17° und 756 mm.

708 Mayer: Über Harnstoffe der Rosanilinreihe.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	66,20	66,13	— %
H	5,56	5,71	— „
N	14,73	14,9	14,8 „
Cl	9,32	9,51	— „
O	4,20	—	— „

Analyse der Base:

0,1673 g gaben 0,4368 g CO₂ und 0,0916 g H₂O; Kohle = 0,04 %.
 0,2528 g gaben 35,2 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
	Chinoide Form	Carbinolform	I.
C	73,21	69,57	71,25 %
H	5,86	6,12	6,08 „
N	16,28	15,47	16,0 „
O	4,65	8,83	— „

Diamidophenylditolyicarbinolharnstoff.

Diese Verbindung wurde wie die vorhergehenden Homologen durch Einwirkung von Cyansäure auf die Base (in diesem Falle die Base des Neufuchsins) erhalten, jedoch wurde als Lösungsmittel diesmal Essigsäure verwendet. Bei der Reinigung durch konzentrierte Salzsäure traten infolge der größeren Wasserlöslichkeit des Harnstoffs bedeutende Verluste ein. Bei dieser Operation wurde wieder die Essigsäure durch Salzsäure ersetzt, so daß das reine Chlorhydrat zur Analyse vorlag, C₂₂H₂₃N₄OCl.

- 0,1569 g gaben 0,3841 g CO₂ und 0,0829 g H₂O; 0,05 % kohliger Rückstand.
 0,1437 g gaben 18,2 ccm N bei 16° und 746 mm.
 0,3013 g gaben 0,1113 g AgCl.
- 0,2291 g lieferten 29,2 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	66,89	66,81	— %
H	5,87	5,88	— „
N	14,20	14,4	14,5 „
Cl	8,98	9,13	— „
O	4,05	—	— „

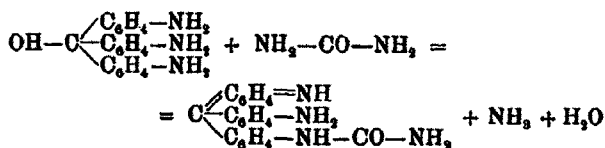
Analyse der Base:

- 0,2735 g gaben 0,7203 g CO₂ und 0,1554 g H₂O; Kohle 0,12 %.
 0,1276 g gaben 17,3 ccm N bei 17° und 750 mm.
- 0,1629 g gaben 21,3 ccm N bei 15° und 752 mm.

	Berechnet:		Gefunden:	
	Chinoide Form	Carbinolform	I.	II.
C	78,70	70,17	71,95	— %
H	6,17	6,48	6,31	—
N	15,64	14,89	15,41	15,1 "
O	4,47	8,51	—	— "

Diamidotriphenylcarbinolcarbamid und Homologe durch Harnstoffschmelze.

Um durch gute Mischung die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Reaktion



zu erhöhen, wurde Pararosanilin nicht mit der theoretisch notwendigen Menge, sondern etwa dem dreifachen Äquivalent Harnstoff geschmolzen.

Das Rosanilin wurde zuerst mit dem Harnstoff in der Reibschale innigst gemischt und dann auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis die an den Wandungen der Schale anliegenden Teile eben zu schmelzen begannen. Nach kurzer Zeit ist die ganze Masse unter lebhafter Ammoniakentwicklung in Fluß und wird durch zeitweiliges Erwärmen und stetes Rühren etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang in geschmolzenem Zustande erhalten. Die Temperatur ist wegen der Möglichkeit der Zersetzung des Harnstoffs zu Biuret, Cyanursäure usw. möglichst niedrig zu halten.

Da sich geringe Mengen Wasser als unschädlich erwiesen, kann die Dünflüssigkeit der Schmelze durch Zusatz von 0,2 bis 0,5 g Wasser erhöht werden. Das durch Abkühlen erstarrte Reaktionsprodukt wird zunächst ca. 12 Stunden lang bei 100° getrocknet, hierauf verrieben und zur Entfernung etwaiger, als Nebenprodukte entstehender Basen mit Äther im Soxhlet-Extraktionsapparat während 10—20 Stunden extrahiert. Nach dem Vertreiben des Äthers durch Erwärmen wird das staubtrockene Pulver langsam in konzentrierte Salzsäure eingetrührt, durch Erwärmen in Lösung gebracht und durch kaltes Wasser wieder gefällt. Hierdurch wird von dem Pararosanilin Biuret, Cyanursäure usw. getrennt. Der so erhaltene Körper er-

710 Mayer: Über Harnstoffe der Rosanilinreihe.

scheint noch mit anderen Substanzen verunreinigt, da die Analyse einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff ergab, der durch mehrmaliges Lösen in konzentrierter Salzsäure und neuerliches Fällen sich erhöhte.

1. Die Analyse des auf diese Art dreimal gefällten Produktes ergab folgende Resultate:

0,1714 g gaben 0,4041 g CO₂ und 0,0824 g H₂O; Kohle = 0,06 %.
0,1528 g gaben 20,2 ccm N bei 14° und 756 mm.

2. Nach nochmaligem Lösen in HCl und Fällen mit Wasser:
0,2239 g gaben 0,5325 g CO₂ und 0,1092 g H₂O; Kohle + 0,09 %.
0,2058 g gaben 27,1 ccm N bei 15° und 758 mm.

0,4002 g gaben 0,1599 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	65,46	64,42	64,95 %
H	5,22	5,34	5,42 „
N	15,28	15,4	15,3 „
Cl	9,87	—	9,88 „
P	4,36	—	— „

Diamido tolyldiphenylcarbinolharnstoffchlorhydrat wurde durch Schmelzen von Rosanilin mit Harnstoff analog seinem eben besprochenen Homologen erhalten. Die Ausbeute war geringer.

0,1837 g gaben 0,4421 g CO₂ und 0,0928 g H₂O; Kohle = 0,04 %.
0,1349 g gaben 17,3 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	66,20	65,68 %	
H	5,56	5,61 „	
N	14,7	14,7 „	
Cl	9,32	—	„
O	4,20	—	„

Diamidophenylditolyldiphenylcarbinolcarbamidchlorhydrat.

Die Ausbeute entsprach nur ca. $\frac{1}{30}$ der Theorie.

0,0997 g gaben 0,2419 g CO₂ und 0,0530 g H₂O.

0,1426 g gaben 17,6 ccm N bei 15° und 746 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	66,89	66,17 %	
H	5,87	5,91 „	
N	14,20	14,1 „	
Cl	8,98	—	„
O	4,05	—	„

Eigenschaften der einseitig substituierten unsymmetrischen Harnstoffe der Fuchsinbasen.

Alle drei Homologe unterscheiden sich von den Ausgangsprodukten durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser. Die Löslichkeit nimmt bei dem Eintritt von Methyl in die Phenylgruppe zu. Die Salze der Harnstoffe sind in Alkohol leichter löslich als in Wasser; sie sind unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in Pyridin, Eisessig, heißem Anilin usw. Die Basen sind löslich in Aceton, Pyridin, heißem Anilin; sie sind in Alkohol schwerer löslich als die Salze; die Löslichkeit in Äther ist sehr gering. Wasser, CS_2 , Chloroform wirken nicht, Nitrobenzol nur wenig lösend.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung im Beckmannschen Apparat wurde in Pyridinlösung vorgenommen.

Hierbei erzeugten 0,2817 g der Substanz in 25,4 g Pyridin eine Siedepunkterhöhung von 0,09°. Diese Zahlen entsprechen einem Molekulargewicht von 371. (Das berechnete Molekulargewicht des Diamidotriphenylcarbinolcarbamidchlorhydrats ist 866,65.)

Die wasserhaltigen Körper schmelzen zwischen 80°—100°. In wasserfreiem Zustande zersetzen sie sich bei höheren Temperaturen unter NH_3 - und Anilinentwicklung und Hinterlassung eines kohligten Rückstandes; Schmelzen findet hierbei nicht statt.

Der grundlegende Unterschied zwischen den Harnstoffen der Rosanilinbasen und letzteren selbst zeigte sich in dem Verhalten gegen verdünnte und konzentrierte Säuren.

Die Fuchsine werden in allen Lösungen durch größeren Säureüberschuß in mehrsaurige Salze, die gelbe bis braune Lösungen geben, übergeführt. Ihre Harnstoffe hingegen werden in den Lösungen auch durch große Mengen verdünnter Mineralsäuren in ihren Farbtönen nicht beeinflusst. Fuchsinlösungen werden durch konzentrierte Salz- und Salpetersäure in der Kälte braun gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt mit festen Fuchsinen eine Lösung von gelber Farbe. Die Harnstoffe werden durch konzentrierte Salz- und Salpetersäure in

712 Mayer: Über Harnstoffe der Rosanilinreihe.

ihren Farbtönen kaum geändert. Nach dem Erwärmen mit Säure und Verdünnen fällt das Chlorhydrat oder Nitrat wieder aus. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine Flüssigkeit von tieferer Farbe. Eisessig löst den Harnstoff, der beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt.

Über die Änderung im Farbton bei Behandlung mit konzentrierten Mineralsäuren gibt folgende Tabelle Aufschluß.

Substanzen	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
Pararosanilin	Dunkelgelb	Orange	Orange
Rosanilin	Rötlichgelb	Orange mit Rotstich	Orange
Neufuchsinbase	Rötlichgelb	Rot mit Orangestich	Orange
Harnstoff des Pararosanilins	Rot mit Orangestich	Karminrot	Kirschrot
Harnstoff des Rosanilins .	Rot	Karminrot	Kirschrot
Harnstoff der Neufuchsinbase	Karminrot	Rot mit Blautich	Kirschrot

Bei der Einwirkung konzentrierter Säuren ist bei H₂SO₄ und HNO₃ mit zunehmender Zahl der Methylgruppen eine Verschiebung im Spektrum gegen Blau zu bemerken; bei HCl bleibt der Farbton konstant.

Auf der Faser unterscheiden sich beide Gruppen durch ihre Farbtöne und das Verhalten gegen Säuren: Aus schwach schwefelsaurer Lösung, auf Schafwolle aufgefärbt, geben die Fuch sine rote Färbungen mit blauem Stich, ihre Harnstoffe jedoch mehr braune Nuancen; auf Baumwolle (mit Tannin und Brechweinstein) erscheinen die Harnstoffe etwas getrübt. Die Färbungen der Harnstoffe sind weit säureechter, als die der Fuch sine. Auch mit Schwefelsäure (1:3) erwärmt, verändert sich die Nuance nicht.

Die Harnstoffe, mit schwefeliger Säure entfärbt, geben mit Aldehyden violette Lösungen (ähnlich den Ausgangsprodukten). Wird Parafuchsin in konzentrierter Salzsäure gelöst, so erzeugt

der Zusatz von Kaliumchlorat eine grüne Lösung¹⁾, aus der beim Verdünnen ein blauer Niederschlag ausfällt.

Diamidotriphenylcarbinolcarbamid gibt mit Salzsäure und Kaliumchlorat eine schmutzibraune Lösung, aus der beim Verdünnen ein schöner, violetter Niederschlag (in brauner Lösung suspendiert) ausfällt.

Fuchsin und Neufuchsin zeigen mit konzentrierter Salzsäure und Kaliumchlorat nur die für den Säureüberschuß charakteristischen Färbungen; beim Verdünnen tritt keine Änderung ein. Die entsprechenden Harnstoffe geben nach dem Verdünnen Niederschläge von violettrotter bis rein roter Farbe. (Durch Eintritt von Methylgruppen gehen die Farben der Niederschläge von Violett nach Rot über.)

Aus ihren verdünnten wäßrigen, essigsäuren Lösungen werden die Harnstoffe in der Hitze durch Pikrinsäure gefällt. Quecksilberchlorid fällt in der Kälte aus den Harnstofflösungen Doppelsalze, die beim Erwärmen der Lösung verschwinden und in der Kälte wieder ausfallen. Größere Mengen Salzsäure verhindern die Fällung, Essigsäure ist ohne Einfluß.

Bei der Reduktion mittels Zink und Salzsäure werden die Harnstofflösungen durch Bildung der Leukokörper entfärbt. Fuchsin, auf gleiche Art behandelt, färbte sich durch Oxydation an der Luft unter gleichen Bedingungen wieder; der Leukokörper des Harnstoffs wurde erst durch Erhitzen der Lösung mit wenig Kaliumbichromat oxydiert.

Größere Quantitäten von Oxydationsmitteln (Bleisuperoxyd und Essigsäure, Kaliumbichromat und Salzsäure usw.) färben die wäßrige Lösung des Harnstoffs unter dessen Zerstörung gelb. Die Fuchsine wurden durch Kaliumbichromat und wenig Salzsäure braun gefärbt (Mischfarbe?), Bleisuperoxyd und Essigsäure verringerten die Farbintensität, nicht aber die Nuance.

Einwirkung der Bromlauge zur Zerstörung der Harnstoffgruppe.

Pararosanilin, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge versetzt, erzeugt einen hellrosa Niederschlag; Bromlauge verursacht bei seiner Einwirkung eine gelbbraune Fällung.

¹⁾ D.R.P. 59775; Friedländer III, S. 118.

Diamidotriphenylcarbinolharnstoff gibt nach dem Lösen in Salzsäure und Fällen mit Natronlauge einen schwarzbraunen Niederschlag; Bromlauge und Bromwasser erzeugen eine gelbe bis braune Lösung, in der ein gleich gefärbter, schwer löslicher Niederschlag suspendiert ist.

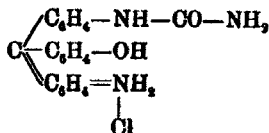
Diazotierung und Kuppelung mit Phenolen und Aminen.

Die Fuchsine wurden in Eisessig gelöst und diazotiert. Durch Kuppelung mit Resorcin entstanden rotbraune Niederschläge. Die entsprechenden Harnstoffe gaben bei gleicher Behandlung gelbe unlösliche Körper. Kuppeln mit R-Salz usw. ergab keine Nuanzenunterschiede. Bei der Diazotierung in salzsaurer Lösung lieferte auch Resorcin, wahrscheinlich infolge der Umwandlung der Nitrosoharnstoff- in die Diazogruppe durch verdünnte Salzsäure, keinen Farbunterschied der entstehenden Niederschläge.

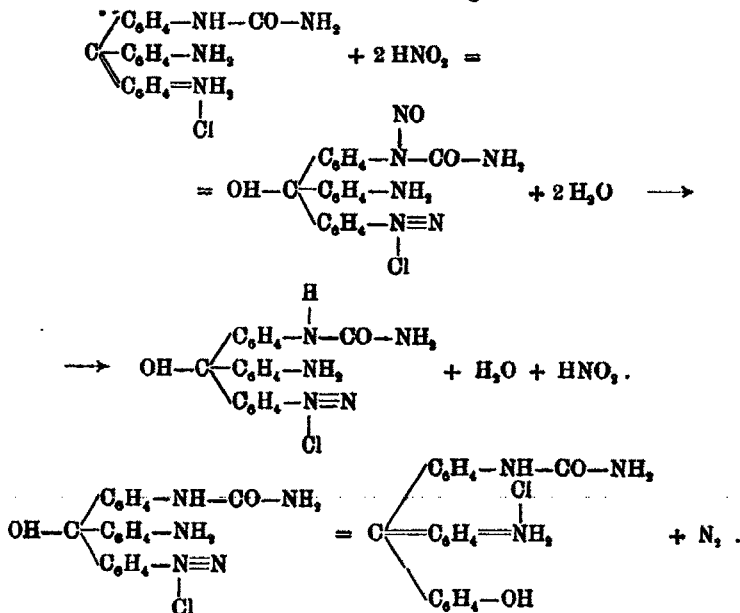
Übergang von Diamidotriphenylcarbinolcarbamid in Oxytriphenylcarbinolderivate.

Das Sulfat des von Pararosanilin abgeleiteten Harnstoffs wurde in der Reibschale mit dem 4—5 fachen Gewicht an Eisessig verrieben. Hierauf wurde festes NaNO_2 mit der dünnflüssigen Masse unter Kühlung innig gemischt und während etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gut gerührt. Nach einiger Zeit entfärbt sich das Gemisch unter Stickoxydentwicklung und der Harnstoff geht in Lösung. Die Reaktion ist beendet, wenn die sirupöse, klare Flüssigkeit rein orange Färbung aufweist. Bei dem Verdünnen der klaren Lösung mit kaltem Wasser fällt ein fleischfarbiger Niederschlag aus, der durch Filtrieren von der Lösung getrennt wird. Der Niederschlag beginnt auf dem Filter alsbald Stickoxyd zu entwickeln, das durch den Geruch und die braune Färbung erkannt wurde, und nimmt gleichzeitig eine dunkelbraune Färbung an. Nach Beendigung der Stickoxydentwicklung wurde er mit Wasser gekocht, wobei er teilweise mit roter Farbe in Lösung ging und die typische Reaktion der Fuchsinharnstoffe, nämlich die Unempfindlichkeit gegen verdünnte Salzsäure, zeigte. In konzentrierter Salzsäure ging er beim Erwärmen in Lösung und fiel beim Verdünnen mit

Wasser wieder aus. Da diese Reaktionen auf das Vorhandensein der Harnstoffgruppe schließen lassen, mußte mit Rücksicht auf die Verbrennungsergebnisse und den basischen Charakter des Körpers seine Konstitution als die des Amidooxytriphenylcarbinolcarbamidchlorhydrats angenommen werden, entsprechend der Formel:



Die ganze Reaktion würde dann folgenden Verlauf nehmen:



Analyse des Amidooxytriphenylcarbinolcarbamidchlorhydrates:

- 0,0724 g gaben 7,3 ccm N bei 15° und 758 mm.
- 0,1171 g gaben 0,3055 g CO₂ und 0,0527 g H₂O.
- 0,0887 g gaben 8,9 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet:

C	65,28
H	4,98
N	11,48

Gefunden:

I.	II.
64,90	— %
5,00	— "
11,6	11,6 "
	46*

Das Filtrat von dem zersetzlichen Nitrosoharnstoff, das Diazokörper gelöst enthält, wurde etwa eine Stunde lang zum Kochen erhitzt. Hierbei schied sich ein brauner Niederschlag ab, der saure Eigenschaften zeigte und sich bald als das Gemisch zweier Körper erwies. Nach dem Umkochen wurde die wäßrige, essigsäure Suspension mit Schwefelsäure versetzt, wobei noch eine größere Menge eines ziegelroten Niederschlages ausfiel.

Man läßt abkühlen und filtriert den Niederschlag. Er wird in verdünnter Kalilauge gelöst und von den geringen Verunreinigungen durch neuerliches Filtrieren gereinigt. Die Farbsäuren werden durch Ansäuern des Filtrates mit Mineralsäuren wieder gefällt und kurze Zeit aufgeköcht; nach dem vollständigen Erkalten wird wieder filtriert.

Die beiden Farbstoffe wurden nun vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in heißem Wasser getrennt. Durch oftmaliges Auskochen mit heißem Wasser wurde der ziegelrote Körper in Lösung gebracht und durch Erkalten seiner Lösungen wieder teilweise ausgefällt. Die in Lösung gebliebenen Anteile konnten durch Eindampfen als zweite, weniger reine Fraktion gewonnen werden. Der nach dem Auskochen zurückbleibende schwarze Körper wurde getrocknet und analysiert.

Untersuchung der roten, sauren Substanz.

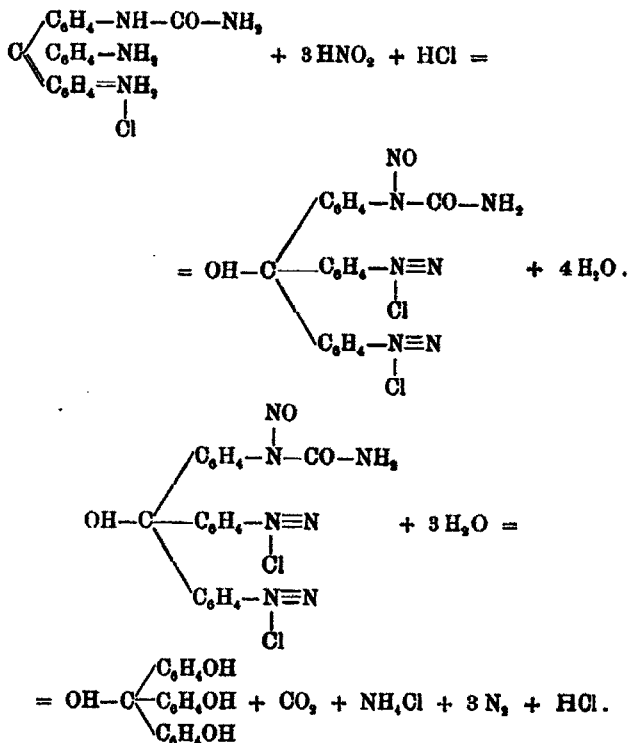
Sie ist schwer löslich in Wasser und leichter löslich in Alkohol. In beiden Fällen zeigt die Lösung die Nuance von Aurin. Wird die orangefarbige alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt, so nimmt sie wie die Vergleichslösung von Aurin violette Färbung an. Die qualitative Untersuchung auf Stickstoff verlief negativ.

Um das Produkt durch den Schmelzpunkt identifizieren zu können, wurde das Triacetylderivat hergestellt.

Der Körper wurde mit der je fünffachen Menge Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhitzt, die erkaltete Masse in Wasser gegossen, abfiltriert und der Niederschlag des Acetylkörpers in Alkohol gelöst; die Lösung wurde eingedampft.

Der Schmelzpunkt des Aurintriacetats wurde zu 172° bis 173° bestimmt. Das Triacetat des isolierten Körpers schmolz bei 175°—176°. Die Substanz ist also als Aurin zu bezeichnen.

Die gesamte Reaktion nimmt wahrscheinlich folgenden Verlauf:



Untersuchung des schwarzen sauren Körpers.

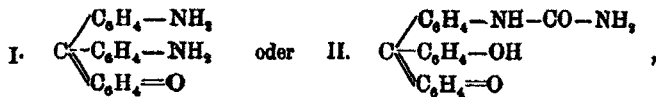
- 0,1856 g gaben 0,4738 g CO₂ und 0,0733 g H₂O.
0,1369 g gaben 9,8 ccm N bei 17° und 758 mm.
- 0,1782 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 759 mm.

Unter Annahme von Dioxxytriphenylcarbinolcarbamid:

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	72,25	69,63	— %
H	4,86	4,89	— "
N	8,44	7,8	7,9 "
O	14,45	—	— "

Bei Betrachtung der Verbrennungsergebnisse ist zu berücksichtigen, daß der Körper nicht vollständig von Aurin befreit werden konnte, ferner, daß die Richtigkeit der Annahme der

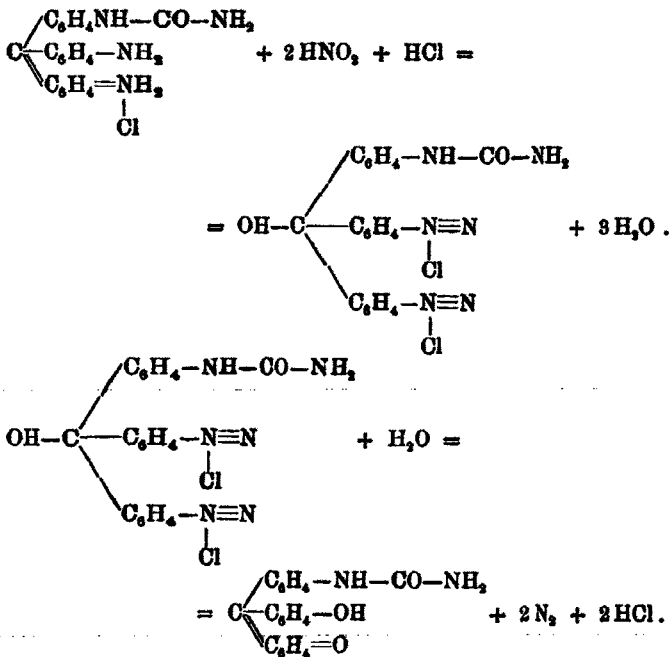
chinoiden Form nicht erwiesen ist. Durch die Verbrennung ist jedoch auch noch nicht gezeigt, welcher der beiden Körper,



tatsächlich vorliegt.

Hierüber gibt das Verhalten Aufschluß. Substanz I enthält auf zwei Amido- eine Hydroxylgruppe; es müßten also die basischen Eigenschaften überwiegen. Körper II hingegen zeigt sauren Charakter, was mit der Erfahrung übereinstimmt. Auch die Unmöglichkeit der Diazotierung und das Verhalten gegen Bromlauge weisen, ebenso wie die gegenüber Aurin geringere Acidität, auf das Carbamid hin.

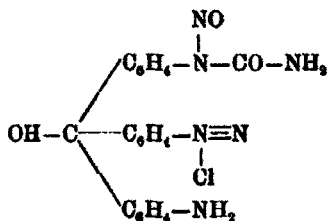
Der Prozeß würde also auf folgende Art verlaufen:



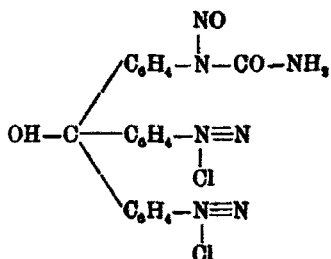
Der Dioxytriphenylcarbinolharnstoff ist in verdünnter Kalilauge mit intensiv violetter Farbe und bräunlichem Stich löslich. In verdünnter Salzsäure suspendiert, wird er durch salpetrige Säure nicht verändert. Das Amidooxytriphenyl-

carbinolcarbamid hingegen konnte durch Diazotierung in verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht werden.

In Widerspruch stehen scheinbar die Tatsachen, daß der Nitrosoharnstoff,



in Wasser unlöslich ist, während der Körper



löslich wäre.

Jedoch läßt sich diese Erscheinung durch die Wirkung der Diazogruppen erklären. In der erstgenannten Substanz ist nur eine Diazogruppe vorhanden, welche die Löslichkeit des Nitrosoharnstoffs erleichtern könnte. In der zweiten hingegen heben die beiden Diazogruppen die Unlöslichkeit des Nitrosoharnstoffs auf.

Einwirkung von Bromlauge auf die umgekochten Diazokörper der Rosanilinharnstoffe.

I. Eine Vergleichslösung von technischem Aurin in verdünnter Natronlauge mit Bromlauge versetzt, verändert infolge der Oxydation von Aurin in alkalischer Lösung die Farbe von Kirschrot bis Orange.

II. Aus Diamidotriphenylcarbinolcarbamid gewonnenes Aurin zeigt die gleichen Eigenschaften und Farbtöne.

III. Das Dioxytriphenylcarbinolcarbamid, in verdünnter NaOH gelöst, zeigt violette Färbung mit braunem

Stich. Auf Zusatz von NaOBr wird die Harnstoffgruppe durch Hydroxyl ersetzt, das entstandene Aurin jedoch in alkalischer Lösung sofort oxydiert. Die schließlich erhaltene Flüssigkeit zeigt den Farbton der Aurinlösung.

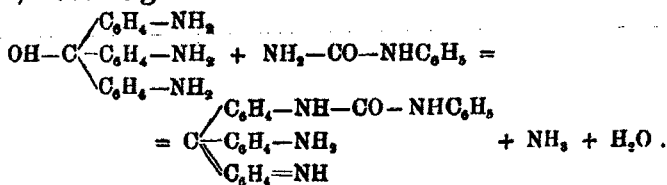
IV. Amidoxytriphenylcarbinolcarbamid dürfte keinesfalls Aurinoxidationsprodukte geben. Tatsächlich unterschied sich die Färbung von derjenigen der Lösungen I, II, III bedeutend.

Der Harnstoff wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge gefällt. Zu der fein verteilten Farbbase wurde Bromlauge hinzugefügt, worauf der Niederschlag nach kurzer Zeit vollständig in Lösung ging. Wenn hierbei auch das hypothetische Dioxyamidotriphenylcarbinol weder isoliert noch die Farbe seiner Lösung erkannt werden konnte, ist doch erwiesen, daß der früher basische Charakter den Eigenschaften einer Säure Platz machte, was mit Berücksichtigung der Analysenresultate nur durch die Annahme der Formel des Amidoxytriphenylcarbinolcarbamids möglich erscheint.

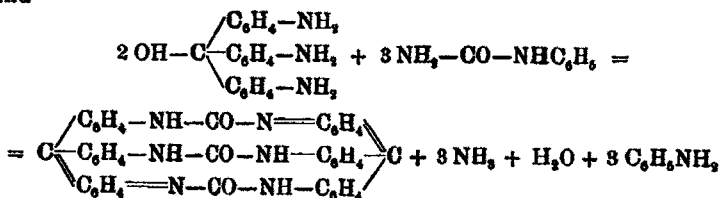
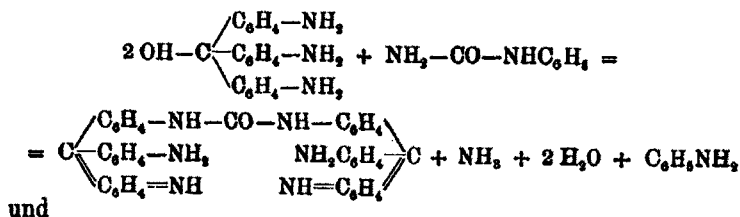
II. A. Diamidotriphenylcarbinolphenylcarbamide.

1. Diamidotriphenylcarbinolphenylharnstoff.

Eine Mischung von 1 Teil Pararosanilin mit 3 Teilen Phenylharnstoff wird so fein verrieben, daß keine Krystalle mehr sichtbar sind, und dann auf dem Sandbade bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen. Der Überschuß des Phenylharnstoffs ist notwendig, um die Masse im Schmelzfluß erhalten zu können. Wenn die an den Wandungen des Gefäßes anliegenden Teile flüssig werden, muß die Masse unter lebhaftem Rühren sehr sorgfältig weiter erwärmt werden. (Sie schmilzt bei viel höherer Temperatur als die Gemische von Rosanilinen mit Harnstoff, weshalb hier weit vorsichtiger zu arbeiten ist.) Man erhält etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang im Schmelzfluß, wobei folgende Reaktion eintritt:

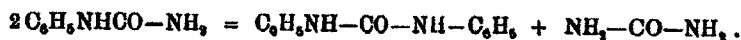


Neben dem Ammoniakgeruch tritt auch schwacher Geruch nach Anilin auf, dessen Bildung durch die beiden Reaktionen

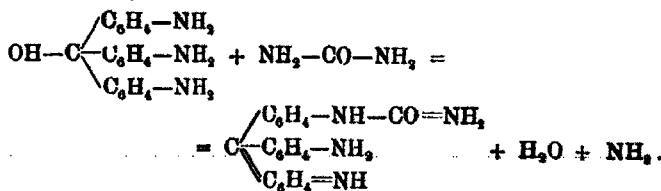


zu erklären wäre.

Als bedeutendes Nebenprodukt tritt jedenfalls Diphenylharnstoff auf, entsprechend der Gleichung



Der hierdurch gebildete Harnstoff könnte wieder mit Parosanilin reagieren:



Eine Trennung von den drei möglichen Harnstoffen erwies sich mit Ausnahme der Abscheidung von ev. gebildetem Ditrphenylcarbinoltriharnstoff als nicht ausführbar.

Der erkaltete Schmelzkuchen wird fein zerrieben und bei 100° getrocknet. Durch Extrahieren mit Äther im Soxhletapparat wird der Mono- und Diphenylharnstoff ausgelöst. Der Rückstand wird in konz. Salzsäure gelöst und über Glaswolle filtriert. Aus der heißen salzsauren Lösung wird der Diamidoditriphenylphenylharnstoff durch Eingießen in warmes Wasser und Abkühlen der Flüssigkeit ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Absaugen des Wassers wird mit verdünnter Salzsäure

722 Mayer: Über Harnstoffe der Rosanilinreihe.

gewaschen und bei 100° getrocknet. Hierbei schmilzt der Harnstoff und wird von dem austretenden Wasser getrennt.

Analyse des Chlorhydrates:

- 0,1899 g gaben 0,4906 g CO₂ und 0,0906 g H₂O; Kohle = 0,18%.
0,0859 g gaben 9,3 ccm N bei 15° und 762 mm.
- 0,0981 g gaben 0,2525 g CO₂ und 0,0476 g H₂O; Kohle = 0,09%.
0,2032 g gaben 21,6 ccm N bei 14° und 758 mm.
0,2982 g gaben 0,1025 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	70,48	70,47	70,20%
H	5,24	5,30	5,39 „
N	12,66	12,7	12,4 „
O	3,62	—	— „
Cl	8,01	—	8,5 „

Herstellung der Base.

Das Chlorhydrat wurde in der Schale mit einem geringen Überschuß verdünnter Kalilauge innig verrieben und der mit 2 Liter Wasser verdünnte Brei ca. 10 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 90° erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Analyse des Diamidotriphenylcarbinolphenylharnstoffes:

- 0,2353 g gaben 0,6481 g CO₂ und 0,1165 g H₂O.
0,2064 g gaben 24,5 ccm N bei 15° und 758 mm.
- 0,1638 g gaben 0,4494 g CO₂ und 0,0830 g H₂O.

	Berechnet:		Gefunden:	
	Chinonform	Carbinolform	I.	II.
C	76,81	73,71	75,12	74,88%
H	5,46	5,70	5,50	5,63 „
N	18,80	13,21	13,7	— „
O	3,94	7,54	—	— „

Diamidotolyldiphenylcarbinolphenylcarbamid.

Das Chlorhydrat dieses Körpers wurde durch Schmelzen eines Gemisches von Rosanilin und Phenylharnstoff und Aufarbeitung des Produktes nach dem bei Pararosanilin angegebenen Verfahren hergestellt. Die Ausbeute ist geringer als bei den vorhergehenden Homologen.

Analyse des Chlorhydrats:

- 0,1276 g gaben 0,3556 g CO₂ und 0,0648 g H₂O; Kohle = 0,07%.
0,2500 g gaben 26,8 ccm N bei 14° und 750 mm.

- 0,1528 g gaben 17,0 ccm N bei 15° und 748 mm.
0,2587 g gaben 0,0981 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	76,02	76,08	— %
H	5,52	5,64	— "
N	12,27	12,8	12,5 "
Cl	8,82	—	8,9 "
O	9,50	—	— "

Die Analyse der Base ergab Resultate, die zwischen denen der Chinon- und Carbinolform lagen.

	Berechnet:		Gefunden:	
	Chinonform	Carbinolform	I.	II.
C	77,10	73,93	75,62	— %
H	5,76	5,98	6,02	— "
N	13,34	12,79	13,0	13,1 "
O	3,81	7,30	—	— "

- 0,1916 g gaben 0,5313 g CO₂ und 0,1088 g H₂O.
0,0915 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 742 mm.
- 0,1530 g gaben 17,6 ccm N bei 15° und 748 mm.

Diamidophenylditolyldcarbinolphenylcarbamid.

Das Chlorhydrat wurde entsprechend der Herstellung seiner Homologen erhalten.

- 0,2171 g gaben 0,5657 g CO₂ und 0,1145 g H₂O; Kohle = 0,07%.
0,1828 g gaben 19,0 ccm N bei 16° und 758 mm.
- 0,1289 g gaben 12,9 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	71,88	71,15	— %
H	5,78	5,86	— "
N	11,91	12,0	11,8 "
O	3,40	—	— "
Cl	7,58	—	— "

Analyse der Base:

- 0,1578 g gaben 0,4444 g CO₂ und 0,0859 g H₂O.
0,2708 g gaben 30,1 ccm N bei 16° und 748 mm.
- 0,2107 g gaben 0,5920 g CO₂ und 0,1138 g H₂O.

	Berechnet:		Gefunden:	
	Chinonform	Carbinolform	I.	II.
C	77,37	74,29	76,31	76,83 %
H	6,04	6,24	6,05	6,00 "
N	12,91	12,89	12,7	— "
O	3,88	7,08	—	— "

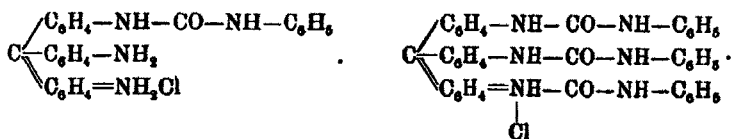
Die Ausbeute an Diamidophenylditolyincarbinolphenylcarbamid war gering, da infolge der größeren Löslichkeit des Körpers das Fällen aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure große Verluste verursachte.

Verhalten der Diamidotriphenylcarbinolphenylcarbamide.

Die Körper sind in ihren Eigenschaften den Harnstoffen der ersten Gruppe sehr ähnlich.

Bezüglich der Löslichkeit der Chlorhydrate in Wasser ist kein Unterschied wahrzunehmen. Die Ähnlichkeit des Verhaltens, sowie die Tatsache, daß die Diazotierung und darauf folgende Kuppelung mit Aminen, Phenolen usw. möglich ist, sind für die Aufstellung der Formel des neuen Körpers wichtig.

Der Herstellungsart nach wäre es ja, allerdings im Widerspruch mit dem Verhalten des Rosanilins gegen Carbamid bei dem Schmelzen, möglich, daß die Phenylharnstoffgruppe alle drei primären Amidogruppen ersetzt. Der Beweis der Unrichtigkeit ist jedoch durch die Verbrennungsanalyse nicht zu erbringen, da die Unterschiede der elementaren Zusammensetzung, wie folgende Zahlen zeigen, nur sehr geringfügig sind:



I.

II.

	Berechnet:		Berechnet:
C	70,48 %	C	70,51 %
H	5,2 "	H	4,8 "
N	12,6 "	N	12,34 "
Cl	8,0 "	Cl	5,2 "
O	3,6 "	O	7,1 "

Schon vorher hergestellte Harnstoffe vom Typus II hatten gezeigt, daß diese dreifachen Carbamide in Wasser auch in Form der Salze unlöslich sind; der Eigenschaft der Löslichkeit würde die Formel II widersprechen. Ebenso dürfen nach Behandlung in Eisessiglösung mit NaNO₂ die entstehenden Produkte nicht als Diazoverbindungen mit Phenolen kombinierbar sein, da sich eventuell gebildete Nitrosoharnstoffgruppen

wohl in salzsaurer Lösung, nicht aber bei Gegenwart von wenig Eisessig in Diazogruppen umwandeln.

Die erhaltenen Körper können daher mit Sicherheit als Diamidotriphenylcarbinolphenylharnstoffe bezeichnet werden.

Löslichkeit: Die Chlorhydrate sind sehr schwer löslich in Wasser und Chloroform; in Spuren löslich in Aceton; unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. Sie lösen sich ziemlich leicht in Pyridin, heißem Nitrobenzol und Anilin und sind leicht löslich in Alkohol. Die Basen sind auch in Wasser und Chloroform unlöslich.

Bei dem Erhitzen schmilzt die wasserhaltige Substanz zwischen 80°—100°. Der trockene Körper zersetzt sich bei höheren Temperaturen, ohne zu schmelzen, unter Ammoniak- und Anilinentwicklung und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Farbreaktionen.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt blutrot, bei längerem Erhitzen orange.

Salpetersäure färbt blaurot, beim Erhitzen tiefviolett, schließlich kehrt die rote Farbe wieder.

Salzsäure färbt tiefrot, die Färbung ist beim Erhitzen beständig.

Konzentrierte Salzsäure und Kaliumchlorat gibt eine braunviolette Lösung, beim Verdünnen fällt ein violetter Niederschlag (entsprechend der Reaktion des Diamidotriphenylcarbinolcarbamins) aus.

Schweflige Säure entfärbt nach einigen Minuten: Aldehyde geben dann violette Lösungen.

Essigsäure Lösungen werden durch Quecksilberchlorid gefällt; das Doppelsalz ist in der Hitze löslich und fällt beim Abkühlen wieder aus.

Das aus essigsaurer Lösung erhaltene Pikrat ist in der Kälte fast unlöslich; beim Erhitzen verschwindet der Niederschlag wieder und fällt erst beim Abkühlen aus.

Mit verdünnten Mineralsäuren entstehen keine gelben Lösungen der mehrsaurigen Salze, weshalb verdünnte Salzsäure im Überschuß die Farbe der roten Lösung kaum verändert.

Wird die salzsaure Lösung durch Zink reduziert, so verschwindet die Farbe und erscheint an der Luft erst durch Erwärmen mit einer Spur Kaliumbichromat wieder.

II. B. Gruppe der Ditritylcarbinoltricarbamide.

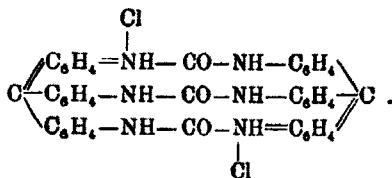
Parafuchsin wird in einem Überschuß verdünnter Salzsäure gelöst und in einen großen Kolben gebracht.

Das zur Reaktion benötigte Phosgen wurde nach Erdmann aus Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid hergestellt.

Die zur Phosgendarstellung notwendige Schwefelsäure wurde erhalten, indem die käufliche, rauchende Schwefelsäure mit Schwefeltrioxyd so lange erwärmt wurde, bis die Schwefelsäure bei 50°–60° kein Anhydrid mehr aufnahm. Dieses Gemisch mußte in dem Tropftrichter wiederholt erwärmt werden, um das Auskrystallisieren von Schwefeltrioxyd zu verhindern.

Bei dem Einleiten von Phosgen in die Lösung des Parafuchsin schied sich bald ein flockiger, dunkelbrauner Niederschlag aus, während die Lösung keine Erwärmung zeigte. Das Einleiten des Phosgens wurde fortgesetzt, bis die Lösung fast farblos war (was nach 5–10 Stunden eintrat), hierauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert, der Niederschlag mit heißer, verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet.

Die Analyse des so erhaltenen Chlorhydrats ergab die Formel



- 0,1794 g gaben 0,4445 g CO₂ und 0,0699 g H₂O; Kohle = 0,21%.
- 0,2082 g gaben 0,5145 g CO₂ und 0,0790 g H₂O; Kohle = 0,28%.
- 0,1358 g gaben 13,5 ccm N bei 15° und 760 mm.
0,3158 g gaben 0,1281 g AgCl.
- 0,2104 g gaben 21,2 ccm N bei 15° und 762 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	67,84	67,79	67,68 %
H	4,17	4,31	4,22 "
N	11,59	11,6	11,8 "
O	6,62	—	— "
Cl	9,78	10,03	— "

Herstellung der Base.

Das Chlorhydrat wird in der Schale etwa 1 Stunde lang mit der äquivalenten Menge Kalilauge verrieben, der Brei hierauf stark verdünnt und ca. 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 90° erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Er schmilzt auch im wasserhaltigen Zustande nicht.

Analyse der Base:

- 0,2350 g gaben 0,6444 g CO₂ und 0,0973 g H₂O.
0,1583 g gaben 17,6 ccm N bei 16° und 754 mm.
- 0,1708 g gaben 0,4673 g CO₂ und 0,0716 g H₂O.

Berechnet:		Gefunden:		
	Chinonform	Carbinolform	I.	II.
C	75,42	71,48	74,82	74,68 %
H	4,33	4,69	4,60	4,69 "
N	12,89	12,21	12,3	— "
O	7,36	11,62	—	— "

Die Verbrennungsanalyse der Base des Triharnstoffs ergibt Resultate, die, im Gegensatz zu denen der Monoharnstoffe, sich den Bedingungen der chinoiden Bindung sehr stark nähern.

Didiphenyltolylcarbinoltricarbamid.

Wurde analog dem Verfahren des vorhergehenden Homologen aus Fuchsin und Phosgen hergestellt. Die Reaktionsfähigkeit ist größer als bei Parafuchsin, die Ausbeute etwas bedeutender.

Analyse des Chlorhydrats:

- 0,1926 g gaben 0,4931 g CO₂ und 0,0803 g H₂O; Kohle = 0,08 %.
0,1789 g gaben 17,9 ccm N bei 14° und 746 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
C	68,50	68,32 %	
H	4,55	4,63 "	
N	11,16	11,5 "	
O	6,37	— "	
Cl	9,42	— "	

728 Mayer: Über Harnstoffe der Rosanilinreihe.

Analyse der Base:

0,0926 g gaben 0,2551 g CO₂ und 0,0416 g H₂O; Kohle = 0,04%.
0,1186 g gaben 12,1 ccm N bei 15° und 744 mm.

	Berechnet:		Gefunden:
	Chinonform	Carbinolform	
C	75,85	72,03	75,20 %
H	4,74	5,07	4,98 „
N	12,85	11,78	12,2 „
O	7,06	11,17	— „

Die Zusammensetzung der Base nähert sich der Chinonform.

Diphenylditolylcarbinoltricarbamid.

Dieser Körper wurde aus Neufuchsin und Phosgen erhalten.
Die Ausbeute und Reaktionsfähigkeit war etwas größer als bei Verwendung von Parafuchsin.

Analyse des Chlorhydrats:

0,1855 g gaben 0,4667 g CO₂ und 0,0835 g H₂O; Kohle = 0,26%.
0,2732 g gaben 25,8 ccm N bei 16° und 762 mm.
0,9392 g gaben 0,1845 g AgCl.

	Berechnet:		Gefunden:
	C	69,12	
H	4,90		5,00 „
N	10,71		11,00 „
Cl	9,08		9,08 „

Die Analyse der Base ergab mit Annäherung die Chinonform:

0,2897 g gaben 0,7962 g CO₂ und 0,1408 g H₂O; Kohle = 0,14%.
0,2814 g gaben 23,4 ccm N bei 15° und 756 mm.

	Berechnet:		Gefunden:
	Chinonform	Carbinolform	
C	76,23	72,54	75,10 %
H	5,12	5,42	5,98 „
N	11,87	11,29	11,7 „
O	6,78	10,75	— „

Verhalten der Triharnstoffe.

Löslichkeit der Basen: Sie sind in Wasser und heißem Nitrobenzol spurenweise löslich, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton; sehr schwer löslich in heißem Alkohol, heißem Pyridin und in kaltem Eisessig (in Spuren).

Löslichkeit des Chlorhydrates: Spurenweise in heißem Wasser und heißem Aceton; in Alkohol etwas mehr löslich als die Base, ebenso in heißem Nitrobenzol; Äther,

Chloroform, Benzol lösen nicht, Pyridin löst in der Hitze schwer. Das größte Lösungsvermögen von allen verwendeten Mitteln zeigt heißer Eisessig, jedoch ist auch dieses ziemlich gering.

Die Löslichkeit nimmt im allgemeinen vom Parafuchsin zum Neufuchsinderivat ab.

Eigentümlich ist das Verhalten gegen konz. Mineralsäuren, jedoch ist auch die Haupterscheinung dieser Gruppe die Säurebeständigkeit der gefärbten Lösungen. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit violetter Farbe; beim Erhitzen wird diese rot und behält beim Kochen schließlich einen roten Ton mit grünem Stich.

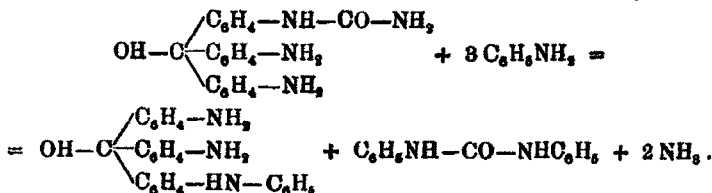
In konzentrierter Salzsäure sind die Harnstoffe ziemlich löslich; die in Lösung gegangenen Anteile zeigen zuerst rote, dann beim Erhitzen grünrote Töne (jedoch keinen Übergang in Gelb). Der Harnstoff geht nicht ganz in Lösung.

Konzentrierte Salpetersäure gibt in der Kälte vorerst eine schwach gefärbte gelbe Lösung mit schwarzem ungelöstem Niederschlag des Harnstoffs. Beim Erwärmen geht die Farbe der Reihe nach von Gelb in Grün, Blau, Violett und schließlich Rot über. Die ungelösten Anteile verschwinden nicht. Die Chlorhydrate der Harnstoffe schmelzen wasserhältig zwischen 80° — 100° , trocken zersetzen sie sich bei starkem Erhitzen unter Ammoniak- und Anilinentwicklung, ohne sich vorher zu verflüssigen. Die Basen schmelzen auch wasserhältig nicht.

Wird der in verdünnter Salzsäure suspendierte Niederschlag durch Eintragen von Zink mit Wasserstoff im Status nascens behandelt, so geht er langsam in Lösung. Aus der farblosen Lösung konnte durch Oxydation nur sehr schwer ein kleiner Teil des verwendeten Harnstoffs wiedergewonnen werden. Reaktionen mit Pikrinsäure, Quecksilberchlorid usw. konnten wegen der Unlöslichkeit der untersuchten Körper nicht durchgeführt werden.

