

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1916 . 31. Jan.-17. Juli.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

\*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

\*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

\*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

\*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

***Journal für praktische  
Chemie***

**Tome 93/94**

**Volume 62**

***Berlin* 1916**

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**GEGRÜNDET**

**VON**

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**

---

**BAND 201.**

---

**LEIPZIG, 1916.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.**

105

~~201391~~

CP<sup>m</sup> 127

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**NEUE FOLGE**

**HERAUSGEGEBEN**

**VON**

**ERNST VON MEYER.**



**BAND 93.**



**LEIPZIG, 1916.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**

~~201391~~

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

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

102103



## Inhalt

### des dreiundneunzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

#### Erstes und zweites Heft.

(31. Januar 1916.)

	Seite
K. Elbs und H. Lerch: Über Dehydrodivanillin . . . . .	1
Arno Müller: Carvonstudien . . . . .	10
<b>Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.</b>	
M. Busch: Stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern. I. . . . .	25
<b>Experimentelles:</b>	
Diphenylsemicarbazone von Dithiokohlensäureestern. Bearbeitet von Wilh. Cornelius . . . . .	32
Benzoylhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester. Bearbeitet von Martin Starke . . . . .	49
Über Alkyliidenhydrazone von gemischten Dithio- kohlensäureestern. Bearbeitet mit Martin Starke . . . . .	59

**Drittes Heft.**

(20. März 1916.)

	Seite
G. Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß (I) . . .	78
C. Paal und Anton Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin . . . . .	106

**Viertes und fünftes Heft.**

(2. Mai 1916.)

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

CXVI. R. von Walther und R. Hübner: Umsetzung der Aldehyde und Ketone in $\alpha$ -Aminonitrile und Derivationen der letzteren . . . . .	119
J. V. Dubsky: Wasserstoffsperoxyd als Verseifungsmittel . . . . .	137
J. V. Dubsky: Die Affinitätsabstimmung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung. II. Mitteilung. (Experimentell ausgeführt von Th. Beer und H. Frank) . . . . .	142
O. Philipow: Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe Gustavsons: Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen . . . . .	162

**Sechstes, siebentes und achttes Heft.**

(18. Juni 1916.)

**Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.**

XI. Berthold Bassow, Wilhelm Döhle und Edwin Reim †: Über neue Derivate des Benzothiazols und seiner Homologen . . . . .	183
1. B. Bassow und W. Döhle: Über neue Derivate des Benzothiazols . . . . .	184

2. Berthold Rasso und Edwin Reim†: Neue Derivate des o- und p-Toluthiazols . . . . .	214
O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Vierzehnte Mitteilung) .	254
<b>Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.</b>	
Maria Savelsberg: Über Laurents Benzimid (Benzal- Benzaldehydcyanhydrin-Acetal) . . . . .	271

### Neuntes und zehntes Heft.

(8. Juli 1916.)

O. Hinsberg: Über $\beta$ -Naphtholsulfid und Iso- $\beta$ -naphtholsulfid. (III. Abhandlung) . . . . .	277
O. Hinsberg: Über das Schwefelatom . . . . .	302
G. Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß (II) . .	312

### Elftes und zwölftes Heft.

(17. Juli 1916.)

<b>Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.</b>	
M. Busch: Stereochemische Studien an Hydrazone und Dithiokohlensäureestern. II . . . . .	339
Experimentelles. Bearbeitet von Ferd. Biehler.	
I. Semicarbazone gemischter Dithiokohlensäureester	343
II. Phenylsemicarbazone von Dithiokohlensäureestern	352
III. Derivate der Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure .	354
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Uni- versität Erlangen.</b>	
Von Otto Fischer.	
I. Darstellung des N-Methyl- $\alpha$ -pyridons und einiger N-Methylchinolone auf elektrolytischem Wege	