Heißes Anilin löste die Base der Harnstoffe auf; bei längerem Kochen traten wahrscheinlich Phenylgruppen ein; nach dem Lösen des überschüssigen Anilins mittels Salzsäure und Verdünnen mit Wasser zeigte sich eine violette Lösung mit gleichfarbigem Niederschlag. (Die gleiche Reaktion zeigten

die beiden anderen untersuchten Harnstoffgruppen.) Da die erhaltenen Produkte sich den aus Rosanilin und Anilin gewonnenen gleich verhielten, dürfte bei dieser Behandlung die Harnstoffgruppe durch die Amidogruppe unter gleichzeitigem Eintritt von 1, 2 und 3 Phenylgruppen in die primären Amidogruppen ersetzt werden, etwa nach der Gleichung:



Die im Laufe der Arbeit gewonnenen Erfahrungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Durch Eintritt von Harnstoffgruppen in die Rosaniline wird die Löslichkeit der Salze der Basen verringert, so zwar, daß der Eintritt einer Harnstoffgruppe die Löslichkeit in Wasser nur erschwert, drei Harnstoffgruppen sie jedoch vollständig verhindern.

2. Der Eintritt einer Harnstoffgruppe wird durch in den Phenylkern eintretende Methylgruppen erschwert, die Löslichkeit des Endproduktes erleichtert.

3. Die Bildung dreier Harnstoffgruppen wird durch eintretende Methylgruppen gefördert.

4. Neu eintretende Harnstoffgruppen verhindern die Bildung mehrsauriger, schwach gefärbter Salze.

5. Die Harnstoffe sind in Lösung und auf der Faser säurebeständig.

6. Der Eintritt von Harnstoffgruppen erschwert die Oxydation der Leukokörper.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch, meinem Lehrer Herrn Professor Dr. W. Suida, der mir während der Arbeit mit Rat und Tat zur Seite stand, für die freundlich erwiesene Hilfe und die erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Über einige Thioharnstoffe der Rosanilinreihe;

von

Siegfried Hiller.

Alkylierte oder arylierte Thioharnstoffe wurden hauptsächlich nach folgendem Verfahren hergestellt:

1. Indem man Schwefelkohlenstoff auf primäre und sekundäre Amine einwirken läßt. Die aliphatischen Amine geben hierbei als Zwischenstufen Ester der Dithiocarbamidsäuren, die aromatischen direkt Thioharnstoffe¹⁾;

2. durch Einwirkung von Ammoniumrhodanid in wäßriger oder alkoholischer Lösung auf Amine²⁾, endlich

3. durch Addition von Senfölen an die primären Amine.³⁾

Diese allgemeinen Reaktionen sind auch auf hochmolekulare Amine, wie es zum Beispiel die Rosaniline sind, anwendbar, wie die nachstehenden Untersuchungen erwiesen haben.

1. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Rosanilinbasen.

Zunächst wurde eine Probe Pararosanilin in heißem Alkohol gelöst und durch den Rückflußkühler vorsichtig etwas Schwefelkohlenstoff in den Kolben fließen gelassen. Die rote Farbe der alkoholischen Lösung wurde sofort etwas violetter. Das Gemisch, am Wasserbade erhitzt, beginnt bald Schwefelwasserstoff zu entwickeln, der oben am Kühler sehr deutlich durch den Geruch wahrgenommen und mit Bleizuckerpapier nachgewiesen werden kann. In der Lösung ist auch mit der Zeit ein dunkler Niederschlag zu bemerken. Die Schwefelwasserstoffentwicklung steigt an und ist nach ca. 6 Stunden nahezu beendet. Setzt man der Reaktionsflüssigkeit ein Körnchen Schwefel zu⁴⁾, so ist die Schwefelwasserstoffentwicklung bedeutend lebhafter und in ca. 3 Stunden beendet.

¹⁾ Ann. Chem. 70, 142.

²⁾ Ber. 1, 27.

³⁾ Ann. Chem. 148, 838.

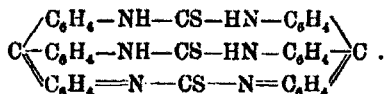
⁴⁾ Ber. 32, 2245.

Es wurden nun hintereinander ca. 10 g Pararosanilin, Rosanilin und die Base des Neufuchsins (diese war nicht käuflich und mußte aus der wäßrigen Lösung des Fuchsins mit Natronlauge erhalten werden) in je einem Kolben in Alkohol gelöst, ein Körnchen Schwefel und etwa die doppelte Menge Schwefelkohlenstoff als berechnet hinzugefügt. Die Schwefelwasserstoffentwicklung beginnt beim Erwärmen nach 1–2 Minuten, ist beim Rosanilin stärker als beim Pararosanilin, während das höhere Homologe, die Neufuchsinbase mit Schwefelkohlenstoff alsbald Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen läßt. In letzterem Falle ist die Entwicklung auch früher beendet als bei den vorhergehend genannten Proben.

Nachdem kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr bemerkbar war, wurde der Inhalt der Kolben in ganz gleicher Weise wie folgt behandelt.

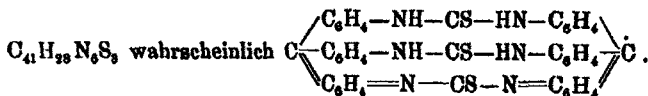
Das Flüssigkeitsgemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff wurde rasch durch ein Saugfilter filtriert. Auf dem Filter bleibt ein rötlichschwarzer Niederschlag; die Hauptmenge des gebildeten Sulfoharnstoffs haftet als Kruste am Kolben. Die alkoholische Lösung enthält zum größten Teil noch unveränderte Rosanilinbase und wurde daher, um die Trennung von dem Ausgangsprodukt zu erleichtern, nicht weiter verarbeitet. Der Rückstand im Kolben wurde zerkleinert und vereint mit dem am Saugfilter mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, um den als Katalysator verwendeten elementaren Schwefel zu entfernen, hierauf zur Trennung von unverändertem Rosanilin wiederholt mit Wasser, das mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt wurde, ausgekocht. Eine andere Probe wurde mit Alkohol extrahiert und so das ziemlich lösliche Rosanilin möglichst entfernt, doch gaben die beiden Proben gleich gut stimmende Analysenzahlen.

Die Schwefelbestimmung ergab, daß je 1 Mol. Schwefelkohlenstoff mit 2 Amidogruppen reagierte und sich höchstwahrscheinlich Körper von symmetrischer Konstitution gebildet haben, so daß 3 Mol. Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Rosanilinbase in Reaktion getreten waren.



Die Analyse dieser Körper, die sämtlich bei 110° getrocknet wurden, ergab folgende Resultate:

1. Ditriphenylcarbinoltrithiocarbanilid.



0,1018 g gaben 0,2625 g CO_2 und 0,0852 g H_2O .

0,1206 g gaben 0,3100 g CO_2 und 0,0450 g H_2O .

0,0964 g gaben 0,2480 g CO_2 und 0,0400 g H_2O .

0,1375 g gaben 14,7 ccm N bei 15° und 754 mm.

0,1196 g gaben 12,7 ccm N bei 16° und 754 mm.

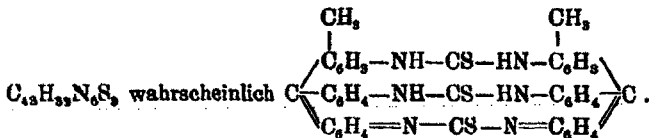
0,2874 g gaben 0,2945 g Baryumsulfat.

0,2926 g gaben 0,2942 g Baryumsulfat.

0,3110 g gaben 0,3134 g Baryumsulfat.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{41}H_{28}N_6S_3$:	I.	II.	III.
C	70,24	70,32	70,09	70,17 %
H	4,08	3,87	4,18	4,63 „
N	12,00	12,06	12,23	— „
S	13,73	14,07	13,81	13,84 „

2. Didiphenyltolylcarbinoltrithiocarbanilid.



0,0820 g gaben 0,2118 g CO_2 und 0,0358 g H_2O .

0,1132 g gaben 0,2931 g CO_2 und 0,0503 g H_2O .

0,1308 g gaben 13,4 ccm N bei 13° und 745 mm.

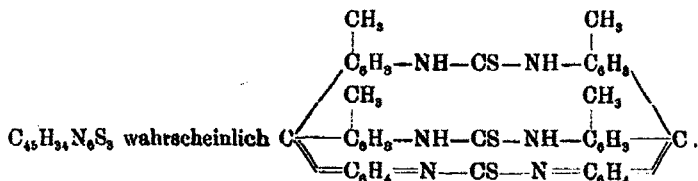
0,1266 g gaben 12,8 ccm N bei 14° und 756 mm.

0,4214 g gaben 0,4072 g Baryumsulfat.

0,3820 g gaben 0,3588 g Baryumsulfat.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{43}H_{30}N_6S_3$:	I.	II.
C	70,83	70,44	70,62 %
H	4,43	4,89	4,98 „
N	11,53	11,33	11,77 „
S	13,20	13,27	12,90 „

3. Diditolyphenylcarbinoltrithiocarbanilid.



0,0898 g gaben 0,2345 g CO₂ und 0,0408 g H₂O.

0,2454 g gaben 0,2309 g Baryumsulfat.

0,1237 g gaben 12,1 ccm N bei 15° und 750 mm.

Berechnet für C ₄₅ H ₃₄ N ₆ S ₃ :		Gefunden:
C	71,57	71,24 %
H	4,54	5,02 „
N	11,14	11,28 „
S	12,74	12,92 „

Die neuen Körper, je nach der Trocknung braunrot bis schwarzbraun, mit metallisch glänzenden Flächen, zeigen ganz analoges Verhalten. Sie lösen sich schlecht in Alkohol und Aceton, besser in Pyridin und verdünnter Essigsäure, sind kaum in Wasser löslich, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Alle drei Körper geben mit konz. Schwefelsäure eine dunkelorange rote Lösung, beim Verdünnen mit Wasser karmoisinrote Färbung. Die Rosaniline geben in konzentrierter Schwefelsäure eine gelblichgrüne Lösung, beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls karmoisinrote Färbung. Die alkoholische oder essigsäure Lösung der Thioharnstoffe wird durch Säure lichtgelb gefärbt, Soda oder Ammoniak entfärben vollständig, Natronlauge fällt bei genügender Konzentration die mehr oder weniger rote Carbinolbase. Verdünnte Säuren, sowie Eisessig verändern die Thioharnstoffe. Mit Säuren gekocht entwickelt sich sehr deutlich Schwefelwasserstoff, ein Teil geht in Lösung, während die Hauptmenge als schwarzer Rückstand zurückbleibt, der nach dem Trocknen schwachen metallischen Glanz hat. Die Schwefelwasserstoffentwicklung deutet auf eine Verseifung des Thioharnstoffs hin unter Bildung eines gewöhnlichen Harnstoffderivates. Der Rückstand zeigt bedeutend verminderten Schwefelgehalt und beträgt nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen mit Säure schon weniger als die Hälfte des ursprünglichen. Die Reaktionen desselben

sind denen auch sehr ähnlich, die die von G. Mayer gleichzeitig mit mir im hiesigen Laboratorium hergestellten analogen Harnstoffderivate zeigen. Konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure geben violettrote Lösungen, aus der Schwefelsäurelösung fällt beim Verdünnen mit Wasser ein roter Niederschlag. Die essigsäure Lösung, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, behält ihre Farbe bei. Die Säureechtheit ist eine spezifische Eigenschaft der sauerstoffhaltigen Harnstoffderivate.

Aus der beim Kochen des Thioharnstoffes mit Salzsäure erhaltenen Lösung fällt Natronlauge einen roten, fast schwefelfreien Niederschlag, der Abdampfrückstand der salzsauren Lösung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Färbung. Es dürfte in der Lösung Fuchsin als Spaltungsprodukt aus dem Thioharnstoff vorhanden sein, wie ja allgemein aus dialkylierten Sulfoharnstoffen unter Senfölbildung auch Aminbase abgespalten wird. Das Senföl wird durch die Säure weiter unter CO_2 - und H_2S -Entwicklung verseift.

Jodmethyl wird in Pyridinlösung nur sehr träge addiert, auch beim Kochen mit einem Überschuß von Jodmethyl verändert sich die Farbe der Lösung nur sehr wenig nach Blau.

Besser gelingt die Arylierung mit Anilin und Benzoesäure, analog der Spritblaudarstellung. Hierbei zeigen nur zwei der Körper gleiches Verhalten, während der dritte sich stark abweichend verhält. Erhitzt man eine Probe des Thioharnstoffes mit Anilin allein, so zeigt sich auch nach längerer Zeit keine Veränderung. Bei Zugabe von etwas Benzoesäure entwickelt sich bald Ammoniak, die rote Anilinlösung wird violett und schließlich blau. Das Pararosanilinderivat entwickelt stark Ammoniak, das Rosanilinderivat schwächer, so daß anzunehmen ist, daß die Methylgruppen des Homologen der Arylierung entgegenwirken. Beim zweiten Homologen, dem Neufuchsininderivat, findet eine Arylierung überhaupt nicht statt, indem der Körper unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wird. Die rote Farbe der Lösung bleibt bestehen. Wahrscheinlich reagiert das Anilin hier mit dem Schwefel der —CS— Gruppe unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Bildung eines Guanidinderivates, wie auch Diphenylsulfoharnstoff bei Einwirkung von Anilin Triphenylguanidin liefert.

Wird die blaue Lösung in den beiden ersten Fällen mit einem Überschuß von verdünnter Mineralsäure versetzt, so fällt ein blauer Niederschlag aus, während das Anilin als Salz gelöst bleibt. Der Niederschlag enthält Schwefel, so daß der Sulfoharnstoff erhalten sein dürfte. In konzentrierten Säuren löst er sich mit rotbrauner Farbe, bei Verdünnung mit Wasser fällt er wieder aus. Er ist in der Hitze in verdünnten Säuren etwas mit grünlichblauer Farbe löslich und fällt beim Erkalten wieder aus. Alkohol löst mit blauer Farbe, die durch verdünnte Säure grün, durch Lauge bräunlichrot wird. Rosanilin ist zum Unterschiede von diesen Sulfoharnstoffen in Anilin leichter löslich und gibt bei Gegenwart von Benzoesäure unter starker Ammoniakentwicklung Spritblau. Die alkoholische Lösung des Spritblaus verändert sich mit Säure nicht, Lauge färbt ebenfalls, doch mehr kirschrot.

Erhitzt man diese Thioharnstoffe trocken, so bilden sich übelriechende schwefelhaltige Zersetzungsprodukte, die einen bitteren Nachgeschmack erzeugen, während ein kohliges Rückstand bleibt, der erst über dem Gebläse vollständig verbrennt. Infolge dieser schweren Verbrennlichkeit durfte zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nur sehr wenig Substanz, auf zwei Schiffchen verteilt und mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt, verwendet werden. Die essigsaure Lösung dieser Körper wird durch Zink allmählich, durch Natriumbisulfit sofort entfärbt. Durch Oxydation mit etwas Kaliumbichromat kehrt die ursprüngliche Farbe wieder. Tanninlösung gibt einen Niederschlag, Pikrinsäure, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid geben kristallinische, metallisch glänzende Niederschläge.

Versuche zur Herstellung von Derivaten, wie Acetylprodukte oder mineralisaure Salze, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit der Körper bei Gegenwart von Säuren. Ich ließ auf die Fuchsine in alkoholischer Lösung Schwefelkohlenstoff einwirken, um auf diese Weise direkt salzsaure Salze zu erhalten, doch zeigte sich auch nach mehrstündigem Erhitzen bei Gegenwart von Schwefel als Katalysator keine Einwirkung. Auch Säurefuchsin wird von Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen.

2. Einwirkung von Rhodanammonium in wäßriger Lösung auf die Rosaniline.

Während beim Anilin mit Rhodanammon in alkoholischer oder wäßriger Lösung einseitig substituierter Thioharnstoff erhalten wurde¹⁾, gelang hier nur die Gewinnung von rhodanwasserstoffsauren Salzen der Rosaniline, die meines Wissens noch nicht beschrieben wurden.

Die freien Basen können nur in alkoholischer Lösung verwendet werden, weil ihre Löslichkeit in Wasser zu gering ist. Kocht man eine alkoholische Lösung von Rosanilin mit Rhodanammon längere Zeit am Rückflußkühler, so ist eine sehr schwache Ammoniakentwicklung wahrzunehmen, doch ist die Trennung des etwa in geringer Menge gebildeten neuen Körpers vom Rosanilin sehr schwer.

Setzt man aber zu einer heißen, konzentrierten wäßrigen Lösung von Fuchsin eine Rhodanammonlösung hinzu, so fällt ein krystallinischer, metallisch grün glänzender Niederschlag aus. Die Reaktionsflüssigkeit wurde ungefähr 10 Minuten lang im Kochen erhalten, etwas abgekühlt und noch warm filtriert. Das leichter lösliche salzsaure Salz wird so in der Hauptmenge vom schwerer löslichen rhodanwasserstoffsauren getrennt; der krystallinische Niederschlag wurde außerdem noch anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen, um Rhodanammon und das bei der Reaktion gebildete Chlorammon vollständig zu entfernen.

Nach Salkowski²⁾ geht das bei Anilin etwa gebildete rhodanwasserstoffsaurer Salz bei zweimaligem Eindampfen der wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade in den isomeren Sulfoharnstoff über. Ich dampfte eine Lösung dieser Krystalle wiederholt am Wasserbade zur vollständigen Trockne ein und setzte den Rückstand längere Zeit einer Temperatur von 110° aus, doch zeigte sich keinerlei Änderung der Eigenschaften.

Qualitativ wurde das Salz analog identifiziert, wie das rhodanwasserstoffsaurer Salz des Auramins³⁾, das auf gleiche Weise erhalten wurde.

¹⁾ Ber. 9, 446; Ann. Chem. 148, 338.

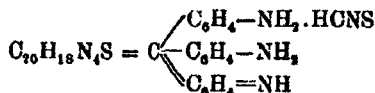
²⁾ Ber. 18, 8104.

³⁾ Dies. Journ. [2] 50, 410.

Die wäßrige Lösung des Salzes wurde mit Salzsäure versetzt, erwärmt und mit Lauge gefällt, der rote Niederschlag mit Wasser gewaschen. Er enthält keinen Schwefel. Das Filtrat wurde mit verdünnter Säure eben angesäuert und gab mit Eisenchlorid die charakteristische, blutrote Färbung der rhodanwasserstoffsäuren Salze. Verwendet man nur Salpetersäure zum Ansäuern, so fällt Silbernitrat im Filtrat weißes, käsiges Rhodansilber. Auch die Analyseergebnisse stimmen sehr gut mit dieser Annahme. Das Salz des Pararosanilins bildet metallischgrüne Kryställchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem nach vorhergegangenen Schmelzen vollständig mit roter Farbe löslich sind. Verdünnte Säure verfärbt wie bei Fuchsin in Gelb, Ammoniak entfärbt vollständig, Lauge fällt die Base als roten Niederschlag. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit braungelber Farbe, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung rot.

Nachstehend die Analysenergebnisse des

rhodanwasserstoffsäuren Triamidotriphenylcarbinols,



Zur Berechnung wurde ein Gemisch von $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$ und $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$ angenommen, da das käufliche Fuchsin ebenfalls ein Gemisch der beiden Homologen darstellt.

0,1085 g gaben 0,2681 g CO_2 und 0,0541 g H_2O .

0,0973 g gaben 0,2515 g CO_2 und 0,0504 g H_2O .

0,4008 g gaben 0,2700 g Baryumsulfat.

0,3865 g gaben 0,2617 g Baryumsulfat.

0,1105 g gaben 15,3 ccm N bei 15° und 753 mm.

0,1372 g gaben 19,15 ccm N bei 14° und 742 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$:		I.	II.
C	69,64	70,63	70,49 %
H	5,42	5,85	5,80 „
N	15,86	16,00	15,94 „
S	9,08	9,25	9,30 „

3. Einwirkung von Phenylsenföl.

Es wurde Rosanilin mit der berechneten Menge Phenylsenföl (3 Mol. Senföl auf 1 Mol. Rosanilin) verrieben und das

Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse wurde ganz fest und ließ sich nach dem Erkalten leicht zerkleinern. Da das Pulver stark nach Senföl roch, wurde es mit Äther extrahiert, um das unveränderte Senföl zu entfernen. Der neu entstandene Körper ist in Äther unlöslich, doch nimmt das Senföl Spuren desselben mit in Lösung. Es zeigte sich, daß eine große Menge des verwendeten Senföles nicht addiert wurde. Die Schwefelbestimmung in dem ohne Zweifel gebildeten Thioharnstoff ergab, daß pro 1 Mol. Rosanilinbase nur 1 Mol. Senföl addiert wurde. Die Ausbeute des erhaltenen Körpers ist quantitativ; bei einem geringen Überschuß von Senföl wird das verwendete Rosanilin fast vollständig umgewandelt, so daß es zur Reinigung des neuen Körpers genügt, mit Äther einige Stunden lang zu extrahieren, um das anhaftende Senföl zu entfernen.

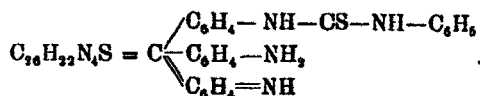
Um vollständig homogene Produkte zu erhalten, wurde die Addition des Senföls in alkoholischer Lösung durchgeführt, indem das Rosanilin, in Alkohol gelöst, ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit dem Senföl am Rückflußkühler gekocht, die Lösung dann auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand wie früher mit Äther extrahiert wurde.

Die so erhaltenen Thioharnstoffe sind amorphe Körper von violetter Farbe, und zwar sind die höheren Homologen dunkler als die niederen gefärbt. In Wasser fast gar nicht löslich, lösen sie sich schwer mit roter Farbe in Alkohol und Aceton, besser in Pyridin und ziemlich gut in verdünnter Essigsäure. Diese Lösungen werden mit Säuren alle gelb gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure gibt die typisch orangerote Lösung wie bei den dreifach substituierten Thioharnstoffen. Die Löslichkeit der mit Senföl erhaltenen Körper in den vorgenannten Lösungsmitteln ist bedeutend größer als die der mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen Produkte. Sie sind unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Sie werden bei Gegenwart von Mineralsäure oder Essigsäure sofort zerlegt; auch bei längerem Kochen mit Wasser spürt man starken Senfölgemach. Erhitzt man mit Säuren, so bekommt man im Destillat Tröpfchen von Phenylsenföl, während außerdem Schwefelwasserstoff wahrnehmbar wird, der auch mit Bleiacetat nachweisbar ist.

Ein Teil des Thioharnstoffs geht in Lösung, der größte Teil bleibt als braunschwarzer Niederschlag ungelöst, der nach dem Trocknen kupferig glänzt. Es scheint auch hier eine teilweise Sprengung des Sulfoharnstoffs in Senföl und Aminbase, andererseits eine teilweise Umwandlung des Sulfo- in den gewöhnlichen Harnstoff vor sich zu gehen, indem der Rückstand sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst und aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser ein roter Niederschlag ausfällt und die essigsäure Lösung säurebeständig ist, Eigenschaften, welche, wie schon erwähnt, den gewöhnlichen Harnstoffderivaten zukommen. Der Rückstand enthält nur sehr wenig Schwefel. Die saure Lösung, die beim Kochen des Thioharnstoffs erhalten wurde, gibt, zur Trockne verdampft, einen Rückstand, der mit konzentrierter Schwefelsäure Salzsäuregas entwickelt; die Lösung ist grünlichgelb, dürfte also Fuchsin enthalten. Der Rückstand enthält nur Spuren von Schwefel.

Hergestellt wurden wieder die Derivate der drei homologen Rosaniline.

1. Diamidotriphenylcarbinolphenylthiocarbamilid,



0,1073 g gaben 0,2882 g CO_2 und 0,0542 g H_2O .

0,0878 g gaben 0,2947 g CO_2 und 0,0461 g H_2O .

0,0972 g gaben 0,2598 g CO_2 und 0,0481 g H_2O .

0,1286 g gaben 14,6 ccm N bei 13° und 740 mm.

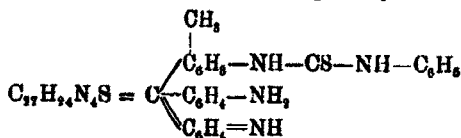
0,1060 g gaben 11,9 ccm N bei 12° und 755 mm.

0,2984 g gaben 0,1592 g Baryumsulfat.

0,3186 g gaben 0,1740 g Baryumsulfat.

Berechnet für		Gefunden:		
$\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}$:		I.	II.	III.
C	73,88	73,24	72,92	72,89 %
H	5,25	5,65	5,87	5,80 "
N	13,27	13,00	13,18	— "
S	7,59	7,33	7,50	— "

2. Diamidodiphenyltolylcarbinolphenylthiocarbanilid,



0,0912 g gaben 0,2434 g CO₂ und 0,0499 g H₂O.

0,0887 g gaben 0,2368 g CO₂ und 0,0467 g H₂O.

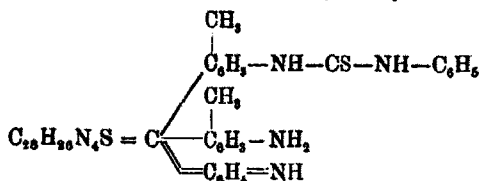
Der niedrigere Kohlenstoffgehalt dürfte davon herrühren, daß die Substanzen nicht vollständig in chinoider Form vorliegen, sondern teilweise als Carbinole vorhanden sind.

0,1436 g gaben 16,1 ccm N bei 14° und 747 mm.

0,2935 g gaben 0,1586 g Baryumsulfat.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ S:	I.	II.
C	74,26	72,80	72,80 %
H	5,54	6,0	5,89 „
N	12,84	12,92	— „
S	7,35	7,42	— „

3. Diamidoditolylphenylcarbinolphenylthiocarbanilid,



0,0810 g gaben 0,2196 g CO₂ und 0,0444 g H₂O.

0,1106 g gaben 9,85 ccm N bei 16° und 752 mm.

0,8750 g gaben 0,1961 g Baryumsulfat.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₂₆ H ₃₀ N ₄ S:		
C	74,62	73,94 %	
H	5,82	6,13 „	
N	12,44	12,50 „	
S	7,12	7,18 „	

Trocken erhitzt, geben diese Thioharnstoffe Schwefelwasserstoff ab, außerdem kann man Spuren von Anilin und Ammoniak und auch Blausäure wahrnehmen. Jodmethyl wirkt in alkoholischer Lösung sehr langsam ein, die rote Farbe der Lösung wird violett und ist gegen Säure weniger empfindlich

als die des ursprünglichen Körpers. Ein Überschuß von Säure färbt gelblichgrün.

Auch hier gelingt die Arylierung mit Anilin und Benzoesäure sehr gut. Es entstehen blaue Körper, und zwar mit um so röterer Nuance, je höher das Homologe ist; auch findet die Einwirkung bei den Homologen langsamer statt, ein Zeichen, daß die vorhandenen Methylgruppen der Arylierung entgegenwirken.

Kocht man diese Thioharnstoffe mit Anilin und etwas Benzoesäure, so entwickelt sich Ammoniak, die rote Lösung färbt sich schließlich blau. Überschüssige verdünnte Salzsäure fällt einen blauen Niederschlag, der Schwefel enthält. Die vom Pararosanilinderivat filtrierte saure Lösung ist farblos, die der Homologen bräunlichgelb, wahrscheinlich von nicht aryliertem, eventuell durch die Säure schon gespaltenem Sulfoharnstoff. Verdünnt man mit Wasser, so erscheint die rote Farbe des einsäurigen Salzes.

Alkohol löst den blauen Niederschlag mit blauer Farbe, die durch Säure nicht verändert, durch Lauge bräunlichrot gefärbt wird.

Ich versuchte, Acetylderivate dieser Körper herzustellen. Beim Behandeln mit Eisessig und Natriumacetat spaltet sich Schwefelwasserstoff ab. Auch mit Acetylchlorid konnten keine acetylierten Produkte erhalten werden.

Die salzsauren Salze konnten nicht aus den Basen erhalten werden, sondern wurden durch direkte Addition von Phenylsenföf an die Fuch sine hergestellt, analog der Darstellung der freien Basen.

1. Salzsaures Diamidotriphenylcarbinolphenylthiocarbanilid, $C_{26}H_{23}N_4SO_2$.

0,1442 g gaben 0,2834 g CO_2 und 0,0556 g H_2O .

0,3257 g gaben 0,1065 g Chlorsilber.

0,2538 g gaben 0,1317 g Baryumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,01	67,68 %
H	5,06	5,45 "
Cl	7,73	8,09 "
S	6,99	7,18 "

2. Salzsaures Diamidodiphenyltolylcarbinolphenylthiocarbanilid, $C_{27}H_{28}N_4SCl$

0,2746 g gaben 0,0845 g Chlorsilber.
 0,3104 g gaben 0,1544 g Baryumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	7,50	7,61 %
S	6,78	6,83 „ .

3. Salzsaures Diamidoditolylphenylcarbinolphenylthiocarbanilid, $C_{28}H_{27}N_4SCl$

0,3032 g gaben 0,0916 g Chlorsilber.
 0,2748 g gaben 0,1340 g Baryumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	7,28	7,47 %
S	6,59	6,69 „ .

Die salzsauren Salze sind sehr gut in Alkohol, in heißem Wasser mit roter Farbe löslich und schmelzen in der Hitze, bevor sie sich lösen. Säure färbt gelb, Lauge fällt die freie Base als schwach rot gefärbte Carbinolbase, Ammoniak entfärbt vollständig. Unlöslich sind sie in Äther und Chloroform.

Es wurde auch auf Säurefuchsin Phenylsenföl einwirken gelassen, doch verhindern die Sulfogruppen die Addition von Senföl, da der Schwefelgehalt des Reaktionsproduktes vollständig mit dem des Säurefuchsin übereinstimmt, dieses also unverändert geblieben sein dürfte.

Zum Schluß möchte ich mir noch erlauben, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor W. Suida, meinen herzlichsten Dank für seine Anregungen und Ratschläge, die meine Arbeit wesentlich gefördert haben, auszusprechen.

Verbindungen der Aminophenole mit Chlor-, Brom- und Jodzink;

von

A. Koppitz.

Durch die vorliegende Arbeit sollte das Verhalten der drei Aminophenole zu Chlor-, Brom- und Jodzink festgestellt werden.

Das Ergebnis bildeten Additionsverbindungen von der allgemeinen Formel $2\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}\cdot\text{ZnX}_2$, die sich im Hinblick auf ihre Komponenten in zwei Vergleichsgruppen zusammenstellen lassen, je nachdem die Gruppierung nach den drei Ortho-, Para- und Metaverbindungen oder nach den drei Chlorzink-, Bromzink- oder Jodzinkverbindungen vorgenommen wird.

Für die Herstellung ergaben sich folgende allgemeine Richtlinien. Es war zu berücksichtigen, daß einerseits das Halogenzink in verdünnten Lösungen basische Zinkverbindungen abscheidet und andererseits o- und p-Aminophenol selbst in kochendem Wasser schwer löslich sind und bei längerem Kochen auch unlösliche Oxydationsprodukte bilden. Diese Umstände haben die Arbeiten sehr erschwert. Nun hat sich aber gezeigt, daß in konzentrierten Halogenzinklösungen o- und p-Aminophenol leichter in Lösung zu bringen sind, und wenn ich noch vorausschicke, daß alle erhaltenen Additionsverbindungen sich darin umkrystallisieren lassen, dagegen als in Wasser zersetzbar sich erwiesen haben, so findet die Verwendung bzw. die Bevorzugung konzentrierter Halogenzinklösungen bei den im folgenden beschriebenen Herstellungsverfahren leicht ihre Begründung. Durch die Versuche konnte ferner festgestellt werden, daß die Gewinnung reiner Additionsverbindungen in einheitlichen Krystallen an die richtige Wahl der von den molekularen Verhältnissen wesentlich abweichenden Mischungsverhältnisse gebunden ist.

Analoge Ergebnisse fand ich in den Untersuchungen von Roozeboom (Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 145) und E. C. J. Mohr (das. 27, 193) über die Doppelsalzverbindung von Ohlorammonium und Ferrichlorid in wäßriger Lösung, welche zeigten, daß das reine Doppelsalz nur aus verhältnismäßig konzentrierten Lösungen innerhalb bestimmter Grenzen, die auch von der Temperatur mitbestimmt werden, zu erhalten war, während in allen anderen Fällen Hydrate, Mischkrystalle oder Gemische von Doppelsalz mit Hydraten oder Mischkrystallen abgeschieden wurden.

Ähnliche Erscheinungen waren bei den vorliegenden Untersuchungen wahrzunehmen und konnte bei ausgeschiedenen Gemischen an eine Trennung der Bestandteile nicht gedacht werden.

Zur Analyse wurden daher die Additionsverbindungen grundsätzlich nur in Krystallform verwendet, um Verunreinigungen, die in Pulvern leicht unerkant bleiben, mit größerer Sicherheit fernzuhalten. Die übliche Reinigung der Endprodukte durch Waschen konnte nicht vorgenommen werden, da dieselben durch Wasser zersetzt und durch Alkohol rasch gelöst werden, so daß ich mich begnügen mußte, mit einer verdünnten Halogenzinklösung nachzuwaschen; dann wurde die anhaftende Flüssigkeit möglichst gut abgesaugt, getrocknet, sodann mit Äther gewaschen und schließlich im Vakuum-exsiccator wieder getrocknet.

Allen Verbindungen eigentümlich ist die Art der Krystallbildung. Es entstehen nämlich, und zwar zuerst an der Oberfläche, in größerer Menge halbkugelige Drusen von etwa 6 mm Durchmesser, in welchen die nadelförmigen, hellfarbigen Krystalle mit der Spitze gegen den Mittelpunkt hin angeordnet erscheinen.

Ein Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform war nicht möglich und konnte nur aus den betreffenden Halogenzinklösungen vorgenommen werden. Die erhaltenen Krystalle waren sämtlich gut haltbar. Beim Schmelzen trat Zersetzung ein, wodurch eine scharfe Bestimmung des Schmelzpunktes sehr erschwert wurde.

Im folgenden soll nun zunächst die Herstellung der einzelnen Verbindungen in der Gruppierung nach Ortho-, Para- und Metaverbindungen beschrieben werden.

Die Gruppe des Orthoaminophenols.

1. o-Aminophenol und Zinkchlorid.

Wurden die Komponenten im molekularen Verhältnisse gemischt, so bedurfte es einer verhältnismäßig großen Wassermenge zu ihrer Lösung, und beim Erkalten fiel o-Aminophenol gemischt mit einem Pulver aus basischen Zinkverbindungen aus. Dagegen ist das o-Aminophenol viel leichter löslich in einer konzentrierten Zinkchloridlösung und führte daher folgendes Verfahren zum Ziele: In eine kochende Chlorzinklösung, die etwa 1 g Zinkchlorid in 2—3 ccm Wasser enthält, wird festes o-Aminophenol in kleinen Portionen so lange eingetragen, bis eine merkliche Abnahme des Lösungsvermögens zu beobachten ist (etwa 1 g o-Aminophenol pro 5 g Zinkchlorid). Die Lösung wird sodann über Glaswolle oder Asbest filtriert. Beim Abkühlen findet eine reichliche Abscheidung von schwach rotvioletten Krystallnadeln in kleinen Drusen statt, die abfiltriert und in der eingangs beschriebenen Weise gereinigt wurden. Schmp. 184°.

0,4265 g gaben 0,6325 g CO₂ und 0,1480 g H₂O.
 0,3286 g gaben 22,4 ccm N bei 18° und 752 mm.
 0,3576 g gaben 0,0826 g ZnO.
 0,2538 g gaben 0,2066 g AgCl.

Berechnet für (C ₆ H ₇ NO) ₂ .ZnCl ₂ :		Gefunden:
C	40,63	40,44 %
H	3,98	3,88 „
N	7,905	7,79 „
Zn	18,44	18,56 „
Cl	20,01	20,13 „

Es bildete sich also eine Additionsverbindung, in welcher 2 Mol. o-Aminophenol mit 1 Mol. Zinkchlorid vereinigt sind.

2. o-Aminophenol und Zinkbromid.

Der Herstellung dieser Verbindung aus molekularen Mengen standen noch größere Schwierigkeiten entgegen, da die Lösungskraft des Zinkbromids für o-Aminophenol geringer ist und überdies ganz besonders hemmend der Umstand auftritt, daß beim Einbringen von festem oder gelöstem o-Aminophenol in die Zinkbromidlösung unlösliche Körper von

wechselnder Zusammensetzung ausgeschieden werden. Äußerst nachteilig in diesem Sinne wirkt längeres Kochen.

Es ist mir nicht gelungen, diese Niederschlagsbildung hintanzuhalten, doch trat auch im Filtrate meist noch Krystallbildung ein, die dann von folgender Erscheinung begleitet war. Die dunkelkirschrote Farbe des Filtrates bricht in Grünschwarz, und in dieser trüben Flüssigkeit scheiden sich schon beim Abkühlen hellfarbige Krystallnadeln in kleinen Drusen zuerst an der Oberfläche ab, wobei die Mutterlauge wieder die klare kirschrote Färbung der ursprünglichen Lösung annimmt. Wenn man dagegen das heiße Filtrat in ein Becherglas, welches Zinkbromid und etwas o-Aminophenol enthält, langsam einfließen läßt und es auf diese Weise wieder anreichert, so tritt weder eine Farbenbrechung noch eine Trübung auf, doch erfolgt die Abscheidung der Krystalle, die nun viel größer und dunkler gefärbt sind und vom Boden aufwachsen, erst nach mehreren Stunden.

Die bei einer Reihe von Versuchen gewonnenen Erfahrungen ließen mir folgenden Vorgang für die Herstellung am zweckmäßigsten erscheinen: Man übergießt ca. 1 g o-Aminophenol mit ca. 15 ccm heißem Wasser, kocht kurze Zeit, läßt etwas absetzen, gießt das Gelöste in ein heißes Becherglas und erhält die Lösung im Kochen. Zum ungelösten o-Aminophenol bringt man nun ca. 10 g Zinkbromid und läßt die früher bereitete heiße Lösung langsam zufließen, wobei die anfangs sehr konzentrierte Zinkbromidlösung das restliche o-Aminophenol bald auflöst, worauf man filtriert. Beim Abkühlen fallen hellbraun bis rotbraun gefärbte Krystallnadeln. Schmp. 170°.

0,5688 g gaben 0,6737 g CO₂ und 0,1637 g H₂O.

0,5284 g gaben 30,2 ccm N bei 26° und 748 mm.

0,4867 g gaben 0,0876 g ZnO.

0,2183 g gaben 0,1885 g AgBr.

Berechnet für (C₆H₇NO)₂·ZnBr₂:

	Berechnet für (C ₆ H ₇ NO) ₂ ·ZnBr ₂ :	Gefunden:
C	32,47	32,59 %
H	3,18	3,25 „
N	6,32	6,24 „
Zn	14,74	14,46 „
Br	36,06	35,77 „

Es bildete sich also die analoge Additionsverbindung wie mit Zinkchlorid.

3. o-Aminophenol und Zinkjodid.

Aus diesen beiden Komponenten unter Anwendung von Wasser als Lösungsmittel eine Additionsverbindung herzustellen, ist mir nicht gelungen. Die Versuche mit molekularen Mengen blieben ebenso erfolglos wie die Bemühungen, aus Mischungen mit stufenweise verstärktem Zinkjodidgehalt eine Ausscheidung von Krystallen zu erzielen.

Aus sehr konzentrierten Zinkjodidlösungen (etwa 2--3 g in 1 ccm Wasser), in welchen festes o-Aminophenol bei einer Temperatur von unter 100° gelöst worden war, fiel bereits in der Wärme ein weißes krystallinisches Pulver aus, das sich aber an der Luft rasch blauviolett färbte, während beim Arbeiten mit kochenden Lösungen schon beim Mischen bzw. während des Kochens des Gemisches ein blauschwarzer Niederschlag entstand. Diese krystallinischen Pulver zeigten aber sämtlich eine wechselnde Zusammensetzung und erwiesen sich somit nicht als einheitliche Körper; sie waren auch im Gegensatz zu allen Additionsverbindungen, die sich als Krystallnadeln abscheiden ließen, nicht mehr in der Mutterlauge löslich. Die bei der analogen Bromzinkverbindung mit Erfolg angewendete Maßnahme, aus dem Filtrat bzw. dem wieder angereicherten Filtrate eine Krystallabscheidung zu erreichen, versagte hier vollständig.

Die Gruppe des Paraaminophenols.

p-Aminophenol hat gegenüber dem o-Aminophenol für die vorliegenden Versuche den Nachteil, daß es im Halogenzink viel schwerer löslich ist und beim Kochen leichter unlösliche Oxydationsprodukte abscheidet, wodurch die Lösungen getrübt werden.

An die Herstellung der Additionsverbindungen dieser Gruppe aus den molekularen Mengen der Komponenten konnte daher noch weniger gedacht werden, als bei denen der vorher beschriebenen Gruppe.

1. p-Aminophenol und Zinkchlorid.

Der Vorgang bei der Herstellung war im allgemeinen derselbe, wie bei der analogen o-Aminophenolverbindung angegeben, und es erwies sich nur eine Änderung der Mischungsverhältnisse in dem Sinne zweckmäßig, als eine etwas größere Verdünnung der Lösung die Ausscheidung reiner Krystalle begünstigt.

Zinkchloridlösungen, die in 3—5 ccm Wasser ca. 1 g Zinkchlorid enthielten und in denen pro 10 g Zinkchlorid ca. 1 g p-Aminophenol gelöst war, ergaben gute Resultate. Die ausgeschiedenen Krystallnadeln sind von rotvioletter Farbe. Schmp. 247°.

0,8872 g gaben 0,5751 g CO₂ und 0,1852 g H₂O.
 0,3076 g gaben 20,8 ccm N bei 15,5° und 746 mm.
 0,8968 g gaben 0,0899 g ZnO.
 0,3428 g gaben 0,2759 g AgCl.

Berechnet für (C ₆ H ₇ NO) ₃ ·ZnCl ₂ :		Gefunden:
O	40,63	40,50 %
H	3,98	3,90 „
N	7,905	7,75 „
Zn	18,44	18,20 „
Cl	20,01	19,91 „

Es entsteht somit die analoge Additionsverbindung wie in der Gruppe des o-Aminophenols.

2. p-Aminophenol und Zinkbromid.

Auch hier konnte die Zinkbromidlösung eine größere Verdünnung erfahren, als bei der entsprechenden o-Aminophenolverbindung, doch konnte damit nicht so weit gegangen werden, wie vorstehend bei p-Aminophenol und Zinkchlorid beschrieben wurde.

Die Addition des Zinkbromids gelingt auch nicht mehr so glatt wie die des Zinkchlorids; andererseits aber tritt das bei der Addition von o-Aminophenol mit Zinkbromid so lästige Ausfallen unlöslicher Körper hier nicht so leicht ein und kann bei großer Vorsicht auch ganz vermieden werden.

Die Mischungsverhältnisse waren derart, daß auf ca. 1 g p-Aminophenol 10—15 ccm einer Zinkbromidlösung entfielen, die in 2—3 ccm Flüssigkeit ca. 1 g Zinkbromid gelöst enthielt. Eine Änderung dieser Verhältnisse erwies sich nur innerhalb enger Grenzen möglich. Die nadelförmigen Krystalle zeigen eine hellbraune bis rotbraune Farbe. Schmp. 234°.

0,5168 g gaben 0,6130 g CO₂ und 0,1491 g H₂O.
 0,4768 g gaben 26,8 ccm N bei 24,5° und 744 mm.
 0,4688 g gaben 0,0853 g ZnO.
 0,2465 g gaben 0,2031 g AgBr.

750 Koppitz: Verbindungen der Aminophenole etc.

Berechnet für $(C_6H_7NO)_3 \cdot ZnBr_2$:		Gefunden:
C	32,47	32,34 %
H	3,18	3,23 „
N	6,32	6,14 „
Zn	14,74	14,62 „
Br	36,06	35,98 „

Diese Verbindung zeigte wieder dieselbe allgemeine Form wie die früher beschriebene.

3. p-Aminophenol und Zinkjodid.

Beim Mischen der Komponenten war es nicht zu vermeiden, daß unlösliche Niederschläge von wechselndem Zinkgehalt ausfielen, und zwar oft in solcher Menge, daß nach dem Abfiltrieren derselben in dem Filtrat eine Krystallbildung nicht mehr erfolgte. Längeres Kochen begünstigt diese unangenehme Eigenschaft und muß daher vermieden werden. Das Filtrat läßt sich aber auch hier nach dem bei o-Aminophenol und Zinkbromid bereits beschriebenen Verfahren dadurch wieder anreichern, daß man in ein Becherglas entsprechende Mengen von Zinkjodid und p-Aminophenol einbringt und das heiße Filtrat langsam zufließen läßt.

Bei der Herstellung verfährt man am besten in der Weise, daß man das Zinkjodid mit einer solchen Menge einer heißen konzentrierten p-Aminophenollösung (etwa 1 g auf 20 ccm Wasser) übergießt, daß ca. 1 g Zinkjodid auf 2 ccm Flüssigkeit entfallen. In der filtrierten Lösung tritt nach mehreren Stunden die Abscheidung dunkelbrauner, nadelförmiger Krystalle ein. Schmp. 208°.

0,6278 g gaben 0,6128 g CO_2 und 0,1380 g H_2O .

0,5384 g gaben 25,2 ccm N bei 26° und 746 mm.

0,6482 g gaben 0,0971 g ZnO.

0,2264 g gaben 0,1966 g AgJ.

Berechnet für $(C_6H_7NO)_3 \cdot ZnJ_2$:		Gefunden:
C	26,79	26,62 %
H	2,62	2,45 „
N	5,21	5,09 „
Zn	12,16	12,03 „
J	47,25	46,94 „

Diese Additionsverbindung zeigt demnach dasselbe Verhältnis zwischen p-Aminophenol und Jodzink, wie die beiden anderen Additionsverbindungen dieser Gruppe.

Die Gruppe des Metaaminophenols.

Im Gegensatz zu den Verbindungen des o- und p-Aminophenols mit Halogenzink lassen sich die Additionsverbindungen aus m-Aminophenol und Chlor-, Brom- oder Jodzink durch Mischen der Komponenten im molekularen Verhältnis darstellen, nur haben sich die in solcher Weise dargestellten Verbindungen in vielen Fällen als nicht ganz rein erwiesen. Ein Überschuß des Zinksalzes bewirkte stets eine reinere Krystallbildung und ist daher zu empfehlen.

Der Erfolg hängt hier wesentlich von der richtigen Wahl der zur Lösung verwendeten Wassermenge ab, indem bei zu großer Konzentration das Gemisch zu einem dicken Krystallbrei, welcher die Mutterlauge in sich einschließt, erstarrt, während aus einer zu stark verdünnten Lösung basische Zinkverbindungen ausfallen; andererseits wird die Arbeit hier wesentlich dadurch erleichtert, daß längeres Kochen während der Herstellung nicht schadet und nur zur Folge hat, daß die Endprodukte die sonst rein weiße Farbe einbüßen.

Die bei den Gruppen des o- und p-Aminophenols — insbesondere bei den Bromzink- und Jodzinkverbindungen — vorhandene Neigung, bei der Reaktion und beim Kochen unlösliche Niederschläge zu bilden, ist bei der Gruppe des m-Aminophenols nicht oder doch nur in geringem Maße zu finden.

Die Grenzen in den Mischungsverhältnissen, innerhalb welchen eine Ausscheidung gut ausgebildeter Krystallnadeln in der erforderlichen Reinheit stattfindet, sind hier ziemlich eng, und empfiehlt sich für die Herstellung folgender Vorgang. Die beiden Komponenten werden in annähernd molekularen Verhältnissen in je einem Becherglase in so viel heißem Wasser gelöst, daß nach dem Einfließen der m-Aminophenollösung in die Halogenzinklösung in je 3—5 ccm Flüssigkeit ca. 1 g m-Aminophenol enthalten ist. Nach kurzem Kochen läßt man langsam abkühlen, wobei sich rein weiße, nadelförmige Krystalle in kleinen halbkugeligen Drusen abscheiden. Die weiße Farbe wird auch durch Luft und Licht nicht verändert.

Die Analyse ergab in allen Fällen Additionsverbindungen gleicher Form, bestehend aus 2 Mol. m-Aminophenol und 1 Mol. Halogenzink.

1. m-Aminophenol und Zinkchlorid.

Die weißen, seidenglänzenden Krystallnadeln besitzen einen Schmelzpunkt von 235°.

0,3492 g gaben 0,517 g CO₂ und 0,1267 g H₂O.

0,3176 g gaben 22,2 ccm N bei 23° und 745 mm.

0,3844 g gaben 0,0576 g ZnO.

0,3112 g gaben 0,2495 g AgCl.

Berechnet für (C ₆ H ₇ NO) ₂ .ZnCl ₂ :		Gefunden:
C	40,63	40,88 %
H	3,98	4,06 „
N	7,905	7,72 „
Zn	18,44	18,91 „
Cl	20,01	19,83 „

2. m-Aminophenol und Zinkbromid.

Es bildete sich hier eine Verbindung vom Schmp. 206°.

0,4256 g gaben 0,5057 g CO₂ und 0,1163 g H₂O.

0,3958 g gaben 22 ccm N bei 22° und 748 mm.

0,6248 g gaben 0,1133 g ZnO.

0,1864 g gaben 0,1571 g AgBr.

Berechnet für (C ₆ H ₇ NO) ₂ .ZnBr ₂ :		Gefunden:
C	32,47	32,40 %
H	3,18	3,06 „
N	6,32	6,19 „
Zn	14,74	14,57 „
Br	36,06	35,86 „

3. m-Aminophenol und Zinkjodid.

Die weißen, nadelförmigen Krystalle besitzen den Schmp. 190°.

0,6954 g gaben 0,6639 g CO₂ und 0,1439 g H₂O.

0,4756 g gaben 21,4 ccm N bei 23,5° und 749 mm.

0,7226 g gaben 0,1076 g ZnO.

0,1988 g gaben 0,173 g AgJ.

Berechnet für (C ₆ H ₇ NO) ₂ .ZnJ ₂ :		Gefunden:
C	26,79	26,42 %
H	2,62	2,35 „
N	5,21	4,98 „
Zn	12,16	11,96 „
J	47,25	47,04 „

Die Schlußfolgerungen aus diesen Ergebnissen sind naturgemäß zweifacher Art, denn es handelt sich darum, einestheils

den Einfluß der Stellung des Hydroxyls und andererseits den Einfluß der drei Halogene auf die Bildung der vorliegenden Additionsverbindungen festzustellen.

I. Einfluß der Stellung des Hydroxyls.

Im Vorstehenden wurde bereits bei mehreren Verbindungen darauf verwiesen, daß beim Mischen der Komponenten unlösliche Niederschläge ausfielen. Diese Erscheinung tritt bei den Verbindungen des o-Aminophenols stärker hervor als bei denen des p-Aminophenols und zeigt sich in der Gruppe des m-Aminophenols gar nicht. Dieses Verhalten ist wohl nur auf einen verschiedenen Grad chemischer Affinität der drei Aminophenole zur zweiten Komponente der Additionsverbindung zurückzuführen und steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, welche über die Salzbildung der Aminophenole mit Monocarbon- und Sulfonsäuren (W. Suida, dies. Journ. [2] 83) und mit zweibasischen Säuren (R. Medinger, das. 86) vorliegen, aus denen hervorgeht, daß unter den drei Aminophenolen das Ortho-Aminophenol sich als stärkste Basis erwiesen hat. Die stärkste Basis muß aber auch am heftigsten auf das Halogenzink einwirken und läßt sich demnach diese Tatsache an die bereits vorhandenen Ergebnisse bestätigend anreihen.

Die weitere Überlegung nach dieser Richtung hin muß dann zu dem Schlusse führen, daß dem p-Aminophenol — zum mindesten gegenüber Halogenzink — stärkere basische Eigenschaften zuerkannt werden müssen, als dem m-Aminophenol.

Die Versuche haben ferner ergeben, daß die Konzentration des Halogenzinks in der die Komponenten enthaltenden Lösung bei der Herstellung der o-Aminophenolverbindungen größer sein muß, als bei den p- und m-Aminophenolverbindungen.

Der Einfluß der Stellung des Hydroxyls zeigt sich schließlich auch in der Sonderstellung, welche die Verbindungen der Gruppe des m-Aminophenols einnehmen, indem diese — im Gegensatz zu den Verbindungen der Gruppen des o- und p-Aminophenols — aus molekularen Mengen herstellbar und durchaus weiß gefärbt sind. Auch der Umstand, daß die Mischungen, in welchen die eine Komponente von m-Aminophenol gebildet wird, durch Kochen keine Veränderung erleiden, ist wohl nur auf die Stellung des Hydroxyls zurückzuführen.

Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben, daß die Additionsverbindungen des o-Aminophenols den niedrigsten Schmelzpunkt hatten, dann folgten jene des m-Aminophenols und zuletzt jene des p-Aminophenols.

II. Einfluß der Halogene.

Die Affinität der Zinkhalogenverbindungen gegenüber den Aminophenolen zeigt eine Abnahme vom Zinkchlorid gegen Zinkjodid hin, die in Übereinstimmung steht mit dem Verhalten von Chlor, Brom und Jod gegenüber anorganischen Basen. Daher nehmen auch die Schwierigkeiten der Herstellung der Additionsverbindungen in derselben Reihenfolge zu. Es treten also die Eigenschaften der Halogene auch in ihren Zinksalzen beim Zusammentreten derselben mit den Aminophenolen stark hervor.

Um die Abscheidung basischer Zinkverbindungen hintanzuhalten, mußten — wie bereits erwähnt — konzentrierte Zinksalzlösungen verwendet werden und ergaben die Versuche noch als weitere Bedingung eine steigende Konzentration vom Zinkchlorid gegen Zinkjodid hin. Ferner haben sich die Mischungen der Aminophenole mit Zinkbromid und Zinkjodid empfindlicher gegen längeres Kochen erwiesen, als diejenigen mit Zinkchlorid.

Dagegen ergab sich bezüglich der Dissoziation in Wasser, daß die Zinkchloridverbindungen am leichtesten, die analogen Zinkjodidverbindungen am schwersten zersetzt werden. Mit kaltem Wasser kann aus den Zinkchloridverbindungen das Zinkchlorid fast gänzlich ausgewaschen werden, was auch die Ursache war, daß anfangs die Analysen keine zufriedenstellenden Resultate ergaben.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte der analogen Additionsverbindungen läßt erkennen, daß die Schmelzpunkte der Zinkchloridverbindungen die höchsten sind, bei den Zinkbromidverbindungen niedriger werden und bei den Zinkjodidverbindungen am tiefsten herabsinken.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und viele freundliche Ratschläge erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. W. Suida meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zur Darstellung von 1,6-Dibrom-2-naphtylamin;

von

Hartwig Franzen und Adolf Eidis.

[Mittteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

Zur Gewinnung eines anderen Körpers gebrauchten wir größere Mengen 1,6-Dibrom-2-naphtylamin. In der Literatur sind zur Darstellung dieses Körpers verschiedene Methoden angegeben. So gewann es Lawson¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf verschiedene Diazokombinationen des Naphtylamins, Claus und Philipson²⁾ durch Bromieren von Acetnaphtalid; Claus und Jaeck³⁾ durch Einwirkung von Bromdampf auf eine auf 0° abgekühlte Lösung von Naphtylamin in 80prozent. Schwefelsäure und schließlich Michaelis⁴⁾ durch direktes Bromieren von Naphtylamin in einer Lösung von konzentrierter Salzsäure.

Von diesen Methoden schienen die von Claus und Jaeck von vornherein wenig geeignet, um größere Mengen 1,6-Dibrom-2-Naphtylamin darzustellen, und sie wurden deshalb auch nicht versucht. Verhältnismäßig einfach schien die Methode von Michaelis; Versuche zeigten jedoch, daß es auf diesem Wege ebenfalls nicht gelingt, leicht zu größeren Mengen des reinen gebromten Naphtylamins zu gelangen. Es wurde deshalb auf die Methode von Claus und Philipson zurückgegriffen, welche nach ihren Angaben sehr gute Resultate liefern soll. Sie beschreiben ihre Methode nur mit wenigen Worten und sagen über die Ausbeute nichts aus. Die Ausbeuten sind nun außerordentlich schlechte; aus 111 g Acetnaphtalid wurden nur 27 g Dibromacetnaphtalid erhalten, was einer Ausbeute von 18,12% der Theorie entspricht. Außerdem muß man sehr lange (54 Stunden lang) erhitzen, um die Reaktion beendigen und das erhaltene Rohprodukt öfters aus

¹⁾ Ber. 18, 2425.

²⁾ Dies. Journ. [2] 43, 48.

³⁾ Dies. Journ. [2] 57, 2.

⁴⁾ Ber. 26, 2196.

Alkohol umkrystallisieren zu können, um zum reinen Dibromid zu gelangen, welch letzteres dann noch verseift werden muß, um Dibromnaphtylamin zu erhalten. Diese Methode ist jedenfalls auch wenig geeignet, um größere Mengen 1,6-Dibrom-2-naphtylamin darzustellen, und es mußte deshalb ein anderer Weg gesucht werden. Eine Andeutung dafür, welcher Weg eventuell Erfolg versprach, fand sich in einer Abhandlung von Hantzsch.¹⁾ Dieser Forscher fand, daß das Benzylidenanilin sehr leicht 1 Mol. Brom addiert unter Bildung eines wenig beständigen Dibromids, und daß dieses sehr leicht unter dem Einfluß vieler Reagentien in p-Bromanilin, Benzaldehyd und Bromwasserstoff zerfällt.

Es schien nun möglich, diese Reaktion auf das Naphtylamin zu übertragen und auf diesem Wege leicht zu dem gewünschten Dibromnaphtylamin zu gelangen.

Zunächst wurde versucht, das 1-Brom-2-naphtylamin auf diesem Wege zu gewinnen. Benzylidennaphtylamin wurde in Chloroformlösung mit der für 1 Mol. berechneten Menge Brom behandelt und das Dibromid in guter Ausbeute als gelbbraunes krystallines Pulver erhalten. Die Analysen dieses Körpers stimmen allerdings nicht besonders gut; das ist wohl aber darauf zurückzuführen, daß sich der Körper nicht umkrystallisieren läßt, daß die letzten Anteile Chloroform nur sehr schwer fortgehen und daß der Körper schon durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt wird. Die Umlagerung wurde mit Hilfe von Pyridin oder von Alkohol durchgeführt und tatsächlich ein Produkt erhalten, welches in seinen Eigenschaften mit denen des 1-Brom-2-naphtylamins übereinstimmte. Auch das daraus durch Koochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid gewonnene Acetylderivat zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt.

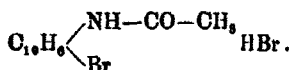
Zum Vergleich wurde aber der Körper doch noch nach einer anderen, von Cosiner²⁾ angegebenen Methode aus dem Acetnaphtalid dargestellt. Hierzu lag um so mehr Veranlassung vor, als Morawski und Gläser³⁾ durch Zerlegen von Bromcitracon- β -bromnaphtyl ein 1-Brom-2-naphtylamin erhalten haben wollen, welches bei 75° zu schmelzen beginnt, aber erst

¹⁾ Ber. 23, 2774.

²⁾ Ber. 14, 59.

³⁾ Mon. Chem. 9, 294.

bei 79° vollständig geschmolzen ist. Hier liegt also eine Schmelzpunktsdifferenz von über 12° vor. Die Vorschrift, welche Cosiner gibt, ist sehr kurz und unvollständig; er schreibt: „Wird bei 132° schmelzendes Acetnaphtalid — durch zweitägiges Digerieren mit überschüssigem Eisessig leicht erhältlich — in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt, so scheiden sich aus der Lösung nach kurzer Zeit Nadelchen in reichlicher Menge aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 134°—125° schmelzen und bei des Analyse sich als Monobromacetnaphtalid erwiesen.“ Über die Ausbeuten ist nichts angegeben. Bei der Nachprüfung dieser Vorschrift ergaben sich im allgemeinen die auch von Cosiner beobachteten Verhältnisse; es schied sich nach Zusatz des Broms zu der Eisessiglösung des β -Acetnaphtalids sehr bald ein farbloses krystallines Pulver ab. Seine Menge überstieg aber bei weitem die Menge des zu erwartenden 1-Brom-2-acetylaminonaphtalins. Es wurden aus 37 g Acetnaphtalid und 32 g Brom 65 g des farblosen Körpers erhalten, woraus sich schon ergibt, daß in dem abgeschiedenen Körper das gesamte Brom enthalten ist, während nur die Hälfte eintreten sollte. Auch war während des ganzen Prozesses eine Bromwasserstoffentwicklung nicht zu bemerken und der erhaltene Körper schmolz unscharf zwischen 180° und 190° unter heftiger Gasentwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit, während das 1-Brom-2-acetylaminonaphtalin bei 135°—136° schmelzen soll. Wird etwas des Körpers mit Wasser geschüttelt und vom Ungelösten abfiltriert, so reagiert das Filtrat stark sauer und gibt auf Zusatz von Silbernitratlösung einen dicken Niederschlag von Bromsilber. In dem Körper liegt also, worauf auch die Analysen hindeuten, bromwasserstoffsäures 1-Brom-2-acetylaminonaphtalin vor:



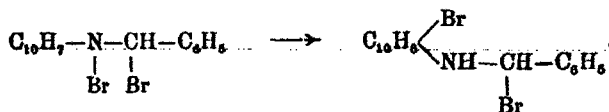
Cosiner hat das so erhaltene Produkt direkt aus Alkohol umkrystallisiert und 1-Brom-2-acetylaminonaphtalin erhalten. Durch die Einwirkung des Alkohols tritt eine Spaltung in Bromwasserstoffsäure und 1-Brom-2-acetylaminonaphtalin ein, welches letzteres dann beim Erkalten auskrystallisiert. Bei diesem

Verfahren ist aber zu befürchten, daß die freiwerdende Bromwasserstoffsäure einen Teil des Acetylproduktes zu Essigsäure und 1-Brom-2-aminonaphtalin verseift; man verfährt deshalb besser so, daß man das bromwasserstoffsäure Salz zunächst mit Ammoniak behandelt, dann umkrystallisiert und verseift. Das so gewonnene 1-Brom-2-aminonaphtalin stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus 2-Benzylidenaminonaphtalindibromid überein. Es ist wohl wahrscheinlich, daß der von Morawski und Gläser erhaltene Körper vom Schmp. 75° kein 1-Brom-2-naphtylamin war.

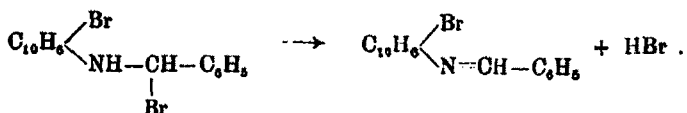
Nachdem so gezeigt worden war, daß dem über die Benzylidenverbindung gewonnenen Bromnaphtylamin die Konstitution eines 1-Brom-2-naphtylamins zukommt, wurde die weitere Bromierung in genau derselben Weise durchgeführt.

Durch Bromieren des 1-Brom-2-benzylidenaminonaphtalins in Chloroformlösung wurde das 1-Brom-2-benzylidenamido-naphtalindibromid als bräunlichgelbe krystalline Masse erhalten. Die Analysen stimmen allerdings wieder nicht besonders gut, das ist aber auf dieselben Gründe zurückzuführen, welche schon früher auseinandergesetzt wurden. Die Umlagerung wurde durch Kochen mit Alkohol bewirkt, das zunächst erhaltene bromwasserstoffsäure Salz durch Ammoniak zerlegt und die freie Base aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so feine, etwas graue Nadeln erhalten, die in allen Eigenschaften mit dem von Claus und Philipson erhaltenen 1,6-Dibrom-2-naphtylamin übereinstimmen.

Nun wurde versucht, das Verfahren zu vereinfachen, was in folgender Weise gelang. Benzyliden-2-naphtylamin wurde in Chloroformlösung bromiert und zu dem erhaltenen Brei von Dibromid die für 1 Mol. berechnete Menge Pyridin gegeben, wobei eine tief dunkel gefärbte Lösung entstand. Das Dibromid wird hierbei wahrscheinlich in folgender Weise umgelagert:

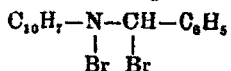


Aus dem so erhaltenen Bromkörper wird dann durch das Pyridin Bromwasserstoff abgespalten und es entsteht 1-Brom-2-Benzylidenaminonaphtalin und bromwasserstoffsäures Pyridin:



Diese beiden letzteren Körper sind also in der tief dunkel gefärbten Lösung nebeneinander vorhanden. Nun wurde zu der Lösung wieder die für 1 Mol. berechnete Menge Brom unter Kühlung hinzugegeben. Hierbei schied sich im allgemeinen das 1-Brom-2-benzylidenamidonaphtalindibromid nicht ab; nur in einem Falle erstarrte die ganze Masse zu einem dicken orangegelben Brei des Dibromids. Zu der Lösung wurde dann Alkohol gegeben, das Ganze mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten das abgeschiedene bromwasserstoffsäure 1,6-Dibrom-2-naphtylamin abgesaugt. Es gelingt so, in sehr einfacher Weise größere Mengen 1,6-Dibrom-2-naphtylamin zu erhalten. Da man die ganzen Operationen innerhalb eines Tages ausführen kann, verdient diese neue Vorschrift jedenfalls vor der von Claus und Cosiner bei weitem den Vorzug, zumal sie auch viel bessere Ausbeuten liefert.

2-Benzylidenamidonaphtalindibromid,



93 g Benzyliden-2-naphtylamin (400 MM) werden in 250 ccm Chloroform gelöst, die Lösung durch Eis auf 5° abgekühlt und unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 64 g Brom (400 MM) in 250 ccm Chloroform so langsam hinzutropfen gelassen, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Schon während des Zusatzes des Broms scheidet sich das Dibromid als gelbe krystalline Masse ab und zuletzt erstarrt das Reaktionsgemenge zu einem dicken Brei. Nach dreistündigem Kühlen mit Eis wird abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Hellgelbes krystallines Pulver. Ausbeute 125 g = 79,44% der Theorie.

0,3426 g gaben 11,5 ccm N bei 21° und 760 mm.

0,8040 g gaben 11,0 ccm N bei 21° und 758 mm.

0,2128 g gaben 0,2260 g AgBr.

0,2478 g gaben 0,2636 g AgBr.

760 Franzen u. Eidis: 1,6-Dibrom-2-naphtylamin.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{17}H_{18}NBr_2$:	I.	II.
N	3,59	3,91	4,17 %
Br	40,89	45,20	45,27 „

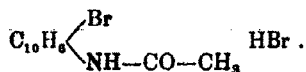
1-Brom-2-amidonaphtalin.

125 g 2-Benzylidenamidonaphtalindibromid werden 2 Stunden lang mit 500 ccm absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei ein Teil mit dunkler Farbe in Lösung geht, ein anderer sich in ein graues Pulver verwandelt. Nach dem Abkühlen mit Eis wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, in 500 ccm siedendem Alkohol gelöst und die heiße Lösung in 2 Liter Ammoniakwasser gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 43 g = 60,58% der Theorie. Aus Ligroin umkrystallisiert lange farblose Nadeln, die bei 63°—64° schmelzen.

0,1394 g	gaben 8,0 ccm N bei 19° und 758 mm.
0,1825 g	gaben 10,0 ccm N bei 19° und 756 mm.
0,2038 g	gaben 0,1724 g AgBr.
0,1790 g	gaben 0,1521 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{10}H_8NBr$:	I.	II.
N	6,32	6,54	6,25 %
Br	36,01	36,00	36,16 „

Bromwasserstoffsäures 1-Brom-2-acetylamido-naphtalin,



37 g (200 MM) β -Acetnaphtalid werden in 120 ccm kaltem Eisessig gelöst und eine Lösung von 32 g Brom (200 MM) in 25 ccm Eisessig ziemlich rasch unter Umschütteln hinzuffießen gelassen, wobei ziemlich starke Erwärmung eintritt. Schon gleich im Anfang scheidet sich ein krystalliner Körper ab, welcher sich bei weiterem Zusatz von Brom stark vermehrt. Eine Bromwasserstoffentwicklung ist während des ganzen Prozesses nicht zu bemerken. Dann wird noch 2 Stunden lang stehen gelassen, mit Eis gekühlt, abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und getrocknet. Man erhält so 65 g eines farblosen krystallinen Pulvers, welches unscharf zwischen 180° bis

190° unter heftiger Gasentwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit schmilzt. Wird etwas des Körpers mit Wasser geschüttelt und vom Ungelösten abfiltriert, so reagiert das Filtrat stark sauer und gibt auf Zusatz von Silbernitratlösung einen dicken Niederschlag von Bromsilber.

0,1905 g gaben 6,8 ccm N bei 21° und 756 mm.

0,2222 g gaben 8,4 ccm N bei 21° und 756 mm.

0,2244 g gaben 0,2371 g AgBr.

0,2667 g gaben 0,2812 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₁ H ₁₁ ONBr ₂ :	I.	II.
N	4,07	4,04	4,27 %
Br	46,35	44,96	44,87 „

Zur Darstellung der freien Acetylverbindungen aus dem bromwasserstoffsäuren Salz werden 30 g dieses mit einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 50 ccm konz. Ammoniak übergossen und unter öfterem Umschütteln 4 Stunden lang stehen gelassen. Dann wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man erhält so 24 g einer farblosen krystallinen Masse, die bei 135°–136° schmilzt. Aus Alkohol feine farblose verfilzte Nadeln, die bei 135°–136° schmelzen.

0,3237 g gaben 15,0 ccm N bei 18° und 755 mm.

0,2060 g gaben 9,0 ccm N bei 18° und 762 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₁ H ₁₀ ONBr:	I.	II.
N	5,32	5,19	5,10 %

Die Verseifung des Acetylderivates zum 1-Brom-2-amidonaphtalin wird am besten in folgender Weise durchgeführt. 270 g 1-Brom-2-acetylamidonaphtalin werden mit 300 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem absoluten Alkohol 1½ Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten wird das abgeschiedene chlorwasserstoffsäure 1-Brom-2-amidonaphtalin abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, die feuchte Masse mit wäbrigem Ammoniak längere Zeit geschüttelt, dann abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 220 g = 96,90% der Theorie. Aus Ligroin feine schwach rötliche Nadelchen, die bei 64°–65° schmelzen.

0,2113 g gaben 10,9 ccm N bei 18° und 755 mm.

0,2254 g gaben 12,4 ccm N bei 19° und 756 mm.

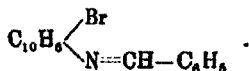
0,2272 g gaben 0,1922 g AgBr.

0,3085 g gaben 0,2602 g AgBr.

762 Franzen u. Eidis: 1,6-Dibrom-2-naphtylamin.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{10}H_8NBr$:	I.	II.
N	6,32	6,01	6,38%
Br	36,01	36,00	35,89 „

1-Brom-2-benzylidenamidonaphtalin,



26 g 1-Brom-2-naphtylamin werden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst und 13 g (berechnet 12,4 g) frisch destillierter Benzaldehyd hinzugefügt. Bis zum nächsten Morgen scheiden sich dann reichliche Mengen feiner gelber Nadelchen ab, die zu einem festen Kuchen zusammengebacken sind. Abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Sehr feine gelbe Nadelchen, die bei 91°—92° schmelzen. Ausbeute 30 g = 86,25% der Theorie. Aus 20 ccm siedendem Alkohol umkrystallisiert feine gelbe Nadelchen, die bei 94° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Bildet sehr leicht übersättigte Lösungen.

0,2645 g gaben 9,5 ccm N bei 20° und 760 mm.

0,2448 g gaben 9,3 ccm N bei 20° und 760 mm.

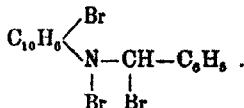
0,3029 g gaben 12,6 ccm N bei 18° und 756 mm.

0,2262 g gaben 0,1370 g AgBr.

0,2546 g gaben 0,1550 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{17}H_{13}NBr$:	I.	II.	III.
N	4,58	4,12	4,42	4,76%
Br	25,79	25,77	25,91	— „

1-Brom-2-Benzylidenamidonaphtalindibromid,



34 g 1-Brom-2-benzylidenamidonaphtalin werden in 100 ccm kaltem Chloroform gelöst, die Lösung mit Eis auf 5° abgekühlt und unter fortwährendem Rühren so langsam eine Lösung von 18 g Brom (berechnet 17,55 g) in 50 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen, daß die Temperatur nicht über 20° steigt. Ist alles Brom eingetragen, erstarrt das Ganze zu einem braun-gelben Brei. Dann wird noch mehrere Stunden lang unter Eiskühlung stehen gelassen, abgesaugt, mit Chloroform nach-

Franzen u. Eidis: 1,6-Dibrom-2-naphtylamin. 763

gewaschen und im Vakuumexsiccator das Chloroform so gut wie möglich abgesaugt. Lehmgelbe Masse. Färbt sich bei 210° schwarz, sintert vorher und schmilzt bei 220° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Ausbeute 44 g = 85,38% der Theorie.

0,2012 g gaben 3,8 ccm N bei 21° und 762 mm.

0,4000 g gaben 8,0 ccm N bei 21° und 760 mm.

0,1874 g gaben 0,2430 g AgBr.

0,2112 g gaben 0,2728 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{17}H_{13}NBr_2$:	I.	II.
N	2,99	2,15	2,32 %
Br	51,04	55,18	54,97 „

1,6-Dibrom-2-naphtylamin.

1. Versuch. 44 g 1-Brom-2-benzylidenamidonaphtalin-dibromid werden mit 100 ccm kaltem absoluten Alkohol übergossen; beim Umschütteln geht der größte Teil in Lösung, kurz nachher aber erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei. Dann wird 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, nach dem Abkühlen mit Eis der Rückstand abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, in siedendem Alkohol gelöst und die heiße Lösung in 1/2 Liter ammoniakhaltiges Wasser gegossen. Der Niederschlag wird am nächsten Tage abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Graues krystallines Pulver, welches unter vorherigem Sintern bei 118° schmilzt. Ausbeute 15 g = 72,50% der Theorie. Aus Alkohol feine, etwas graue Nadeln, die bei 122°—123° schmelzen.

0,1972 g gaben 8,0 ccm N bei 18° und 757 mm.

0,1982 g gaben 8,2 ccm N bei 18° und 757 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{16}H_{11}NBr_2$:	I.	II.
N	4,66	4,56	4,80 %

2. Versuch. 231 g Benzyliden-2-naphtylamin (1000 MM) werden in 600 ccm kaltem Chloroform gelöst und langsam unter fortwährendem Rühren und Kühlen mit Eis, so daß die Temperatur nicht über 30° steigt, eine Lösung von 160 g Brom (1000 MM) in 100 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen. Nach mehrstündigem Stehen wird der dicke gelbbraune Brei mit 91 g Pyridin (1000 MM) versetzt, wobei alles mit tief dunkel-

brauner Farbe in Lösung geht. Zu dieser Lösung wird wieder unter den vorherigen Bedingungen eine Lösung von 160 g Brom (1000 MM) in 100 ccm Chloroform hinzuge tropft, nach mehrstündigem Stehen 500 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt und 1 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, die feuchte Masse in Alkohol unter Zusatz von konz. Ammoniak gelöst und in 6 Liter Wasser gegossen, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Hellgraues Pulver. Ausbeute 215 g = 71,43% der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert fast farblose Nadeln, die bei 121°—122° schmelzen.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese des Piceins des Glucosids der Edeltanne
(*Pinus picea*) und neue künstliche Glucoside;

von

F. Mauthner.

Vor mehreren Jahren hatte Ch. Tauret¹⁾ aus den Nadeln der Edeltanne (*Pinus picea*) ein schön krystallisiertes Glucosid isoliert, welches er mit dem Namen Picein belegt hat. Durch die Untersuchungen von Tauret, sowie von Charon und Zamanos²⁾ wurde festgestellt, daß dieses Glucosid bei der Hydrolyse in Paraoxyacetophenon und in Glucose zerfällt. Vor kurzem³⁾ berichtete ich in diesem Journale über die Synthese des Glucoparaoxyacetophenons aus Paraoxyacetophenon und β -Acetobromglucose. Die weitere Untersuchung dieses Glucosides zeigte die völlige Identität desselben mit dem Picein von Tauret. Durch diese Synthese ist die von obigen Forschern festgestellte Konstitution dieses Glucosides hiernach

¹⁾ Compt. rend. 119, 80; Bull. soc. chim. [3] 19, 944 (1894).

²⁾ Compt. rend. 133, 741.

³⁾ Dies. Journ. [2] 85, 564 (1912).

bewiesen. Die erste Phase meiner Synthese nimmt lange Zeit in Anspruch, konnte aber neuerdings sehr verbessert werden, indem die Kondensation¹⁾ von Paraoxyacetophenon mit β -Acetobromglucose in wenigen Stunden durchführbar ist. In dieser neuen Form verläuft die ganze Synthese so glatt, daß, falls man kein natürliches Ausgangsmaterial zur Verfügung hat, das Verfahren auch zur Gewinnung des Piccins in kleinem sehr geeignet ist.

In weiterem beschäftigte ich mich mit der Synthese von Ketonglucosiden, da mehrere Vertreter derselben in der Natur vorkommen. Zu diesem Zwecke habe ich das Glucosid des Paraoxybenzophenons synthetisch dargestellt. Aus p-Oxybenzophenon in alkalischer Lösung entsteht durch Kondensation mit β -Acetobromglucose das Tetraacetylglucoparaoxybenzophenon, aus welchem man durch Verseifen mit verdünnter Barytlauge das Glucoparaoxybenzophenon gewinnt.

Anschließend an diese Versuche habe ich auch einen neuen Vertreter der Glucosidsäuren dargestellt, welche in neuerer Zeit durch die von K. Feist²⁾ aus den Galläpfeln isolierten Glucogallussäure von besonderem Interesse geworden sind. Die Klasse der Glucosidsäuren ist durch das vor kurzem von mir aufgefundene Verfahren³⁾ der Synthese zugänglich geworden. Dieses Verfahren besteht darin, daß man die β -Acetobromglucose mit dem Ester einer Phenolcarbonsäure kondensiert und den so entstandenen Tetraacetylglucosidsäure-ester mit kalter verdünnter Barytlauge verseift, wodurch man durch gleichzeitiges Verseifen der Carboxylgruppe zur freien Glucosidsäure gelangt. Bisher habe ich dieses Verfahren nur an den Paraoxyphenolcarbonsäuren durchgeführt, aber es schien von Interesse, dies auch bei den zwei anderen Isomeren zu erproben, da Vertreter derselben in der Natur bereits aufgefunden worden sind. Aus diesem Grunde wurde die Synthese der Glucometaoxybenzoesäure durchgeführt. Aus dem Metaoxybenzoesäuremethylester und β -Acetobromglucose wurde durch Kondensation der Tetraacetylglucometaoxybenzoesäuremethylester gewonnen. Durch Verseifung mit kalter Barytlauge entstand daraus die Glucometaoxybenzoesäure.

¹⁾ C. Mannich, Ann. Chem. 394, 225.

²⁾ Chem.-Ztg. 32, 918 (1908).

³⁾ Dies. Journ. [2] 82, 271 (1910).

Ich bin des weiteren damit beschäftigt, dieses Verfahren zum Ausbau von weiteren Vertretern der Glucosidsäuren zu verwerten.

Experimenteller Teil.

Synthese des Piceins.

Die Kondensation des p-Oxyacetophenons mit β -Acetobromglucose wurde früher¹⁾ durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Oxyketons mit einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose ausgeführt. Viel rascher und einfacher führt man die Reaktion wie folgt aus:

3 g p-Oxyacetophenon, 9 g krystallisierte β -Acetobromglucose werden in 20 ccm reinem Aceton gelöst und unter Kühlung mit kaltem Wasser mit einer kalten Lösung von 0,9 g Natronhydrat in 10 ccm Wasser portionenweise unter Umschwenken versetzt, wobei geachtet wurde, daß die Temperatur 16° nicht übersteige. Nach halbstündigem Stehen der verschlossenen Flasche wurden noch 20 ccm Aceton dem Gemisch zugefügt. Die Gesamtmenge des Acetons kann nicht auf einmal zugefügt werden, denn dann scheidet sich das Natriumsalz des Oxyacetophenons aus. Nachdem das Reaktionsgemisch 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, wird das Aceton im Vakuum unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt. Im Fraktionierkolben bleibt ein Öl zurück, welches beim Versetzen mit Wasser und Reiben mit einem Glasstab bald krystallisiert. Die Krystalle werden durch ein Faltenfilter abfiltriert und öfter mit Wasser gut ausgewaschen. Die Krystalle werden auf Tonteller gepreßt und dann aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g. Schmp. 172° — 173° .

0,1548 g gaben 0,3194 g CO_2 und 0,0791 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$:

C 56,65

H 5,57

Gefunden:

56,44 %

5,69 „

Die Verseifung des Tetraacetylglucosides wurde genau, wie früher angegeben, mit Barytwasser ausgeführt, weshalb ich hier nur auf diese Angaben hinweise. Das rohe Glucosid wurde

¹⁾ A. a. O.

zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert und dann zwei Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet. Es krystallisiert, wie die nachfolgende Analyse zeigt, in Übereinstimmung mit den Angaben von Tauret mit 1 Mol. Krystallwasser.

0,1482 g gaben 0,2902 g CO₂ und 0,0819 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₈ O ₇ + H ₂ O:	Gefunden:
C 58,16	58,40 %
H 6,32	6,18 „

Zur optischen Untersuchung wurde eine wäßrige Lösung des Glucosids verwendet.

Angewandt = 0,1724 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung war = 11,1514 g. Die Dichte der Lösung war $d^{20} = 1,0044$. Im 1 dm-Rohr zeigte die Lösung im *D*-Licht bei 20° eine Drehung von $\alpha = -1,38\%$. Hiernach ist:

$$[\alpha]_D^{20} = -88,87^\circ.$$

Den Schmelzpunkt des krystallwasserhaltigen Glucosides fand ich bei 193°—194°. Die Löslichkeitsverhältnisse des künstlichen Glucosides habe ich schon früher angegeben. Da sämtliche Eigenschaften des synthetischen Produktes mit den am natürlichen Picein gemachten Angaben von Tauret¹⁾ übereinstimmen, so folgt auch die Identität der beiden Körper. Durch diese Synthese ist die Konstitution des Piceins als *d*-Glucoparaoxyacetophenon erwiesen.

Tetraacetylglucoparaoxybenzophenon.

Das zur Gewinnung obiger Verbindung nötige Paraoxybenzophenon wurde aus Paramethoxybenzophenon mittels Bromwasserstoff nach dem vorzüglichen Verfahren von R. Stoermer²⁾ dargestellt. — Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt:

4 g Paraoxybenzophenon wurden in einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 80 ccm Wasser gelöst und mit einer ätherischen (80 ccm) Lösung von 8 g krystallisierter Acetobromglucose 16 Stunden lang an der Schüttelmaschine kräftig durchgeschüttelt. Nach beendigter Reaktion scheidet sich das Kondensationsprodukt entweder von selbst aus oder wird größtenteils durch Abkühlen der ätherischen Lösung daraus abgeschieden. Die Krystalle werden abgesaugt, zunächst mit ganz verdünntem Alkali, dann mit Wasser gründlich aus-

¹⁾ A. a. O

²⁾ Ber. 41, 321 (1908).

gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das Acetylprodukt aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,25 g. Aus der ätherischen Mutterlauge kann man nach der erschöpfenden Behandlung mit ganz verdünnter Natronlauge noch eine geringe Menge weniger reinen Kondensationsproduktes gewinnen.

0,1223 g gaben 0,3742 g CO₂ und 0,0596 g H₂O.

Berechnet für C₃₇H₇₆O₁₁:

C 61,36
H 5,30

Gefunden:

61,13%
5,41 „ .

Das Tetraacetylglucoparaoxybenzophenon krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 167°—168° schmelzen. Das Acetylprodukt ist in Alkohol leicht löslich. In Äther ist die Substanz in der Kälte schwer löslich.

Glucoparaoxybenzophenon.

Die Verseifung des vorher beschriebenen Acetylproduktes erfolgt am zweckmäßigsten mit verdünnter Barytlauge, das Glucosid wird durch Extraktion mit Alkohol isoliert.

1,8 g ganz reines und fein gepulvertes Acetylprodukt wurden mit 200 ccm einer 6prozent. Barytlauge 20 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten, dann wurde das ungelöst gebliebene Ausgangsmaterial durch ein Faltenfilter abfiltriert (0,7 g) und in die Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet zwecks Fällung des überschüssigen Barytes. Das Baryumcarbonat wird abgenutscht und mit Wasser gut ausgewaschen. Die Filtrate werden im Vakuum bei 12 mm und einer 45° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und dann pulverisiert. Das Rohprodukt extrahiert man dreimal mit warmem, absolutem Alkohol. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus warmem Essigester zweimal umkrystallisiert. Schmp. 178°—179°. Ausbeute nach Abzug des bei der Verseifung unangegriffenen Ausgangskörpers betrug 76%.

0,1435 g gaben 0,3329 g CO₂ und 0,0740 g H₂O.

Berechnet für C₁₉H₂₀O₇:

C 63,33
H 5,55

Gefunden:

63,26%
5,73 „ .

Zur optischen Untersuchung wurde die alkoholische Lösung des Glucosides verwendet. Das Gewicht der Substanz betrug = 0,0974 g, Gewicht der Gesamtlösung = 8,8546 g. Die Dichte dieser Lösung war bei 20° $d_{20}^{20} = 0,8099$. Im Natriumlichte zeigte die Lösung im 1 dm-Rohre bei 20° eine Drehung von $\alpha = -0,50^{\circ}$. Hiernach ist:

$$[\alpha]_D^{20} = -55,58^{\circ}.$$

Das Glucosid krystallisiert in farblosen Nadeln. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung leicht löslich. In Äther ist der Körper fast unlöslich. Die Substanz ist in Essigester in der Kälte schwer löslich, leichter dagegen in der Wärme.

Tetraacetylglucometaoxybenzoesäuremethylester.

8,6 g Metaoxybenzoesäuremethylester und 9 g Acetobromglucose werden in 20 ccm reinem Aceton gelöst. Die Flüssigkeit versetzt man unter Kühlung mit einer Lösung von 0,9 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser. Nach einer halben Stunde fügt man noch 20 ccm Aceton zur Reaktionsflüssigkeit und läßt das Ganze 5 Stunden lang stehen, dann wird das Aceton bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum unter geringem Druck abdestilliert, wobei ein gelblich gefärbtes Öl als Rückstand hinterbleibt. Dieses wird öfters mit Wasser gründlich ausgewaschen und das letzte Waschwasser dekantiert. Das Öl wird in wenig absolutem Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und filtriert. Zum Filtrat gibt man in der Wärme vorsichtig tropfenweise Wasser und impft eine kleine Menge vorher schon aus verdünntem Methylalkohol gezüchteter Krystalle in die warme Flüssigkeit ein, wobei dann beim Abkühlen derselben Krystallisation erfolgt. Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,8 g.

0,1551 g gaben 0,3129 g CO_2 und 0,0757 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$:

Gefunden:

C 54,76

55,01 %

H 5,39

5,32 „

Der Tetraacetylglucometaoxybenzoesäuremethylester krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in farblosen Nadeln, die bei 114° — 115° schmelzen. Das Acetylprodukt ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser ist es in der Kälte unlöslich.

Glucometaoxybenzoesäure.

Zur Verseifung des vorher beschriebenen Acetylproductes wird dasselbe mit verdünnter Barytlauge geschüttelt, der Überschuß derselben wird mit Kohlensäure entfernt und das Baryumsalz der entstandenen Glucosidsäure wird in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

3 g fein gepulvertes Acetylproduct werden mit einer Lösung von 12 g krystallisiertem Baryumhydroxyd in 200 ccm Wasser in der Kälte 16 Stunden lang zusammengeschüttelt. Nach dieser Zeit wird von dem etwa noch unangegriffenen Acetylproduct abfiltriert und in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet. Das ausfallende Baryumcarbonat wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, im Vakuum eingeengt und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert. Das Baryumsulfat wird von der Lösung durch eine Pukallsche Zelle getrennt und die gesammelten Filtrate im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 70%.

0,1357 g gaben 0,2490 g CO₂ und 0,0683 g H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₆ O ₆ :		Gefunden:
C	50,20	50,14 %
H	5,33	5,58 „

Zur optischen Analyse wurde die wäßrige Lösung des Glucosides angewandt. Das Gewicht der Substanz betrug = 0,1012 g, Gewicht der Gesamtlösung = 11,0088 g. Die Dichte dieser Lösung war bei 20° $d^{20} = 1,0019$. Im Natriumlichte zeigte die Lösung im 1 dm-Rohre bei 20° eine Drehung von $\alpha = -0,68^\circ$. Hiernach ist:

$$[\alpha]_D^{20} = -68,41^\circ.$$

Die Glucometaoxybenzoesäure bildet farblose Nadeln, die bei 143°—144° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist das Glucosid leicht löslich, in Äther ist die Verbindung unlöslich.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Budapest, 7. September 1913.

Über die Verbindungen des Thalliums mit Borsäure;

von

Hans Buchtala.

[Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Graz.
Vorstand: Hofrat K. B. Hofmann.]

Das Thallium zeichnet sich durch Eigenschaften aus, welche dieses Element sowohl zu den Alkalimetallen, vor allem zu Kalium, wie auch zu den Schwermetallen, besonders zu Blei, in eine Beziehung treten lassen. Mit ersteren hat es die Löslichkeit des Hydroxyds und Carbonats bei ausgesprochen alkalischer Reaktion gemeinsam, an letzteres erinnern seine Verbindungen mit den Halogenen und noch andere, wie z. B. sein Chromat. Allerdings sind diese verschiedenen Eigenschaften mehr an das einwertige Thallium geknüpft; denn mit Änderung der Valenz zum dreiwertigen Thallium tritt eine beträchtliche Verschiebung der Löslichkeit der Verbindungen zu Ungunsten des dreiwertigen Elementes ein.

Auf die freundliche Anregung meines hochverehrten Vorstandes, des Hofrats K. B. Hofmann, hin habe ich Verbindungen des Thalliums mit Borsäure herzustellen versucht, da krystallisierte Produkte dieser Art bisher unbekannt sind. Ich mußte mich bei dieser Arbeit auf die Darstellung von Thallboraten beschränken, weil das Thalliumoxyd und -hydroxyd infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol mit Borsäure nicht in Reaktion zu bringen war. Die erhaltenen Borate des einwertigen Thalliums zeichnen sich, wie überhaupt auch die meisten Salze dieses Elementes mit anorganischen Säuren, durch leichte Krystallisierbarkeit aus und es wurden in manchen Fällen sehr schöne, stark lichtbrechende, große Krystalle erhalten. Die krystallographischen Untersuchungen und Messungen wurden bisher nur an einem Thalliumborat¹⁾

¹⁾ Vgl. S. 776.

im mineralogischen Institut des Herrn Prof. R. Scharizer an der Grazer Universität vorgenommen und werden noch auf die anderen Borate ausgedehnt werden.

Darstellungsverfahren.

Um zu sehen, ob sich das Thallium mit einer verschieden großen Anzahl von Molekülen der Borsäure, analog den Boraten der Alkalien, verbindet, wurden verschiedene Mengen von Borsäure in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit wäßrigen Lösungen von Thallocarbonat oder -hydroxyd in Reaktion gebracht. In einigen Fällen wurden Borsäure und Thalliumcarbonat in festem Zustande und bestimmten Gewichtsverhältnissen in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen, wobei klare, durchsichtige Schmelzen erhalten wurden, die ich hernach durch Auflösen in Wasser zum Krystallisieren gelangen ließ. Hierbei wurden stets mehrere Krystallfraktionen erhalten, die, getrennt aufbewahrt, zur Analyse gelangten. Bei ganz verschiedenen Mischungsverhältnissen wurden immer wieder ganz bestimmte Fraktionen erhalten, die stets gleiche Analysenwerte in bezug auf den Krystallwasser- und Thalliumgehalt ergaben. Außer der verschiedenen elementaren Zusammensetzung wiesen die immer wiederkehrenden Krystallfraktionen auch verschiedene Krystallformen auf, so daß man mit voller Berechtigung annehmen kann, daß es sich bei den untersuchten Boraten nicht um zufällige Gemenge handelt, die gut stimmende Analysenresultate geliefert haben, sondern um Thalliumborate von ganz bestimmter chemisch einheitlicher Zusammensetzung.

Im folgenden sind nun die einzelnen Behandlungsarten angegeben, bei denen ich die verschiedenen Thalliumborate erhielt, und zwar in der Reihenfolge, wie sie in dieser Arbeit zur Darstellung und Analyse gelangten.

Nr. I. 4,68 g Thalliumcarbonat wurden mit 0,62 g Borsäure (Molekularverhältnis 1:1) in 50 ccm Wasser gelöst und durch langsames Verdunstenlassen zum Krystallisieren gebracht. Hierbei schieden sich lange Nadeln von Thalliumcarbonat ab, an deren freien Enden Krystalle eines Thalliumborats saßen, welche nur sehr schwer von den Carbonat-

Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure. 773

krystallen zu trennen waren, so daß von einer Analyse derselben abgesehen werden mußte.

Nr. II. 4,68 g Thalliumcarbonat wurden zusammen mit 1,24 g Borsäure (Molekularverhältnis 1:2) in 50 ccm Wasser aufgelöst und nach erfolgter Krystallisation wurde die erste Fraktion, im Gewichte von 0,9 g, zur Analyse verwendet, da sich dieselbe als frei von Thalliumcarbonat erwies und einheitliche Krystallformen zeigte.

0,1989 g verloren im Trockenschrank bei 130° 0,0100 g ihres Gewichtes, entsprechend 5,03 % H_2O .

0,1280 g gaben 0,1396 g TlJ , entsprechend 69,97 % Tl .

Die Thalliumbestimmungen sind bei allen Analysen mit den krystallwasserfreien Thalliumboraten ausgeführt worden und der Prozentgehalt bezieht sich ebenfalls auf das entwässerte Borat.

Nr. III. 4,68 g Thalliumcarbonat und 1,86 g Borsäure (1 Mol. : 3 Mol.) ergaben nach erfolgter Auflösung in Wasser eine Krystallfraktion eines Borats mit folgendem Krystallwasser- und Thalliumgehalt:

0,1771 g verloren beim Trocknen im Vakuum bei 130° 0,0091 g an Gewicht, entsprechend 5,14 % H_2O .

0,1677 g gaben 0,1911 g TlJ , entsprechend 70,25 % Tl .

Nr. IV. 4,68 g Thalliumcarbonat und 2,48 g Borsäure (1 Mol. : 4 Mol.) wurden ebenso wie in den ersten drei Fällen behandelt und hierbei drei Krystallfraktionen erhalten, welche untereinander sehr ähnliche Analysenresultate ergaben.

1. Fraktion. 0,2935 g zeigten beim Trocknen einen Verlust von 0,0120 g, = 5,14 % H_2O .

0,2214 g gaben 0,2513 g TlJ , = 69,98 % Tl .

Ein Teil dieser Fraktion wurde bis zur Schmelze geglüht und ebenfalls analysiert.

0,1537 g gaben 0,1759 g TlJ , = 70,20 % Tl .

Daraus ist ersichtlich, daß ein Erhitzen auf 130°—150° im Vakuum genügt, um aus dem krystallisierten Thalliumborat das ganze Krystallwasser zu vertreiben.

2. Fraktion. 0,1584 g verloren 0,0096 g an Gewicht beim Trocknen, = 6,06 % H_2O .

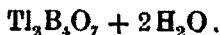
0,1488 g gaben 0,1727 g TlJ , = 71,26 % Tl .

774 Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure.

3. Fraktion. 0,7968 g verloren beim Erhitzen auf 170° 0,0426 g, = 5,35 % H₂O.

0,2698 g gaben 0,3106 g TIJ, = 71,10 % TI.

Die erhaltenen Analysenresultate weisen auf ein Thalliumborat von folgender Zusammensetzung hin:



Berechneter Wassergehalt: 6,00 %

Berechneter Thalliumgehalt: 72,34 „ „

Daß die gefundenen Werte für Thallium etwas niedriger wie der berechnete sind, ist damit zu erklären, daß das Thalliumjodid in Wasser doch etwas löslich ist, und bei Berücksichtigung seiner Löslichkeit auf eine Wassermenge von ungefähr 40—60 ccm, einschließlich der Waschwässer, korrigieren sich die erhaltenen Zahlen fast auf den berechneten Wert.