	Seite
nebst einigen Derivaten des Pyridons. Unter Mitbearbeitung von M. Chur . . . . .	368
II. Darstellung und Eigenschaften der $\alpha$ -Halogen- derivate des Chinolins und Toluchinolins. Unter Mitbearbeitung von Heinrich Guthmann . .	378
III. Über einige Derivate des Pyridins und Chinolins; von Ed. Steinhäuser und E. Diepolder . .	387





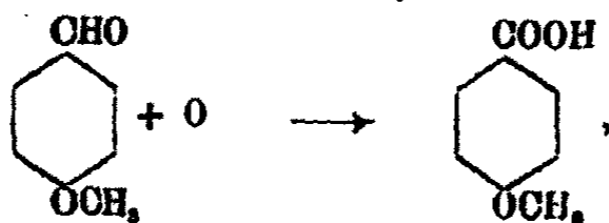
## Über Dehydrodivanillin;

von

K. Elbs und H. Lerch.

Unmittelbare Hydroxylierung des Benzolkerns durch Oxydation mittels überschwefelsaurer Salze hatte schon 1893 der eine von uns nachgewiesen<sup>1)</sup> mit der Überführung von o-Nitrophenol in Nitrohydrochinon, und auf die analoge Darstellung von Hydrochinonderivaten aus Phenolen mit unbesetzter p-Stellung, sowie von Brenzkatechin aus Phenolen mit besetzter p-Stellung sind bald darauf einige Patente entnommen worden.<sup>2)</sup> Über das Verhalten von Oxyaldehyden und ihren Abkömmlingen gegen Persulfate liegen bisher nur die Angaben von Neubauer und Flatow vor<sup>3)</sup>, die in analoger Weise aus Salicylaldehyd,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$ ,<sup>(2)</sup> <sup>(1)</sup> Gentisinaldehyd,  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$ ,<sup>(2,3)</sup> <sup>(1)</sup> erhalten haben. Wir berichten deshalb über einige Versuche in dieser Richtung mit Anisaldehyd, Vanillin und Piperonal, bei denen keine Hydroxylierung des Benzolkerns erfolgt. Aus Anisaldehyd entsteht einfach Anissäure, ohne daß aromatisch gebundener Wasserstoff angegriffen wird. Bei Vanillin und Piperonal tritt zwar Oxydation im Benzolkern ein, aber nicht unter Hydroxylierung, sondern unter Verknüpfung zum Diphenylkern.

Die Oxydation von Anisaldehyd mit Persulfat zu Anissäure,



verläuft nahezu quantitativ, wenn man 10 g Aldehyd in 3 Liter

<sup>1)</sup> K. Elbs, dies. Journ. [2] 48, 198 (1898).

<sup>2)</sup> Schering, D.R.P. Nr. 81068 (1894); 81297 (1895); 81298 (1895).

<sup>3)</sup> O. Neubauer u. L. Flatow, Chem. Centr. 1907, II, S. 901.

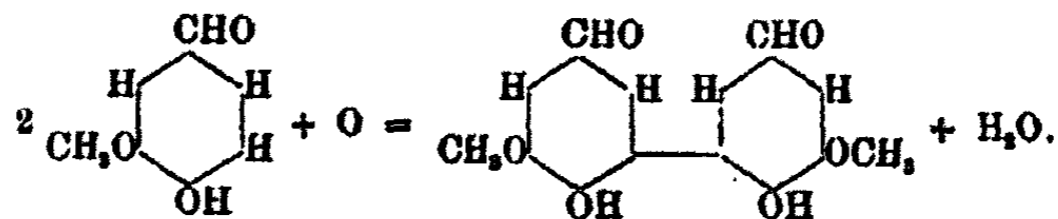
2 Elbs u. Lerch: Über Dehydrodivanillin.

Wasser auf dem Wasserbade löst, 40 g Natriumpersulfat zugebt, 3 Stunden lang weiter erwärmt und dann in bekannter Weise die Anissäure rein gewinnt.