Nr. V. 4,68 g Thalliumcarbonat wurden zusammen mit 3,72 g Borsäure (1 Mol. : 6 Mol.) in einer Porzellanschale geglüht, wobei sich die Masse unter Gasentwicklung zunächst stark aufblähte. Am Ende der Reaktion hatte die geschmolzene Masse das Aussehen eines hellgelben, dicken Leimes und wies zahlreiche ziegelrote Punkte auf. Beim Erkalten wurde die Schmelze farblos glasartig. Sie wurde in 200 ccm heißen Wassers aufgelöst und zum Krystallisieren gebracht, wobei drei Fraktionen erhalten wurden. Während die ersten zwei Fraktionen einheitliche Krystallformen aufwiesen, zeigte sich die dritte Fraktion mit Borsäurekrystallen ziemlich stark unreinigt, so daß von einer Analyse dieser Fraktion abgesehen werden konnte.

1. Fraktion. 1,2962 g verloren beim Trocknen 0,0706 g, entsprechend 5,45 % H₂O.

0,4967 g gaben 0,5629 g TIJ, = 69,90 % TI.

2. Fraktion.

1,5598 g gaben 0,1370 g Trockenverlust = 8,75 % H₂O.

0,3579 g gaben 0,3734 g TIJ, = 64,32 % TI.

Nach den Analysenresultaten ergibt sich für die erste Fraktion das gleiche Thalliumtetraborat, wie das vorstehend erhaltene (TI₂B₄O₇ + 2H₂O), und für die zweite Fraktion ein Thalliumhexaborat mit 3 Mol. Krystallwasser:



Berechneter Wassergehalt: 7,85 %

Berechneter Thalliumgehalt: 64,95 „ „

Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure. 775

Nr. VI. 4,68 g Thalliumcarbonat und 4,96 g Borsäure (1 Mol. : 8 Mol.) wurden wie im vorhergehenden Falle trocken zusammengesmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, worauf beim Auskrystallisieren folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. Fraktion. 0,8005 g erlitten beim Erhitzen auf 170° einen Gewichtsverlust von 0,1247 g, = 15,58 % H₂O.

0,1642 g gaben 0,1363 g TlJ, = 52,18 % Tl.

2. Fraktion. Dieselbe wies besonders schöne, farblose und durchsichtige Krystalle auf, welche einen Durchmesser von 2—3 mm besaßen.

1,4298 g zeigten einen Trockenverlust von 0,1277 g = 8,93 % H₂O.

0,3029 g gaben 0,3156 g TlJ = 64,34 % Tl.

3. Fraktion. In dieser Fraktion war beträchtlich viel freie Borsäure. Das Gemenge schmolz im Wäggläschen beim Trocknen schon bei einer Temperatur von 120° zu einer glasigen Masse zusammen, die an der Wand festhaftete und nur schwer zu entfernen war. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 35,41 %.

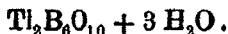
In einem auffallenden Gegensatze zu der ersten Fraktion von Nr. V steht die erste Fraktion von Nr. VI, deren Thalliumgehalt so beträchtlich niedriger ist, während die zweite Fraktion wiederum in beiden Fällen gleiche Werte aufweist. Die erste Fraktion von Nr. VI entspricht nach dem Analysenresultat dem folgenden Borate:



Berechneter Wassergehalt: 15,69 % H₂O.

Berechneter Thalliumgehalt: 52,69 % Tl.

In der zweiten Fraktion dagegen findet sich wieder das Thalliumhexaborat vor:



Nr. VII. In diesem Versuche wurden 9,36 g Thalliumcarbonat mit 12,4 g Borsäure (1 Mol. : 10 Mol.) aus rein wäßriger Lösung zum Auskrystallisieren gebracht.

1. Fraktion = 10,2 g.

0,5787 g verloren beim Entwässern 0,0590 g an Gewicht, entsprechend 10,19 % H₂O.

0,2798 g gaben 0,2654 g TlJ = 58,47 % Tl.

Berechnet für $\text{Tl}_2\text{B}_8\text{O}_{13} + 4 \text{H}_2\text{O}$: 9,28 % H₂O
58,00 % Tl.

776 Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure.

2. Fraktion = 4 g.

0,7310 g zeigten einen Wasserverlust von 0,0981 g = 12,74% H₂O.
0,5899 g gaben 0,4802 g TlJ = 50,19% Tl.

Berechnet für Tl₂B₁₂O₁₈ + 7 H₂O: 12,99% H₂O
49,52% Tl.

Die dritte Fraktion war stark mit freier Borsäure durchsetzt und schmolz bei 160° zu einer durchsichtigen, glasigen Masse zusammen. Der Gewichtsverlust beträgt hierbei 37,35%. Nach den erhaltenen Analysenresultaten dieses Versuches ist ebenso wie im Versuche Nr. V ein Ansteigen der Borsäurebindung von der ersten zu der zweiten Fraktion zu beobachten, nur sind die Bindungsgrößen der Borate von Nr. VII doppelt so groß wie bei Nr. V.

Vergleichstabelle.

	1. Fraktion	2. Fraktion
Nr. V.	Tl ₂ B ₆ O ₇ + 2 H ₂ O	Tl ₂ B ₆ O ₁₀ + 3 H ₂ O.
Nr. VII.	Tl ₂ B ₆ O ₁₃ + 4 H ₂ O	Tl ₂ B ₁₂ O ₁₈ + 7 H ₂ O.

Nr. VIII. Eine kochende Lösung von Thalliumcarbonat wurde mit Borsäure so lange versetzt, bis die Lösung sauer reagierte, dann noch 10 Minuten lang gekocht und filtriert. Das abgekühlte Filtrat gab nach 24 Stunden eine Krystallfraktion mit schön ausgebildeten Krystallen. Dieselben gehören nach Untersuchungen, für die ich dem Vorstande des mineralogisch-petrographischen Instituts, Herrn Professor Scharizer, zu besonderem Danke verpflichtet bin, dem monoklinen System an, wobei Zwillingsformen nach {100} vorherrschen.¹⁾

0,3646 g verloren 0,0352 g = 9,65% H₂O.

0,3226 g gaben 0,2610 g TlJ = 49,87% Tl.

Berechnet für Tl₂B₁₂O₁₈ + 5 H₂O: 9,64% H₂O.
49,52% Tl.

Nr. IX. Eine alkoholische Lösung von Borsäure wurde mit einer wäßrigen Lösung von Thalliumhydroxyd bis zu schwach saurer Reaktion versetzt. Das erhaltene Krystallisat zeigte folgendes Analysenresultat:

0,3989 g verloren 0,0563 g = 14,30% H₂O.

0,3071 g gaben 0,2821 g TlJ = 52,60% Tl.

¹⁾ a : b : c 1,556 : 1 : 1,920 η = 94,20°. Beobachtet wurden die Flächen {100} {010} {001} {110} {111} {102} {102} {011} u. {012}.

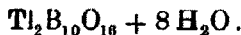
Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure. 777

Nr. X. Eine kochend gesättigte alkoholische Lösung von Borsäure wurde heiß mit einer Lösung von Thalliumhydroxyd so lange versetzt, bis rotes Lackmuspapier blau und blaues rot gefärbt wurde, und dann 24 Stunden lang stehen gelassen. Die Analyse des auskrystallisierten Borates ergab nachfolgende Werte:

0,9160 g verloren 0,1461 g = 15,95 % H_2O .

0,2202 g gaben 0,1880 g TlJ = 52,63 % Tl .

Die erhaltenen Analysenwerte der Thalliumborate aus Nr. IX und Nr. X stimmen besonders in bezug auf den Thalliumgehalt gut für ein Thalliumdekaborat:



Berechnet: 15,69 % H_2O

52,71 % Tl .

Aus all den bisher angeführten Versuchen geht hervor, daß man durch gemeinsames Auflösen von Thalliumcarbonat oder -hydroxyd mit Borsäure in verschiedenen Gewichtsverhältnissen immer wieder zu Thalliumboraten gelangt, die eine gleiche Zusammensetzung sowohl hinsichtlich ihres elementaren Aufbaues wie auch des Krystallwassergehaltes aufweisen.

Darstellung eines Thalliumperborates.

Es wurden bei diesen Versuchen zunächst 7,5 g von Thalliumsulfat durch Entfernung der Schwefelsäure mittels Baryumhydroxyd in das Thallohydroxyd übergeführt und die wäßrige Lösung des letzteren nach Zusatz von 2 g Borsäure auf 150 ccm eingeeengt. Nach dem Erkalten wurden zu dieser Lösung 20 ccm 30prozent. Perhydrol Merck zugesetzt, worauf sofort ein weißer amorpher Niederschlag entstand. Derselbe wurde nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte auf einem Büchnerschen Trichter abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Seine Menge betrug lufttrocken 5 g. Der größere Teil der reinweißen Substanz wurde in einem Pulvergläschen mit eingeschlifftem Stöpsel verwahrt, während der Rest offen auf einem Uhrglas stehen gelassen wurde. Durch eine Reihe angestellter Versuche wurde die Natur dieses neu gebildeten Körpers festgestellt, der als ein Perborat des Thalliums erkannt wurde.

Eigenschaften des Thalliumperborates.

Um zu sehen, wie sich der neue Körper der Wärme gegenüber verhält, brachte ich etwas davon in ein Probierringlas und hielt dieses in eine klein gestellte Bunsenflamme; im nächsten Moment trat eine explosionsartige Zersetzung ein, wonach in dem Gläschen ein schwarzbrauner Rückstand verblieb, der bei stärkerem Glühen zu einer gelben, durchsichtigen Masse zusammenschmolz, die dem Glase fest anhaftete. Dann wurde ein Teil des ursprünglichen weißen Körpers in einer Epruvette in destilliertem Wasser suspendiert und langsam erwärmt.

Schon bei einer Temperatur von 30° — 40° zeigte sich eine ziemlich starke Gasbildung, die bei weiterem Erhitzen recht stürmisch wurde. Ein glimmender Holzspan, der in das entweichende farb- und geruchlose Gas getaucht wurde, fing sofort zu brennen an, womit das entweichende Gas als Sauerstoff erkannt wurde.

Als ich etwas von der Substanz mit Salzsäure übergieß und erwärmte, entwich Chlorgas, das an der Farbe und dem Geruch leicht zu erkennen war.

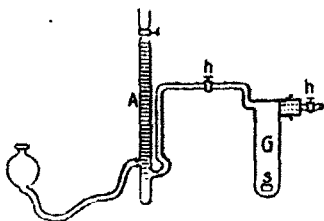
Eine Lösung von KMnO_4 wurde durch Zusatz des Körpers sofort unter Abscheidung von Braunstein entfärbt, desgleichen eine verdünnte Fuchsinlösung. Eine Lösung von Silbernitrat wurde zu metallischem Silber reduziert. Alle diese Reaktionserscheinungen drängten zu der Deutung, daß sie durch naszierenden Sauerstoff bedingt würden. Daß man auch die Bildung von Wasserstoffsperoxyd beim Auflösen des Körpers in Wasser annehmen konnte, dafür sprachen die nachfolgenden angestellten Versuche.

Eine Lösung von Kaliumdichromat wurde mit etwas konz. Schwefelsäure versetzt und mit Äther überschichtet. Nach Zusatz einer ganz geringen Menge des Thalliumperborats, als welches ich den Körper bereits anzusprechen wagte, färbte sich die Ätherschicht intensiv blau.

Beim Eintauchen eines mit Jodkaliumstärkekleister getränkten Streifens von Filtrierpapier in die entweichenden Wasserdämpfe nach erfolgtem Zusatz des Perborats in heißes Wasser trat deutliche Violettfärbung des Papierstreifens auf.

Bestimmung des frei werdenden Sauerstoffes.

Um die Menge von Sauerstoff zu bestimmen, welche beim Erhitzen des Thalliumperborats in Wasser entweicht, bediente ich mich eines hierzu erdachten Verfahrens, welches zu recht gut übereinstimmenden Resultaten führte. Bei Ausführung der Bestimmungen erwies es sich als vorteilhaft, die Substanz vorher in Pastillenform zu bringen. Das Gewicht der einzelnen Pastillen schwankte zwischen 0,3—0,5 g. Der Apparat, mit dem die Bestimmungen ausgeführt wurden, ist in der nachstehenden Zeichnung schematisch dargestellt und besteht im wesentlichen aus einem Azotometer, wie es bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas gebräuchlich ist.



A = Azotometer.

G = Gefäß zum Aufnehmen
der Substanz *s*.

h = Glashahn.

Der Gang der Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen: Zunächst wird das Azotometer mit ausgekochtem und abgekühltem destilliertem Wasser gefüllt; dann wird durch Öffnen des Hahnes *h* und Hochheben der Birne das Wasser in das Gefäß *G* fließen gelassen, in welches vorher die abgewogene Substanzpastille gebracht worden ist. Nachdem alles mit Wasser gefüllt ist, wird das Gefäß *G*, dessen nach außen führender Hahn abgesperrt sein muß, von oben her langsam und vorsichtig erhitzt. Der hierbei frei werdende Sauerstoff wird in *A* aufgefangen. Um auch die letzten Sauerstoffbläschen aus dem Gefäße *G* und dem Verbindungsröhrchen nach *A* zu bringen, wird das Gefäß *G* bis zum Sieden erhitzt und die Wasserdämpfe treiben allen Sauerstoff nach *A*. Nach Entfernung der Flamme füllt sich alles infolge Kondensation und entstehenden Vakuums mit Wasser wieder an.

Analysenresultate.

0,3853 g gaben 25,2 ccm Sauerstoff ($t = 18^\circ$, $p = 731$ mm) = 8,43% O.

0,2955 g gaben 19,5 ccm ($t = 20^\circ$, $p = 730$ mm) = 8,44% O.

Unbeständigkeit des Thalliumperborats.

Der Teil des Thalliumperborats, welcher in dem mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel ziemlich dicht verschlossenen Glasgefäße aufbewahrt wurde, zeigte bereits am zweiten Tage eine gelbliche Verfärbung und war am vierten Tage ganz schwarzbraun. Eine Probe dieses so veränderten Körpers zeigte, als derselbe mit Wasser in einer Eprouvette erhitzt wurde, keine Gasbildung mehr und war auch im Wasser unlöslich. Zu einem gleichen Körper gelangte ich rascher, als ich Ozon über das Perborat leitete. Es spaltet sich demnach schon bei Zimmertemperatur Sauerstoff von dem Thalliumperborat ab, der in statu nascendi das einwertige Thallium in eine unlösliche Verbindung des dreiwertigen Thalliums überführt. Daß sich diese Umwandlung nicht bei dem offenstehenden Thalliumperborat vollzog, ist wohl damit zu erklären, daß der frei werdende Sauerstoff durch die umgebende Luft stark verdünnt und inaktiviert wird. Auch die Feuchtigkeit spielt bei der Umwandlung insofern eine Rolle, als gut mit Alkohol und Äther entwässertes Perborat viel längere Zeit zur Umwandlung in das schwarzbraune Produkt braucht, als ein weniger gut entwässertes.

Wenn man zu Thalliumcarbonat Wasserstoffsuperoxyd bringt, so erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, die bis zum Sieden führt, ein heftiges Aufbrausen und Sauerstoffentwicklung und es resultiert gleichfalls ein in Wasser unlösliches, schwarzbraunes Hydroxyd des dreiwertigen Thalliums, das also mit Borsäure keine Verbindung bilden zu können scheint.

Darstellungsmöglichkeit nur eines einzigen Thalliumperborats.

Da man in Anbetracht der großen Reihe von Thalliumboraten vermuten konnte, daß es vielleicht auch verschiedene Thalliumperborate geben werde, unterwarf ich sowohl die bereits dargestellten Thalliumborate als auch Lösungen von Thalliumhydroxyd und Borsäure in verschiedenen Gewichtsverhältnissen der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd.

Nr. I. 1 g des Thalliumtetraborates wurde in 10 ccm Wasser gelöst und hierauf mit 10 ccm Perhydrol und 30 ccm absolutem Alkohol versetzt. Der entstandene schneeweiße Niederschlag wurde nach 12 Stunden abgesaugt und mit Alkohol-Äther gewaschen und getrocknet; sein Gewicht betrug 0,9 g. Aus dem Filtrat wurde nach dem Eindampfen bis zur Trockne ein Rückstand im Gewichte von 0,15 g erhalten.

Sauerstoffbestimmung.

0,3086 g gaben 20,7 ccm O ($t = 20^{\circ}$, $p = 783$ mm), entsprechend 8,61% O.

Nr. II. 5 g Thalliumcarbonat und 4 g Borsäure wurden unter Erwärmen in 120 ccm Wasser gelöst und mit so viel Alkohol versetzt, daß eben noch kein Niederschlag entstand (ca. 20–30 ccm). Dann wurden zu dieser Lösung 40 ccm Perhydrol gegossen, worauf sofort ein voluminöser Niederschlag entstand, der sich rasch absetzte. Seine Menge betrug nach dem Waschen mit Äther-Alkohol und mehrstündigem Trocknen im Exsiccator fast 8 g. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen einen Trockenrückstand von 2,3 g, der noch stark thalliumhaltig war.

Die Sauerstoffbestimmung dieses Perborats ergab folgendes Resultat:

0,3500 g gaben 23,5 ccm O ($t = 20^{\circ}$, $p = 732$ mm), entsprechend 8,61% O.

Nr. III. 10 g Thalliumcarbonat und 10 g Borsäure wurden in 180 ccm Wasser gelöst und mit 80 ccm Alkohol und 60 ccm Perhydrol versetzt. Der entstandene Niederschlag zeigte nach dem Waschen mit Äther-Alkohol und Trocknen ein Gewicht von 14 g. Das Filtrat ohne Waschflüssigkeit wurde noch mit 50 ccm 96prozent. Alkohols versetzt, wobei ein Niederschlag im Gewicht von 1,7 g ausfiel. Das Filtrat von diesem letzteren Niederschlage wurde auf ein Volumen von ungefähr 50 ccm auf dem Wasserbade eingeengt, wobei nach dem Erkalten ein krystallinischer Niederschlag erhalten wurde, der sich als fast frei von Thallium und nur aus Borsäure bestehend erwies. Sein Gewicht betrug etwas über 3 g. Das Filtrat von der Borsäurefraktion ergab nach dem Eindampfen einen Trockenrückstand im Gewichte von 2 g, der wiederum stark thalliumhaltig war.

Die Untersuchung des Thalliumperborats ergab folgendes Resultat:

0,8274 g gaben 22,6 ccm O ($t = 22^\circ$, $p = 728$ mm), entsprechend 8,74% O.

Nr. IV. 10 g Thalliumcarbonat und 5 g Borsäure wurden in 100 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 25 ccm Alkohol und 50 ccm Perhydrol zugesetzt. Das erhaltene Thalliumperborat, im Gewichte von 12 g, wurde der größten Menge nach in lufttrockenem Zustande nach erfolgtem Waschen mit Äther-Alkohol in ein Glasgefäß gebracht, so daß dieses ganz voll war, hierauf wurde das Gefäß mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen. Als ich am Morgen des nächstfolgenden Tages nachsah, war das allerdings nicht starkwandige Glas in Bruchstücke zerrissen und der Inhalt zerstäubt. Das zusammengefeigte Pulver schloß ich abermals luftdicht, jedoch in ein starkwandiges Glas, ein. Es verfärbte sich dann in den folgenden 8 Tagen bräunlich und ergab schließlich den schwarzbraunen Körper, aus dem kein Sauerstoff freigemacht werden konnte. Eine Analyse des noch frischen Präparates lieferte folgendes Resultat.

0,4365 g gaben 27,6 ccm O ($t = 20^\circ$, $p = 733$ mm), entsprechend 8,08% O.

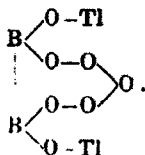
Nr. V. 15 g Thalliumcarbonat und 10 g Borsäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, worauf 50 ccm Alkohol und 75 ccm Perhydrol zugesetzt wurden. Das ausgefallene Thalliumperborat, im Gewichte von ungefähr 20 g, wurde zuerst am Absaugetrichter mit Alkohol und Äther gewaschen, dann in einer größeren Menge (ca. 200 ccm) Äther suspendiert, abermals abgesaugt und im Exsiccator 4 Stunden lang im Vakuum getrocknet. Es lag die Vermutung nahe, daß vielleicht ein geringer Feuchtigkeitsgehalt die Umsetzung bedingen könne. Ich füllte damit abermals ein Gefäß voll an, verschloß letzteres luftdicht und hüllte es in dunkles Papier ein, um es auch vor Licht zu schützen. Doch auch unter diesen Verhältnissen, allerdings in einer längeren Zeit, erst am dritten Tage nämlich, begann die Verfärbung und Zersetzung. Ein Teil des Perborats, das ich offen stehen ließ, färbte sich nur ganz wenig lichtgelb, ging nach dreiwöchigem Stehen zwar klar in Lösung, entwickelte jedoch nur sehr wenig Sauerstoff.

Die Analyse einer Probe des frischen Präparates ergab folgendes Resultat:

0,3086 g gaben 21 ccm O ($t = 20^\circ$, $p = 783$ mm), entsprechend 8,73 % O.

Zusammensetzung des Thalliumperborats.

Aus den untereinander gut übereinstimmenden Analysen der auf verschiedene Weise dargestellten Thalliumperborate ergibt sich zunächst die eine Tatsache, daß man durch Behandlung verschiedener Thalliumborate in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Perhydrol nur zu einem Thalliumperborat gelangt. Weiter läßt die gefundene Menge des beim Auflösen und Erhitzen des Perborats in Wasser freiwerdenden Sauerstoffs auf folgende Zusammensetzung schließen:



Berechnet für $\text{Tl}_2\text{B}_2\text{O}_7$,
wenn 3 Atome O frei werden:
8,65 % O.

Gefundene Sauerstoffmengen:


8,43 %
8,44 „
8,61 „
8,61 „
8,74 „
8,08 „
8,78 „

Mittlere Menge: 8,52 %

Thalliummetaborat als Vorstufe des Perborats.

Um zu erfahren, welches Thalliumborat dem Perborate als Vorstufe zugrunde liegt, löste ich unter Erwärmen 3 g des Perborats in destilliertem Wasser auf und dampfte die nach dem Entweichen des Sauerstoffs erhaltene klare Lösung langsam bis zu einem festen Rückstande ein. Derselbe war zunächst glasig durchsichtig, dann trübte er sich milchig weiß und veränderte sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade in der Weise, daß schließlich ein ziegelroter Körper vorlag. Letzterer löste sich jedoch im Wasser wiederum klar und farblos auf. Diese Lösung wurde nun abermals auf ein geringes Volumen eingengt und der Krystallisation über-

784 Buchtala: Verbindg. des Thalliums mit Borsäure.

lassen. Die farblosen Krystalle, welche anschossen, waren strahlig angeordnet und bestanden aus keilförmigen Nadeln, deren Spitzen gegen das Zentrum zu gerichtet waren: 

Die erste Krystallfraktion wurde lufttrocken der Analyse unterworfen, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

0,8919 g verloren beim Erhitzen im Trockenschrank auf 150° unter Rotfärbung 0,0819 g an Gewicht, = 3,58% H₂O.

0,2621 g der trockenen Substanz gaben 0,3510 g TlJ, = 82,56% Tl.

Berechnet für Tl₂B₄O₇ + 1 H₂O:

Wasser: 3,52

Thallium: 82,59

Gefunden:

3,58%

82,56% "

Das rote Thalliummetaborat verliert bei längerem Stehen an der Luft seine rote Farbe und wird schwarzbraun.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit wird am besten durch nachstehende Tabelle ersichtlich, aus der hervorgeht, daß das Thallium, ähnlich wie die Alkalimetalle, verschiedene Borate zu bilden imstande ist. Dabei ist auffallend das fast regelmäßige Aufsteigen des Krystallwassergehaltes mit steigendem Borsäuregehalt.

Durch Behandlung der verschiedenen Thalliumborate mit Wasserstoffsuperoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung gelangt man nur zu einem Perborat, welches als Superoxyd des Thalliummetaborats aufgefaßt werden muß, wodurch das Thallium ebenfalls an die Alkalimetalle erinnert, welche auch Perborate der Metaborate aufweisen.

Übersichtstabelle der gefundenen Thalliumborate einschließlich des Thalliumperborats.

1. Tl₂B₄O₇ (Thalliumperborat).
2. Tl₂B₄O₈ + 1 H₂O.
3. Tl₂B₄O₉ + 2 H₂O.
4. Tl₂B₄O₁₀ + 3 H₂O.
5. Tl₂B₄O₁₁ + 4 H₂O.
6. Tl₂B₄O₁₂ + 5 H₂O.
7. Tl₂B₄O₁₃ + 6 H₂O.
8. Tl₂B₄O₁₄ + 7 H₂O.

Zum Vergleiche sei noch der Krystallwassergehalt der Borate der Alkalimetalle zusammengestellt:

Polyborate		Tl	K	Na	Li	Cs
Tetraborat	Mol.:	2	0, 4, 5, 5 $\frac{1}{2}$, 6	0, 4, 5, 10	5	—
Hexaborat	„	3	5 u. 6	0	6	0
Octaborat	„	4	—	10	0, 10	—
Dekaborat	„	8	8	—	—	—
Dodekaborat	„	5 u. 7	10	—	—	—

Während das Thalliummetaborat 1 Mol. H_2O enthält, kennt man Na-Metaborate mit 0, 4, 4 $\frac{1}{2}$, 5 $\frac{1}{2}$, 6 und 8 Mol. H_2O , das K-Metaborat ist wasserfrei oder bindet 3 Mol. H_2O , das entsprechende Salz des Li 16 Mol.; vom Rb kennt man ein wasserfreies Metaborat und eines mit 6 Mol. H_2O . Es ist bemerkenswert, daß sonach das Thallium trotz seiner Ähnlichkeit im sonstigen Verhalten mit dem Kalium, was den Gehalt an Krystallwasser betrifft, nur beim Dekaborat mit demselben, sonst mit keinem der anderen Alkalimetalle übereinstimmt.

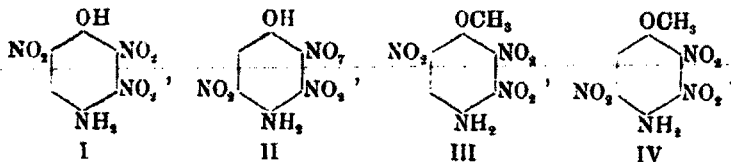
Graz, im August 1913.

Konstitution der Trinitro-p-aminophenole und der Trinitro-p-anisidine;

von

Frédéric Reverdin und Raphael Meldola.

Das eine der beiden theoretisch möglichen Trinitro-p-aminophenole I und II wurde zuerst im Jahre 1906 als Acetylderivat¹⁾ erhalten, während die freie Base drei Jahre später beschrieben wurde.²⁾



¹⁾ Trans. 89, 1935.

²⁾ Meldola und G. Hay, Trans. 95, 1380 (1909).

Das erste der entsprechenden Trinitro-p-anisidine wurde 1909 durch Nitrierung von Benzoyl-p-anisidin¹⁾ dargestellt, das zweite 1910 durch Methylieren des in Frage stehenden Trinitro-p-acetylaminophenols und Verseifen des Acetyl-derivates.²⁾

Die Isomerie der beiden Trinitro-p-anisidine geht hervor aus dem Unterschied ihrer Schmelzpunkte und ihrer Eigenschaften:

Reverdin:	Acetylderivat, Schmp. 242°, freie Base, Schmp. 127°—128°.
Meldola und Kuntzen:	Acetylderivat, Schmp. 194°, freie Base, Schmp. 138°—139°.

Das Hauptinteresse an diesen beiden Trinitroverbindungen besteht darin, daß die eine ihrer Nitrogruppen äußerst beweglich ist. Diese Eigenschaft ist besonders von dem einen von uns und seinen Mitarbeitern dazu benutzt worden, eine Reihe von Imidazolen und Derivaten zu synthetisieren. Diese Art von Synthesen zeigt, daß im Trinitroacetylaminophenol und im zugehörigen Trinitroacetylanisidin vom Schmp. 194° die bewegliche Nitrogruppe in Orthostellung zur Acetaminogruppe steht, und aus diesem Grunde hat man immer vermutet, daß die Nitrogruppe der Stellung 3 die bewegliche sei. Nachherige Untersuchungen, deren Ergebnisse später veröffentlicht werden sollen, habe diese Annahme bestätigt.

Außerdem wurde durch die Autoren³⁾ gezeigt, daß beim Diazotieren des Trinitro-p-anisidins vom Schmp. 127° ebenfalls die in Stellung 3 befindliche Nitrogruppe eliminiert wird. Andererseits jedoch, und nach den Ergebnissen der Untersuchungen, die wir in dieser Abhandlung beschreiben, werden wir sehen, daß unter dem Einfluß basischer Zersetzungen die Nitrogruppe der Stellung 2 in diesem selben Trinitro-p-anisidin durch verschiedene Reste ersetzt wird.⁴⁾

Wir sind also zu der allgemeinen Folgerung gelangt, daß im Trinitroacetylaminophenol, im Trinitro-p-anisidin vom

¹⁾ Reverdin, Arch. Sc. phys. nat. 27, 388.

²⁾ Meldola u. Kuntzen, Trans. 97, 444 (1910).

³⁾ Trans. 97, 1204 (1910).

⁴⁾ Über diesen Gegenstand vgl. auch: Arch. Sc. phys. nat. 29, 476 (1910).

Schmp. 138°—139° und in seinem Acetylderivat vom Schmp. 194° immer die in 3 befindliche Nitrogruppe beweglich ist, während im isomeren Trinitro-p-anisidin vom Schmp. 127° die Nitrogruppe in 2 unter dem Einfluß basischer Agentien beweglich ist, sowie die Nitrogruppe in 3 bei Diazotierung unter dem Einfluß der benachbarten Diazogruppe.¹⁾

Die für diese beiden Serien von Derivaten vorgeschlagene Konstitution war durch indirekte Beweise begründet. Man war zu der Vermutung gekommen, daß das ursprüngliche Trinitroacetylaminophenol die in 2, 3, 5 trinitrierte Verbindung sei (Formel II).

Obschon wir diese indirekten Beweise in früheren Mitteilungen des öfteren zusammenfaßten, glauben wir, dies nochmals tun zu sollen; denn wir werden in dieser Abhandlung zeigen, daß die zuerst erhaltene Verbindung in Wirklichkeit ein in 2, 3, 6 trinitriertes Derivat ist, und daß die Stellung der dritten Nitrogruppe des Trinitro-p-anisidins auch abgeändert werden muß. Daraus geht hervor, daß das Trinitro-p-anisidin vom Schmp. 127° zum Trinitroderivat 2, 3, 5 wird, wie dies übrigens bei Entdeckung dieser Substanz²⁾ auch vermutet worden war, trotzdem man damals keinen direkten Beweis dafür vorzubringen hatte.

Man kann in kurzem wie folgt die Tatsachen zusammenfassen, welche uns dazu geführt haben, der dritten Nitrogruppe die Stellung 5 zuzuweisen.

Das Diacetyl-p-aminophenol, das Nitro-3-diacetyl-, das Monoacetyl-p-aminophenol und das Dinitro-2, 3-p-acetylaminophenol³⁾ ergeben alle das ursprüngliche Trinitroderivat, wenn die Nitrierung so weit als möglich getrieben wird, gleichgültig, wie die anderen Bedingungen sind.

Andererseits ist das Dinitro-2, 6-p-acetylaminophenol (Acetylisopikraminsäure) nicht geneigt, in das Trinitroderivat überzugehen, welches auch die Reaktionsbedingungen seien.

¹⁾ Fürstenberg gelangte zu einem ähnlichen Schluß im Falle des Trinitro-2, 3, 5-p-phenetidins. Dissertation eingereicht bei der Faculté des sciences der Universität Genf. Genf 1913, Druckerei E. Chaulmontet.

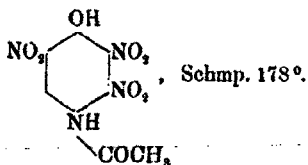
²⁾ Arch. Sc. phys. nat. 27, 396 (1909).

³⁾ Trans 91, 1481 (1907).

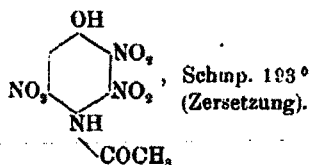
Die Nitrierung des Diacetyl-p-aminophenols mittels rauchender Salpetersäure liefert zuerst das in 3 mononitrierte Derivat, dann das 3,5-Dinitroderivat.¹⁾ Beim energischen Nitrieren mit einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure erhält man das zuerst beschriebene Trinitroderivat. Daraus schien hervorzugehen, daß unter gewissen Bedingungen die Nitrogruppe in 5 nach Stellung 6 wandern kann, oder daß die vorgehende Verseifung der o-Acetylgruppe die folgende Nitrierung des Nitro-3-acetylamino-4-phenols gestattet, das in diesem Falle, wie bekannt, das Trinitroderivat liefert. Durch diese indirekten Beweise schien es aber, daß die dritte Nitrogruppe des Trinitroacetylaminophenols in Stellung 5 zu finden sein müßte und daß das Gleiche für das entsprechende Trinitro-p-anisidin gelte.

Aber der direkte Beweis, den wir in dieser Mitteilung erbringen, daß die fragliche Nitrogruppe in Wirklichkeit die Stellung 6 einnimmt, hat uns veranlaßt, die Darstellung des noch unbekanntem in 2,3,5 trinitrierten Körpers zu suchen. Wie unten gezeigt wird, konnten wir sein Acetylderivat, unter gewissen Vorsichtsmaßregeln, beim Nitrieren des Dinitro-3,5-mono- oder diacetylaminophenols erhalten.

Die korrigierten Formeln sind also:



Freie Base, Schmp. 145° (Zersetz.).
Entsprechendes Methoxyderivat,
Schmp. 194°.



Freie Base, unbekannt.
Entsprechendes Methoxyderivat,
Schmp. 242°.

Die sehr große Beweglichkeit der Nitrogruppe Stellung 3 des in 2,3,6 trinitrierten Derivats, rührt zweifellos von dem Umstand her, daß diese Gruppe sich zu einer der anderen Nitrogruppen in Orthostellung befindet und in Parastellung zur anderen. Dies entspricht der allgemeinen Regel der Eliminierung einer Nitrogruppe beim Diazotieren der Dinitroanisidine.²⁾

¹⁾ Reverdin u. Dresel, Arch. Sc. phys. nat. 19, 353 (1905).

²⁾ Trans. 89, 923 (1908) und 91, 1474 (1907); vgl. auch Crossley u. Pratt, Über Trinitro-o-xylole. Trans. 103, 952 (1913).

Die Tatsache, daß eine der Nitrogruppen in der Reihe 2,3,5 so beweglich ist, wird durch die Leichtigkeit erwiesen, mit welcher das Trinitro-2,3,5-p-anisidin mit den Basen reagiert.¹⁾

Die Bedingungen jedoch, welche die Beweglichkeit bewirken, müssen noch einer näheren Prüfung unterzogen werden.

Experimenteller Teil.

Konstitution des Trinitro-p-anisidins vom Schmelzpunkt 127°.

Um durch einen direkten Beweis die Konstitution des Trinitro-p-anisidins vom Schmp. 127° festzulegen, hat man zuerst versucht, das entsprechende Trinitroaminophenol durch Eliminierung der Methylgruppe zu erhalten. Zu diesem Zweck erhitzte man die Substanz im Einschlußrohr 3 Stunden lang mit 30 Prozent. Salzsäure auf 150°. So erhielt man ein Gemisch von phenolartigen und nicht phenolartigen Körpern mit einer Verbindung, die Chlor enthält. Die Resultate waren jedoch nicht scharf genug, um die Hauptfrage, betreffend die Stellung der Nitrogruppen, aufzuklären. Sie zeigten bloß, daß unter diesen Bedingungen die Methylgruppe teilweise entfernt wird, und daß die gebildeten Produkte von Nebenreaktionen, hervorgerufen durch die Unbeständigkeit des Trinitroaminophenols selbst, herrühren.

Man versuchte auch, die Aminogruppe in bekannter Weise zu entfernen (Zersetzung des Diazoderivats), ohne daraus auf die Konstitution des Trinitroanisidins schließen zu können. Immerhin konnte man in diesem Falle gewisse definierte Substanzen isolieren und zeigen, daß eine Nitrogruppe bei der Diazotierung entfernt wird. Dies bestätigt das Resultat, welches wir in einer vorangehenden Mitteilung bekannt gegeben haben.²⁾

Obschon die Konstitution dieser Verbindungen nicht bestimmt worden war, konnten trotzdem ihre Eigenschaften genügend festgelegt werden, um eine vorläufige Beschreibung zu

¹⁾ Arch. Sc. phys. nat. 29, 476 (1910).

²⁾ Trans. 97, 1204 (1910).

790 Reverdin u. Meldola: Trinitro-p-aminophenole etc.

gestatten, bevor wir diesen Teil unserer Untersuchungen weiter entwickelten.

Das Trinitroanisidin wurde auf dem Wasserbade in $2\frac{1}{2}$ Teilen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach Abkühlen dieser Lösung auf -5° führte man gepulvertes Natriumnitrit in geringem Überschuß in bezug auf die theoretisch erforderliche Menge ein, unter Rühren und Kühlhalten der Reaktionsmasse. Darauf goß man die so erhaltene dicke Flüssigkeit in Alkohol und erhitzte auf dem Wasserbade, bis die Lösung mit β -Naphtol bei Gegenwart von Natronlauge keine Färbung mehr gab. Der Alkohol wurde abdestilliert, Wasser zugegeben und die durch Sodalösung alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten desselben bleibt ein öliger Rückstand, welcher nicht krystallisiert oder identifiziert werden konnte, aber sehr wahrscheinlich einen Methyläther des Trinitrophenols darstellt.

Die alkalische Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und von neuem mit Äther extrahiert, welcher in fester und krystalliner Form das Hauptprodukt der Reaktion (etwa 70%) abscheidet. Es setzt sich aus zwei Substanzen zusammen, die bei der Analyse dieselben Resultate ergeben.

Die eine, welche sich vorwiegend bildet, scheidet sich aus der heißen, wäßrigen Lösung in Form von gelbbraunen Krystallen aus, die nach Reinigung durch Krystallisation in Benzol sehr schöne, strohgelbe Nadeln vom Schmp. 181° darstellen.

Die zweite, die man aus den Mutterlaugen der wäßrigen Krystallisation gewinnt und die sehr löslich ist, fällt aus der mit Salzsäure versetzten wäßrigen Lösung in schönen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 114° .

Die Analyse zeigt, daß diese beiden Verbindungen Monomethyläther von Dinitrodihydroxybenzol darstellen.

Schmp. 181° .

0,1208 g gaben 13,3 ccm N bei 18° und 766 mm.

0,1308 g gaben 0,1384 g CO_2 und 0,0349 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$:

C	39,25
H	2,80
N	13,08

Gefunden:

39,28 %
2,96 „
12,76 „

Reverdin u. Meldola: Trinitro-p-aminophenole etc. 791

Schmp. 114°.

0,0816 g gaben 10,2 ccm N bei 27° und 720 mm.

0,1174 g gaben 0,1690 g CO₂ und 0,0812 g H₂O.

Berechnet für C₇H₆O₆N₃:

C 39,25

H 2,80

N 13,08

Gefunden:

39,25%

2,95 „

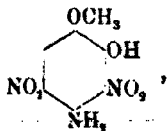
13,04 „

Diese beiden Produkte verhalten sich genau gleich bei der Reduktion. Sie liefern Diamine, welche gewisse Charakteristika von o-Diaminen besitzen; aber es bleibt immerhin zu entscheiden, ob es wirklich solche Verbindungen sind.

Dinitro-4,6-guajakol mittels Trinitro-p-anisidin vom Schmp. 127°.

In einer früheren Mitteilung haben wir gezeigt, daß in den Verbindungen, die eine bewegliche Nitrogruppe enthalten, diese in einigen Fällen durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden kann, indem man die Substanz mit einer Lösung von Natriumacetat kocht. So ist es der Fall beim Trinitro-2,3,6-chinondiazid (dem man früher die Formel eines Trinitro-2,3,5-chinondiazids zuschrieb¹⁾ und beim Trinitro-p-anisidin vom Schmp. 127°.²⁾

Die Verbindung, erhalten durch Einwirkung einer alkoholischen Natriumacetatlösung auf Trinitroanisidin, ist ein phenolartiger Körper, der aus Methylalkohol in Nadeln mit grünem Metallreflex krystallisiert und den man bisweilen auch in Form brauner Lamellen vom Schmp. 163°–164° erhält. Die Eigenschaften dieser Verbindung und die Resultate der Analyse zeigen, daß wir es mit einem Monomethyläther eines Dinitrodihydroxy-p-aminophenols:



zu tun haben, dessen Konstitution durch den Umstand festgelegt ist, daß es nach Eliminierung der Aminogruppe das

¹⁾ Trans. 95, 1384 (1909).

²⁾ Arch. Sc. phys. nat. 29, 481 (1910).

792 Reverdin u. Meldola: Trinitro-p-aminophenole etc.

Dinitro-4,6guajakol liefert. Daraus geht hervor, daß unter den oben erwähnten Bedingungen die Nitrogruppe der Stellung 2 beweglich ist.

Das Baryumsalz des fraglichen Hydroxyderivates krystallisiert in braunen Nadeln und enthält 2 Mol. aq.

0,1035 g gaben 0,0380 g BaSO₄.

Berechnet für (C ₇ H ₅ O ₆ N ₂) ₂ Ba + 2 aq.:	Gefunden:
Ba 21,78	21,88 %.

Das Acetylderivat krystallisiert in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 134°.

0,1278 g gaben 15,5 ccm N bei 16° und 713 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₆ N ₂ :	Gefunden:
N 13,41	13,19 %.

Durch Zersetzen des Diazoderivates der in Rede stehenden Hydroxylverbindung mit Alkohol, haben wir als Hauptprodukt Dinitroguajakol vom Schmp. 122° erhalten, welches über sein Baryumsalz in reinem Zustande isoliert wurde. Dasselbe krystallisiert in schönen, gelbbraunen Nadeln und seine mit Salzsäure versetzte wäßrige Lösung scheidet das Dinitroguajakol in blaßgelben Nadeln ab.

0,1777 g gaben 0,0643 g BaSO₄.

Berechnet für (C ₇ H ₅ O ₆ N ₂) ₂ Ba + 4 aq.:	Gefunden:
Ba 21,62	21,40 %.

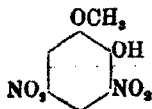
Verbindung vom Schmp. 122°.

0,1544 g gaben 0,2227 g CO₂ und 0,0400 g H₂O.

0,0895 g gaben 10,3 ccm N bei 14° und 716 mm.

Berechnet für C ₇ H ₅ O ₆ N ₂ :	Gefunden:
C 39,25	39,01 %
H 2,80	2,87 „
N 13,08	12,70 „ .

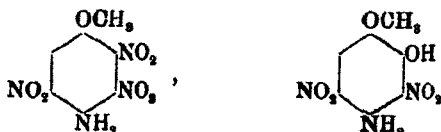
Das erhaltene Dinitroguajakol wurde mit der Verbindung identifiziert, welche der Formel



entspricht, nicht nur durch den Schmelzpunkt der Mischprobe desselben auf eine andere Methode hergestellten Derivats (Nitrierung des Acetylguajakols), sondern noch durch Über-

führung in bekannte Verbindungen. Es ergab wirklich bei Entmethylierung durch dreistündiges Erhitzen mit 30 prozent. Salzsäure im Einschlußrohr auf 145°—150° das Dinitro-3,5-brenzcatechin, in gelben Nadeln vom Schmp. 164° kristallisierend, dessen Konstitution durch Nietzki und Moll¹⁾ aufgestellt worden ist. Man erhielt außerdem durch Methylierung des Silbersalzes von Dinitroguajakol mittels Jodmethyl den entsprechenden Dimethyläther (Dinitroveratrol), Schmp. 101°. Dank der Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. Blankema konnte der Körper mit demjenigen identifiziert werden, welchen dieser Forscher beim Behandeln des Trinitro-2,3,5-anisols in methylalkoholischer Lösung mit Natrium-methylat erhalten hatte.²⁾

Aus diesen Tatsachen geht also hervor, daß das Trinitro-p-anisidin vom Schmp. 127° sowie sein Hydroxylderivat den folgenden Formeln entsprechen, und daß folglich die der Methoxygruppe benachbarte Nitrogruppe beweglich ist.



Synthesen, ausgeführt mit dem Trinitro-2,3,5-p-anisidin.

Die Beweglichkeit der Nitrogruppe in Stellung 2 wird auch durch die Leichtigkeit ersichtlich, mit welcher sich Substitutionsprodukte durch Einwirkung von Basen auf das Trinitro-2,3,5-p-anisidin bilden. Wir wollen einige dieser so erhaltenen Verbindungen beschreiben.

Dinitro-3,5-diamino-2,4-anisol.

Läßt man bei Wasserbadtemperatur alkoholisches Ammoniak auf eine ebenfalls alkoholische Lösung des Trinitro-p-anisidins einwirken, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein rötlicher Niederschlag ab, der nach dem Abfiltrieren und Krystallisieren aus Alkohol oder Essigsäure, worin er schwer

¹⁾ Ber. 26, 2188 (1893).

²⁾ Rec. trav. chim. 23, 112.

794 Reverdin u. Meldola: Trinitro-p-aminophenole etc.

löslich ist, in kleinen rotvioletten Krystallen vom Schmp. 250° vorliegt.

Diese Verbindung stellt das schon bekannte Dinitro-3,5-diamino-2,4-anisol¹⁾ dar.

0,1707 g gaben 35,8 ccm N bei 18° und 762 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_6N_4$:

N 24,56

Gefunden:

24,18%.

Sie liefert durch Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid, das mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, ein Diacetylderivat, welches aus Nitrobenzol oder Alkohol, worin es schwer löslich ist, in kleinen weißen Nadeln krystallisiert, mit Schmp. über 280°.

0,1631 g gaben 24,9 ccm N bei 17° und 759 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_7N_4$:

N 17,94

Gefunden:

17,61%.

Obiges Diamin, der Diazotierung unter den vorher angegebenen Bedingungen unterworfen, diazotiert sich nur sehr unvollständig. Immerhin lieferte das Produkt nach Aufkochen mit Alkohol und Trennung vom nicht angegriffenen Diamin eine kleine Menge eines Dinitrophenolmethyläthers, welcher in schönen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 104° krystallisiert und mit dem Dinitro-3,5-methoxy-1-benzol identifiziert werden konnte.

Dinitro-3,5-methylamino-2-amino-4-anisol.

Dieser Körper vom Schmp. 199°—200°, den zu beschreiben wir schon Gelegenheit hatten²⁾, bildet sich bei Einwirkung des Monomethylamins auf Trinitro-p-anisidin in alkoholischer Lösung. Entfernt man in dieser Verbindung die Aminogruppe in der gewöhnlichen Weise, so erhält man das Dinitro-3,5-methylamino-2-anisol in schönen roten Nadeln vom Schmp. 167°—168°. Dieses Derivat wurde zuerst von Grimmaux und Lefèvre³⁾, dann von Blanksma⁴⁾ durch Behandeln des Trinitro-2,3,5-anisols mit einer alkoholischen Methyl-

¹⁾ Ber. 9, 937 (1876); 11, 131 (1878); 25, 232 (1892); Rec. trav. chim. 24, 315 (1905).

²⁾ Arch. Sc. phys. nat. 29, 481 (1910).

³⁾ Bull. Soc. chim. (3) 6, 415 (1891).

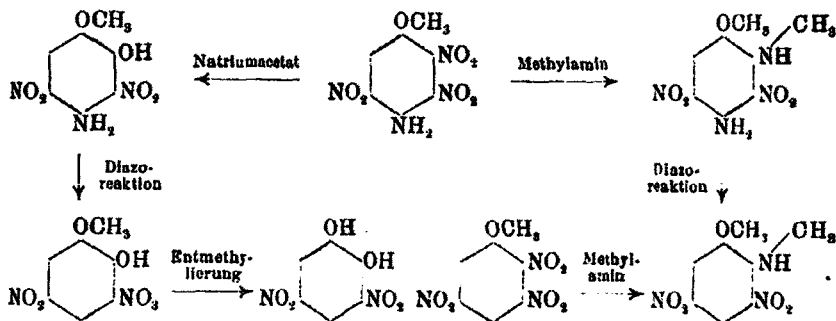
⁴⁾ Rec. trav. chim. 23, 112 (1904).

Reverdin u. Meldola: Trinitro-p-aminophenole etc. 795

aminlösung erhalten. Seine Konstitution war früher durch van Romburgh¹⁾ aufgestellt worden. Die Verbindung, die wir selbst erhalten haben, konnte mit derjenigen, welche durch die Methode von Grimaux und Lefèvre hergestellt war, identifiziert werden.

Die Bildung dieser Substanz, sowie diejenige des Dinitrophenolmethyläthers, von dem die Rede war, ist eine neue Bestätigung der Formel, die von nun an dem Trinitro-p-anisidin vom Schmp. 127° zugewiesen werden muß.

Das folgende Schema gibt Aufschluß über die verschiedenen Umformungen, die zu diesem Schlusse führen:



Unter den Substitutionsprodukten des Trinitro-p-anisidins²⁾ vom Schmp. 127° beschreiben wir noch das

Dinitro-3,5-amino-4-methoxy-1-phenoxy-2-benzol.

Diese Verbindung entsteht bei einfachem, einstündigem Erhitzen eines Teils Trinitro-p-anisidin, gelöst in 4 Teilen Phenol, im Wasserbad. Nach Entfernen des Phenolüberschusses durch Kochen mit Wasser oder durch Behandeln des Produktes mit Sodalösung erhält man die neue Verbindung

¹⁾ Compt. rend. 113, 505—508.

²⁾ Anmerkung. Die Untersuchungen über die Umwandlungsprodukte des Trinitro-p-anisidins vom Schmp. 127°, für dessen Herstellung der eine der Autoren (F. R.) ein Verfahren fand, welches gestattet, dasselbe mit 60% der theoretischen Ausbeute zu erhalten, werden in Genf mit Hilfe von Herrn M. Bosshard fortgesetzt. Dieser hatte die Freundlichkeit, nach unseren Angaben die für diese Arbeit nötigen Mengen von Trinitro-p-anisidin herzustellen, und es ist uns ein Vergnügen, ihm an dieser Stelle unsern Dank auszusprechen.

796 Reverdin u. Meldola: Trinitro-p-aminophenole etc.

durch Krystallisieren aus Alkohol in Form schöner roter prismatischer Nadeln, Schmp. 178°—179°, oder durch Krystallisieren aus Benzol in kleinen prismatischen, rotorangen Krystallen. Hin und wieder wird sie auch in braunen Blättchen erhalten.

0,1556 g gaben 0,2930 g CO₂ und 0,0540 g H₂O.

0,1254 g gaben 15,8 cem N bei 19,5° und 718 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ O ₆ N ₃ :		Gefunden:
C	51,14	51,95 %
H	3,61	3,85 „
N	19,77	19,56 „

Anmerkung. Das Trinitro-2,3,6-p-acetylaminophenol selbst gibt auch Phenoläther mit Phenolen und Phenolaten. Wir setzen das Studium dieser Verbindungen fort.

Konstitution des Trinitroaminophenols und zugehörigen Trinitro-p-anisidins vom Schmp. 138°—139°.

Durch das Vorgehende ist indirekt bewiesen, daß die drei Nitrogruppen dieser beiden Verbindungen die Stellungen 2,3,6 einnehmen müssen, da theoretisch nur zwei Trinitro-p-anisidine existieren können. Aber zwei direktere Beweise konnten durch sorgfältigen Vergleich des aus dem Diazoderivat von Trinitroaminophenol¹⁾ durch Zersetzen mit Alkohol hergestellten Trinitrophenols mit einem schon bekannten Körper, dessen Konstitution festgestellt war, erhalten werden.

Das Trinitrophenol, um das es sich handelt, war (a. a. O.) in Form gelber Nadeln vom Schmp. 119°—120° erhalten worden und von uns auf Grund von Beweisen, die damals zu existieren schienen, als Trinitro-2,3,5-phenol, das bis dahin noch nicht beschrieben war, angesprochen worden.

Henriques jedoch hat seinerzeit²⁾ ein Trinitrophenol dargestellt, dessen Schmelzpunkt (117°—118°) dem von uns selbst erhaltenen sehr nahe lag, und von dieser Verbindung war angedeutet, daß sie ihre Nitrogruppen in 2,3,6 besitze.³⁾ Beim Versuch, diese Verbindung durch die von Henriques angegebene Methode zu gewinnen, erreichten wir, was Ausbeute anbetrifft, nur sehr mittelmäßige Resultate wegen der

¹⁾ Trans. 95, 1332 (1909).

²⁾ Ann. Chem. 215, 332 (1882).

³⁾ Beilsteins Handbuch 2, 692.

Schwierigkeit der Herstellung der nötigen Dinitro-2,3- und -2,5-phenole durch Nitrieren von m-Nitrophenol.¹⁾

Aber wir fanden, daß das in einer früheren Publikation beschriebene Dinitro-2,3-p-aminophenol²⁾ mit fast quantitativer Ausbeute das Dinitro-2,3-phenol liefert, wenn man das Diazosulfat dieser Verbindung mit absolutem Alkohol kocht.

Das so hergestellte Dinitrophenol wurde nach den Angaben von Henriques nitriert, dann in Barymsalz übergeführt, das durch Alkohol extrahiert und gereinigt wurde. Beim Behandeln dieses Salzes mit verdünnter Salzsäure erhielten wir ein Trinitrophenol vom selben Schmelzpunkt (119°—120°) wie dasjenige, das wir vom Trinitro-p-aminophenol ausgehend gewonnen hatten. Die Mischprobe der beiden Verbindungen schmolz bei derselben Temperatur, ebenso die Naphtalin-additionsprodukte (100°—101°) und ihre Mischproben. Daß die Nitrogruppen in diesem Trinitrophenol die Stellungen 2,3,6 einnehmen, geht daraus hervor, daß das Trinitro-p-aminophenol und das Trinitro-p-anisidin zur selben Verbindungsreihe gehören.

Trinitro-2,3,5-p-acetylaminophenol und seine Derivate.

Ein kritisches Studium der Nitrierungsprodukte von Diacetyl-p-aminophenol, die beim Variieren der Reaktionsbedingungen erhalten wurden, führte uns zu den im ersten Teil dieser Arbeit angeführten Schlußfolgerungen. Die Richtigkeit dieser Ergebnisse wurde unabhängig, sei es in London, sei es in Genf, festgestellt.

Man nahm wahr, daß die augenscheinliche Bildung des Trinitro-2,3,6-p-acetylaminophenols aus Dinitro-3,5-p-acetylaminophenol von der Gegenwart des Nitro-3-p-acetylaminophenols, ein Produkt, das einer weiteren Nitrierung unterworfen wurde, herrührte.

Beim Nitrieren des Diacetyl-p-aminophenols ist es unerlässlich, eine Salpetersäure von stärkster Konzentration anzuwenden, wenn man Dinitro-3,5-acetylaminophenol herstellen

¹⁾ Bantlin, Ber. 8, 21 (1875); 11, 2104 (1878).

²⁾ Trans. 91, 1481 (1907).

will. Sonst bildet sich außerdem eine gewisse Menge des Mononitroderivates und dieses liefert durch nachfolgende Nitrierung mittels Schwefel- und Salpetersäure Trinitro-2, 3, 6-p-acetylaminophenol.

Das 3,5-Dinitroderivat, das bei unsern Versuchen verwendet wurde, war durch energische Nitrierung von Dibenzoyl-p-aminophenol hergestellt. Nach dem Verseifen mit Schwefelsäure war das Produkt acetyliert worden, und dieses Verfahren ergab uns bessere Resultate als die direkte Nitrierung von Diacetyl-p-aminophenol.

Da wir fanden, daß die drei Nitrogruppen des Trinitro-p-anisidins vom Schmp. 127° sich in 2, 3, 5-Stellung befanden, war es wahrscheinlich, daß das entsprechende Trinitro-p-aminophenol oder sein Acetylderivat durch nachfolgende Nitrierung des Dinitro-3, 5-p-acetyl- (oder -diacetyl) aminophenols erhalten werden könnte. Wirklich sind wir bei Anlaß einer Reihe von Versuchen dazu gekommen, das Trinitro-2, 3, 5-p-acetylaminophenol zu entdecken. Es bildet sich, wenn man das Monoacetylderivat bei niedriger Temperatur (0°) mit rauchender Salpetersäure nitriert, oder vorzugsweise beim Nitrieren des Diacetylderivates bei 0° mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure.

Da diese Operation ziemlich delikate ist, wollen wir sie im einzelnen beschreiben: Man löst das Diacetylderivat so rasch als möglich in einer auf 0° gehaltenen Mischung gleicher Teile rauchender Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnis von 1 g des Produktes auf 8 ccm des Säuregemisches. Man läßt ungefähr 10 Minuten lang stehen und gießt auf Eis aus. Es scheidet sich langsam ein Niederschlag ab, den man auf einem Filter sammelt und mit Wasser nachwäscht.

Es ist vorzuziehen, nur mit Mengen von 2 g auf einmal zu arbeiten. Mit größeren Quantitäten steigern sich die durch zu energische oder zu schwache Nitrierung verursachten Schwierigkeiten. Überläßt man zu lange sich selbst, so geht die Reaktion zu weit und das ganze Produkt ist verloren. Um Verluste zu vermeiden, muß die verwendete Eismenge so klein als möglich sein, denn der Körper ist in Wasser löslich.

Nach wiederholtem Krystallisieren aus Eisessig erscheint

Reverdin u. Meldola: Trinitro-p-aminophenole etc. 799

die Substanz in Form glänzender, okergelber Lamellen vom Schmp. 191°—195° (unter Zersetzung). Sie löst sich sehr gut in Alkohol und Essigsäure und ziemlich in kochendem Wasser. In letzterem Fall ist die Auflösung wahrscheinlich von Hydrolyse (Entacetylierung) begleitet. Der Körper besitzt die Eigenschaften eines Phenols und löst sich in Sodalösung auf. Er hält leicht Essigsäure zurück, so daß die Substanz, um gute Analysenresultate zu geben, erst bei 110° getrocknet werden muß.

0,1048 g gaben 0,1280 g CO₂ und 0,0212 g H₂O.

0,1001 g gaben 0,1227 g CO₂ und 0,0190 g H₂O.

0,0933 g gaben 16 ccm N (feucht) bei 21° und 763,4 mm.

Berechnet für C₈H₆O₆N₄:

C 33,55

H 2,11

N 19,58

Gefunden:

33,31 33,43 %

2,25 2,11 „

19,61 „ .

Das Studium dieses Trinitrokörpers ist noch nicht abgeschlossen und es wird nötig sein, ihn neuen Forschungen zu unterwerfen, um die Stellung der beweglichen Nitrogruppe zu entscheiden. Seine Konstitution ist durch die Tatsache festgestellt, daß das Trinitro-p-anisidin, welches man durch Methylierung des Silbersalzes von Trinitro-p-acetylaminophenol und Hydrolyse des Reaktionsproduktes erhält, identisch ist mit dem Trinitro-2,3,5-p-anisidin vom Schmp. 127°—128°. Die Acetylderivate der beiden Verbindungen sind ebenfalls identisch (Schmp. 242°).

Es ist uns daran gelegen, Herrn W. F. Hollely für seine Hilfe während der ganzen Dauer dieser Arbeit unseren Dank auszusprechen, sowie Herrn R. O. Bishop, welcher uns durch Ausführen einiger Analysen Dienste geleistet hat. Wir danken nochmals Herrn Bosshard, dessen spezielle Beiträge wir im experimentellen Teil dieser Arbeit erwähnten.

City and Guilds of London Technical College, Finsbury. —
Genf, Organ.-chemisches Laboratorium der Universität.

Über Oxyde und Isomere aus Trithiobenzaldehyd;

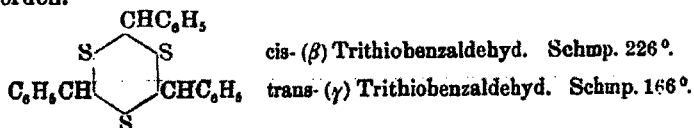
von

O. Hinsberg.

Eine kürzlich in dieser Zeitschrift publizierte Untersuchung¹⁾ über Trimethyltrisulfid, $(\text{CH}_2\text{S})_3$, ergab das unerwartete Resultat, daß diese Verbindung in zwei isomeren Formen existiert: die bisher bekannte stabile α -Form vom Schmp. 216° wird durch konz. Jodwasserstoffsäure (jodhaltig) in eine weniger stabile Form vom Schmp. 247° übergeführt²⁾, welche ihrerseits durch Auflösen in Eisessig, Chloroform und anderen Lösungsmitteln in die stabile Modifikation zurückgeführt wird.

Um näheren Einblick in diese merkwürdigen Isomerieverhältnisse zu erhalten, habe ich das triphenylierte Trimethyltrisulfid, den Trithiobenzaldehyd, einer näheren Untersuchung bezüglich seines Verhaltens gegen H_2O_2 und konz. JH unterzogen.

Vom Trithiobenzaldehyd sind durch die Untersuchungen von Baumann und Fromm³⁾ bereits zwei Formen bekannt, welche von den Entdeckern als cis-trans-Isomere aufgefaßt werden.



Die trans-Form wird nach Baumann und Fromm durch wenig Jod in Benzollösung und, wie ich gefunden habe⁴⁾, durch konz. Jodwasserstoffsäure in die höher schmelzende cis-Form umgewandelt.

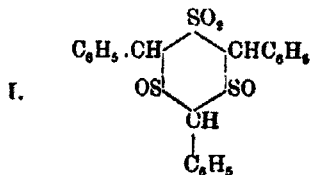
¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 49.

²⁾ Die Umwandlung scheint durch die Jodwasserstoffsäure und nicht durch das in ihr aufgelöste Jod zustande zu kommen. Ich schließe dies daraus, daß auch konz. Bromwasserstoffsäure — wenn auch langsamer — umlagernd auf die α -Verbindung wirkt. Allerdings ist die Anwesenheit einer Spur freien Halogens hier auch nicht ausgeschlossen.

³⁾ Ber. 22, 2605 (1889).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 88, 51.

Die vorliegende Untersuchung hat nun folgendes ergeben.
 β -Trithiobenzaldehyd (Schmp. 225°—226°) geht bei der
 Einwirkung von H_2O_2 und Eisessig im wesentlichen in eine
 Verbindung $(C_6H_5CHS)_3O_3$ über, welche man als Trithiobenz-
 aldehydtetroxyd bezeichnen kann und welcher ohne Zweifel die
 Konstitution eines Disulfoxydsulfons

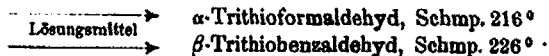


zukommt. Sie ist offenbar das sauerstoffreichste Produkt,
 welches bei der Reaktion überhaupt entstehen kann, da auch
 die Anwendung von H_2O_2 im Überschuß und in der Wärme
 keine höher oxydierten Produkte ergibt.

Läßt man das Tetroxyd während mehrerer Tage in Be-
 rührung mit konz. brauner Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1,96), so
 wird es glatt zu einem neuen Trithiobenzaldehyd (Schmp. 180°)
 reduziert, der durch das Vorzeichen δ unterschieden werden
 soll. Daß derselbe noch die gleiche Struktur wie die β - und
 γ -Verbindung hat, geht aus seinem Verhalten gegen Eisessig
 oder Benzol hervor; er wird durch Auflösen in diesen Mitteln
 in den stabilsten der drei Trithioaldehyde, den β -Trithiobenz-
 aldehyd, umgewandelt, zeigt demnach ein ähnliches Verhalten
 wie der labile Trithioformaldehyd.

β -Trithioformaldehyd, Schmp. 247°

δ -Trithiobenzaldehyd, Schmp. 180°

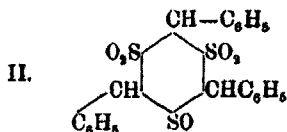


Das eben erwähnte Tetroxyd gehört, wie noch näher ge-
 zeigt werden soll, gleichfalls dieser neuen δ -Reihe an:

Unterwirft man den γ -Trithiobenzaldehyd (Schmp. 166°)
 der Einwirkung von H_2O_2 in Eisessig, so erhält man als
 höchste erreichbare Oxydationsstufe das Pentoxyd,



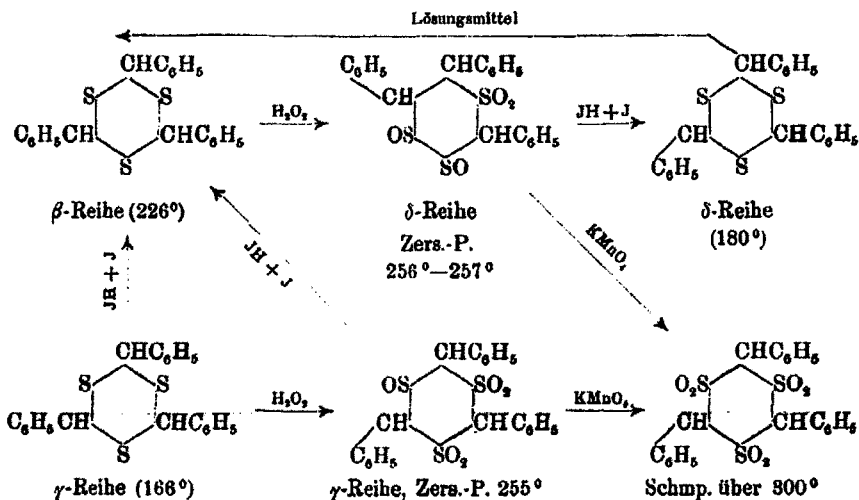
das seiner Konstitution nach ohne Zweifel ein Disulfonsulf-
 oxyd ist:



Auch dieses γ -Pentoxyd läßt sich, wenn auch schwieriger wie das δ -Tetroxyd, durch konz. JH reduzieren, und zwar zu dem schon bekannten β -Trithiobenzaldehyd.

Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure werden die beiden eben erwähnten Verbindungen γ -Trithioformaldehydpentoxyd und δ -Trithioformaldehydtetroxyd in das gleiche Tribenzylidentrifosulfon übergeführt.

Der Zusammenhang der verschiedenen Verbindungen wird durch folgendes Schema ausgedrückt:



Als Hauptergebnis der Untersuchung kann folgendes betrachtet werden.

1. Die beiden bisher bekannten Trithiobenzaldehyde vom Schmp. 226° und 166° werden durch H_2O_2 in zwei voneinander verschiedene Oxydationsprodukte umgewandelt, von denen das eine einer neuen δ -Reihe angehört.

2. Zum stabilen Trithiobenzaldehyd (226°) gehören zwei labile Formen, nämlich die schon bekannte γ -Form (166°), welche gegen Lösungsmittel beständig ist und durch braune

Jodwasserstoffsäure in die β -Form umgewandelt wird, und ferner die δ -Form (180°), welche umgekehrt gegen Jodwasserstoff beständig ist, aber durch Lösungsmittel wie Benzol oder Eisessig in die β -Form übergeht.

8. Sowohl δ -Trithiobenzaldehydtetroxyd wie das γ -Pentaoxyd werden bei der vollständigen Oxydation mit KMnO_4 und H_2SO_4 in das gleiche Trisulfon übergeführt. Die Isomerie, welche bei der vorsichtigen Reduktion mit JH erhalten bleibt, verschwindet also beim Übergang in Sulfon.

Theoretisch läßt sich hierzu etwa folgendes bemerken.

Daß β - und δ -Trithiobenzaldehyd ¹⁾ durch Schwefelisomerie miteinander verknüpft sind, ist bei der Analogie mit den beiden Trithioformaldehyden ²⁾ — bei beiden Isomerenpaaren bewirken Lösungsmittel den Übergang in die stabile Form — sehr wahrscheinlich. Dagegen können β - und γ -Trithiobenzaldehyd — wie Baumann und Fromm annehmen ³⁾ — sehr wohl im Verhältnis der cis-trans-Isomerie zueinander stehen; ihr chemisches Verhalten — Umwandlung der γ - in die β -Form durch Jod in Benzollösung oder Jodjodwasserstoffsäure — spricht nicht dagegen, denn auch andere cis-trans-Isomere lassen sich durch derartige Reagentien umlagern. Dann läge also eine Kombination von cis-trans-Isomerie (β - und γ -Form) mit S-Isomerie (β - und δ -Form) vor.

Dabei blieben aber einige der hier angeführten Erscheinungen unerklärt, z. B. der Übergang des der trans-Reihe angehörenden δ -Tetroxyds ⁴⁾ bei der Oxydation mit Permanganat in dasselbe Trisulfon, welches bei der Oxydation des wahrscheinlich der cis-Reihe angehörenden γ -Pentoxyds entsteht. ⁵⁾

¹⁾ Bei der Benennung der Trithiobenzaldehyde folge ich der von Beilstein (Bd. 8, 19) angenommenen Nomenklatur, obschon dieselbe nicht konsequent ist, denn die von Beilstein mit α -Trithiobenzaldehyd bezeichnete Verbindung müßte eigentlich mit Polythiobenzaldehyd, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHS})_{10}$, bezeichnet werden.

²⁾ A. a. O. ³⁾ Ber. 24, 1429 (1891).

⁴⁾ Es ist, nach der hier gemachten Annahme, durch S-Isomerie mit dem trans-Trithiobenzaldehyd (β -Form vom Schmp. 226°) verknüpft.

⁵⁾ Auch die beiden nach Baumann im Verhältnis der cis-trans-Isomerie stehenden Formen des Trithioacetaldehyds gehen bei der Oxydation mit Permanganat und Schwefelsäure in das gleiche Sulfon über. Baumann und Fromm, Ber. 22, 2606 (1889); 24, 1459 (1891).

Ferner bleibt nicht recht erklärlich, daß β -Trithiobenzaldehyd bei der Oxydation mit Hydroperoxyd nur ein Tetroxyd liefert, während die γ -Verbindung unter denselben Bedingungen in ein Pentoxyd übergeht. Schließlich ist auch die leichte Reduzierbarkeit der Sulfongruppen der beiden Oxyde ein ganz anormaler Vorgang, denn die Sulfongruppe ist bekanntlich bei den normalen Sulfonen äußerst schwer reduzierbar.

Alle diese Erscheinungen bedürfen, wie gesagt, noch der Aufklärung, und solange diese fehlt, sind die hier vorgebrachten theoretischen Anschauungen nur als vorläufige zu betrachten.

Oxydation von β -Trithiobenzaldehyd. δ -Tetroxyd des Trithiobenzaldehyds (I).

5 g β -Trithiobenzaldehyd werden mit 60—80 ccm Eisessig und 6 ccm H_2O_2 (30prozent.), d. h. etwas mehr wie 8 Mol. Gew., etwa 4 Tage lang unter häufigem Umschütteln aufbewahrt. Der größte Teil des Reaktionsproduktes hat sich alsdann als voluminöse krystallinische Masse abgeschieden. Man versetzt mit Wasser, filtriert, trocknet im Vakuum (Ausbeute 4,7 g) und extrahiert mehrmals mit heißem Chloroform. Die hiervon aufgenommene Substanz (wenig) krystallisiert aus Alkohol in feinen weißen Nadelchen vom Zers.-P. 241° , deren Analysen annähernd auf ein Disulfoxyd stimmen; ob die Substanz einheitlich ist, habe ich nicht näher untersucht.

Das Hauptreaktionsprodukt, welches beim Auskochen mit Chloroform zurückbleibt, wird zur Reinigung mit etwas Alkohol ausgekocht und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so farblose feine Nadelchen, welche bei 251° unter Zersetzung schmelzen. Aus den alkoholischen Laugen krystallisiert eine Verbindung mit ganz gleichen Eigenschaften, aber dem etwas niedrigeren Zers.-P. 247° .

Verbindung vom Zers.-P. 251° (im Exsiccator getrocknet).

0,1451 g gaben 0,8148 g CO_2 und 0,0537 g H_2O .

Berechnet für $(C_6H_2CHS)_2O_4$:		Gefunden:
C	59,60	59,08%
H	4,18	4,00 „

Verbindung vom Zers.-P. 247° (bei 100° getrocknet).

0,1509 g gaben 0,3289 g CO_2 und 0,0624 g H_2O .

Berechnet für $(C_6H_4OHS)_3O_4$:		Gefunden:
C	58,60	58,08 %
H	4,18	4,59 „

Zweiter Versuch. 5 g Trithioaldehyd werden mit 4,6 g H_2O_2 (30prozent.) und 60 ccm Eisessig unter zeitweiligem Umschütteln 14 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das durch Ausfällen mit Wasser isolierte und getrocknete Reaktionsprodukt wird mit Chloroform ausgekocht. Der nicht weiter behandelte Rückstand zeigt den Zers.-P. 240° , also etwas niedriger wie die beiden eben angeführten Präparate; gleichwohl gibt die Analyse ebenfalls recht annähernd auf das Tetroxyd stimmende Zahlen.

0,1423 g gaben 0,3083 g CO_2 und 0,0564 g H_2O .

Berechnet für $C_{11}H_{13}S_3O_4$:		Gefunden:
C	58,60	58,18 %
H	4,18	4,40 „

Dritter Versuch. 7 g Trithioaldehyd werden, mit Eisessig und 14 g H_2O_2 (30prozent., ca. 6 Mol. Gew.) versetzt, 6 Tage lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und sodann noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das wie schon oben angegeben isolierte Reaktionsprodukt wird mit Alkohol ausgekocht, wobei nur wenig Substanz in Lösung geht. Der Rückstand besteht nach der Analyse aus reinem Tetroxyd. Zers.-P. 256° — 257° .

0,1600 g gaben 0,3443 g CO_2 und 0,0615 g H_2O .

Berechnet für $C_{21}H_{18}S_3O_4$:		Gefunden:
C	58,80	58,77 %
H	4,18	4,36 „

Nach dem Angeführten wird β -Trithiobenzaldehyd durch überschüssiges Hydroperoxyd in Eisessiglösung in der Wärme zu einem Tetroxyd oxydiert; es werden also unter den angeführten Bedingungen maximal 4 Atome O aufgenommen. Oxydiert man in der Kälte oder verwendet man nicht ganz zureichende Mengen von Hydroperoxyd, so entstehen gleichfalls reichliche Mengen von Tetroxyd, welche aber, wie die Zersetzungspunkte¹⁾ zeigen, einen etwas geringeren Reinheits-

¹⁾ Die Zersetzungspunkte sind übrigens bekanntlich nicht so charakteristisch für den Reinheitsgrad chemischer Verbindungen, wie die Schmelzpunkte.

grad besitzen. Daß wirklich ein Tetroxyd und nicht etwa ein Gemisch von Tri- und Pentoxyd vorliegt, geht u. a. aus der sehr annähernd konstanten Zusammensetzung der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Präparate hervor. Läge ein Gemisch vor, so müßten sich aller Wahrscheinlichkeit nach größere Schwankungen in den Analysenzahlen der verschiedenen Präparate ergeben.

Das reine Tetroxyd krystallisiert, um zu wiederholen, in farblosen feinen Nadelchen, welche sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform, etwas besser löslich in Eisessig sind. Es schmilzt bei 256° — 257° unter Zersetzung. Beim längeren Erwärmen auf 130° — 140° tritt unter Gewichtsverlust allmähliche Zersetzung ein. Durch Alkalien wird das Tetroxyd rasch verändert; beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht zunächst eine hellgelbe Flüssigkeit, in der ein Niederschlag suspendiert ist; später entfärbt sich die Lösung fast vollständig. Mit Natronlauge und Alkohol in der Wärme erhält man eine gelb gefärbte Lösung, zuweilen mit etwas Niederschlag. Salzsäure fällt dann ein Öl aus, das nach einiger Zeit zu einer niedrig schmelzenden Substanz erstarrt, die, frisch dargestellt, in Natronlauge löslich ist, mit der Zeit ihre Löslichkeit aber verliert.

Das Tetroxyd gehört einer neuen Reihe, der δ -Reihe an, wie aus seinem Verhalten gegen konz. Jodwasserstoffsäure hervorgeht, durch welche es glatt zu einem neuen Trithiobenzaldehyd, dem

δ -Trithiobenzaldehyd,

reduziert wird. Zu diesem steht das Tetroxyd offenbar in nächster Beziehung, denn es müßte, falls es der β - oder γ -Reihe angehörte, durch Jodwasserstoff in den β -Trithiobenzaldehyd verwandelt werden.

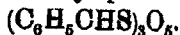
Zur Darstellung des neuen Trithiobenzaldehyds übergießt man 0,5 g fein gepulvertes Tetroxyd¹⁾ mit der 20fachen Menge JH (1,96) und überläßt die Mischung unter häufigem Umschütteln mehrere Tage lang sich selbst. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtriert, wäscht den Filtrückstand mit Wasser, stark verdünnter Natriumbisulfidlösung und nochmals

¹⁾ Zers.-P. 240° . In der Kälte hergestellt.

mit Wasser aus und trocknet im Exsiccator. Man erhält den δ -Trithiobenzaldehyd so als schwach bräunlich gefärbtes krystallinisches Pulver vom Schmp. 180°. Beim Auflösen in organischen Lösungsmitteln wie Eisessig und Chloroform geht er in β -Trithiobenzaldehyd über. Daß die Umwandlung eine vollständige ist, wird durch folgenden Vergleich bewiesen.

Einige Dezigramm der neuen Verbindung werden in heißem Eisessig gelöst; beim Erkalten krystallisiert die Hauptmenge des entstandenen β -Aldehyds mit dem Schmp. 225° aus. Aus den Mutterlaugen fällt Wasser einen farblosen Niederschlag, der bei 223° sintert und bei 224° schmilzt, also ebenfalls aus fast reinem β -Trithioaldehyd besteht. Die Mutterlange gibt beim Abdampfen bis zur Trockne eine zu einer Schmelzpunktbestimmung gerade hinreichende Menge einer krümeligen braunen Masse, welche bei 200° sintert und bei etwas höherer Temperatur schmilzt.

γ -Trithiobenzaldehydpentoxyd (Formel II),



5 g des Trithioaldehyds werden fein zerrieben, mit Eisessig und etwa 6 Mol.-Gew. Hydroperoxyd (30 Prozent.) übergossen. Die Mischung wird unter häufigem Umschütteln 14 Tage lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Sodann wird mit Wasser gefällt und der sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Filtrerrückstand mit Alkohol, welcher kleine Mengen leicht löslicher Bestandteile aufnimmt, ausgekocht. Der Rückstand besteht aus nahezu reinem Pentoxyd. Zers.-P. 254°.

0,1345 g (im Exsiccator getr.) gaben 0,2815 g CO₂ und 0,0562 g H₂O.

Berechnet für (C₆H₅CHS)₃O₅:

C 56,50
H 4,04

Gefunden:

57,02 %
4,64 „

Bei einem zweiten Versuch wurden 7 g Trithioaldehyd mit Eisessig und 15 g H₂O₂ (30 Prozent.) während 6 Tagen sich selbst überlassen. Sodann wurde die Mischung 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei schwache Gelbfärbung und Sauerstoffentwicklung stattfand. Dementsprechend enthielt sie gegen Schluß der Reaktion nur noch Spuren von Hydroperoxyd. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in der oben angegebenen Weise. Zum Schluß wurde

808 Hinsberg: Oxyde u. Isomere aus Trithiobenzaldehyd.

mit etwas Alkohol ausgekocht, der nur sehr wenig organische Substanzen aufnahm. Der Rückstand zeigte den Zersetzungspunkt 255° und gab bei der Analyse gut stimmende Zahlen.

0,1656 g gaben 0,844 g CO_2 und 0,0654 g H_2O .

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_2\text{CHS})_2\text{O}_2$:

Gefunden:

C 56,50

56,65 %

H 4,04

4,89 „

γ -Trithiobenzaldehydpentoxyd ist in Alkohol und Chloroform auch in der Wärme sehr schwer löslich. Von heißem Eisessig wird die Verbindung etwas leichter aufgenommen; sie wird stets in sehr kleinen, farblosen Nadelchen gewonnen. Erwärmt man das Pentoxyd im Tiegelchen auf 130° , so tritt Gewichtsabnahme ein, welche auf eine beginnende Zersetzung (Geruch nach SO_2) zurückzuführen ist.

Verhalten gegen Natronlauge. Beim Erwärmen mit Natronlauge und etwas Alkohol erhält man eine gelbe Lösung, die sich bald unter Abscheidung von Flocken trübt. Durch Zusatz von Wasser oder verdünnter Salzsäure wird dieselbe vermehrt. Sie krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Krystallen, welche zwischen 167° und 245° schmelzen, also ein Gemenge sind. In Alkali sind sie unlöslich (Unterschied vom β -Trithiobenzaldehydtetroxyd). Von kalter verdünnter Natronlauge wird das Pentoxyd, wenn auch nicht sehr reichlich, aufgenommen. Salzsäure fällt aus der frisch hergestellten farblosen Lösung anscheinend unverändertes Pentoxyd aus.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure. 3 dg Pentoxyd werden fein zerrieben mit überschüssiger konzentrierter Jodwasserstoffsäure (1,96) 3 Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Sodann wird die Mischung nochmals im Mörser zerrieben und unter Zusatz von etwas JH weiter 2 Tage lang sich selbst überlassen. Man versetzt die stark jodhaltige Mischung nun mit viel Wasser, filtriert, wäscht erst mit Wasser, dann mit verdünnter schwefliger Säure und wieder mit Wasser aus. Das so dargestellte Reaktionsprodukt besteht aus gelblichen Kryställchen, welche zwischen 227° und 235° schmelzen. Es enthält, der Schmelzerscheinung nach zu schließen, neben β -Trithiobenzaldehyd (Schmp. 225° — 226°) noch höher schmelzende Verbindungen, und in der Tat geht ein kleiner Teil beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge

mit gelblicher Farbe in Lösung; ein Beweis für das Vorhandensein von Oxyden des Trithiobenzaldehyds.

Daß das Reaktionsprodukt Trithiobenzaldehyd enthält, läßt sich leicht nachweisen, wenn man aus Eisessig umkrystallisiert; es krystallisieren dann reichliche Mengen von β -Trithiobenzaldehyd aus. Aus den Mutterlaugen wird durch Wasser ein Gemisch von Verbindungen ausgefällt, welche in warmer Natronlauge zum größten Teil mit gelber Farbe löslich sind — also die eben erwähnten Oxyde des Trithiobenzaldehyds. Behandelt man sie nochmals mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man neue Mengen von β -Trithiobenzaldehyd.

Daß letzteres und nicht der γ -Trithioaldehyd bei der Reduktion des Pentoxyds entsteht, welches ja sehr wahrscheinlich der γ -Reihe angehört, ist leicht erklärlich, denn γ -Trithiobenzaldehyd ist, wie früher nachgewiesen wurde¹⁾, gegen das angewandte Reagens — konzentrierte Jodwasserstoffsäure — unbeständig und wird von ihm in die β -Modifikation umgewandelt.

Tribenzaltrisulfon, $(C_6H_5CHSO_2)_3$.

Baumann und seine Schüler haben Trimethylentrisulfid und Trithioacetaldehyd durch Behandeln mit $KMnO_4$ und verdünnter H_2SO_4 in die entsprechenden Trisulfone übergeführt. Mit den gleichen Reagentien gelingt es, die hier beschriebenen Oxyde von γ - und δ -Trithiobenzaldehyd vollständig zu oxydieren, und zwar gehen beide Substanzen in dasselbe Trisulfon über.

5 g γ -Trithiobenzaldehydpentoxyd oder δ -Tetroxyd werden mit verdünnter Schwefelsäure angerieben und unter allmählichem Zusatz von 50proz. Kaliumpermanganatlösung im Überschuß geschüttelt. Zum Schluß erwärmt man eine Stunde lang auf dem Wasserbade, fügt dann Schwefligsäure bis zur Entfärbung hinzu, läßt auf 50° abkühlen und macht nun mit Natronlauge alkalisch. Die vom Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit läßt das Trisulfon beim Übersättigen mit Salzsäure als flockige, amorphe Masse ausfallen.

Nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser und Alkohol bildet das Trisulfon eine weiße, kreideartige Substanz,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 51 (1913).

810 Gelmo: Kondensationsprod. von Phtalsäureanhydrid.

welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Nur heißer Eisessig nimmt sie in kleiner Menge auf und läßt beim Erkalten kleine Nadelchen ausfallen. Die Verbindung ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Durch Natronlauge wird das Trisulfon in das mit hellgelber Farbe in Wasser lösliche, in überschüttiger Lauge schwer lösliche Natronsalz übergeführt. Dasselbe ist im Gegensatz zu den Salzen der beiden Sulfoxydsulfide, welche schon durch kaltes Alkali und sehr rasch durch warmes Alkali zersetzt werden, beim Kochen mit Natronlauge vollkommen beständig.

Von konzentrierter Jodwasserstoffsäure wird das Trisulfon nicht verändert; auch hier zeigt sich ein scharfer Gegensatz zu den beiden Sulfoxydsulfiden, welche, wie oben gezeigt wurde, durch Jodwasserstoff zu Sulfid reduziert werden.

Freiburg i/B.

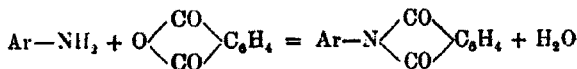
Kondensationsprodukte von Phtalsäureanhydrid mit Meta- und Para-Amidobenzaldehyd und deren Derivate;

von

P. Gelmo.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der k. k. Technischen Hochschule in Wien.]

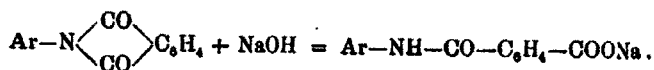
Es ist bekannt, daß Phtalsäureanhydrid mit primären Aminen der aromatischen Reihe allgemein im Sinne nachstehender Gleichung



Ar = Aryl oder ein substituiertes Aryl

unter Bildung sogenannter Phtalanile reagiert, welche Körper gegen verdünnte Säuren ziemlich beständig sind, durch geeignete alkalische Mittel, insbesondere Ätzalkalien, hingegen mehr oder minder leicht einseitig aufgespalten werden, wodurch dann die

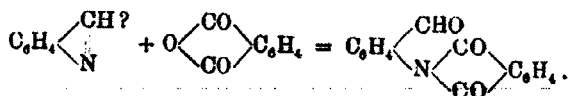
entsprechenden Phtalaminsäuren nach folgendem Reaktionsschema gebildet werden:



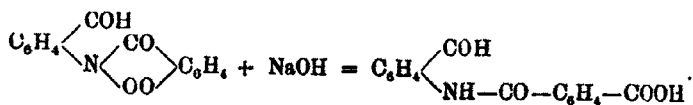
Die Reaktion wurde mit zwei isomeren Amidobenzaldehyden, und zwar mit dem m- und p-Amidobenzaldehyd ausgeführt, und das Verhalten der resultierenden neuen Substanzen, deren Eigenschaften sowie ihre Spaltungsprodukte charakterisiert.

m-Amidobenzaldehyd konnte bis heute in freiem Zustande noch nicht erhalten werden und scheint überhaupt nur in Form seiner Anhydroverbindung als Anhydro-m-Amidobenzaldehyd ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$) beständig zu sein.¹⁾ Seine Salze mit Mineralsäuren und Platinchlorid, sowie sein Hydrazon, Oxim und sein Acetylprodukt leiten sich von der normalen Form des m-Amidobenzaldehyd ab und sind bekannt.

In der folgenden Arbeit wurde ebenfalls nur m-Anhydroaminobenzaldehyd mit Phtalsäureanhydrid zur Reaktion gebracht, wobei das normale Phtalanil des m-Amidobenzaldehyds entstand, indem sich wahrscheinlich bloß eine Anlagerung von Phtalsäureanhydrid an die Anhydroverbindung des m-Amidobenzaldehyds nach der Gleichung vollzog:



Bei der Spaltung des erhaltenen Phtalanils mit verdünnten Alkalien wurde glatt die entsprechende Phtalaminsäure des m-Amidobenzaldehyds erhalten:



p-Amidobenzaldehyd wurde in freier Form bereits dar-

¹⁾ Gabriel, Ber. 16, 1997; Tiemann-Ludwig, Ber. 15, 2044; Franz Düring, Ber. 28, 603; Friedländer, Bd. III, 61, 63; Höchster Farbwerke, D.R.P. 66241; ebenda, D.R.P. 62950.

812 Gelmo: Kondensationsprod. von Phtalsäureanhydrid.

gestellt; dasselbe ist aber sehr unbeständig und lagert sich bald in eine amorphe, rote polymere Modifikation um.¹⁾

In dieser Modifikation wurde derselbe auch bei der im folgenden beschriebenen Durchführung der Reaktion angewendet. Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf den polymeren p-Amidobenzaldehyd erfolgte glatt unter Bildung des entsprechenden Phtalanils in gut krystallisierter und monomolekularer Form, welches sich sodann wie die entsprechende m-Verbindung durch verdünnte Alkalien zu der bezüglichen Phtalaminsäure des p-Amidobenzaldehyds aufspalten ließ.

Sowohl die Phtalanile als auch die zugehörigen Phtalaminsäuren des m- und p-Amidobenzaldehyds sind wohl krystallisierte, zumeist ziemlich schwer lösliche Körper, welche die charakteristischen Reaktionen der Aldehyde zeigen. Die Hydrazone, sowie die Oxime der Phtalanile konnten ohne weiteres nach den üblichen Methoden aus diesen erhalten werden. Die analogen Verbindungen der entsprechende Phtalaminsäuren, insbesondere deren Hydrazone, sind nur in vollkommen reinem Zustande gut beständige Körper, während sie sonst leicht zum Verharzen neigen, wogegen die Oxime dieser Verbindungen ihre Oximgruppen nur sehr locker gebunden enthalten und dieselben sehr leicht abspalten.

Die eben angeführten Derivate der Phtalaminsäuren wurden entweder aus den entsprechenden Hydrazone bzw. Oximen der Phtalanile des m- und p-Amidobenzaldehyds durch vorsichtige Spaltung derselben mit sehr verdünnten Alkalien und bei tunlichst niedriger Temperatur erhalten, oder es wurden die entsprechenden freien Phtalaminsäuren der beiden Amidobenzaldehyde mittels der üblichen Methoden in die Hydrazone bzw. Oxime derselben übergeführt. Nach beiden Arbeitsmethoden wurden jedoch nur schlechte Ausbeuten erzielt; im allgemeinen hatte jedoch die an zweiter Stelle genannte Methode noch bessere Resultate ergeben als die erste.

Was die Salze der Phtalaminsäuren des m- und p-Amidobenzaldehyds betrifft, so erwiesen sich dieselben, soweit ihre

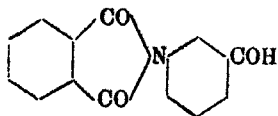
¹⁾ Gabriel, Herzberg, Ber. 16, 2002; P. Cohn u. L. Springer, Wien. Mon. 24, 87; Walther u. Kausch, dies. Journ. [2] 56, 102; Kalle & Co., D.R.P. 89601; Höchster Farbwerke, D.R.P. 89542; ebenda, D.R.P. 100968; Friedländer, Bd. IV, 139.

Darstellung versucht wurde (Alkalisalze, Erdalkalisalze und Silbersalze), als in Wasser leicht lösliche Körper, welche nur schwer zu isolieren sind. Die in Rede stehenden Phtalamin-säuren der beiden Amidobenzaldehyde zersetzen sich beim Erhitzen für sich in der Nähe ihres Schmelzpunktes unter Gasentwicklung, wobei teilweise Rückbildung der entsprechenden Phtalanile wieder stattfindet.

Zum Schlusse sei noch angeführt, daß auch Versuche an-gestellt wurden, die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die Hydrazone und Oxime von m- und p-Amidobenzaldehyd kennen zu lernen. Hierbei zeigte sich aber, daß die Haupt-reaktion in einem anderen Sinne verläuft, und nicht zu den entsprechenden Phtalanilen dieser Körper führt. Im übrigen wird der größte Teil an Substanz im Laufe der Reaktion in eine schwarze, harzartige Masse verwandelt, aus welcher sich durch verschiedene organische Lösungsmittel keine charakteri-sierten Körper entziehen ließen. Auch die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die polymere Anhydroverbindung des p-Aminobenzylalkohols „Anhydro-p-aminobenzylalkohol“, dem Umlagerungsprodukte der Kondensationsverbindung aus Anilin und Formaldehyd, führte noch zu keinem bestimmten Resultate.

Experimenteller Teil.

A. Kondensation von Anhydro-m-amidobenzaldehyd mit Phtalsäureanhydrid zum Phtalanil des m-Amidobenz-aldehyds,



14 g Anhydro-m-amidobenzaldehyd¹⁾ wurden mit 20 g Phtalsäureanhydrid in der Reibschale innigst gemischt und im Kölbchen im Ölbad langsam auf 150° erhitzt. Die Masse färbt sich allmählich bräunlich, schmilzt bei ca. 125° zu einer

¹⁾ Technischer m-Amidobenzaldehyd von Meister Lucius & Brüning. Nach der Analyse entspricht dieser Körper ziemlich gut der Formel C₇H₇N.

rotbraunen, dicken Flüssigkeit und wird schließlich bei längerem Erhitzen auf 150° wieder fest. Da bei der Schmelze Verluste an Phtalsäureanhydrid durch Sublimation eintreten können, ist es gut, das Kölbchen während des Erhitzens mit einem Uhrglase zu bedecken. Die wieder erstarrte und erkaltete Reaktionsmasse wird aus dem Kölbchen in eine Reibschale gebracht, gut zerkleinert und hierauf 2—3 mal mit Wasser ausgekocht, um überschüssige Phtalsäure zu entfernen. Sie stellt so eine braungelbe, krümelige Masse vor, welche in siedendem Alkohol ziemlich löslich ist.

Dieses Reaktionsprodukt wurde nun mit siedendem, 96 prozent. Alkohol so lange behandelt, bis es fast vollständig in Lösung ging. Aus der braungelben Lösung schieden sich beim Erkalten bräunlichgelbe Nadeln ab, welche abgesaugt und mit verdünntem Alkohol, schließlich mit Wasser gewaschen wurden.

Ausbeute an rohem Produkt 30 g = 88% der Theorie. Behufs Reinigung dieser Substanz wurde dieselbe aus siedendem verdünnten Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so den Körper in langen, weißen, verfilzten Nadeln. Aus sehr verdünnter heißer Essigsäure kann die Substanz in gleicher Krystallform erhalten werden.

Eigenschaften: Weiße, stark glänzende verfilzte Nadeln. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigäther, Toluol, Chloroform, Pyridin, Methylalkohol und Aceton. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, sowie auch in verdünnten Mineralsäuren.

Die Substanz reduziert beim Kochen Fehlingsche Lösung. In kalten verdünnten Alkalien ist sie unlöslich, wird aber beim Erwärmen mit diesen unter teilweiser Spaltung gelöst. Durch Erhitzen mit starken Alkalien tritt vollkommener Zerfall des Produktes in seine Komponenten Phtalsäure und m-Aminobenzaldehyd ein. Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1512 g gaben 0,3978 g CO_2 und 0,0483 g H_2O .

0,2312 g gaben 10,9 ccm N bei 11° und 750 mm.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_2$.	Ber.	C 71,71	H 3,58	N 5,58 %
	Gef.	C 71,75	H 3,55	N 5,59 „

Gelmo: Kondensationsprod. von Phtalsäureanhydrid. 815

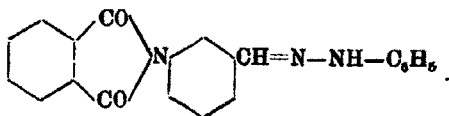
Das Molekulargewicht der Substanz, nach der kryoskopischen Methode in Naphtalin bestimmt, beträgt 279,4.

$K = 69,0$, $0,2418$ g Substanz, 30 g Naphtalin, $0,199^\circ$ Depression.
Ber. $251,0$.

Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt bei 177° (korrigiert).

Derivate des Kondensationsproduktes.

a) Phenylhydrazon,



5 g reines Kondensationsprodukt aus Phtalsäureanhydrid und Anhydro-m-amidobenzaldehyd wurden in 50 prozent. heißer Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von $2,5$ g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure versetzt. Das Hydrazon entsteht fast momentan und scheidet sich in Form kleiner, hellgelber Nadelchen ab, welche abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure, verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute $6,5$ g = $95,7\%$ der Theorie.

Zur weiteren Reinigung des Körpers wurde derselbe in einem siedenden Gemisch aus Alkohol und etwas Essigsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt und langsam erkalten gelassen. Das Phenylhydrazon wurde so in kleinen, hellgelben Nadeln erhalten.

Eigenschaften: Kleine, gelblichweiße Nadeln. Löslich in heißem Essigäther, Eisessig, Aceton, Pyridin; schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, Toluol und Methanol. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und verdünnten Mineralsäuren. Beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren geht das Hydrazon ebenfalls, jedoch unter Zersetzung, in Lösung. Starke Alkalien spalten den Körper in der Wärme in Phenylhydrazin, Phtalsäure und m-Amidobenzaldehyd.

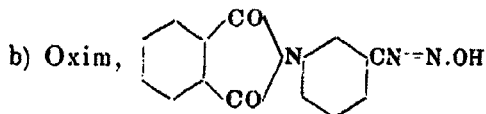
Das Phenylhydrazon zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt und zersetzt sich beim Erhitzen unter Braunfärbung bei ca. 224° .

816 Gelmo: Kondensationsprod. von Phtalsäureanhydrid.

0,1599 g gaben 0,4805 g CO₂ und 0,0633 g H₂O.

0,2012 g gaben 21,4 ccm N bei 12° und 740 mm.

C ₂₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ .	Ber.	C 73,90	H 4,399	N 12,32 %
	Gef.	C 73,43	H 4,398	N 12,41 „



5 g reines Kondensationsprodukt aus Anhydro-m-amidobenzaldehyd und Phtalsäureanhydrid wurde in verdünntem Alkohol am Wasserbade teilweise in Lösung gebracht und eine wäßrige Lösung von 1,8 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 bis 15 ccm Wasser zugesetzt. Die noch ungelöste Substanz geht sogleich mit weingelber Farbe in Lösung; hierauf wurde das Gemisch noch 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, schließlich etwas Tierkohle zugesetzt und heiß filtriert. Das fast farblose Filtrat wurde mit Wasser etwas verdünnt und langsam erkalten gelassen, wobei sich in reichlicher Menge weiße, stark glänzende Blättchen abschieden. Dieselben wurden nach dem Absaugen und Waschen mit sehr verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 4,8 g = 90,7% der Theorie.

Eigenschaften: Weiße, stark glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Löslich in warmem Methylalkohol, Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aceton. Schwer löslich in warmem Benzol, Toluol und Chloroform. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und verdünnten Mineralsäuren. Beim Erhitzen mit Alkalien findet totale Spaltung des Oxims in Phtalsäure, m-Amidobenzaldehyd unter Auftreten von Ammoniakgeruch statt. — Die Substanz schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 212° (korrig.).

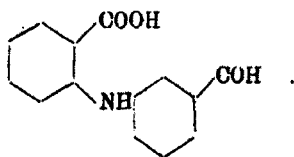
Zur Analyse wurde das Oxim abermals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0,1526 g gaben 0,3777 g CO₂ und 0,0530 g H₂O.

0,2135 g gaben 19,6 ccm N bei 14° und 742 mm.

C ₁₅ H ₁₀ O ₃ N ₂ .	Ber.	C 67,67	H 3,76	N 10,53 %
	Gef.	C 67,50	H 3,86	N 10,665 „

B. Spaltung des Phtalanils des m-Amidobenzaldehyds zur entsprechenden Phtalaminsäure,



10 g reines Kondensationsprodukt aus Phtalsäureanhydrid und Anhydro-m-amidobenzaldehyd wurden in Wasser gut suspendiert, mit 40 ccm 10prozent. Sodalösung, sowie 2 ccm 20prozent. Natronlauge versetzt und am Wasserbade so lange digeriert, bis eben die ganze Substanz mit gelblicher Farbe in Lösung gegangen war. Diese Lösung wurde mit Tierkohle versetzt, rasch aufgekocht und filtriert, hierauf mit Wasser stark verdünnt und auf ca. 10° abgekühlt. Unter gutem Rühren wurde sodann in die Lösung so lange verdünnte Schwefelsäure eintropfen gelassen, bis dieselbe schwach saure Reaktion zeigte. Die neue Verbindung scheidet sich hierbei als anfänglich weiche, weiße Masse ab, welche jedoch nach längerem Rühren krystallinisch wurde. Das Produkt wurde schließlich abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen, aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Flache, gelblichweiße Nadeln aus verdünntem Alkohol. Gut löslich in warmem Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Essigäther. Sehr leicht schon in der Kälte in Aceton löslich. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform, sowie in kalten verdünnten Mineralsäuren. Fast unlöslich in Äther, Petroläther und verdünnter Essigsäure. Die Substanz löst sich ferner glatt in Ätzalkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten auf, wodurch sie sich als Säure charakterisiert, und ist aus diesen alkalischen Lösungen durch Zusatz verdünnter Säuren wieder fällbar. Die Verbindung zeigt ferner die Aldehydreaktionen, liefert ein Oxim sowie ein Phenylhydrazon und reduziert beim Kochen auch Fehlingsche Lösung.

Die vorliegende Säure (eine Phtalaminsäure) bildet in Wasser sehr leicht lösliche Salze. So sind die Alkalisalze, das Baryum-, Calcium-, Zink- und selbst das Silbersalz der Säure in Wasser leicht löslich. Der Schmelzpunkt der neuen

818 Gelmo: Kondensationsprod. von Phtalsäureanhydrid.

Verbindung liegt bei 157° (korrig.), bei welcher Temperatur sich auch dieselbe unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

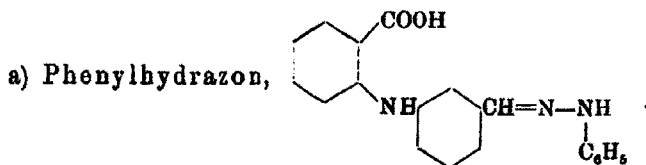
Zur Analyse wurde ein Teil der Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0,1503 g gaben 0,3686 g CO₂ und 0,0561 g H₂O.

0,2131 g gaben 9,7 ccm N bei 14° und 746 mm.

C ₁₃ H ₁₁ NO ₄ .	Ber.	C 66,91	H 4,09	N 5,20%
	Gef.	C 66,88	H 4,15	N 5,32 „

Derivate der Phtalaminsäure des m-Amidobenzaldehyds.



Zur Darstellung dieses Körpers sind, wie schon eingangs erwähnt wurde, zwei Wege offen. Das Phenylhydrazon kann entweder direkt aus der Phtalaminsäure des m-Amidobenzaldehyds durch Behandlung derselben mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung erhalten werden, oder man spaltet das Phtalanil des m-Amidobenzaldehydphenylhydrazons durch sehr verdünnte Alkalien. Diese letztere Methode liefert aber besonders schlechte Ausbeuten an Phenylhydrazon. Eine verhältnismaßig noch gute Ausbeute konnte bei folgender Arbeitsweise erzielt werden.

5 g reine Phtalaminsäure des m-Amidobenzaldehyds wurden in Wasser suspendiert und hierauf so lange Eisessig zugesetzt, bis eben in der Wärme alles in Lösung gegangen war. Die gelbliche Lösung wurde etwas mit Wasser verdünnt, filtriert und noch warm mit einer Lösung von 2 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure versetzt. Das Phenylhydrazon der Phtalaminsäure scheidet sich sofort in Form eines hellgelben krystallinischen Niederschlags ab. Das Reaktionsgemisch wurde noch ca. 30 Minuten lang bei 30°—35° gehalten; höhere Temperaturen schaden und verursachen, daß das entstandene Phenylhydrazon fast vollständig verharzt. Nach dem Abkühlen wurde der Körper abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser

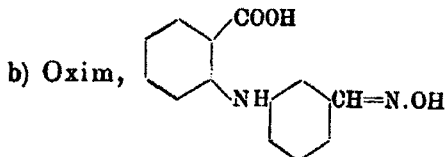
gründlich gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. — Ausbeute 3,4 g = 50% der Theorie.

Eigenschaften: Hellgelbes krystallinisches Pulver ohne deutlich erkennbare Krystallform. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Essigäther und Pyridin. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Methylalkohol. Unlöslich in Wasser, Petroläther, Äther, Chloroform, Benzol und Toluol, sowie in verdünnten Mineralsäuren. Der Körper besitzt ebenfalls deutlich saure Eigenschaften und löst sich glatt in Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten bei gewöhnlicher Temperatur auf. Aus dieser Lösung wird derselbe durch Zusatz von verdünnten Säuren als hellgelber amorpher Niederschlag wieder ausgefällt. Starke Mineralsäuren lösen in der Wärme das Phenylhydrazon ebenfalls, jedoch unter teilweiser Abspaltung des Phenylhydrazinrestes. Die Substanz ist sehr empfindlich gegenüber Oxydationsmitteln, welche stark verharzend wirken; sie wird selbst in alkoholischer Lösung durch den Luftsauerstoff schon stark gebräunt bzw. verharzt. Aus diesem Grunde läßt sich der Körper nur schwierig umkrystallisieren und ist am besten aus ganz reinen Ausgangsmaterialien in analysenreiner Form zu erhalten. Sein Schmelzpunkt ist unscharf. Er beginnt sich bei 207° unter starker Bräunung zu zersetzen und schmilzt dann bei ca. 216°—217° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit.

0,1504 g gaben 0,8853 g CO₂ und 0,0655 g H₂O.

0,1882 g gaben 19,2 ccm N bei 12° und 740 mm.

C ₁₁ H ₁₇ O ₃ N ₃ .	Ber.	C 70,195	H 4,74	N 11,70 %
	Gef.	C 69,87	H 4,84	N 11,90 „



Die Darstellung des Oxims der Phtalaminsäure des m-Amidobenzaldehydes wurde ebenfalls nach den schon früher angegebenen Wegen versucht. Hierbei ergab sich, daß bei dem Versuche, die Spaltung des Oxims des Phtalanils vom m-Amidobenzaldehyd selbst mit ganz verdünnten Alkalien durchzuführen, nur der Hauptmenge nach die freie Phtalaminsäure des genannten Aldehyds erhalten werden konnte und nur

ganz geringe Mengen des Oxims derselben sich bildeten. Es wurde somit die Oximgruppe von dem Phtalanil des m-Amidobenzaldoxims durch die Behandlung mit den verdünnten Alkalien abgespalten und das Phtalanil selbst auch hydrolysiert.

Bessere Resultate konnten durch die direkte Oximierung der freien Phtalaminsäure des m-Amidobenzaldehydes auf folgendem Wege erhalten werden.

10 g Phtalaminsäure des m-Amidobenzaldehyds wurden in sehr verdünntem Alkohol gelöst und sodann mit einer wäßrigen Auflösung von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser versetzt und am Wasserbade kurze Zeit gelinde erwärmt. Hierauf wurde durch Zusatz der entsprechenden Menge Soda zu dem Reaktionsgemisch die frei gewordene Salzsäure neutralisiert und die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure erkalten gelassen bzw. eingeengt, wobei sich das Oxim in kleinen gelblichweißen Blättchen abscheidet. Die so erhaltene Krystallmasse wurde scharf abgesaugt, mit möglichst wenig kaltem Wasser chlorfrei gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. — Ausbeute 5,4 g = 51,4% der Theorie.

Eigenschaften: Gelblichweiße kleine Blättchen. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Pyridin; aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser nicht fällbar. Gut löslich in warmem Eisessig und Essigäther. Schwer löslich in heißem Wasser. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Toluol.

Das Oxim löst sich ferner glatt in verdünnten Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak und kann aus diesen Lösungen durch verdünnte Mineralsäuren zum Teil wieder gefällt werden. Beim Erwärmen mit Alkalien spaltet sich von dem Körper die Oximgruppe mit großer Leichtigkeit ab. Das Oxim zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; es beginnt sich beim Erhitzen bei ca. 130° zu zersetzen und schmilzt dann unscharf zwischen 177°—178°.

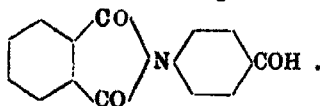
Zur Analyse wurde der Körper aus sehr verdünntem Alkohol einmal umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1503 g gaben 0,3482 g CO₂ und 0,0608 g H₂O.

0,2013 g gaben 17,5 ccm N bei 14° und 750 mm.

C ₁₅ H ₁₃ O ₄ N ₇ .	Ber.	C 63,38	H 4,23	N 9,86 %
	Gef.	C 63,18	H 4,49	N 10,07 „

C. Kondensation von p-Amidobenzaldehyd mit Phtalsäureanhydrid zum Phtalanil des p-Amidobenzaldehyds,



10 g Phtalsäureanhydrid wurden mit 8,2 g p-Amidobenzaldehyd¹⁾ in der schon früher bei der Kondensation von Anhydro-m-amidobenzaldehyd mit Phtalsäureanhydrid beschriebenen Weise im Ölbade bis auf 160° erhitzt. Das Reaktionsgemisch schmilzt unter 100° zu einer sirupösen, bräunlichroten Flüssigkeit, beginnt bei 110° lebhaft zu schäumen und erstarrt hierauf über 145° wieder zu einer krystallinischen festen Masse. Bei 160° wurde das Gemisch eine halbe Stunde lang gehalten. Das resultierende gelbbraune Reaktionsprodukt wurde dann nach dem Erkalten wieder in der entsprechenden Weise mit kochendem Wasser behandelt und schließlich durch siedenden Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in Lösung gebracht. Beim langsamen Erkalten lassen scheidet sich aus der alkoholischen Lösung gelblichweiße, zu sternförmigen Gruppen vereinigte Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit verdünntem Alkohol und Wasser gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. — Ausbeute 16,3 g = 95% der Theorie.

Eigenschaften: Gelblichweiße Drusen aus breiten Nadeln. Schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, Toluol und Essigäther. Sehr schwer löslich in Methylalkohol, Aceton und Chloroform. — Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, verdünnter Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, sowie auch in verdünnten kalten Alkalien. Beim Erwärmen mit letzteren findet aber teilweise Aufspaltung des Produktes zu der Phtalaminsäure des p-Amidobenzaldehyds statt. Starke Alkalien spalten das Phtalanil vollständig in Phtalsäure und p-Amidobenzaldehyd. Das Produkt zeigt die charakteristischen Reaktionen der Aldehyde; es reduziert beim Kochen Fehling'sche Lösung, gibt in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin

¹⁾ Technischer p-Amidobenzaldehyd von Meister Lucius & Brüning. Das Produkt entspricht der polymeren amorphen orangefarbenen Modifikation.

822 Gelmo: Kondensationsprod. von Phtalsäureanhydrid.

ein sehr schwer lösliches Phenylhydrazon und mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt auch ein Oxim.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 202° (korrig.)

Zur Analyse wurde der Körper noch zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0,1542 g gaben 0,4044 g CO₂ und 0,0519 g H₂O.

0,2214 g gaben 10,3 ccm N bei 12° und 746 mm.

C ₁₆ H ₉ NO ₃ .	Ber.	C 71,71	H 3,59	N 5,56 %
	Gef.	C 71,52	H 3,74	N 5,47 „

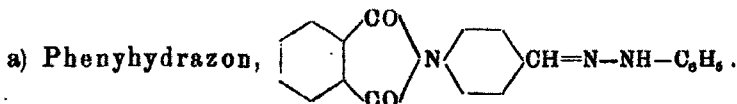
Molekulargewicht in Naphtalin bestimmt:

K = 69,0, 0,2144 g Substanz, 30 g Naphtalin, 0,186° Depression.

Ber. 251.

Gef. 265.

Derivate des Phtalanils des p-Amidobenzaldehyds,



5 g reines Phtalanil des p-Aminobenzaldehyds wurden in überschüssigem, siedendem Eisessig gelöst und die tiefgelbe Lösung vorsichtig mit Wasser verdünnt, so daß keine Ausscheidung des Phtalanils stattfand; zu dieser Lösung wurde nun eine solche von 2,2 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure zugefügt, wobei sich das Phenylhydrazon des Phtalanils in der Form sehr feiner zitronengelber Nadeln abscheidet. Hierauf wurde noch eine halbe Stunde lang am Wasserbade erwärmt und dann erkalten gelassen, die Krystallmasse abgeseigt und vorerst mit verdünnter Essigsäure, sodann mit Alkohol und schließlich mit Wasser gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. — Ausbeute 64 g = 94,1% der Theorie.

Eigenschaften: Lange, feine, zitronengelbe Nadeln. Löslich in heißem Aceton, Eisessig, Essigäther und Pyridin. Schwer löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Toluol und Chloroform. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, verdünnten Mineralsäuren und verdünnten kalten Alkalien.

Beim gelinden Erwärmen mit sehr verdünnten Alkalien geht die Substanz allmählich unter teilweiser Spaltung in Lösung; aus dieser Lösung kann dann durch Zusatz verdünnter

Säure die entsprechende Phtalaminsäure des p-Amidobenzaldehydphenylhydrazons abgeschieden werden. Beim Erhitzen mit konzentrierten Mineralsäuren wird jedoch der Körper zerstört.

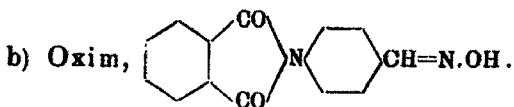
Die Substanz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie beginnt sich beim Erhitzen über 225° unter Braunfärbung zu zersetzen und schmilzt dann unscharf bei 235°—236°.

Zur Analyse wurde das Produkt aus siedendem Essigäther umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

0,1543 g gaben 0,4179 g CO₂ und 0,0680 g H₂O.

0,2012 g gaben 21,4 ccm N bei 12° und 742 mm.

C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ .	Ber.	C 73,90	H 4,40	N 12,32 %.
	Gef.	C 73,86	H 4,54	N 12,44 „ .



5 g reines Phtalanil des p-Amidobenzaldehyds wurden teilweise in heißem, 96 prozent. Alkohol gelöst bzw. suspendiert und mit einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in ca. 10 ccm Wasser versetzt und am Rückflußkühler 1 Stunde lang gekocht. Das anfänglich noch nicht gelöste Phtalanil geht nach Zusatz des Hydroxylamins rasch in Lösung, wobei dieselbe eine tief weingelbe Farbe annimmt. Während des Kochens am Rückflußkühler beginnt sich bereits eine geringe Menge des Oxims abzuscheiden; beim Stehenlassen über Nacht scheidet sich eine reichliche Menge einer gelblich weißen Kristallmasse ab, welche abgesaugt, mit verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurde. — Die Ausbeute betrug 4,6 g = 86,7% der Theorie.

Eigenschaften: Gelblich weiße Blättchen aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Aceton. Löslich in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Essigäther und Pyridin. Schwer löslich in warmem Benzol, Toluol, Chloroform. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, verdünnten Mineralsäuren und kalten verdünnten Alkalien.

Beim gelinden Erwärmen mit sehr verdünnten Alkalien (Alkalicarbonaten) geht das Oxim mit schwach gelber Farbe

824 Gelmo: Kondensationsprod. von Phtalsäureanhydrid.

in Lösung, aus welcher dann durch verdünnte Säuren die Phtalaminsäure des p-Amidobenzaloxims abgeschieden werden kann. Durch Erwärmen mit starken Alkalien (Ätzalkalien) tritt gänzliche Spaltung der Substanz ein, wobei deutlicher Geruch nach Ammoniak auftritt. — Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bzw. Gasentwicklung bei 227° (korrig.).

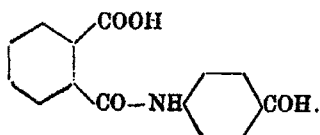
Für die Analyse wurde das Oxim zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und sodann bei 100° getrocknet.

0,1502 g gaben 0,3726 g CO₂ und 0,0518 g H₂O.

0,2014 g gaben 18,1 ccm N bei 12° und 750 mm.

C ₁ H ₁₀ O ₃ N ₂ .	Ber.	C 67,67	H 3,76	N 10,53 %
	Gef.	C 67,65	H 3,83	N 10,63 „

D. Spaltung des Phtalanils vom p-Amidobenzaldehyd zur entsprechenden Phtalaminsäure,



Die Spaltung des Phtalanils vom p-Amidobenzaldehyd wurde in analoger Weise wie die des entsprechenden Phtalanils vom m-Amidobenzaldehyd durchgeführt. Zu bemerken sei hier nur, daß die Spaltung des Phtalanils vom m-Amidobenzaldehyd noch weit leichter vor sich geht (sie gelingt schon unter Anwendung von verdünnter Sodalösung in der Wärme), als beim Phtalanil des m-Amidobenzaldehyds. Wendet man verdünnte Natronlauge als Spaltmittel an, so erhält man in der Hauptmenge nur p-Amidobenzaldehyd und Phtalsäure. Folgende Arbeitsweise führte zu guten Ausbeuten.

10 g reines Phtalanil vom p-Amidobenzaldehyd wurden in Wasser suspendiert, mit 40 ccm 10 prozent. Sodalösung versetzt und im kochenden Wasserbade so lange digeriert, bis alles in Lösung gegangen war. Die Lösung zeigte eine weingelbe Farbe und wurde nach dem Filtrieren mit Wasser verdünnt und auf 10° abgekühlt, worauf unter gutem Rühren tropfenweise verdünnte Schwefelsäure eingetragen wurde, bis die Flüssigkeit schwach saure Reaktion zeigte. Hierbei scheidet sich in reichlicher Menge eine anfänglich zu Klumpen geballte, weiche citronengelbe Masse aus, welche bei längerem kräftigen

Rühren (ca. 1 Stunde) krystallinisch und pulverig wurde. Dieselbe wurde dann abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Trocknen der Substanz bei höherer Temperatur schadet derselben, sie färbt sich dabei tief orange-gelb und scheint sich teilweise zu verändern. — Ausbeute 8,2 g = 76,6% der Theorie.

Eigenschaften: Citronengelbes, krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop undeutliche Schüppchen). Sehr leicht schon in kaltem Aceton löslich. Lösslich in Methylalkohol, Alkohol, Essigsäure, Essigäther und Pyridin. Sehr schwer löslich in warmem Benzol und Toluol. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Chloroform und verdünnten Mineralsäuren. Der Körper besitzt deutlich saure Eigenschaften, löst sich glatt in verdünnten Lösungen von Alkalicarbonaten, Ammoniak und Alkalien und scheidet sich aus diesen Lösungen durch Zusatz von verdünnten Säuren als citronengelber, amorpher Niederschlag wieder ab. Die Substanz zeigt ferner die charakteristischen Reaktionen der Aldehyde, gibt in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin ein ziemlich schwer lösliches, gelbes Hydrazon, mit Hydroxylaminchlorhydrat ein verhältnismäßig leicht lösliches Oxim und reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen.

Die Phtalaminsäure bildet mit Alkalien sowie mit den Erdalkalien leicht lösliche Salze. Beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitratlösung findet keine Fällung statt; bei schwachem Erwärmen tritt jedoch bald Reduktion dieser Lösung unter Ausscheidung von metallischem Silber ein. Ebenso konnten auch mit verschiedenen Lösungen von Schwermetallen keine Fällungen erhalten werden.

Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen unter Gasentwicklung und schmilzt unscharf bei 139°—140°.

Zur Analyse wurde die Phtalaminsäure in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch Verdünnen mit Wasser als hellgelbe, krystallinische Masse wieder ausgefällt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

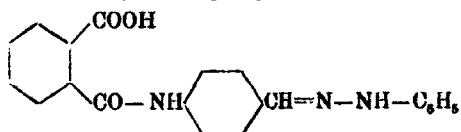
0,1500 g gaben 0,3669 g CO₂ und 0,0560 g H₂O.

0,2148 g gaben 10,04 ccm N bei 14° und 750 mm.

C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N.	Ber.	C	66,91	H	4,09	N	5,20 %
	Gef.	C	66,71	H	4,15	N	5,43 „.

Derivate der Phtalaminsäure des p-Amidobenzaldehyds.

a) Phenylhydrazon,



Zur Darstellung des Phenylhydrazons sowie des später beschriebenen Oxims der Phtalaminsäure vom p-Amidobenzaldehyd waren theoretisch wieder zwei Wege möglich. a) Die direkte Behandlung der freien Phtalaminsäure des genannten Aldehyds mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, bzw. mit Hydroxylaminchlorhydrat in einem geeigneten Lösungsmittel; oder b) Aufspaltung der Phtalanile von p-Amidobenzaldehydphenylhydrazon bzw. von p-Amidobenzaldoxim durch sehr verdünnte Alkalien.

Letzterer Weg führte jedoch zu keinem Resultate. Sowohl das Phenylhydrazon als auch das Oxim der bezüglichen Phtalanile sind leicht zersetzliche Substanzen, welche schon beim gelinden Erwärmen mit alkalischen Mitteln leicht vollkommen gespalten werden und dabei stark verharzen. Zur Herstellung der in Rede stehenden Derivate mußte nun der bereits oben erwähnte Weg a) eingeschlagen werden.

5 g reine Phtalaminsäure des p-Amidobenzaldehyds wurden in verdünnter Essigsäure bei möglichst niedriger Temperatur gelöst und eine Lösung von 2,0 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure eingegossen. Es scheidet sich sofort ein dunkelorange gefärbter krystallinischer Niederschlag ab; das Reaktionsgemisch wurde hierauf noch ca. eine halbe Stunde lang, ohne weiter zu erwärmen (sonst tritt ebenfalls Verharzung des Hydrazons ein), stehen gelassen, sodann scharf abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gut gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4,5 g = 66,7% der Theorie. Versuche, den Körper aus Alkohol, Essigsäure, Essigester oder Aceton umzukristallisieren, schlugen fehl, da der Körper stets dabei mehr oder weniger stark verharzte.

Zur weiteren Reinigung wurde das Hydrazon in sehr verdünnter Sodalösung kalt gelöst und durch wenig verdünnte

Schwefelsäure wieder ausgefällt, filtriert und mit Wasser säurefrei gewaschen, sodann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Tieforange gefärbtes krystallinisches Pulver von undeutlicher Krystallform. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Pyridin. Leicht löslich in warmem Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure, Essigäther. Schwer löslich in Chloroform. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Benzol und Toluol, sowie in verdünnten Mineralsäuren. Der Körper löst sich ferner glatt in kalten verdünnten Alkalicarbonaten, Alkalien und Ammoniak und kann aus diesen Lösungen durch verdünnte Säuren wieder teilweise gefällt werden. Das Hydrazon ist insbesondere in Lösung organischer Mittel sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff; auch diese Lösungen färben sich nach kurzem Stehenlassen an der Luft tiefbraun.

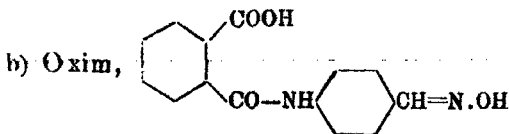
Beim Erhitzen beginnt sich der Körper über 210° unter Braunfärbung zu zersetzen und schmilzt dann unscharf bei 231°—233°.

Analyse der durch Umfällung gereinigten und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0,1501 g gaben 0,3849 g CO₂ und 0,0654 g H₂O.

0,2031 g gaben 21,1 cem N bei 14° und 742 mm.

C ₂₁ H ₁₇ O ₃ N ₂	Ber.	C 70,195	H 4,74	N 11,70 %
	Gef.	C 69,94	H 4,84	N 11,91 „



Die Phtalaminsäure des p-Amidobenzaloxims wurde in analoger Weise wie die entsprechende Verbindung des m-Amidobenzaloxims erhalten.

5 g reine Phtalaminsäure vom p-Amidobenzaldehyd wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Auflösung von 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und am Wasserbade kurze Zeit bis zum Eintreten einer gelblichweißen Trübung erwärmt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne gebracht. Als Rückstand hinterblieb eine gelblich weiße krystallinische Masse, welche zum größten

Teil aus kleinen platten Nadeln bestand. Diese wurden nun zweimal mit destilliertem Wasser dekantiert, um eventuell vorhandenes überschüssiges Hydroxylaminchlorhydrat zu entfernen; schließlich wurde die restierende Krystallmasse in wenig absolutem Alkohol gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet, wobei der Körper in Form von gelblichweißen flachen Nadelchen erhalten wurde. Ausbeute nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure $3,0 \text{ g} = 57,6\%$ der Theorie.

Eigenschaften: Gelblichweiße Nadelchen. In kaltem Pyridin und Aceton äußerst leicht löslich. Sehr leicht löslich in warmem Methylalkohol, Alkohol, Essigsäure; beim Verdünnen dieser Lösungen scheidet sich der Körper in feinen Nadelchen wieder ab. Schwer löslich in Essigäther, Benzol, Toluol, Chloroform und heißem Wasser. Unlöslich in Äther, Petroläther und verdünnten Mineralsäuren. Das Oxim löst sich glatt in kalten verdünnten Alkalicarbonaten, Ätzalkalien und Ammoniak. Es kann aber aus der sodaalkalischen Lösung durch verdünnte Säuren wieder ausgeschieden werden, da es scheinbar durch Ätzalkalien und Ammoniak schon in der Kälte weiter gespalten wird. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen über 170° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 176° .

Zur Analyse wurde das Oxim aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1505 g gaben 0,3486 g CO_2 und 0,0589 g H_2O .

0,2145 g gaben 18,4 ccm N bei 12° und 750 mm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$.	Ber.	C 63,38	H 4,23	N 9,86 %
	Gef.	C 63,17	H 4,35	N 10,01 „

Zum Schlusse gestatte ich mir noch, Herrn Professor Dr. Wilhelm Suida für das entgegengebrachte Interesse an der vorliegenden Arbeit bestens zu danken.





Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1913.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 87 und 88.

Autorenregister.

- Amann, A.**, s. J. Bredt u. A. Amann.
- Andre, F.**, s. F. Reitzenstein u. F. Andre.
- Bauer, H.**, u. G. Endres, zur Kenntnis der Einwirkung von Brom auf fettaromatische Verbindungen 87, 545.
- Bauer, H.**, u. P. Vogel, über Kondensationsprodukte des m-Methoxybenzaldehyds 88, 329.
- Beck, O.**, s. F. Tröger u. O. Beck.
- Bedford, F.**, u. E. Erdmann, Nickeloxjde als Reduktionskatalysatoren bei der Übertragung von molekularem Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren 87, 425.
- Benrath, A.**, über Benzilbenzoin 87, 416.
- Blendermann, K.**, s. A. Kötz u. K. Blendermann.
- Brand, K.**, über die Zersetzung von Trichloressigsäure durch Mercurioxyd 88, 342.
- Brand, K.**, u. Th. Eisenmenger, über die partielle Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege. III. 87, 487.
- Bredt, J.**, über neue Darstellungsweisen der Camphonensäure (γ -Lauronolsäure) und deren Beziehungen zur Laurolessäure (Lauro-nolsäure) 87, 1.
- Bredt, J.**, u. A. Amann, über eine neue Darstellungsweise der Laurolessäure (Lauronolsäure) aus Bromcamphonansäure und über die Zersetzung der Camphansäure im elektrischen Rückflußhitzer unter vermindertem Druck 87, 12.
- Buchtala, H.**, über die Verbindungen des Thalliums mit Borsaure 88, 771.
- Cornelius, W.**, Selenodiarylamine 88, 395.
- Curtius, Th.**, Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 87, 91, 513; 88, 129, 273, 293, 306, 315.
- Curtius, Th.**, über Hippenylisocyanat, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.N:CO$ 87, 513.
- Deussen, E.**, Berichtigung zu meinen beiden Mitteilungen über Rotationsdispersion 87, 96.
- Ditz, H.**, über das vermeintliche Vorkommen eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat und im Aragonit 87, 208; nochmals über das vermeintliche Vorkommen eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat 88, 449.
- Ditz, H.**, u. Fr. Kanhäuser, über das Vorkommen u. die Art der Bildung von Nitrit u. Nitrat in der

- Einwirkung der Luft ausgesetztem Kalkhydrat und anderen Verbindungen 88, 456.
- Eidis, A., s. H. Franzen und A. Eidis.
- Eisenmenger, Th., s. K. Brana u. Th. Eisenmenger.
- Elbs, K., u. A. Jaroslawzew, ein neues Verfahren zur Jodierung aromatischer Stoffe 88, 92.
- Endres, G., s. H. Bauer u. G. Endres.
- Erdmann, E., s. F. Bedford u. E. Erdmann.
- Escales, R., u. H. Koepke, Destillation u. Sublimation von Ammoniumsalzen unter vermindertem Druck 87, 258.
- Falk, K. G., u. J. M. Nelson die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung 88, 97.
- Faworsky, Al., über den Mechanismus der Reaktionen zwischen Alkoholen und Mineralsäuren. Oxoniumverbindungen der Alkohole mit Halogenwasserstoffen 88, 480; über die Einwirkung von Phosphorhalogenverbindungen auf Ketone, Bromketone und Ketonalkohole 88, 641.
- Franzen, H., u. A. Eidis, zur Darstellung von 1,6-Dibrom-2-naphthylamin 88, 755.
- Franzen, H., u. W. Ryser, über die Einwirkung von Cyaniden auf Aldehyde u. Ketone 88, 293.
- Fürstenberg, L., s. Fr. Reverdin u. L. Fürstenberg.
- Gadamer, J., über die Racemisation der Tropasäure u. ihrer Ester; zugleich eine Theorie der Racemisation, Substitution und Waldenschen Umkehrung 87, 312.
- Gebhard, K., das Benzolproblem (Herrn H. von Liebig zur Antwort) 88, 94.
- Gelmo, P., Kondensationsprodukte von Phtalsäureanhydrid mit m. u. p-Amidobenzaldehyd und deren Derivate 88, 810.
- Graebe, C., der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie 87, 145.
- Grünwald, F., Salze von zweibasischen organischen Säuren mit o-, m-, p-Toluidin u. a, m-Xylidin 88, 168.
- Gutbier, A., u. A. Rausch, über Hexabromoplatineate 88, 409.
- Heiduschka, A., u. H. Langkammerer, über p- u. o-Toluolsulfinsäure 88, 425.
- Helwerth, Fr., s. R. Stollé u. Fr. Helwerth.
- Hiller, S., über einige Thioharnstoffe der Rosanillinreihe 88, 731.
- Hinsberg, O., über Trimethylentrisulfid u. seine Oxydationsprodukte 88, 49; über die Spannungsgesetze für Ringsysteme 58; über Oxyde u. Isomere aus Trithiobenzaldehyd 88, 800.
- Holmberg, B., Stereochemie der halogensubstituierten Bernstein säuren. 1. Mitteilung 87, 456; 2. Mitteilung 88, 553.
- Ipatiew, Wl., Synthese des Methans durch Katalyse 87, 479.
- Jannasch, P., u. R. Leiste, über die quantitative Verflüchtigung u. Trennung der Phosphorsäure von den Metallen der Kupfergruppe, sowie derjenigen von Aluminium, von Zinn u. den Alkalien 88, 129; die quantitative Analyse von Mineralphosphaten und Aschen nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode 88, 293.
- Jaroslawzew, A., s. K. Elbs u. A. Jaroslawzew.
- Kanhäuser, Fr., s. H. Ditz u. Fr. Kanhäuser.
- Koepke, H., s. R. Escales und H. Koepke.
- König, W., über Azomethinfarbstoffe aus Furfurakrolein 88, 193.
- König, W., u. R. Schreckenbach, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in β -Stellung nicht substituierten Pyrrolrings 87, 241.
- Koppitz, A., Verbindungen der Aminophenole mit Chlor-, Brom- u. Jodzink 88, 744.
- Korjagin, S. J., s. A. E. Tschitschibabin u. S. J. Korjagin.

- Kötz, A., gleichzeitige Reduktion u. Oxydation. 1. Abhandlung 88, 581.
- Kötz, A., u. K. Blendermann, Alkylierung von Ketonen mittels β -Ketonoxalestern 88, 257.
- Kötz, A., u. J. Meyer, die Einwirkung von Oxalester auf cyklische Ketone 88, 261.
- Kötz, A., u. K. Otto, Dichlorbrenztraubensäure, -nitril u. -ester aus Trichlormilchsäure, -nitril u. -ester 88, 581.
- Kötz, A., u. E. Schaeffer, über ein neues Methylierungsverfahren: Methylverbindungen aus Oxy-methylenverbindungen 88, 604.
- Kötz, A., u. O. Wunstorff, Wirkung von Wärme auf Ketoxime 88, 519.
- Krauch, K., s. R. Stollé und K. Krauch.
- Kropf, F., Oxydation organischer Entwicklersubstanzen mit Silber-salzen. p-Amidophenol u. Metol 88, 78.
- Kroseberg, W., s. J. Tröger u. W. Kroseberg.
- Kunckell, F., u. G. Ulex, rationelle Darstellung einiger Benzolhomologen. 2. Abhandlung 87, 227.
- Kusmina-Aron, Z., s. G. Stadnikoff u. Z. Kusmina-Aron.
- Langkammerer, H., s. A. Hei-duschka u. H. Langkammerer.
- Leiste, R., s. P. Jannasch und R. Leiste.
- Liebig, H. von, das Benzolproblem 87, 398; über Fluorescein-äther u. -ester 88, 26; Berichtigung 96.
- Liesegang, R. E., Umsetzungen zwischen Natriumsilicat- u. Eisen-chloridlösungen 88, 358.
- Lipp, A., u. P. Miller, zur Kennt-nis der Glycerinester der Benzoe-u. Myristinsäure u. über partielle Verseifung der Triglyceride 88, 361.
- Marek, J., ein von innen elek-trisch geheiztes Verbrennungsrohr für die organische Analyse 87, 287.
- Marschalk, Ch., zur Kenntnis des Oxindols u. Thiooxindols 88, 227.
- Mauthner, F., über die Kondensa-tion des Dimethyl- α -resorcyl-säurechlorids mit den Phenol-äthern 87, 403; über die Ver-kettung der Phenolcarbonsäuren III. 87, 409; die Synthese des Piccins, des Glucosids der Edel-tanne (*Pinus picea*), und neue künstliche Glucoside 88, 764.
- Mayer, G., über Harnstoffe der Rosanilinreihe 88, 699.
- Meldola, R., s. Fr. Reverdin u. R. Meldola.
- Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ-chem. Laborato-rium der Technischen Hochschule zu Dresden 87, 27, 241; 88, 88, 193.
- Meyer, J., s. A. Kötz u. J. Meyer.
- Meyer, R., „Was sind Basen und Säuren?“ 87, 280.
- Milbauer, J., über einige Tetra-methylammoniumverbindungen 87, 397.
- Miller, P., s. A. Lipp u. P. Miller.
- Mohr, E., die Theorie des asym-metrischen Kohlenstoffatoms und das Pasteursche Prinzip 87, 91.
- Nelson, J. M., s. K. G. Falk u. J. M. Nelson.
- Otto, K., s. A. Kötz u. K. Otto.
- Plotnikow, J., Bemerkung zu der Berichtigung v. Hrn. C. Deussen 87, 236.
- Przewalsky, E., über die Oxy-dation der gesättigten normalen Fettsäuren mit Kaliumpermaugan-at in alkalischer Lösung 88, 495.
- Rausch, A., s. A. Gutbier u. A. Rausch.
- Reitzenstein, F., u. F. Andre, neue Darstellungsweisen d. asym-metrischen α - β -Naphtazins 87, 97.
- Reverdin, F., kurze Notiz über eine photochemische Reaktion 88, 90.
- Reverdin, Fr., u. L. Fürsten-berg, Nitroderivate des p-Phene-tidins 88, 318.
- Reverdin, Fr., u. R. Meldola, Konstitution der Trinitro-p-amino-phenole u. der Trinitro-p-anisidine 88, 785.

- Roch, H., s. R. von Walther u. H. Roch.
- Rohde, G., u. M. Tenzer, über ein Kondensationsprodukt aus Phenylindandion u. Phenylmethylpyrazolon-1,3,5 87, 5+1.
- Rohde, G., s. a. G. Schultz u. G. Rohde.
- Rupe, H., zwei Vorlesungsversuche 88, 79.
- Ryser, W., s. H. Franzen u. W. Ryser.
- Sachs, P., s. L. Vanino u. P. Sachs.
- Salvaterra, H., quantitative Untersuchungen über das Anfärben von Seide mit basischen Farbstoffen 88, 502.
- Schaeffer, E., s. A. Kötz u. E. Schaeffer.
- Schlögl, R., über Kondensationen von Aldehyden mit einseitig n-substituierten Paradiaminen 88, 251.
- Schreckenbach, R., s. W. König u. R. Schreckenbach.
- Schüller, H., über einige Derivate des o-Oxychinolins 88, 130.
- Schultz, G., u. G. Rohde, über Reaktionsprodukte aus Phenylmethylpyrazolon-1,3,5 u. Phtalsäureanhydrid 87, 119.
- Stadnikoff, G., über die Grignardsche Reaktion 88, 1.
- Stadnikoff, G., u. Z. Kusmina-Aron, über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Ätherate der Alkylmagnesiumhalogenide 88, 20.
- Stein, A., Gesetzmäßigkeiten bei der Wasserdampfdestillation organischer Säuren 88, 83.
- Stollé, R., u. Fr. Helwerth, über einige Hydrazinabkömmlinge des Chlorals u. der Trichloressigsäure 88, 315.
- Stollé, R., u. K. Krauch, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid u. Biuret 88, 306.
- Teclu, Nic., zur Kennzeichnung der Flamme 88, 189.
- Tenzer, M., s. G. Rohde u. M. Tenzer.
- Thomae, C., zur Kenntnis der Apfelbestandteile 87, 142; zur Kenntnis der Pflanzenfette 87, 144; zur Kenntnis der Trockenerhitzung 87, 423.
- Tröger, J., u. O. Beck, üb. Arylsulfonacetone, Arylsulfonacetophenone u. Cyanbenzylarylsulfone 87, 289.
- Tröger, J., u. W. Kroseberg, über Arylsulfon- α, α -dihalogenacetonitrile, $\text{RSO}_2\text{CX}_2\text{CN}$, u. über eine eigenartige Reduktion solcher Halogenverbindungen 87, 67.
- Tschitchibabin, A. E., u. S. J. Korjagin, Tri- β -naphthylmethan u. seine Derivate 88, 505.
- Ulex, G., s. F. Kunckel u. G. Ulex.
- Vanino, L., Zur Theorie d. Leuchtsteine u. über die verschiedenfarbige Phosphorescenz derselben (5. Mitt.) 88, 77.
- Vanino, L., u. P. Sachs, über die Einwirkung von Silbersalzen u. kolloiden Metallen auf Lumino-phore (4. Mitt.) 87, 508.
- Vaubel, W., Superoxyd, Ozon u. salpetrige Säure in Kalkhydrat u. im Aragonit 88, 81.
- Vogel, P., s. H. Bauer u. P. Vogel.
- Vorländer, D., Was sind Basen u. Säuren? 87, 34.
- Walther, R. von, u. H. Roch, zur Kenntnis der Thiazole 87, 27.
- Wunstorf, O., s. A. Kötz u. O. Wunstorf.



Sachregister.



- Absorption, Beziehungen zwischen A. u. Konstitution (W. König) 88, 209.
- Acetaldehyd C_2H_4O .
- Acetaldehydanilglycin $C_{10}H_{11}O_2N_2$.
- Acetessigester $C_8H_{10}O_2$.
- Acetnaphthalid $C_{12}H_{11}ON$.
- Aceton C_2H_6O .
- Acetonitril C_2H_3N .
- Acetonitrile s. Arylsulfon- α, α -dihalogen-A.
- Acetophenon C_8H_8O .
- Acetylaceton $C_8H_8O_2$.
- Acetylcyclohexencarbinol $C_8H_{14}O_2$.
- Acetylen C_2H_2 .
- Acetylverbindungen, Reduktion von A. (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 639.
- Acylthioharnstoffe, Bromacetophenon u. A. (R. von Walther u. H. Roch) 87, 40.
- Affinitätsstrahlen (J. Gadamer) 87, 351.
- Aldehyde, über die Kondensationen von A. mit einseitig n-substituierten p-Diaminen (R. Schlögl) 88, 251; mit p-Amidophenylglycin 251; mit p-Amidophenylloxaminsäure 253; mit p-Amidoacetanilid 255; über die Einwirkung von Cyaniden auf A. u. Ketone (H. Franzen u. W. Ryser) 88, 293, 304; Einwirkung von An auf p-Thio-p-tolylanilin u. auf sein salzsaures Salz (A. Heiduschka u. H. Langkammerer) 88, 429; auf p-Thio-o-tolylanilin 441.
- Alkalien, Trennung der Phosphorsäure von den A. (P. Jannasch u. R. Leiste) 88, 165.
- Alkohole, über den Mechanismus der Reaktionen zwischen An u. Mineralsäuren. Oxoniumverbindungen der A. mit Halogenwasserstoffen (A. Faworsky) 88, 480.
- Alkylierung s. Ketone.
- Alkylmagnesiumhalogenide, über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Ätherate der A. (G. Stadnikoff u. Z. Kusmina-Aron) 87, 20.
- Aluminium, Trennung der Phosphorsäure von Al. (P. Jannasch u. R. Leiste) 88, 154.
- Ameisensäure CH_2O_2 .
- Amidobenzaldehyd C_7H_7ON .
- Amidogruppe, Ersatz der A. durch Halogen mittels Nitrosylhalogenid (J. Gadamer) 87, 364.
- Amidooxytriphenylcarbinolcarbamidchlorhydrat $C_{20}H_{15}O_2N_3Cl$.
- p-Amidophenol s. Entwicklersubstanzen.
- Amidophenylsessigsäure $C_8H_8O_3N$.
- Aminbasen, über Überführung von A. in Alkohole (J. Gadamer) 87, 373.
- Aminophenol C_6H_7ON .
- Ammoniumsälze, Destillation und Sublimation von An unter vermindertem Druck (R. Escales u. H. Koepke) 87, 258.
- Ammoniumverbindungen, Anlagerungsprodukte organischer A. s. Hexabromoplatinate.
- Analyse, ein von innen elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr für die organische A. (J. Marek) 87, 287. — Analytisches s. Phosphorsäure u. Mineralphosphate.
- Anhydro-m-amidobenzaldehyd s. Amidobenzaldehyd.
- Anilin C_6H_7N .
- Anionenwirkung, über A. (J. Gadamer) 87, 345.
- Anisidin C_7H_9ON .
- Anisolsulfon- α, α -dibromacetonitril $C_6H_4O_2NSBr_2$.
- Anisolsulfon- α, α -dichloracetonitril $C_6H_4O_2NSCl_2$.
- Äpfelbestandteile, zur Kenntnis der A. (C. Thomae) 87, 112.
- Äpfelsäure $C_4H_6O_6$.
- Aragonit, über das vermeintliche Vorkommen eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat u. im A. (H. Ditz) 87, 208; Superoxyd, Ozon u. salpetrige Säure im Kalkhydrat u. im A. (W. Vaubel) 88, 61.

- Arylsulfonacetone, über A. (J. Tröger u. O. Beck) 87, 289.
 Arylsulfonacetophenone, über A. (J. Tröger u. O. Beck) 87, 289.
 Arylsulfon- α, α -dihalogenacetonitrile, über A., RSO, CX₂CN, u. über eine eigenartige Reduktion solcher Halogenverbindungen (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 67.
 Aschen s. Mineralphosphate.
 Ätherate s. Alkylmagnesiumhalogenide.
 Äthylisopropylketon C₆H₁₂O.
 Äthyltertiärbutylcarbinol C₇H₁₆O.
 Äthyltertiärbutylketon C₇H₁₄O.
 Atomgewichtskommission, Jahresbericht der internationalen A. für 1913 87, 237.
 Atropin, über die Umwandlung von Hyoscyamin in A. (J. Gadamer) 87, 391.
 Avogadro'sche Theorie, der Entwicklungsgang der Avogadro'schen Theorie (C. Graebe) 87, 145.
 Azomethinfarbstoffe, über A. aus Furfurakrolein (W. König) 88, 193.
 Basen, Was sind B. u. Säuren? (D. Vorländer) 87, 84; Bemerkungen hierzu (R. Meyer) 280.
 Benzaldehydacetaminoanilchlorhydrat C₁₅H₁₅ON₂Cl.
 Benzaldehydaniloxaminsäurechlorhydrat C₁₅H₁₅O₂N₂Cl.
 Benzazid C₇H₅ON₃.
 Benzhydripropyläther C₁₆H₁₈O.
 Benzidin C₁₂H₁₂N₂.
 Benzilbenzoin C₂₀H₂₂O₄.
 Benzoesäure C₇H₆O₂.
 Benzoin C₉H₈O₂.
 Benzolhomologe, rationelle Darstellung einiger B. (F. Kunckell u. G. Ulex) 87, 227.
 Benzolproblem, das B. (H. von Liebig) 87, 393; Erwiderung hierauf (K. Gebhard) 88, 94.
 Benzolsulfon- α, α -dichloracetonitril C₆H₅O₂NSCl₂.
 Benzolsulfonformyleyanid, Kaliumsalz des Oxims des B.s (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 82.
 Benzophenon C₁₂H₁₀O.
 Benzoylhippurylmethylendiamin C₁₇H₁₇O₃N₂.
 Benzoyl-p-tolyleyanamid C₁₅H₁₂ON₂.
 Benzylamin C₇H₉N.
 Benzylbenzoesäure C₁₄H₁₂O₂.
 Benzyleyanid C₆H₇N.
 Benzylidenamidobiguanid C₉H₁₂N₆.
 Benzylidenamidodicyandiamidin C₉H₁₁ON₄.
 Benzylidenamidonaphtalin C₁₁H₁₃N.
 Benzylphenylmethyltolyliminothiazolin C₂₄H₂₂N₂S.
 Benzylphenyltolylaminothiazol C₂₃H₂₄N₂S.
 Benzyltolylthioharnstoff C₁₆H₁₈N₂S.
 Berichtigungen 88, 96. S. a. Rotationsdispersion.
 Bernsteinsäure C₄H₆O₄.
 Bistrichloracetylhydrazin C₂H₂O₂N₂Cl₆.
 Bistrichlormethylfurodiazol C₆ON₂Cl₃.
 Buret C₂H₂O₂N₂.
 Blausäure, die Bl. als Katalysator (A. Kötz u. K. Otto) 88, 540.
 Blei, Trennung der Phosphorsäure von Bl. (P. Jannasch u. R. Leiste) 88, 148.
 Borsäure, über die Verbindungen des Thalliums mit B. (H. Buchta) 88, 771; Darstellung eines Perborats 777; Übersichtstabelle 784.
 Brenzkatechin C₆H₆O₂.
 Bromamidonaphtalin C₁₀H₈NBr.
 Bromcamphonsäure C₉H₁₅O₂Br.
 Bromcyan-Pyridin s. Pyridin.
 Bromoplatineate s. Hexabromoplatineate.
 Bromphenyltolylnitrosaminothiazol C₁₆H₁₂ON₂SBr.
 Buttersäure C₄H₈O₂.
 Cadmium, Trennung der Phosphorsäure von C. (P. Jannasch u. R. Leiste) 88, 149.
 Camphansäure C₁₀H₁₄O₄.
 Camphonsäure (γ -Lauronolsäure) C₉H₁₄O₂.
 Camphorontsäure O₉H₁₄O₆.
 Capronsäure C₆H₁₂O₂.
 Carbaminsäure, Vakuumsublimation von Ammonsalz der C. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 273.
 Carbanil C₆H₅ON.
 Chinondiazid C₆H₄ON₂.
 Chloral C₂HOC₂.
 Chloralhydrazin C₂H₆ON₂Cl₂.
 Chlorkohlensäureester, Kohlenwasserstoffe, die durch Einwirkung von Chln auf Benzol u. Toluol entstehen (F. Kunckell u. G. Ulex) 87, 227.

ψ -Cumolsulfon- α, α -dibromacetonitril
 $C_{11}H_{11}O_3NSBr_2$.
 ψ -Cumolsulfon- α, α -dichloracetonitril
 $C_{11}H_{11}O_3NCl_2$.
 Cyanamid CH_2N_2 .
 Cyanbenzylarylsulfone, über C. (J. Tröger u. O. Beck) 87, 289, 308.
 Cyanide, über die Einwirkung von C. auf Aldehyde u. Ketone (H. Franzen u. W. Ryser) 88, 293.
 Cyansäure, Vakuumsublimation von Ammoniumsals der C. (R. Escalles u. H. Koepke) 87, 272.
 Cyklohexanon $C_6H_{10}O$.
 Dehydrocamphersäure $C_{10}H_{14}O_4$.
 Desoxybenzoin $C_{14}H_{12}O$.
 Destillation s. Wasserdampfdestillation.
 Diamidotriphenylcarbinolcarbamid $C_{26}H_{20}O_2N_4$.
 Diamidotriphenylcarbinolphenylcarbamid $C_{26}H_{24}O_2N_4$.
 Diamidotriphenylcarbinolphenylthiocarbamid $C_{26}H_{22}N_2S$.
 p-Diamine, über Kondensationen von Aldehyden mit einseitig n-substituierten D.n (R. Schlögl) 88, 251.
 Diamidodinaftazin s. Napht-eurhodin.
 Diazoverbindungen, Verhalten des Thioxindols gegen D. (Ch. Marschalk) 88, 242.
 Dibenzoylmethylendiamin $C_{15}H_{14}O_2N_2$.
 Dibromnaphtylamin $C_{10}H_7NBr_2$.
 Dibromtetraphenyläthendicarbon-säure $C_{26}H_{18}O_4Br_2$.
 Dichloracetylcyanid C_2HONCl_2 .
 Dichlorbrenztraubensäure $C_2H_2O_4Cl_2$.
 Dicyandiamid $C_2H_4N_4$.
 Ditriphenylharnstoff $C_{17}H_{15}O_2N_4$.
 Dihydrazidoamidopyrrodiazol $C_5H_8N_8$.
 Dihydropromethylindol $C_8H_{11}N$.
 Diisopropylcarbinol $C_8H_{18}O$.
 Dimethoxybenzoylchlorid $C_8H_8O_3Cl$.
 Dimethylacetylcaminol $C_8H_{10}O_2$.
 Dimethylakrylsäure $C_5H_8O_2$.
 Dimethylbenzoylcarbinol $C_{10}H_{12}O_2$.
 Dimethylcyklohexencoloralsäure-lacton $C_{10}H_{12}O_6$.
 Dimethylglycerinsäure $C_6H_{10}O_4$.
 Dimethylhexahydrobenzoylcarbinol $C_{10}H_{18}O_2$.
 Dimethylhexanon $C_8H_{14}O$.

α -p-Dimethylindyl-(1)- α -p-dimethyl-indoliden-(5)-piperlylen $C_{26}H_{24}N_2$.
 Dimethylisobutrylcarbinol $C_8H_{16}O_2$.
 Dimethyl- α -resoreylsäurechlorid s. Resoreylsäure.
 Di- β -naphthylketon $C_{21}H_{14}O$.
 Dinitro-3,5-amino-4-methoxy-1-phenoxy-2-benzol $C_{14}H_{11}O_6N_2$.
 Dinitroaminotoluole $C_8H_7O_2N_2$.
 Dinitroanisol $C_7H_7O_2N_2$.
 Dinitroazoxyanisol $C_{14}H_{12}O_2N_4$.
 Dinitrochlorbenzol $C_6H_4O_2N_2Cl$.
 Dinitro-3,5-diamino-2,4-anisol $C_7H_5O_5N_4$.
 Dinitro-3,5-guajakol $C_9H_8O_6N_2$.
 Dinitrohydroxylaminotoluole $C_7H_7O_5N_2$.
 Dinitro-3,5-methylamino-2-amino-4-anisol $C_8H_{10}O_5N_4$.
 Dinitromonomethyltoluidin $C_7H_9O_2N_2$.
 Dinitrotoluidine s. Dinitroamino-toluol.
 Dinitrotoluol $C_7H_7O_4N_2$.
 Dioxindol $C_8H_7O_3N$.
 Dioxydichinylmethan $C_{10}H_{11}O_2N_2$.
 Diphenylamin $C_{12}H_{11}N$.
 Diphenylharnstoff $C_{18}H_{15}ON_2$.
 Diphenylmethoxyphenylpyrazol $C_{22}H_{15}ON_4$.
 Diphenyltolylaminothiazol $C_{22}H_{19}N_4S$.
 Ditriphenylcarbinoltricarbamid-chlorhydrat $C_{41}H_{30}O_2N_6Cl_2$.
 Ditriphenylcarbinoltrithiocarbamid $C_{41}H_{28}N_6S_3$.

Eisenchloridlösungen, Umsetzungen zwischen Natriumsilicatlösungen u. E. (R. E. Liesegang) 88, 358.
 Elektrolytische Dissoziation s. Racemisation.
 Elektronenwirkung s. Valenz.
 Entwicklersubstanzen, Oxydation organischer E. mit Silbersalzen, p-Amidophenol und Metol (F. Kropf) 88, 73; in sulfittfreier Lösung 73; in sulfithaltiger Lösung 75.
 Essigsäure $C_2H_4O_2$.

Farbstoffe, quantitative Untersuchung über das Anfärben von Seide mit basischen F.n (H. Salvaterra) 88, 502. — F. s. a. Furfurakrolein, Methylketol, Indol, Selenovin, Thioxindol.

- Fettaromatische Verbindungen, zur Kenntnis der Einwirkung von Brom auf f. V. (H. Bauer u. G. Endres) 87, 545.
- Fette, Nickeloxyde als Reduktionskatalysatoren bei der Übertragung von molekularem Wasserstoff auf ungesättigte F. u. F.-säuren (F. Bedford auf E. Erdmann) 87, 425.
- Fettsäuren, über die Oxydation der gesättigten normalen F. mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (E. Przewalsky) 88, 495. — S. a. Fette.
- Flamme, zur Kennzeichnung der Fl. (N. Teclu) 88, 189.
- Fluorapatit s. Mineralphosphate.
- Fluorescein $C_{20}H_{12}O_5$.
- Fluorescein $C_{19}H_{11}O_5$.
- Formaldehyd CH_2O .
- Fumarsäure $C_4H_4O_4$.
- Furfurakrolein $C_7H_6O_3$.
- Furfurolo $C_5H_4O_2$.
- Furfurolanilglycin $C_{13}H_{12}O_2N_2$.
- Furfurolaniloxaminsäure chlorhydrat $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$.
- Glucometoxybenzoesäure $C_{13}H_{14}O_8$.
- Glucoparaoxyacetophenon $C_{14}H_{15}O_7$.
- Glucoparaoxybenzophenon $C_{19}H_{20}O_7$.
- Glucoside, die Synthese des Piceins, des Glucosids der Edeltaanne (*Pinus picea*) u. neue künstliche G. (F. Mauthner) 88, 764.
- Glycerinester, zur Kenntnis der Gl. der Benzoe. u. Myristinsäure u. über partielle Verseifung der Triglyceride (A. Lipp u. P. Miller) 88, 361.
- Glykolsäure $C_2H_4O_3$.
- Grignard-Reagens, Einwirkung von G. auf Arylsulfonacetnitrile (J. Tröger u. O. Beck) 87, 291 u. ff.; auf Acetonitril u. substituierte Acetonitrile 300 u. ff.; auf Benzylcyanid 305; auf Benzolsulfonacetnitril 305; auf Acetophenon u. substituierte Acetophenone 306; über das G.-R. (G. Stadnikoff) 88, 1.
- Guajakol s. Dinitroguajakol.
- Guanazol $C_4H_5N_3$.
- Harnstoffe, über H. der Rosanilinreihe (G. Mayer) 88, 699; Gruppe der Diamidotriphenylcarbinolcarbamide 700, 705; Übergang von Diamidotriphenylcarbinolcarbamid in Oxytricarbinol-H. u. deren Zersetzungsprodukte 700, 714; Gruppe der Diamidotriphenylcarbinolphenylcarbamide 704, 720; Gruppe der symm. Ditriphenylcarbinoltri-H. 704, 726; Eigenschaften der einseitigsubstituierten unsymm. H. der Fuchsinbasen 711; Einwirkung von Bromlauge auf die umgekochten Diazokörper der Rosanilin-H. 719; Diamidotriphenylcarbinolphenyl-H. 720; Homologe 722; Darstellung der Ditriphenylcarbinoltricarbamide 726; Verhalten der Tri-H. 728. — S. a. Thio-H.
- Hexabromoplatineate, über H. (A. Gutbier u. A. Rausch) 88, 409.
- Hippenyläthylurethan $C_{11}H_{14}O_2N_2$.
- Hippenylbenzoylharnstoff $C_{16}H_{15}O_2N_2$.
- Hippenylisocyanat $C_9H_9O_2N_2$.
- Hippurazid $C_9H_9O_2N_4$.
- Homophthalsäure $C_8H_6O_4$.
- Hydrazidcarbonimid $C_8H_8O_2N_4$.
- Hydrazinabkömmlinge, über einige H. des Chlorals u. der Trichloressigsäure (R. Stollé u. Fr. Helwerth) 88, 315.
- Hydrazinhydrat, über die Einwirkung von H. auf Dicyandiamid u. Biuret (R. Stollé u. Krauch) 88, 306.
- Hydrogenisation s. Nickeloxyd.
- Hydroxyl, Ersatz von H. durch Chlor mittels Phosphorpentachlorid (J. Gadamer) 87, 359; mittels Thionylchlorid 362.
- Hyoseyamin, über die Umwandlung von H. in Atropin (J. Gadamer) 87, 391.
- Indigoide Farbstoffe s. Thiooxindol.
- Indol C_8H_7N .
- Indyl-(1)-indoliden-(5)-piperylen $C_{21}H_{18}N_2$.
- Isatin C_8H_5ON .
- Isobutyron C_4H_7O .
- Isocumaranon $C_9H_8O_2$.
- Isonitrosocampher $C_{10}H_{16}O_2N$.
- Isopropylcyklohexylketon $C_{10}H_{18}O$.
- Isopropylisobutylketon $C_8H_{16}O$.
- Isopropylmethylcyklohexenoloxal-säurelacton $C_{12}H_{16}O_5$.

- Isopropyltertiärbutylcarbinol
 $C_8H_{18}O$.
- Isothioldenogene, Darstellung von
 In aus Thiooxindol (Ch. Mar-
 schalk) 88, 244.
- Isovaleriansäure $C_6H_{10}O_2$.
- Jodierung, ein neues Verfahren zur
 J. aromatischer Stoffe (K. Elbs
 u. Jaroslawzew) 88, 92.
- Kalkhydrat, über das vermeintliche
 Vorkommen eines Peroxyds in
 dem der Einwirkung der Luft
 ausgesetzten K. u. im Aragonit
 (H. Ditz) 87, 208; Superoxyd,
 Ozon u. salpetrige Säure in K. u.
 im Aragonit (W. Vaubel) 88,
 61; nochmals über das vermeint-
 liche Vorkommen eines Peroxyds
 in dem der Einwirkung der Luft
 ausgesetzten K. (H. Ditz) 88,
 448; über das Vorkommen u. die
 Art der Bildung von Nitrit und
 Nitrat in der Einwirkung der
 Luft ausgesetztem K. u. anderen
 Verbindungen (H. Ditz u. F.
 Kanhäuser) 456.
- Katalysator, die Blausäure als K.
 (A. Kötze u. K. Otto) 88, 540;
 Katalysatoren s. a. Grignard-
 sche Reaktion, Nickel, Nickel-
 oxyde u. Nickelsalze.
- Kathodische Reduktion s. Reduktion.
- Kationenreaktionen, über K. (J.
 Gadamer) 87, 344.
- Ketodihydrothionaphten s. Thio-
 oxindol.
- Ketone, Alkylierung von K.n mittels
 β -Ketonoxalestern (A. Kötze und
 K. Blendermann) 88, 257; die
 Einwirkung von Oxalester auf
 cyclische K. (A. Kötze und J.
 Meyer) 88, 261; über die Ein-
 wirkung von Cyaniden auf Al-
 dehyde u. K. (H. Franzen u.
 W. Ryser) 88, 293; Reduktion
 von Orymethylenverbindungen der
 Ketone, Diketone u. Ketoncarbon-
 estern (A. Kötze u. E. Schaeffer)
 88, 604 u. ff.; über die Einwirkung
 von Phosphorhalogenverbindun-
 gen auf K., Bromketone u. Keton-
 alkohole (A. Faworsky) 88, 641.
- β -Ketonoxalester s. Ketone.
- Ketoxime, Wirkung von Wärme auf
 K. (A. Kötze u. O. Wunstorff)
 88, 519.
- Kinetische Versuche, K. V. mit
 halogensubstituierten Bernstein-
 säuren (B. Holmberg) 87, 463.
- Kohlensäure, Vakuumsublimation
 von Ammoniumsals der K. (R.
 Escales u. H. Koepke) 87, 278.
- Kohlenstoffatom, die Theorie des
 asymmetrischen K.s und das
 Pasteursche Prinzip (E. Mohr)
 87, 91; asymmetrisches K. s. Ra-
 cemisation.
- Kohlenwasserstoffe, K., die durch
 Einwirkung v. Chlorkohlensäure-
 methylester, -äthylester u. Iso-
 butylester auf Benzol u. Toluol
 entstehen (F. Kunckell u. G.
 Ulex) 87, 227; ein neues Ver-
 fahren zur Jodierung aromatischer
 K. (K. Elbs u. A. Jaroslaw-
 zew) 88, 92.
- Kolloide, über die Einwirkung von
 Silbersalzen u. Metall-K.n auf
 Luminophore (L. Vanino u. P.
 Sachs) 87, 508.
- Kupfer, Trennung der Phosphor-
 säure von K. (P. Jannasch u.
 R. Leiste) 88, 141.
- Laurolensäure (Lauronolensäure)
 $C_{18}H_{34}O_2$.
- Lauronolensäure s. Lauronolensäure.
- γ -Lauronolensäure s. Camphenolensäure.
- Luminophore (Leuchtsteine), über
 die Einwirkung von Silbersalzen
 u. kolloiden Metallen auf L. (L.
 Vanino u. P. Sachs) 87, 508;
 zur Theorie der L. u. über die
 verschiedenfarbige Phosphores-
 cenz derselben (L. Vanino). 5. Mit-
 teilung 88, 77.
- Magnesium-organische Verbindun-
 gen s. Grignardsche Reaktion.
- Malonsäure $C_3H_4O_4$.
- Malonsäureäthylester $C_7H_{12}O_4$.
- Mandelsäurenitril C_8H_9ON .
- o-Mercaptophenyllessigsäure
 $C_8H_8O_3S$.
- Mercurioxyd, über die Zersetzung
 von Trichloressigsäure durch M.
 (K. Brand) 88, 342.
- Methan CH_4 .
- Methoxybenzalacetone $C_{11}H_{14}O_3$.
- Methoxybenzalacetophenon
 $C_{15}H_{18}O_3$.
- Methoxybenzaldehyd $C_8H_8O_2$.
- Methoxybenzalmalonsäure $C_{11}H_{10}O_5$.
- Methoxycyclohexenoloxalsäurelac-
 ton $C_8H_{10}O_4$.

- Methoxyphenylbromacrylsäure $C_{10}H_9O_3Br$.
 Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure $C_{11}H_9O_6Br$.
 Methoxysimtsäure $C_{10}H_{11}O_4$.
 Methylacetessigeste $C_7H_{11}O_2$.
 Methylacetylaceton $C_7H_{11}O_2$.
 Methylacetylcarbinol $C_7H_{13}O_2$.
 Methyläthylketon C_4H_8O .
 Methylbernsteinsäure $C_4H_6O_4$.
 Methylcapher $C_{11}H_{16}O$.
 Methylcyklohexenoloxalsäurelacton $C_9H_{10}O_4$.
 Methylcyklohexylketon $C_8H_{14}O$.
 Methylidihydrocarvon $C_{11}H_{18}O$.
 o-Methylhexanon $C_7H_{14}O$.
 Methylierungsverfahren, über ein neues M.: Methylverbindungen aus Oxythiolenverbindungen (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 604.
 α-Methylindyl-(1)-α-methylindoliden-(5)-piperylen $C_{22}H_{26}N_2$.
 Methylisopropylketon $C_5H_{10}O$.
 Methylisothujon $C_{11}H_{18}O$.
 Methylketol $C_9H_{16}N$.
 Methylmenthon $C_{11}H_{20}O$.
 o-Methylpentanon $C_8H_{16}O$.
 Methylphenmorpholin $C_9H_{11}ON$.
 Methyltrimethylacetylcarbinol $C_7H_{14}O_2$.
 Metol s. Entwicklersubstanzen.
 Milchsäure $C_3H_4O_3$.
 Mineralphosphate, die quantitative Analyse von Mn u. Aschen nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode (P. Jannasch u. R. Leiste) 88, 273; quantitative Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen 273; Analyse des Triphylins 274; des Vivianits 280; des arsenhaltigen Pyromorphits 283; des Fluorapatits 288.
 Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$.
 Naphthalinsulfon-α, α-dibromacetonitril $C_{12}H_7O_2NSBr_2$.
 Naphthalinsulfon-α, α-dichloracetonitril $C_{12}H_7O_2NSCl_2$.
 Naphtazin $C_{20}H_{12}N_2$.
 Naphteurhodin $C_{22}H_{14}N_4$.
 Naphtylamin $C_{10}H_8N$.
 β-Naphtyl-di-β-naphtofluoren $C_{21}H_{14}O$.
 Natriumsilicatlösungen, Umsetzungen zwischen N. u. Eisenchloridlösungen (R. E. Liesegang) 88, 358.
 Nickel, reduziertes N. als Katalysator (Wl. Ipatiew) 87, 481, 483.
 Nickeloxyde, N. als Reduktionskatalysatoren bei der Übertragung von molekularem Wasserstoff auf ungesättigte Fette u. Fettsäuren (F. Bedford u. E. Erdmann) 87, 425, 432.
 Nickelsalze, N. als Katalysatoren (F. Bedford u. E. Erdmann) 87, 449.
 Nickelsuboxyd, Unterscheidung von N. u. Nickel (F. Bedford u. E. Erdmann) 87, 435.
 Nitranilin $C_6H_5O_2N_2$.
 Nitrit, über das Vorkommen u. die Art der Bildung von N. u. Nitrat in der Einwirkung der Luft ausgesetztem Kalkhydrat u. anderen Verbindungen (H. Ditz u. F. Kanhäuser) 88, 456; s. a. salpetrige Säure.
 Nitrohydroxylaminoanisol $C_7H_9O_4N_2$.
 Nitroisopropan $C_3H_7O_2N$.
 Nitronitroschlorbenzol $C_6H_5O_2N_2Cl$.
 Nitrosylhalogenid, über Ersatz der Amidogruppe durch Halogen mittels N. (J. Gadamer) 87, 364; regelwidrige Wirkung von N. u. von Ammoniak: Valin 367; regelwidrige Wirkung von Nitrosylbromid 368.
 Önanthsäure $C_7H_{14}O_2$.
 Oxalester, die Einwirkung von O. auf cyclische Ketone (A. Kötze u. J. Meyer) 88, 261.
 Oxindol C_8H_7ON .
 Oxoniumverbindungen s. Alkohole.
 Oxybenzoesäure $C_7H_6O_3$.
 Oxybenzoesäuremethylester $C_8H_8O_3$.
 Oxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_2$.
 o-Oxychinolin C_9H_7ON .
 Oxydation, gleichzeitige Reduktion u. O. (A. Kötze). 1. Abhandl. 88, 531.
 Oxymethylenecampher $C_{11}H_{18}O_2$.
 Oxymethylenmenthon $C_{11}H_{18}O_2$.
 Oxymethylenverbindungen, Darstellung von Methylverbindungen aus O. (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 604; Reduktion von O. gesättigter monoeyklischer Ketone 606; gesättigter bicyklischer Ketone 611; ungesättigter monoeyklischer Ketone 612; von Diketonen 614; von Keto-carbonestern 615; von Dicarbone-tern 616; der Derivate von O. der aliphatischen u. hydroaromatischen Reihe 617; Reduktionsversuche

- mit Aldol u. β -Jodpropionsäure-ester 620; Reduktion von Verbindungen, die gemäß ihrer Konstitution als O. aufgefaßt werden können 621.
- Oxynaphthoesäure $C_{11}H_8O_2$.
Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_2$.
Ozon s. Superoxyd.
- Partialvalenz s. Valenz.
- Pasteursches Prinzip, die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms u. das Pasteursche Prinzip (E. Mohr) 87, 91.
- Pentamethylaceton $C_8H_{16}O$.
Pentamethylglycerin $C_8H_{16}O_3$.
Perborat s. Borsäure.
- Peroxyd, über das vermeintliche Vorkommen eines P.s in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat u. im Aragonit (H. Ditz) 87, 208; nochmals über das vermeintliche Vorkommen eines P.s in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat (H. Ditz) 88, 443; s. a. Superoxyd.
- Perschwefelsäure, Erhitzen von Ammoniumsalz der P. im Vakuum (R. Escalles u. H. Koepke) 87, 276.
- Pflanzenfette, zur Kenntnis der Pf. (C. Thomae) 87, 144.
- Phenacetin $C_{10}H_{12}O_2N$.
Phenetidin $C_8H_{11}ON$.
Phenetolsulfon- α , α -dibromacetonitril $C_{10}H_9O_2NSBr_2$.
Phenetolsulfon- α , α -dichloracetonitril $C_{10}H_9O_2NSCl_2$.
- Phenoläther, über die Kondensation des Dimethyl- α -resoreylsäurechlorids mit den Ph.n (F. Mauthner) 87, 403.
- Phenolcarbonsäuren, über die Verkettung der Ph. (F. Mauthner) 87, 409.
- Phenylallylaminothiazol $C_{12}H_{15}N_2S$.
Phenylbenzylthioketothiazolin $C_{16}H_{15}NS_2$.
Phenylbenzyltolyliminothiazolin $C_{23}H_{20}N_2S$.
Phenylbenzyltolyliminothiazolin $C_{23}H_{20}N_2S$.
Phenylindandion $C_{15}H_{10}O_2$.
Phenylisocyanat s. Carbanil.
Phenylisopropylcarbinol $C_{10}H_{14}O$.
Phenylisopropylketon $C_{10}H_{12}O$.
Phenylmethylmethoxyphenylpyrazolin $C_{17}H_{15}ON_2$.
- Phenylmethylpyrazolon $C_{10}H_{10}ON_2$.
Phenylmethylthioketothiazolin $C_{16}H_{15}NS_2$.
Phenylmethyltolyliminothiazolin $C_{17}H_{16}N_2S$.
Phenylphthalid $C_{11}H_{10}O_2$.
Phenylsenföhl C_8H_7NS .
Phenyltolylaminothiazol $C_{16}H_{14}N_2S$.
Phosphoreszenz s. Luminophore.
Phosphorsäure, über die quantitative Verflüchtigung u. Trennung der Ph. von den Metallen der Kupfergruppe, sowie derjenigen von Aluminium, von Zinn u. den Alkalien nach der Tetrachlorkohlenstoffmethode (P. Jannasch u. R. Leiste). I. Abhandl. 88, 129; II. Abhandl. 273.
- Photochemische Reaktion, kurze Notiz über eine ph. R. (F. Reverdin) 88, 90.
- Phtalaminsäure $C_8H_8O_2N$.
Phtalidcarbonsäure $C_8H_8O_4$.
Phtalsäureanhydrid $C_8H_4O_3$.
Picein $C_{14}H_{18}O_7$.
Pinakolin $C_8H_{12}O$.
- Platineate s. Hexabromoplatineate.
- Polynitroverbindungen, über die partielle Reduktion aromatischer P. auf elektrochemischem Wege (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 487.
- Propionsäure $C_3H_7O_2$.
Propylmagnesiumjodid s. Alkylmagnesiumhalogenide.
- Protocatechualdehydanilglycin $C_{15}H_{14}O_2N_2$.
Pyridin C_5H_5N .
- Pyromorphit s. Mineralphosphate.
- Pyroloing, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in β -Stellung nicht substituierten P.s (W. König u. R. Schreckenbach). III. Mitteilung 87, 241.
- Quecksilber, Trennung der Phosphorsäure von Qu. (P. Jannasch u. R. Leiste) 88, 150.
- Racemisation, über die R. der Tropensäure u. ihrer Ester; zugleich eine Theorie der R., Substitution u. Waldenschen Umkehrung (J. Gadamer) 87, 312; R. bei Reaktionen, die nicht unmittelbar an asymmetrischen Kohlenstoffatom angreifen 384; R. der l. Brombernsteinsäure (B. Holmberg) 88, 576; Theorie der R. 584.

- Reduktion, über eine eigenartige R. von Arylsulfon- α , α -dihalogenacetonitrilen (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 67; über die partielle R. aromatischer Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege (K. Braud u. Th. Eisenmenger) 87, 487; in alkalischer Lösung 494; in saurer Lösung 496; in fast neutraler Lösung 501; gleichzeitige R. u. Oxydation (A. Kötzt.) 1. Abhandlung 88, 531; R. s. a. Oxy-methylenverbindungen.
- Reduktionskatalysatoren s. Nickel-oxyle.
- Resorcyllsäure $C_7H_6O_4$.
- α -Rhodanphenyllessigsäure $C_9H_8O_2NS$.
- Rhodanwasserstoffsäure, Vakuumdestillation von Ammoniumsals der Rh. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 271.
- Ringsysteme, über die Spannungsgesetze für R. (O. Hinsberg) 88, 58.
- Rosanilinreihe, über Harnstoffe der R. (G. Mayer) 88, 699; über einige Thioharnstoffe der R. (S. Hiller) 88, 731; Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Rosanilinbasen 731; Einwirkung von Rhodanammonium in wässriger Lösung auf die Rosaniline 737; Einwirkung von Phenylsenfö 738.
- Rotationsdispersion, Berichtigung zu meinen beiden Mitteilungen über R. (E. Deussen) 87, 96; Bemerkung hierzu (J. Plotnikow) 296.
- Salicylaldehydanilglycin $C_{13}H_{14}O_3N_2$.
- Salicylsäure $C_7H_6O_3$.
- Salpetrige Säure, Vakuumsublimation von Ammonsals der s. S. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 275; Superoxyd, Ozon u. s. S. in Kalkhydrat u. im Aragonit (W. Vaubel) 88, 61.
- Säuren, Was sind Basen u. S.? (D. Vorländer) 87, 84; Bemerkungen hierzu (R. Meyer) 280.
- Schwefelsäure, Erhitzen von Ammoniumsals der Schw. im Vakuum (R. Escales u. H. Koepke) 87, 296.
- Schweflige Säure, Vakuumsublimation von Ammoniumsals der schw. S. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 277.
- Selenoarylamine, über S. (W. Cornelius) 88, 395.
- Selenonin, das Analogon des Lauthschen Violets oder Thionin (W. Cornelius) 88, 404.
- Silber, Trennung der Phosphorsäure von S. (P. Jannasch und R. Leiste) 88, 147.
- Silbersalze, über die Einwirkung von S.n u. kolloiden Metallen auf Luminophore (L. Vanino u. P. Sachs) 87, 508; s. a. Entwickler-substanzen.
- Spannungsgesetze, über die Sp. für Ringsysteme (O. Hinsberg) 88, 58.
- Stereochemie, St. der halogensubstituierten Bernsteinsäuren (B. Holmberg). I. Mitteilung 87, 456; kinetische Versuche 463; stereochemische Versuche 471; II. Mitteilung 88, 553; Kinetik der Bromabspaltung 558; Aktivität der bei der Zersetzung von 1-Brombernsteinsäure bei Gegenwart von Silbersalzen entstehenden Apfelsäure 563; Diskussion der Ergebnisse 572; Racemisierung der 1-Brombernsteinsäure durch Bromion 576; Theorie der Racemisierung 584; Darstell. von aktiver Jodbernsteinsäure 585; über aktive Xanthogenbernsteinsäuren 590.
- Suberonoxalester $C_{11}H_{16}O_4$.
- Substitution, eine Theorie der Racemisation, S. und Waldenschen Umkehrung (J. Gadamer) 87, 312; Anwendung der S.-Regeln 373.
- Superoxyd, S., Ozon u. salpetrige Säure in Kalkhydrat u. im Aragonit (W. Vaubel) 88, 61. — S. a. Peroxyd.
- Tautomerie s. Valenz.
- Tetrachlorkohlenstoffverfahren s. Phosphorsäure.
- Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$.
- Tetrahydro-p-toluechinolin $C_{11}H_{13}N$.
- Tetramethylammonium, über einige T.-Verbindungen (J. Milbauer) 87, 397; perchlorsaures T. 397; permangansaures T. 398; dithionsaures T. 399; rhodanwasserstoffsäures T. 400; chlorzinnsaures T.

- 401; bromzinnsaures T. 401; borsaures T. 402; T. Aluminiumalau 402.
- Tetramethyldioxyaceton $C_7H_{10}O_8$.
- Tetranitroazotoluol $C_7H_5O_8N_4$.
- Tetranitroazoxytoluol $C_{11}H_{10}O_9N_4$.
- Thallin $C_{10}H_{15}ON$.
- Thallium, über die Verbindungen des Th.s mit Borsäure (H. Buchtala) 88, 771; Darstellung eines Perborats 777; Übersichtstabelle 784.
- Thiazol C_3H_3NS .
- Thioharnstoffe, über einige Th. der Rosanilinreihe (S. Hiller) 88, 781.
- Thionaphtenchinoxim $C_8H_5O_2NS$.
- Thiooxindol C_8H_7OS .
- Thioschwefelsäure, Vakuumsublimation von Ammoniumsulfid der Th. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 278.
- p-Thio-p-tolylanilin $C_{13}H_{13}NS$.
- Toluidin C_7H_7N .
- Toluolsulfonsäure $C_7H_7O_2S$.
- Toluolsulfon- α , α -dibromacetonitril $C_6H_7O_2NSBr_2$.
- Toluolsulfon- α , α -dichloracetonitril $C_6H_7O_2NSCl_2$.
- Tolylamin C_7H_7N .
- Triamidotriphenylcarbinolrhodanid $C_{30}H_{18}N_4S$.
- Triäthylamin $C_6H_{15}N$.
- Tribenzaltrisulfon $C_{21}H_{18}O_6S_3$.
- Trichloreyanhydrin $C_2H_2ONCl_3$.
- Trichloressigsäure $C_2HO_2Cl_3$.
- Trichlormilchsäure $C_3H_5O_2Cl_3$.
- Triglyceride, über partielle Verseifung der Tr. (A. Lipp u. P. Miller) 88, 361; Versuche zur partiellen Verseifung des Glycerintribenzozats 377; partielle Verseifung des Trimyristins 388.
- Trimethyläthylidenmilchsäure $C_6H_{12}O_5$.
- Trimethylendisulfonsulfoxyd $C_3H_6O_5S_2$.
- Trimethylendisulfoxydsulfid $C_3H_6O_3S_3$.
- Trimethylentrisulfid $C_3H_6S_3$.
- Tri- β -naphthylcarbinol $C_{31}H_{22}O$.
- Tri- β -naphthylmethan $C_{31}H_{22}$.
- Tri- β -naphthylmethyl $C_{31}H_{21}$.
- Trinitro-p-aminophenol $C_6H_4O_2N_4$.
- Trinitro-p-anisidin $C_7H_6O_2N_4$.
- Trinitrotoluol $C_7H_5O_3N_3$.
- Triphylin s. Mineralphosphate.
- Trithiobenzaldehyd $C_{11}H_{18}S_3$.
- Trockenerhitzung, zur Kenntnis der T. (C. Thomae) 87, 428.
- Tropasäure $C_9H_{10}O_3$.
- Umkehrung s. Waldensche Umkehrung.
- Vakuumdestillation u. -sublimation von Ammoniumsulfid (R. Escales u. H. Koepke) 87, 278.
- Valenz, die Auffassung der V. als Elektronenwirkung (K. G. Falk u. J. M. Nelson) 88, 97; s. a. Racemisation.
- Valeriansäure $C_6H_{10}O_2$.
- Valu s. Nitrosylhalogenid.
- Vanillinacetaminoanilinchlorhydrat $C_{16}H_{17}O_3N_2Cl$.
- Vanillinanilglycin $C_{16}H_{16}O_4N_2$.
- Vanillinaniloxaminsäurechlorhydrat $C_{16}H_{15}O_5N_2Cl$.
- Vanillinsäure $C_8H_8O_3$.
- Verbrennungsrohr, ein von innen elektrisch geheiztes V. für die organische Analyse (J. Marek) 87, 287.
- Vivianit s. Mineralphosphate.
- Vorlesungsversuche, zwei V. (H. Rupe) 88, 79.
- Waldensche Umkehrung, eine Theorie der Racemisation, Substitution u. W. U. (J. Gadamer) 87, 312, 328. S. a. Stereochemie.
- Wasserdampfdestillation, Gesetzmäßigkeiten bei der W. organischer Säuren (A. Stein) 88, 88.
- Wasserstoffplatinbromid, über Bereitung von W. (A. Gutbier u. A. Rausch) 88, 410.
- Weinsäure $C_4H_6O_6$.
- Wismut, Trennung der Phosphorsäure von W. (P. Jannasch u. R. Leiste) 88, 151.
- Xanthogenbernsteinsäuren, über aktive X. (B. Holmberg) 88, 590.
- Xylidin $C_8H_{11}N$.
- Zimtaldehydacetaminoanilinchlorhydrat $C_{17}H_{17}ON_2Cl$.
- Zimtaldehydanilglycin $C_{17}H_{16}O_2N_2$.
- Zimtaldehydaniloxaminsäurechlorhydrat $C_{17}H_{15}O_3N_2Cl$.
- Zinn, Trennung der Phosphorsäure von Z. (P. Jannasch und R. Leiste) 88, 161.

Formelregister.

C₁-Gruppe.

CH₄, Methan, Synthese des M.s durch Katalyse (Wl. Ipatiew) 87, 479.

— 1 II —

CH₂O, Formaldehyd, Kondensation von o-Oxychinolin mit F. (H. Schüller) 88, 180; F. u. Calciumcyanid (H. Franzen u. W. Ryser) 304.

CH₂O₂, Ameisensäure, Vakuumdestillation von Ammoniums Salzen der A. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 258.

CH₂N₂, Cyanamid, Gewinnung von Benzoyl-p-tolyl-C. (R. von Walther u. H. Roch) 87, 58.

C₂-Gruppe.

C₂H₂, Acetylen, über Darstellung des A.-kupfers (H. Rupe) 88, 80; Versuche mit A.-kupfer 80.

— 2 II —

C₂H₃N, Acetonitril, Einwirkung von Grignard-Reagens auf A. u. substituierte A.e (J. Tröger u. O. Beck) 87, 300; auf Chlor-A. 304; auf Benzolsulfon-A. 305.

C₂H₄O, Acetaldehyd, A. u. Calciumcyanid (H. Franzen u. W. Ryser) 88, 305.

C₂H₄O₂, Essigsäure, Vakuumdestillation u. -Sublimation von Ammoniums Salzen der E. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 259.

C₂H₄O₃, Glykolsäure, Vakuumdestillation von Ammoniums Salzen der Gl. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 267.

C₂H₄N₂, Dicyandiamid, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf D. u. Biuret (R. Stollé u. K. Krauch) 88, 306.

C₂H₅N₃, Guanazol, Darstellung von G. aus Dicyandiamid u. Hydrazinhydrat (R. Stollé u. K. Krauch) 88, 310; Nitroso-G. 311.

C₂H₅N₄, Dihydrasidoamidopyrrodiazol (R. Stollé u. K. Krauch) 88, 312.

— 2 III —

C₂HOCl₂, Chloral, über einige Hydrazinabkömmlinge des Chls (R. Stollé u. Fr. Helwerth) 88, 315; Chl. + Triäthylamin in Methylalkohol (A. Kötze u. K. Otto) 541.

C₂HO₂Cl₂, Trichloressigsäure, über einige Hydrazinabkömmlinge der Tr. (R. Stollé u. Fr. Helwerth) 88, 315; über die Zersetzung von Tr. durch Mercurioxyd (K. Brand) 342.

C₂H₃O₂N₃, Hydrazidicarbonimid (R. Stollé u. K. Krauch) 88, 314; Diammoniumsalz des H. 313.

C₂H₃O₂N₄, Biuret, über die Einwirkung von Dicyandiamid auf B. (R. Stollé u. K. Krauch) 88, 306; Benzylidenamido-B. 314.

— 2 IV —

$C_2H_4ON_2Cl$, Chloralhydrizin, über Darstellung des Ch. (R. Stollé u. Fr. Helwerth) 88, 315; Benzylidenverbindung des Ch.s 316.

 C_3 -Gruppe.

C_3H_4O , Malonsäure, Salze der M. mit o- u. m-Toluidin (F. Grünwald) 88, 169; mit Xylidin 172; Kupfer- u. Nickelsalze der sauren Toluidin- u. Xylidinmalonate 174.

C_3H_6O , Aceton, über Arylsulfon-A.s (J. Tröger u. O. Beck) 87, 289; p-Toluolsulfon-A. 293; o-Anisolsulfon-A. 293; Oxim des letzteren 294; p-Phenetolsulfon-A. 294; Oxim 294; Wirkung der Wärme auf das Oxim des A.s (A. Kötze u. O. Wunstorff) 88, 521; Phosphorpentabromid u. A. (A. Faworsky) 654.

$C_3H_6O_2$, Propionsäure, Vakuumdestillation von Ammoniumsalzen der P. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 264; Oxydation der P. (Przewalsky) 88, 500.

$C_3H_8O_2$, Milchsäure, Vakuumdestillation von Ammoniumsalzen der M. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 268.

$C_3H_8S_2$, Trimethyltrisulfid, über Tr. u. seine Oxydationsprodukte (O. Hinsberg) 88, 49; labiles (β -)Tr. 50; Trijodid des β -Tr. 52; Tetrajodid des α -Tr. 53; Theoretisches 56.

— 3 III —

$C_3H_5O_2Cl$, Dichlorbrenztraubensäure, D., -nitril u. -ester aus Trichlormilchsäure, -nitril u. -ester (A. Kötze u. K. Otto) 88, 531; Ester der D. + 2 Mol. Benzylamin in Äther 548; Ester der D. + Salzsäure 549; D. + Wasser 551.

$C_3H_5O_2Cl$, Trichlormilchsäure, Dichlorbrenztraubensäure, -nitril u. -ester aus Tr., -nitril u. -ester (A. Kötze u. K. Otto) 88, 531; Ester der Tr. + 3 Mol. Benzylamin in trockenem Äther 546; Ester der Tr. + 1 Mol. Triäthylamin in trockenem Alkohol 547; Tr. + 1 Mol. Triäthylamin in trockenem Äther 551.

C_3H_5NS , Thiazol, zur Kenntnis der Th.e (R. von Walther u. H. Roch) 87, 27.

$C_3H_5O_2S_2$, Trimethylendisulfoxydsulfid (O. Hinsberg) 88, 55.

$C_3H_5O_2S_2$, Trimethylendisulfonsulfoxyd (O. Hinsberg) 88, 51.

$C_3H_7O_2N$, Nitroisopropan, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf N., Bildung eines Pseudonitrols (H. Rupe) 88, 80.

— 3 IV —

C_3HONCl , Dichloracetylcyanid, Darstellung von D. (A. Kötze u. K. Otto) 88, 544.

C_3H_3ONCl , Trichlorcyanhydrin, Tr. in CO_2 erhitzt (A. Kötze u. K. Otto) 88, 542; Tr. + 1 Mol. Triäthylamin 542.

 C_4 -Gruppe.

C_4H_4O , Fumarsäure, Salze der F. mit o-, m- u. p-Toluidin (F. Grünwald) 88, 172; mit Xylidin 173.

C_4H_6O , Bernsteinsäure, Stereochemie der halogensubstituierten B.n (B. Holmberg). I. Mitteil. 87, 456; I-Chlor- u. I-Brom-B. 461; I-Bromsuccinamidsäure 462; Jod-B. 462; kinetische Versuche 463.

II. Mitteilung 88, 553; Kinetik der Bromabspaltung (Fortsetzung) 553; Aktivität der bei Zersetzung der I-Brom-B.

bei Gegenwart von Silbersalzen entstehenden Äpfelsäure 558; Racemisierung der l-Brom-B. durch Bromion 576; Darstellung von aktiver Jod-B. 585; über aktive Xanthogen-B. 590; Salze der B. mit o- u. m-Toluidin (F. Grünwald) 88, 170; mit Xylidin 173; Kupfer- u. Nickelsalze der sauren Toluidin- u. Xylidinsuccinate 174.

$C_6H_6O_2$ Äpfelsäure, Salze der Ä. mit o-, m- u. p-Toluidin (F. Grünwald) 88, 170; Eigenschaften des Lactons der Ä. (B. Holmberg) 568.

$C_6H_6O_2$ Weinsäure, Salz der W. mit Xylidin (F. Grünwald) 88, 178.

C_6H_6O Methyläthylketon, Einwirkung von Phosphorpentabromid u. von Brom auf M. (A. Faworsky) 88, 655.

C_6H_6O Methylacetylcarbinol, Darstellung des M.s (A. Faworsky) 88, 656.

Buttersäure, Vakuumdestillation von Ammoniumsalzen der B. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 266; Oxydation der normalen B. (Przewalsky) 88, 499.

— 4 III —

$C_6ON_2Cl_2$ Bistrichlormethylfurodiazol (R. Stollé u. Fr. Helwerth) 88, 318.

— 4 IV —

$C_6H_4O_2N_2Cl_2$ Bistrichloracetylhydrazin über Darstell. des B.s (R. Stollé u. Fr. Helwerth) 88, 317.

C_6 -Gruppe.

C_6H_4O Furfurof, Bildungsmechanismus der Furfurakrolein- u. Farbstoffe (W. König) 88, 196; Farbbase aus F. u. m-Nitranilin 222.

C_6H_5N Pyridin, über die Einwirkung von Bromcyan-P. auf Indole (W. König u. R. Schreckenbach) 87, 241.

$C_6H_5O_2$ Acetylaceton, Calcium-A. (H. Franzen u. W. Ryser) 88, 296; Strontium-A. 296; Magnesium-A. 297.

$C_6H_5O_4$ Methylbernsteinsäure, Darstellung des Esters der M. (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 687.

β -Dimethylacrylsäure, Darstellung der D. (A. Faworsky) 88, 665.

$C_6H_{10}O$ Methylisopropylketon, über die Einwirkung von Phosphorpentabromid u. von Brom auf M. (A. Faworsky) 88, 658; Mono-, Di- u. Tribrom-M. 659; Tetrabrom-M. 661; Konstitution der Bromketone 662 u. ff.

$C_6H_{10}O_2$ Isovaleriansäure, Vakuumdestillation von Ammoniumsalzen der I. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 266.

Valeriansäure, Oxydation der normalen V. (E. Przewalsky) 88, 498.

Dimethylacetylcarbinol, Darstellung des D.s (A. Faworsky) 88, 663; Essigsäureester des D.s 663.

$C_6H_{10}O_4$ Dimethylglycerinsäure, Ester der D. (A. Faworsky) 88, 667.

C_6 -Gruppe.

$C_6H_6O_2$ Brenzkatechin, Monoäthyl-1-dinitro-3,5-Br. (Fr. Reverdin u. L. Fürstenberg) 88, 327.

C_6H_5N Anilin, über die Schmelze der p-Toluolsulfinsäure mit A. (A. Heiduschka u. H. Langkammerer) 88, 425; p-Thio-p-toyl-A. 428; über das Verhalten von o-Chlor-A. gegen

- p-Toluolsulfinsäure 432; p-toluolsulfinsaures u. p-toluolsulfonsaures Chlor-A. 436; Chlorhydrat des p-Thio-p-tolyl-o-chlor-A.s 436; Farbstoffbromid aus A. u. Furfurakrolein (W. König) 213; Perchlorat des Farbstoffes 214; Farbstoffbromid des Monomethyl-A.s 215; Kondensationsprodukt von Furfurakrolein mit 1 Mol. Methylauilinperchlorat 219.
- $C_6H_{10}O$ Cyklohexanon, Wirkung der Wärme auf das Oxim des C.s (A. Kötze u. O. Wunstorff) 88, 521; auf Methyl-1-isonitroso-4-C. 528.
- $C_6H_{10}O_2$ Methylacetylaceton, Darstellung des M.s (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 630, 633.
- $C_6H_8O_2$ Acetessigester, Calcium-A. (H. Franzen u. W. Byser) 88, 293; Strontium-A. 295; Baryum-A. 295; Magnesium-A. 295.
- C_6H_8O Pinakolin, Phosphorpentabromid u. P. (A. Faworsky) 88, 669.
o-Methylpentanon, Darstellung des o-M.s (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 625.
- Athylisopropylketon, über die Einwirkung von Phosphor-pentabromid auf A. (A. Faworsky) 88, 674.
- $C_6H_{11}O_2$ Capronsäure, Oxydation der normalen C. (E. Przewalsky) 88, 497.
- $C_6H_{11}O_2$ β -Trimethyläthylidenmilchsäure, Gewinnung der β -Tr. (A. Faworsky) 88, 671.
- $C_6H_{11}N$ Triäthylamin, Chloral + Tr. in Methylalkohol (A. Kötze u. K. Otto) 88, 541; Trichlorethanhydrin + 1 Mol Tr. 542; Trichlormilchsäureester + 1 Mol Tr. in trockenem Alkohol 547; Trichlormilchsäure + 1 Mol Tr. in trockenem Äther 551.

— 6 III —

- $C_6H_4ON_2$ Chinondiazid, Dinitro-2,5-äthoxy-1-Ch.-3,4 (Fr. Reverdin u. L. Fürstenberg) 88, 327.
- $C_6H_4O_2N_2$ Trinitro-p-aminophenol, Konstitution der Tr.s u. der Trinitro-p-anisidine (F. Reverdin u. R. Meldola) 88, 735; Acetylverbindung des Tr.s u. ihre Derivate 797.
- $C_6H_4O_2N_2$ m-Nitranilin, Kondensationsprodukt aus Furfurakrolein u. m-N. (W. König) 88, 212; Farbbase aus Furfurol u. m-N. 222; Perchlorat der Base 223.
- C_6H_5ON Aminophenol, Verbindungen der A.e mit Chlor-, Brom- u. Jodzink (A. Koppitz) 88, 744; Gruppe des o-A.s 746; des p-A.s 748; des m-A.s 751; Einfluß der Stellung des Hydroxyls 753; Einfluß der Halogene 754.

— 6 IV —

- $C_6H_4O_2N_2Cl$ Nitronitroschlorbenzol, Darstellung von N.en (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 506.
- $C_6H_4O_2N_2Cl$ 2,4-Dinitrochlorbenzol, Reduktion des 2,4-D.s (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 494, 499, 504; Einwirkung von Eisenchlorid auf die Reduktion des 2,4-D.s 505.

C₂-Gruppe.

- $C_2H_5O_2$ Furfurakrolein, über Azomethinfarbstoffe aus F. (W. König) 88, 198; Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung u. Konstitution der F.-Farbstoffe 194; Bildungsmechanismus der F.- u. Furfurolfarbstoffe 196; Beziehungen zwischen Absorption u. Konstitution 203; Phenylhydrazon des F.s 211; Kondensationsprodukt aus F. u. m-Nitranilin 212;

Farbstoffbromid aus Anilin u. F. 213; Perchlorat des Anilinfarbstoffes 214; Farbstoffperchlorat aus m-Toluidin 214; aus p-Anisidin 214; Bromid des Monomethylanilinfarbstoffes 215; Farbstoffbromid aus Tetrahydrochinolin 216; Farbstoffperchlorat aus Tetrahydro-p-toluchinolin 217; Farbstoffbromid aus Thallin 217; aus Dihydro- α -methylindol 218; aus α -Methylphenmorpholin 218. — Spaltungs- resp. Zwischenprodukte der F.-Farbstoffe 219. — Ermittlung der Absorption der Farbstoffe 224.

Benzoessäure, Vakuumsublimation v. Ammoniumsalzen der B. (R. Escales u. H. Koepke) 87, 270; zur Kenntnis der Glycerinester der B. (A. Lipp u. P. Miller) 88, 361; Darstellung u. Eigenschaften der Glycerinbenzoate: Monobenzoat 367; Dibenzoat 371; Tribenzoat 373; Versuche zur partiellen Verseifung des Glycerintribenzoats 377.

$C_6H_5O_2$

m-Oxybenzoessäure, Gluco-m-O. (F. Mauthner) 88, 770; Methyl ester der Tetraacetylgluco-m-O. 769.

Salicylsäure, Vakuumsublimation von Ammoniumsalzen (R. Escales u. H. Koepke) 87, 270.

$C_6H_4O_2$

Resorcyssäure, über die Kondensation des Chlorids der Dimethyl- α -R. mit den Phenoläthern (F. Mauthner) 87, 408; Tolyllamin, Seleno-p-di-T. (W. Cornelius) 88, 408; Salze von zweibasischen organischen Säuren mit o-, m-, p-T. (F. Grünwald) 168; Malonate 169; Succinate 170; Malate 170; Fumarate 172; Kupfer- u. Nickelsalze der sauren T-malonate, -succinate, -oxalate 174; Farbstoffperchlorat aus m-T. u. Furfurakrolein (W. König) 214.

C_6H_5N

Benzylamin, Trichlormilchsäureester + 3 Mol. B. in trockenem Äther (A. Kötze u. K. Otto) 88, 546; Dichlorbenztraubensäureester + 2 Mol B. in Äther 548.

$C_7H_7O_2$

Methylacetessigester, Darstellung des M.s (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 631, 632.

$C_7H_5O_2$

Malonsäureäthylester, m-Methoxybenzal-M. (H. Bauer u. P. Vogel) 88, 337; Überführung des letzteren in m-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäureäthylester 338.

C_7H_7O

Isobutyron, Phosphorpentachlorid u. I. (A. Faworsky) 88, 646; Einwirkung von Brom u. Phosphorpentabromid auf I. 679; Dioxy-I. 682.

Äthyltertiärbutylketonphosphorpentabromid und Ä. (A. Faworsky) 88, 675.

o-Methylhexanon, Darstellung des o-M.s (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 623.

$C_7H_7O_2$

Onansäure, Oxydation der Ö. mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (E. Przewalsky) 88, 485.

Methyltrimethylacetylcarbinol, Darst. des M.s (A. Faworsky) 88, 678.

$C_7H_7O_2$

Tetramethyldioxyaceton (A. Faworsky) 88, 682; Essigsäureester des T. 688; Überführung des T. in Pentamethylglycerin 683.

C_7H_7O

Diisopropylcarbinol, Oxoniumverbindungen des D.s mit Halogenwasserstoffsäuren (A. Faworsky) 88, 490.

Athyltertiärbutylcarbinol, Oxoniumverbindungen des Ä.s mit Halogenwasserstoffen (A. Faworsky) 88, 492.

— 7 III —

C_7H_5ON

Carbanil, C. aus Benzazid (Th. Curtius) 87, 514; C-Dibromid 516; p-Brom-C. 517; Bildung von C. aus Benzazid in verschiedenen Lösungsmitteln 517.

- $C_7H_5ON_2$ Benzazid, Phenylisocyanat aus B. (Th. Curtius) 87, 514; B. u. Brom 516; Bildung von Carbanil aus B. in verschiedenen Lösungsmitteln 517; B. u. Wasser 529.
- $C_7H_5O_2N_2$ Trinitrotoluol, Reduktion von 2,4,6-Tr. (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 496, 501.
- C_7H_5NS Phenylsenfö, Einwirkung von Ph. auf Rosanilin (S. Hiller) 88, 738.
- $C_7H_5O_2N_2$ Dinitro-3,5-toluol, Bildung von Dinitro-3,5-monomethyltoluidin aus dem p-Methylnitramin des D.s durch Einwirkung des Sonnenlichtes (F. Reverdin) 88, 90.
- $C_7H_5O_2N_2$ 2,4-Dinitroanisol, Reduktion des 2,4-D.s (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 495, 500, 506.
- $C_7H_5O_2N_2$ Dinitro-3,5-guajakol, Darstellung von D. mittels Trinitro-p-anisidin vom Schm. 127° (F. Reverdin u. R. Meldola) 88, 791.
- $C_7H_5O_2N_2$ Trinitro-p-anisidin, Konstitution der Tr.e (F. Reverdin u. R. Meldola) 88, 785; Konstitution des Tr.s vom Schmp. 127° 788; Darstellung von Dinitro-3,5-guajakol mittels dieses Tr.s 791; Synthesen, ausgeführt mit Trinitro-2,3,5-p-anisidin 793.
- C_7H_5ON Amidobenzaldehyd, Kondensationsprodukte von Phtalsäureanhydrid mit m- u. p-A. u. deren Derivate (F. Gelmo) 88, 810; Kondensation von Anhydro-m-A. mit Phtalsäureanhydrid zum Phtalanil des m-A.s 813; Phenylhydrazon u. Oxim dieses Kondensationsproduktes 815; Spaltung des Phtalanils des m-A. zur entsprechenden Phtalaminsäure 817; Phenylhydrazon u. Oxim dieser Phtalaminsäure 818; Kondensation von p-A. mit Phtalsäureanhydrid zum Phtalanil des p-A.s 821; Phenylhydrazon u. Oxim dieses Kondensationsproduktes 822; Spaltung des Phtalanils von p-A. zur entsprechenden Phtalaminsäure 824.
- $C_7H_5O_2N_2$ Dinitroaminotoluol, Gewinnung von zwei D.n durch Reduktion von 2,4,6-Trinitrotoluol (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 498; Acetylderivat 499.
- $C_7H_5O_2N_2$ Dinitrohydroxylaminotoluol, Gewinnung von zwei D.en durch Reduktion von 2,4,6-Trinitrotoluol (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 502, 503; Reduktion des einen D. zum 2,6-Dinitro-4-aminotoluol 503; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf D. 504.
- $C_7H_5O_2S$ Toluolsulfinsäure, über p- u. o-T. (A. Heiduschka u. H. Langkammerer) 88, 425; über die Schmelze der p-T. mit Anilin 425; über das Verhalten von o-Anisidin u. o-Chloranilin gegen p-T. 432; Verhalten des Anilins gegen o-T. 438.
- $C_7H_5O_2N_2$ Nitrohydroxylaminoanisol, Darstellung von N. durch Reduktion des Dinitroanisols (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 506.
- $C_7H_5O_2N_2$ Dinitro-3,5-diamino-2,4-anisol, Darstellung von D. (F. Reverdin u. R. Meldola) 88, 793.
- C_7H_5ON Anisidin, über das Verhalten von o-A. gegen p-Toluolsulfinsäure (A. Heiduschka u. H. Langkammerer) 88, 432; p-toluolsulfinsaures u. p-toluolsulfonsaures o-A. 434; Chlorhydrat des p-Thio-p-tolyl-o-A. 435; Farbstoffperchlorat aus p-A. u. Furfurakrolein (W. König) 88, 214.

C_8 -Gruppe.

- $C_8H_5O_2$ Phtalsäureanhydrid, über Reaktionsprodukte aus Phenylmethylpyrazolon-1,3,5 u. Ph. (G. Schultz u. G. Rohde) 87, 119; Untersuchung des erhaltenen roten Körpers

- 120 u. ff.; Kondensationsprodukte von Pht. mit m- u. p-Amidobenzaldehyd u. deren Derivate (P. Gelmo) 88, 810.
- C₈H₆O**, Isocumaranon, Darstellung des Is aus o-Oxyphenylessigsäure (Ch. Marschalk) 88, 236.
- C₈H₇N**, Benzylcyanid, Einwirkung von Grignard-Reagens auf B. (J. Tröger u. O. Beck) 87, 305.
- C₈H₈O**, Acetophenon, über Arylsulfon-A.e (J. Tröger u. O. Beck) 87, 289; Benzolsulfon-A. 295; Oxim des letzteren 295; Semicarbazon 296; Phenylhydrazon 296; p-Chlorbenzolsulfon-A. 296; Oxim des letzteren 297; p-Toluolsulfon-A. 297; Semicarbazon 297; α -Naphthalinsulfon-A. 298; Oxim 298; Hydrazon 298; o-Anisolsulfon-A. 299; Phenylhydrazon 299; p-Phenetolsulfon-A. 299; Oxim 300; Einwirkung von Grignard-Reagens auf A. u. substituierte A.e 306; Wirkung von Wärme auf das Oxim des A.s (A. Kötze u. O. Wunstorf) 88, 524; d-Glucop-oxy-A. (F. Mauthner) 88, 767.
- C₈H₈O₂**, m-Methoxybenzaldehyd, über Kondensationsprodukte des m-M. (H. Bauer u. P. Vogel) 88, 329.
- C₈H₈O₃**, Oxybenzoesäuremethylester, 3,5-Dimethoxybenzoyl-p-O. (F. Mauthner) 87, 411; 3,5-Dimethoxybenzoyl-m-O. 412; Trimethylgalloyl-m-O. 414; Anisoyl-m-O. 415.
- Vanillinsäure, Methylester der 4,5-Dimethoxybenzoyl-V. (F. Mauthner) 87, 412.
- o-Oxyphenylessigsäure, Darstellung von o-O. aus Oxindol (Ch. Marschalk) 88, 236; Überführung in Isocumaranon 236.
- C₈H₉N**, Indol, über die Einwirkung von Bromcyanpyridin auf I.e (W. König u. R. Schreckenbach) 87, 241; Farbstoff aus I. 255; Farbstoff aus p-Methyl- α -Methyl-I. 256.
- C₈H₁₁N**, Xylidin, Salze von zweibasischen organischen Säuren mit a,m-X. (F. Grünwald) 88, 168; Malonat 172; Tartarat 173; Kupfer- u. Nickelsalze der sauren a,m-X-malonate 174.
- C₈H₁₄O**, Methylcyclohexylketon, Phosphorpentabromid u. M. (A. Faworsky) 88, 693.
- Dimethyl-1,3-hexanon-2, Darstellung des D.s (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 622.
- Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3, Darstellung des D.s (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 623.
- C₈H₁₄O₂**, Acetylcyclohexencarbinol, Darst. des A.s (A. Faworsky) 88, 694.
- C₈H₁₆O**, Pentamethylacetone, Phosphorpentachlorid u. P. (A. Faworsky) 88, 651; Phosphorpentabromid u. P. 685.
- Isopropylisobutylketone, Einwirkung von Brom u. Phosphorpentabromid auf I. (A. Faworsky) 88, 686.
- C₈H₁₆O₂**, Dimethylisobutyrylcarbinol, Darstellung des D.s (A. Faworsky) 88, 688.
- C₈H₁₈O**, Isopropyltertiärbutylcarbinol, Oxoniumverbindungen des Is mit Halogenwasserstoffen (A. Faworsky) 88, 494.
- C₈H₁₈O₃**, Pentamethylglycerin, Darstellung des P.s aus Tetramethyldioxyacetone (A. Faworsky) 88, 633.

— 8 III —

- C₈H₈ON**, Isatin, Additionsprodukt aus I. u. Thiooxindol (Ch. Marschalk) 88, 247.
- C₈H₈OS**, Thiooxindol (Ketodihydrothionaphten), zur Kenntnis des Th. (Ch. Marschalk) 88, 227; Darstellung des Th.s 239; Eigenschaften 240; Reduktionen der CH₂-Gruppe des Th.s 242; Farbstoff mit Diazoniumchlorid 242; mit p-Nitrodiazo-

- niumchlorid 243; mit α - u. β -Diazonaphthalinchlorid 243; p-Dimethylamidobenzyliden-Th. 244; o-Methoxybenzyliden-Th. 244; Überführung des letzteren in 2-Methoxy-2-mercaptostilben- α -carbonsäure 245; indigoide Farbstoffe aus Th. 245 u. ff.
- C_8H_7ON Oxindol, zur Kenntnis des O.s (Ch. Marschalk) 88, 227; Darstellung des O.s 231; Überführung des O.s in o-amido-phenylessigsäures Natrium 235.
- Mandelsäurenitril, Calcium-N. (H. Franzen u. W. Rysler) 88, 298; Benzoyl-M. 299; Calcium-o-chlor-M. 299; Calcium-p-methyl-M. 300; Calcium-p-methoxy-M. 300.
- $C_8H_7O_2N$ Dioxindol, Darstellung von D. (Ch. Marschalk) 88, 238; Überführung des D.s in Oxindol 234.
- $C_8H_7O_3N$ Phtalaminsäure, Spaltung des Phtalaunis des m-Amidobenzaldehyds zur entsprechenden Pht. (P. Geimo) 88, 817; Phenylhydrazon u. Oxim dieser Pht. 818; Spaltung des Phtalaunis vom p-Amidobenzaldehyd zur entsprechenden Pht. 824; Phenylhydrazon u. Oxim dieser Pht. 826.
- $C_8H_7O_3S$ o-Mercaptophenylessigsäure, Darstellung der o.M. (Ch. Marschalk) 88, 237.
- $C_8H_7O_4N$ o-Amidophenylessigsäure, Darstell. des Natriumsalzes der o-A. aus Oxindol (Ch. Marschalk) 88, 235; Überführung der o-A. in o-Rhodanphenylessigsäure 236.
- $C_8H_7O_4N_2$ Dinitro-3,5-monomethyltoluidin, Bildung von D. aus dem p-Methylnitramin des Dinitro-3,5-toluols durch Einwirkung des Sonnenlichtes (F. Reverdin) 88, 90.
- $C_8H_9O_5N_2$ Dinitro-3,5-methylamino-2-amino-4-anisol, Darstell. von D. (F. Reverdin u. R. Meldola) 88, 794.
- C_8H_9ON p-Phenstidin, Nitroderivate des p-Phs (Fr. Reverdin u. L. Fürstenberg) 88, 318; o-Nitrotoluolsulfonyl-p-Ph. 319; Nitrobenzolsulfonyl-p-Ph. 319; Dinitro-2,3-p-Ph. 320; Dinitro-3,5-p-Ph. 320; Dinitro-2,6-p-Ph. 321; Trinitro-2,3,5-p-Ph. 322; Trinitro-2,3,5-toluolsulfonyl-p-Ph. 323; Konstitution des Trinitro-p-Ph. 323; Acetylderivat des letzteren 325; Phenylamino-2-dinitro-3,5-p-Ph. 325; Monomethylamino-2-dinitro-3,5-p-Ph. 325; Dimethylamino-2-dinitro-3,5-p-Ph. 326; Phenoxy-2-dinitro-3,5-p-Ph. 326; Amino-2-dinitro-3,5-p-Ph. 326; Piperidinderivat 326; Dinitro-3,5-hydroxy-2-p-Ph. 327.

— S IV —

- $C_8H_7O_2NS$ Thionaphtenclinouoxim, Darstellung des Ths aus Thio-oxindol (Ch. Marschalk) 88, 232.

— V —

- $C_8H_7O_2NSCl_2$ Benzolsulfon- α, α -dichloracetonitril, Darstell. von B. (J. Träger u. W. Kroseberg) 87, 71, 74; p-Chlor-B. 74; p-Brom-B. 75; p-Jod-B. 75; Reduktion des B.s 80; des p-Chlor- u. p-Brom-B.s 81.

C₉-Gruppe.

- $C_9H_7O_2$ Phtalidcarbonsäure, Einwirkung von Brom auf Pht. (H. Bauer u. G. Endres) 87, 550.
- $C_9H_7O_3$ Homophtalsäure, Einwirkung von Brom auf H. (H. Bauer u. G. Endres) 87, 551.
- C_9H_7N Methylketol, Farbstoff aus M. (W. König u. R. Schreckenbach) 87, 249.

- $C_9H_{10}O_3$ Tropasäure, über die Racemisation der T. u. ihrer Ester; zugleich eine Theorie der Racemisation, Substitution u. Waldenschen Umkehrung (J. Gadamer) 87, 312; Äthylester der Tr. 389; Inaktivierung dess. durch alkoholische Kalilauge 389; Versuch zur Inaktivierung der aktiven Tr. 390.
Methyl-1-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton (A. Kötz u. J. Meyer) 88, 266; Acetat des Lactons 267.
- $C_9H_{11}N$ Tetrahydrochinolin, Farbstoffbromid aus T. u. Furfurakrolein (W. König) 88, 216.
Dihydro- α -methylindol, Farbstoffbromid aus D. u. Furfurakrolein (W. König) 88, 218.
- $C_9H_{12}N_2$ Benzylidenamidobiguanid, Darstellung des D. aus Dicyandiamid u. Hydrazinhydrat (R. Stollé u. K. Krauch) 88, 310.
- $C_9H_{14}O_2$ Camphonensäure (γ -Lauronolsäure), über neue Darstellungsweisen der C. u. deren Beziehungen zur Lauronolsäure (Lauronolsäure) (J. Bredt) 87, 1; Darstell. der C. aus Dehydrocamphersäure durch trockene Destillation 6; aus Dehydrocamphersäurehydrobromid 8; Oxydation der C. mit Salpetersäure 10; mit Kaliumpermanganat 10.
Lauronolsäure (Lauronolsäure), über neue Darstellungsweisen der Camphonensäure (γ -Lauronolsäure) u. deren Beziehungen zur L. (J. Bredt) 87, 1; über eine neue Darstellungsweise der L. aus Bromcamphonansäure (J. Bredt u. A. Mann) 87, 12; Darstellung der L. aus Chlorcamphersäureanhydrid 13; Darstellung der L. durch Destillation der Camphasäure im elektrischen Rückflußherd unter vermindertem Druck 12, 16; Vergleich der auf den drei verschiedenen Wegen dargestellten L.n 19; Calciumsalz der drei L.n 20; optische Drehungsbestimmungen der drei L.n 24.
- $C_9H_{14}O_2$ Methoxy-1-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton (A. Kötz u. J. Meyer) 88, 270.
- $C_9H_{14}O_2$ Camphoronsäure, Darstellung der C. durch Oxydation der Camphonensäure (J. Bredt) 87, 10.
- 9 III —
- C_9H_9ON o-Oxychinolin, über einige Derivate des o-O s (H. Schüller) 88, 180; Kondensation von o-O. mit Formaldehyd 180.
- $C_9H_9O_2N_2$ Hippenylisocyanat, über H. (Th. Curtius) 87, 518; Darstellung von H. aus Hippurazid 518; Hippenylurethan aus H. 520; Dihippenylharnstoff aus H. 520; salzsaures H. 521; H. u. Brom 522; H. u. Benzaldehyd 523; Darstellung von Hippenylbenzoylharnstoff aus H. u. Benzamid 525; p-Brom-H. 527; salzsaures p-Brom-H. 527.
- $C_9H_9O_2N_2$ Hippurazid, Darstellung von Hippenylisocyanat aus H. (Th. Curtius) 87, 518; H. u. Brom 521; H. u. Benzaldehyd 525; Darstellung von Hippenylbenzoylharnstoff aus H. u. Benzamid 526; p-Brom-H. 527; Verhalten des H.s gegen Wasser 528, 529; Produkte der Zersetzung 535, 536; Zersetzung des H.s durch Wasser bei Gegenwart von Alkohol 539; p-Brom-H. u. Wasser 540.
- $C_9H_9O_2Cl$ 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid, Darstellung des 3,5-D.s (F. Mauthner) 87, 404; Amid des 3,5-D.s 405; Anilid 406; Darstellung von Benzophenonderivaten aus 3,5-D. u. Phenoläthern 406. — S. a. Phenolcarbonsäuren.

- $C_9H_{11}ON$ α -Methylphenmorpholin, Farbstoffbromid aus α -M. u. Furfurakrolein (W. König) 88, 218.
 $C_9H_7ON_3$ Benzylidenamidodicyandiamidin, salzsaures Salz des B.s (R. Stollé u. K. Krauch) 88, 312.
 $C_9H_{15}O_2Br$ Bromcamphonensäure, über eine neue Darstellungsweise der Lauroleensäure (Lauroleinsäure) aus Br. (J. Bredt u. A. Amann) 87, 12; Darstellung der Br. 13; Zerlegung der Br. 14.

— 9 IV —

- $C_9H_7O_2NS$ o-Rhodanphenylessigsäure, Darstellung der o-Rh. aus o-amidophenylessigsaurem Baryum (Ch. Marschalk) 88, 286.

— 9 V —

- $C_9H_7O_2NSCl_2$ p-Toluolsulfon- α, α -dichloracetonitril, Darstellung von p-T. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 75; Reduktion des p-T.s 82.
 $C_9H_7O_2NSBr_2$ p-Toluolsulfon- α, α -dibromacetonitril, Darstellung von p-T. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 78.
 $C_9H_7O_2NSCl$ α -Anisolsulfon- α, α -dichloracetonitril, Darstellung von α -A. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 76.
 $C_9H_7O_2NSBr$ o-Anisolsulfon- α, α -dibromacetonitril, Darstellung von o-A. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 78.

C₁₀-Gruppe.

- $C_{10}H_9N$ Naphtylamin, Kondensation von β -N. mit Chlorschwefel zu as-Naphhtazin (F. Reitzenstein u. F. André) 87, 106; mit Sulfurylchlorid 108; mit 5prozent. Magnesiumsuperoxyd 114; mit Baryumsuperoxyd 115; Selenophenyl- β -N. (W. Cornelius) 88, 406; Seleno- α -di-N. 407; Seleno- β -di-N. 407.
 $C_{10}H_{10}O_2$ m-Methoxyzimsäure, Darstellung der m-M. (H. Bauer u. P. Vogel) 88, 340.
 $C_{10}H_{12}O$ Phenylisopropylketon, Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Ph. (A. Faworsky) 88, 690.
 $C_{10}H_{12}O_2$ Dimethylbenzoylcarbinol, Darstell. des D.s (A. Faworsky) 88, 692.
 $C_{12}H_{12}O_3$ Dimethyl-1,3-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton (A. Kötze u. J. Meyer) 88, 268.
 Dimethyl-1,4-cyklohexen-1-ol-2-oxalsäurelacton 270.
 $C_{10}H_{14}O$ Phenylisopropylcarbinol, Darstell. des Ph.s (A. Faworsky) 88, 690; Essigsäureester 690.
 $C_{10}H_{14}O_2$ Dehydrocamphersäure, Darstellung der Camphonensäure aus D. durch trockene Destillation (J. Bredt) 87, 6; aus dem Hydrobromid der D. 8.
 Camphensäure, über die Zersetzung der C. im elektrischen Rückflußerhitzer unter vermindertem Druck (J. Bredt) 87, 12, 16.
 $C_{10}H_{16}O$ Isopropylcyklohexylketon, Phosphorpentabromid u. I. (A. Faworsky) 88, 695.
 $C_{10}H_{16}O_2$ Dimethylhexahydrobenzoylcarbinol, Darst. des D.s (A. Faworsky) 88, 697.

— 10 III —

- $C_{10}H_7NBr_2$ 1,6-Dibrom-2-naphtylamin, zur Darstellung von 1,6-D. (H. Franzen u. A. Eidia) 88, 755; Darstellung des 1,6-D.s aus 1-Brom-2-benzylidenamidonaphthalindibromid 763.

- $C_{10}H_8NBr$ 1-Brom-2-amidonaphtalin (H. Franzen u. A. Eidis) 88, 760; bromwasserstoffsäures Salz des Acetylderivates 760.
- $C_{10}H_8O_3Br$ m-Methoxyphenylbromacrylsäure (H. Bauer u. P. Vogel) 88, 341; 6-Brom-3-M. 341.
- $C_{10}H_8NS_2$ 4-Phenyl-3-methyl-2-thioetothiazolin, Darstellung von 4-Ph. (R. von Walther u. H. Roch) 87, 50.
- $C_{11}H_{10}ON_2$ Phenylmethylpyrazolon-1,3,5, über Reaktionsprodukte aus Ph. u. Phthalsäureanhydrid (G. Schultz u. G. Rohde) 87, 119; Untersuchung des erhaltenen roten Körpers 120 u. ff.; über ein Kondensationsprodukt aus Phenylindandion u. Ph.-1,3,5 (G. Rohde u. M. Tenzer) 87, 541.
- $C_{10}H_{12}O_2N_2$ Acetaldehydanilglycin (R. Schlögl) 88, 252.
- $C_{10}H_{12}ON$ Thallin, Farbstoffbromid aus Th. u. Furfurakrolein (W. König) 88, 217; Kondensationsprodukt aus Zimtaldehyd u. Th.-perchlorat 221.
- $C_{10}H_{11}O_2N$ Phenacetin, Dinitro-2-6-p-Ph. (Fr. Reverdin u. L. Fürstenberg) 88, 322.
- $C_{10}H_{11}O_2N$ Isonitrosocampher, Wirkung von Wärme auf I. (A. Kötze u. Wunstorff) 88, 523.

— 10 V —

- $C_{10}H_8O_2NSCl_2$ p-Phenotolsulfon- α,α -dichloracetonitril, Darst. von p-Ph. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 76.
- $C_{10}H_8O_2NSBr$ p-Phenotolsulfon- α,α -dibromacetonitril, Darst. von p-Ph. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 79.

 C_{11} -Gruppe.

- $C_{11}H_8O_2$ Ozynaphtoesäure, Methylester der 3,5-Dimethoxybenzoyl-2,3-O. (F. Mauthner) 87, 413; Methylester der Trimethylgalloyl-2,3-O. 414.
- $C_{11}H_{10}O_2$ m-Methoxybenzalmalonsäure (H. Bauer u. P. Vogel) 88, 338; Baryum- u. Silbersalz der m-M. 339
- $C_{11}H_{12}O_2$ m-Methoxybenzalacetone, Darstell. von m-M. (H. Bauer u. P. Vogel) 88, 332; Phenylhydrazon des m-M.s 332; Semicarbazone des M.s 333; Monobrom-m-M.-dibromid 333; Einwirkung von Pyridin auf das letztere 334.
- $C_{11}H_{12}N$ Tetrahydro-p-toluchinolin, Farbstoffperchlorat aus T. und Furfurakrolein (W. König) 88, 217; Kondensationsprodukt aus Furfurakrolein u. dem Perchlorhydrat des T.s 219.
- $C_{11}H_{14}O_2$ Oxymethylencampher, Reduktion des O.s (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 626; Reduktion seines Acetats 634.
- $C_{11}H_{16}O_4$ Suberon-2-oxalester-1 (A. Kötze u. J. Meyer) 88, 266.
- $C_{11}H_{16}O$ Methylisothujon, Darstellung des M.s (A. Kötze und E. Schaeffer) 88, 627.
- Methylidihydrocarvon, Darstellung des M.s (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 628.
- Methylcampher, Darstellung des M.s (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 636.
- $C_{11}H_{18}O_2$ Oxymylenmenthon, Reduktion des Acetats vom O. (A. Kötze u. E. Schaeffer) 88, 635.
- $C_{11}H_{20}O$ Methylmenthon, Darstellung des M.s (A. Kötze und E. Schaeffer) 88, 624.

— 11 III —

- $C_{11}H_8O_3Br$ m-Methoxyphenylbromäthylendicarbonsäure (H. Bauer u. P. Vogel) 88, 339; Äthylester 338; 6-Brom-3-M. 340.
- $C_{11}H_{11}O_2N_2$ Hippenyläthylurethan, H. aus Hippenylisocyanat (Th. Curtius) 87, 520, 540.

— 11 V —

- $C_{11}H_{11}O_2NSCl$, ψ -Cumolsulfon- α, α -dichloracetoneitril, Darstell. von ψ -C. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 77.
 $C_{11}H_{11}O_2NSBr$, ψ -Cumolsulfon- α, α -dibromacetoneitril, Darstell. von ψ -C. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 79.

C₁₁-Gruppe.

- $C_{11}H_{11}N$ Diphenylamin, Seleno-D. (W. Cornelius) 88, 396; Methylseleno-D. 398; Acetylseleno-D. 399; Nitroprodukte des Seleno-Ds 399; Amidoseleno-D. u. Imidoselenodiphenylimid 401; α -Diamidoseleno-D. u. der zugehörige Farbstoff (das Analogon des Lauthschen Violets oder Thiouins) Selenonin 404; Analogon des Methyleneblaus 406.
 $C_{11}H_{11}N_2$ Benzidin, B. u. Sulfurylchlorid (F. Reitzenstein u. F. Andre) 87, 116; Sublimation von B. mit Barymsuperoxyd u. Calciumoxyd 117.
 $C_{11}H_{16}O_3$ Isopropyl-1-methyl-4-cyklohexenoloxalsäurelacton (A. Kötze u. J. Meyer) 88, 271.

— 11 III —

- $C_{11}H_{11}ON$ Acetnaphthalid, Darstellung von α -Chlor- β -A. aus β -A. u. Sulfurylchlorid (F. Reitzenstein u. F. Andre) 87, 112; Kondensation von β -A. durch Sublimation über Calciumoxyd zu α - β -Naphthazin 115.
 $C_{11}H_{11}N_2S$ 4-Phenyl-2-allylaminothiazol (R. von Walther u. H. Roch) 87, 66.

— 11 V —

- $C_{12}H_7O_2NSCl$, α -Naphthalinsulfon- α, α -dichloracetoneitril, Darst. von α -N. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 77.
 $C_{12}H_7O_2NSBr$, α -Naphthalinsulfon- α, α -dibromacetoneitril, Darst. von α -N. (J. Tröger u. W. Kroseberg) 87, 79.

C₁₃-Gruppe.

- $C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Wirkung von Wärme auf das Oxim des Bs (A. Kötze u. O. Wunstorff) 88, 522; Gluco-p-oxy-B. (F. Mauthner) 88, 768.
 $C_{13}H_{10}O_2$ Oxybenzophenon, 3,5,4'-Trimeth.-O. (F. Mauthner) 87, 406; 3,5,3',4'-Tetrameth.-O. 407; 3,5,2',4'-Tetrameth.-O. 407; 3,5,3',4'-Tetramethoxy-2'-O. 407; 3,5,2',4',6'-Pentameth.-O. 408.
 $C_{13}H_{10}O_3$ Gluco-m-oxybenzoesäure (F. Mauthner) 88, 770; Methyl-ester der Tetraacetyl.-Cl. 769.

— 13 III —

- $C_{13}H_{11}O_6N_2$ Dinitro-3,5-amino-4-methoxy-1-phenoxy-2-benzol (F. Reverdin u. R. Meldola) 88, 795.
 $C_{13}H_{11}ON_2$ Diphenylharnstoff, p-Thio-p-tolyl-o-methoxy-D. (A. Heiduschka u. H. Langkammerer) 88, 485; p-Thio-p-tolyl-o-chlor-D. 437; p-Thio-o-tolyl-D. 442.
 $C_{13}H_{11}O_2N_2$ Furfurolanilglycin (R. Schlögl) 88, 253.
 $C_{13}H_{11}N_2S$ Diphenylthioharustoff, p-Thio-p-tolyl-o-chlor-D. (A. Heiduschka u. H. Langkammerer) 88, 437.
 $C_{13}H_{11}NS$ p-Thio-p-tolylanilin, Darstellung von p-Th. (A. Heiduschka u. H. Langkammerer) 88, 428; p-toluolsulfonsaures p-Th. 428; Einwirkung von Aldehyden auf p-Th. u. sein saures

Salz 429; 1,3,4-Bromoxybenzyliden-p-Th. 429; m-Xylylidendi-p-Th. 430; Chlorhydrat des Benzyliden-p-Th.s 431; des o-Oxybenzyliden-p-Th.s 431; des Vaniliden-p-Th.s 432.

p-Thio-o-tolylanilin, o-toluolsulfonsaures p-Th. 440; salzsaures p-Th. 441; Einwirkung von Benzaldehyd auf p Th. 441; Chlorhydrat des Benzyliden-p-Th.s 442.

— 13 IV —

$C_{10}H_{11}O_4N_2Cl$ Furfurolaniloxaminsäurechlorhydrat (R. Schlögl) 88, 255.

 C_{14} -Gruppe.

$C_{14}H_{11}O_2$ α -Phenylphtalid, Einwirkung von Brom auf α -Ph. (H. Bauer u. G. Endres) 87, 548.

$C_{14}H_{12}O$ Desoxybenzoin, Wirkung von Wärme auf das Oxim des D.s (A. Kötz u. O. Wunstorff) 88, 525.

$C_{14}H_{13}O_2$ Benzoin, Wirkung von Wärme auf das Oxim des B.s (A. Kötz u. O. Wunstorff) 88, 527.

Benzylbenzoesäure, Einwirkung von Brom auf p-B. (H. Band u. G. Endres) 87, 546; Bildung von Tribrom-p-B. u. von Dibromtetraphenyläthendicarbonsäure 547; Einwirkung von Brom auf o-B. 549.

$C_{14}H_{16}O_7$ d-Gluco-p-oxyacetophenon (Picein), Synthese des Piceins (F. Mauthner) 88, 764, 766.

$C_{14}H_{20}O_2$ Myristinsäure, zur Kenntnis der Glycerinester der M. (A. Lipp u. P. Miller) 88, 361; Darstellung der M.-Glyceride 385; partielle Verseifung des Trimyristins 388.

— 14 III —

$C_{14}H_{10}O_8N_6$ 2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-azotoluol, Darstell. von 2,2',6,6'-T. aus Dinitrotolyhydroxylamin (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 504.

$C_{14}H_{10}O_8N_6$ 2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-aroxytoluol, Gewinnung von 2,2',6,6'-T. aus 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol (K. Brand und Th. Eisenmenger) 87, 504.

$C_{14}O_{12}O_7N_4$ Dinitroazoxyanisol, Gewinnung des D. durch Reduktion von 2,4-Dinitroanisol (K. Brand u. Th. Eisenmenger) 87, 496.

 C_{15} -Gruppe.

$C_{15}H_{10}O_2$ Phenylindandion, über ein Kondensationsprodukt aus Ph. u. Phenylmethylpyrazolon-1,3,5 (G. Rohde u. M. Tenzer) 87, 541.

— 15 III —

$C_{15}H_{12}ON_2$ Benzoyl-p-tolylycyanamid (R. von Walther u. H. Roch) 87, 58.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Dibenzoylmethylendiamin, Darstell. von D. (Th. Curtius) 87, 534.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Salicylaldehydanilglycin (R. Schlögl) 88, 252.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Protocatechualdehydanilglycin (R. Schlögl) 88, 253.

$C_{15}H_{16}N_2S$ as-Benzyl-p-tolythioharnstoff, Darstell. von as-B. (R. von Walther u. H. Roch) 87, 43.

— 15 IV —

$C_{15}H_{15}O_3N_2Cl$ Benzaldehydanilglycinoxaminsäurechlorhydrat (R. Schlögl) 88, 254.

$C_{15}H_{15}ON_2Cl$ Benzaldehydacetaminoanilchlorhydrat (R. Schlögl) 88, 255.

C₁₆-Gruppe.

- C₁₆H₁₄O**, m-Methoxybenzalacetophenon, Darstell. von m-M. (H. Bauer u. P. Vogel) 88, 334; Einwirkung von Phenylhydrazin auf m-M. 335; Einwirkung von Pyridin auf das 6-Brom-3-M.-dibromid 336; Einwirkung von Natriumäthylat auf das Bromid 337.
- C₁₆H₁₈O** Benzhydrylpropyläther, Darstell. von B. (G. Stadnikoff) 88, 2; Einwirkung von Propylmagnesiumjodid auf B. 4.

— 16 III —

- C₁₆H₁₃N₈**, 4-Phenyl-3-benzyl-2-thioketothiazolin, Darstell. von 4-Ph. (R. von Walther u. H. Roch) 87, 45.
- C₁₆H₁₁N₃S** 4-Phenyl-2-p-tolylaminothiazol, Darstell. von 4-Ph. (R. von Walther u. H. Roch) 87, 35; Salze 86; Phenylcarbamidoderivat des 4-Ph.s 87; Acetyl- u. Benzoylderivat des 4-Ph.s 89; 4-Ph. + Pikrylchlorid 41; 4-Ph. + o-p-Dinitrochlorbenzol 42; Benzoylderivat des 4-Ph. 46; Dibenzylderivat 47; 5'-Brom-4-Ph. 52; Acetylderivat 53; Verhalten des 4-Ph.s gegen salpetrige Säure u. Diazosalze 54; Nitroso-4-Ph. 55; Acetylderivat des letzteren 56; Abbau des 5-Nitroso-4-Ph.s 57; 5-Phenylazo-4-Ph. 60; Acetylderivat des letzteren 61; 5-p-Nitrophenylazo-4-Ph. 61; Acetylderivat des letzteren 61.
- C₁₆H₁₆O₂N₂** Hippenylbenzoylharnstoff, Darstellung von H. aus Hippenylisocyanat u. Benzamid (Th. Curtius) 87, 525; aus Hippurazid u. Benzamid 526.
- C₁₆H₁₆O₄N₂** Vanillinanilglycin (R. Schlögl) 88, 253.

— 16 IV —

- C₁₆H₁₇O₂N₂Cl** Vanillinaniloxaminsäurechlorhydrat (R. Schlögl) 88, 254.
- C₁₆H₁₇O₂N₂Cl** Vanillinacetaminoanilchlorhydrat (R. Schlögl) 88, 255.

— 16 V —

- C₁₆H₁₃ON₂SBr** 5-Brom-4-phenyl-2-p-tolylnitrosaminothiazol (R. von Walther u. H. Roch) 87, 59.

C₁₇-Gruppe.

- C₁₇H₁₂N** 2-Benzylidenamidonaphthalin, Dibromid des 2-B.s (H. Franzen u. A. Eidis) 88, 759; 1-Brom-2-B. 762; Dibromid des 1-Brom-2-B.s 762.

— 17 III —

- C₁₇H₁₆O₂N₂** Zimtaldehydanilglycin (R. Schlögl) 88, 253.
- C₁₇H₁₇O₂N₂** Benzoylhippurylmethylendiamin, Darst. von B. (Th. Curtius) 87, 730.
- C₁₇H₁₈ON₂** 1-Phenyl-3-methyl-5-m-methoxyphenylpyrazolin (H. Bauer u. P. Vogel) 88, 332.
- C₁₇H₁₈O₂N₂** Dihippenylharnstoff, D. aus Hippenylisocyanat (Th. Curtius) 87, 520, 523; aus Hippurazid 530, 540; p-Brom-D. 540.

— 17 IV —

- C₁₇H₁₆O₂N₂Cl** Zimtaldehydaniloxaminsäurechlorhydrat (R. Schlögl) 88, 254.
- C₁₇H₁₇ON₂Cl** Zimtaldehydacetaminoanilchlorhydrat (R. Schlögl) 88, 256.

C₁₉-Gruppe.

C₁₉H₁₀O, Glucoparaoxybenzophenon (F. Mauthner) 88, 768; Tetraacetyl-Gl. 767.

- 19 III -

C₁₉H₁₄O₂N₂, Dioxydichinylmethan, schwefelsaures Salz des D. (H. Schüller) 88, 181; freie Base 182; salzsaures Salz des D.s 183; Chlorzinkdoppelsalz des D.s 184; Diacetylderivat des D.s 184; Dibenzoylderivat 185; Dinitrosoderivat 186.

C₂₀-Gruppe.

C₂₀H₁₂O₂, Fluorescein, über Äther u. Ester des Fl.s (H. von Liebig) 88, 26; Alkylierung des Fl.s mit Jodaethyl 37; Monomethylactonäther vom Schmp. 272° 38; Monoäthylactonäther 39; Dimethylätherester 208° aus Dimethyläther 39; Methylätheräthylester 40; Äthyläthermethylester 40; Fl.-methyl-ester 40; Chloride der farbigen Dialkylätherester 41; Trimethylätherester 42; Fl.-dimethyläther 43; Chlorid des Fl.-dimethyläthermethylesters aus Alkohol 44; Esterchlorid aus wässriger Salzsäure 45; Sulfat des Fl.-dimethyläthermethylesters aus Alkohol 45; Nitrat des Fl.-dimethyläthermethylesters aus dem Fluorescindimethyläthermethylester 45; blaues Kaliumsalz des Fl.-trimethylätheresterhydrats 46; Fl.-trimethylätheresterhydrat 47; Reduktion des Sulfats des Fl.-trimethylätheresters 48. Berichtigung, Schmelzpunktsangaben betreffend 96.

C₂₀H₁₁N₃, Naphthazin, neue Darstellungsweisen des asymmetrischen α-β-N.s (F. Reitzenstein u. F. Andre) 87, 97; Kondensation von β-Naphthylamin mit Chlorschwefel zu as-N. 106; mit Sulfurylchlorid 108; Nitrierung des N.s 113; Reduktion des Nitro-N.s zum Naphteurhodin 114; Kondensation von β-Naphthylamin mit 5prozent Magnesiumsuperoxyd 114; mit Baryumsuperoxyd 115; Kondensation von β-Acetonaphthalid durch Sublimation über Calciumoxyd 115; Verhalten des as-α-β-N.s gegen konzentrierte Salzsäure 116; spektroskopische Untersuchungen 117.

C₂₀H₁₄O₂, Fluorescein, Methyl-ester des Dimethoxy-Fl.s (H. von Liebig) 88, 43; Dimethoxy-Fl. 43; Dimethoxyfluorescein aus dem Methyl-ester des Dimethoxy-Fl.s 43.

C₂₀H₁₁N₄, Naphteurhodin, Reduktion des Nitronaphthazins zum N. (F. Reitzenstein u. F. Andre) 87, 114.

- 20 III -

C₂₀H₁₃N₃S, Triamidotriphenylcarbinolrhodanid (S. Hiller) 88, 738.
C₂₀H₂₀O₂N₂, Diamidotriphenylcarbinolcarbamid, Darstellung des D.s (G. Mayer) 88, 705; Homologe des D.s 706; D. u. Homologe durch Harnstoffschmelze 709; Übergang von D. in Oxytri-phenylcarbinolderivate 714.

- 20 IV -

C₂₀H₁₅O₂N₃Cl Amidooxytriphenylcarbinolcarbamidchlorhydrat (G. Mayer) 88, 715.

C₂₁-Gruppe.

C₂₁H₁₄O Di-β-naphthylketon, Darstellung des D.s (A. E. Tschitschibabin u. S. J. Korjagin) 88, 507.

- $C_{11}H_{10}N_2$ Indyl-(1)-indoliden-(5)-piperylen, Hydrobromid des Is, ein Farbstoff aus Indol (W. König u. R. Schreckenbach) 87, 255.
- $C_{11}H_{10}S_3$ Trithiobenzaldehyd, über Oxyde u. Isomere aus Tr. (O. Hinsberg) 88, 800; δ -Tetroxyd des Tr.s 804; δ -Tr. 806; Pentoxyd des γ -Tr.s 807.

— 21 III —

- $C_{11}H_{10}O_6S_3$ Tribenzaltrisulfon, Darst. von Tr. (O. Hinsberg) 88, 809.

C_{11} -Gruppe.

- $C_{11}H_{10}ON$, 1,8-Diphenyl-5-m-methoxyphenylpyrazol (H. Bauer u. P. Vogeli) 88, 835.
- $C_{12}H_{10}N_2S$ 4-5-Diphenyl-2-p-tolylaminothiazol (R. von Walther u. H. Roch) 87, 68.

C_{13} -Gruppe.

- $C_{13}H_{20}N_2$ α -Methylindyl-(1)- α -methylindoliden-(5)-piperylen, die Base des Farbstoffs aus Methylketol (W. König u. R. Schreckenbach) 87, 251; Hydrobromid des α -M.s 249; Dihydrobromid 250; Zurückverwandlung der Base in den Farbstoff 252; Umlagerung der Base 252; Spaltung des Farbstoffs durch Phenylhydrazin 253; Hydrochlorid des M.s 254; Perchlorat 254.

— 23 III —

- $C_{13}H_{20}N_2S$ 4-Phenyl-2-benzyl-p-tolylaminothiazol, Darstellung von 4-Ph. (R. von Walther u. H. Roch) 87, 43; Salze 44.
5-Benzyl-4-phenyl-2-tolylaminothiazol 48; Acetylderivat 48.
- $C_{13}H_{20}N_2S$ 4-Phenyl-3-benzyl-2-p-tolyliminotiazolin, Darstell. von 4-Ph. (R. von Walther u. H. Roch) 87, 44; Salze 44.

C_{14} -Gruppe.

- $C_{14}H_{22}N_2S$ 5-4-Benzylphenyl-3-methyl-2-p-tolyliminotiazolin, Darstell. von 5-4-B. (R. von Walther u. H. Roch) 87, 51; Thioverbindung 51.

C_{15} -Gruppe.

- $C_{15}H_{24}N_2$ α - β -Dimethylindyl-(1)- α -p-dimethylindoliden-(5)-piperylen, Hydrobromid des α -p-D.s, ein Farbstoff aus p-Methyl- α -methylindol (W. König u. R. Schreckenbach) 87, 256; Base des Farbstoffs 257; Perchlorat 257.

C_{16} -Gruppe.

- $C_{16}H_{26}N_2S$ Diamidotriphenylcarbinolphenylthiocarbanilid (S. Hiller) 88, 740; Tolyhomologe 741; salzsaure Salze 742.
- $C_{16}H_{26}O_2N_2$ Diamidotriphenylcarbinolphenylcarbamid, Darstellung des D.s (G. Mayer) 88, 720; Homologe 722; Verhalten der D.e 724.

C_{18} -Gruppe.

- $C_{18}H_{12}O$ Benzilbenzoin, über das B. (A. Benrath) 87, 416.

— 28 III —

- $C_{18}H_{18}O_2Br_2$ Dibromtetraphenyläthendicarbonsäure, Darstellung von D. (H. Bauer u. G. Endres) 87, 547.

$C_{20}H_{22}N_4O_4$, roter Körper aus Phenylmethylpyrazolon-1,3,5 u. Phtalsäureanhydrid (G. Schultz u. G. Kohde) 87, 120.

C_{31} -Gruppe.

- $C_{31}H_{30}$ β -Naphthyl- δ_1 - β -naphthofluoren, Darst. des β -N. (A. E. Tschitschibabin u. S. J. Korjagin) 88, 514.
 $C_{31}H_{31}$ Tri- β -naphthylmethyl, Darst. des β -Tr. (A. E. Tschitschibabin u. S. J. Korjagin) 88, 515.
 $C_{31}H_{32}$ Tri- β -naphthylmethan, Tr. u. seine Derivate (A. E. Tschitschibabin u. S. J. Korjagin) 88, 505; Chlorderivat 511; Darstellung des Tr.s durch Reduktion des Carbinols 512.

— 31 II —

- $C_{31}H_{31}O$ Tri- β -naphthylcarbinol, Darst. des Ts (A. E. Tschitschibabin u. S. J. Korjagin) 88, 510.

C_{41} -Gruppe.

- $C_{41}H_{42}N_6S_2$ Ditrphenylcarbinoltrithiocarbanilid (S. Hiller) 88, 733; Tolyf-Homologe 733.

— 41 IV —

- $C_{41}H_{30}O_3N_4Cl$ Ditrphenylcarbinoltricarbamidchlorhydrat, Darstell. des D.s (G. Meyer) 88, 726; Homologe 727; Verhalten der Triharnstoffe 728.