Die Oxydation des Vanillins durch Persulfate zeigt zunächst die auffällige Erscheinung, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Ausbeute wesentlich von der Art des überschwefelsauren Salzes abhängt. Das Na-Salz gibt eine fast quantitative Ausbeute an Dihydrodivanillin, das K-Salz 60 bis 70%, das NH<sub>4</sub>-Salz nur 50% der berechneten Menge. An der sehr verschiedenen Löslichkeit der drei genannten Persulfate kann dieser Unterschied nicht liegen, da er auch dann bleibt, wenn man so viel Wasser verwendet, daß selbst das am schwersten lösliche Kaliumpersulfat völlig in Lösung ist.

Das von dem Entdecker des Dehydrodivanillins, Tiemann<sup>1)</sup>, angewandte Oxydationsmittel Eisenchlorid liefert den Stoff in mäßiger Ausbeute, aber sehr rein, Natriumpersulfat dagegen in fast quantitativer, jedoch verunreinigt durch eine geringe, nur schwer zu entfernende Beimengung; dieser Übelstand fällt weg, wenn man eine kleine Menge Eisensulfat — Ferro- oder Ferrisalz — als O-Überträger zusetzt. Unreines Dehydrodivanillin reinigt man am besten durch Aufnahme von 1 Teil desselben in einer heißen Lösung von 2 Teilen kristallisiertem Barythydrat in 400 Teilen Wasser, Filtration und sofortige Fällung des heißen Filtrates durch Salzsäure.

Darstellung von Dehydrodivanillin. Man löst auf dem Wasserbade 30 g Vanillin in 2 Liter Wasser und gibt unter lebhaftem Umrühren erst 1 g Eisenvitriol und dann 25 g technisches Natriumpersulfat zu; nach 30 Minuten saugt man den zu einem dicken Brei erstarrten Kolbeninhalt ab, löst den mit Wasser gedeckten Niederschlag in der eben zureichenden Menge verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Salzsäure und saugt ab. Ausbeute 29 g analysenreine Substanz in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 305°.



<sup>1)</sup> F. Tiemann, Ber. 18, 3498 (1885).

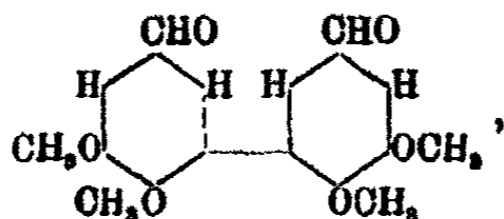
Die Stellung der Diphenylbindung im Dehydrodivanillin war bisher noch nicht festgestellt; die Untersuchung der Nitroderivate gestattet, wie später gezeigt wird, den Schluß, daß bei der Oxydation des Vanillins H in O-Stellung zum OH weggenommen wird, wie es schon nach den Orientierungsregeln zu erwarten war; es kommt somit dem Dehydrodivanillin die obige Strukturformel zu.

In den meisten Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich, schwer löslich in siedendem Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, leicht löslich in siedendem  $\alpha$ -Bromnaphtalin, Naphtalin und Phenanthren; aus diesen hochsiedenden Stoffen krystallisiert sie in langen, gut ausgebildeten Nadeln.

Aus 0,1458 g  $C_{18}H_{14}O_6$  0,3878 g  $CO_2$  = 68,5% C (-0,1).  
0,0595 g  $H_2O$  = 4,6 „ H ( $\pm 0,0$ ).

Na-, K- und  $NH_4$ -Salz des Dehydrodivanillins bilden in Wasser leicht lösliche farblose Nadeln; die wäßrigen Lösungen sind erheblich hydrolytisch gespalten und das  $NH_4$ -Salz scheidet schon bei kurzem Kochen unter Entweichen von Ammoniak reichlich freien Phenolaldehyd ab.

Dehydrodivanillindimethyläther,



von Tiemann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Na-Salz des Dehydrodivanillins erhalten, scheidet sich beim Schütteln einer schwach erwärmten alkalischen Lösung von Dehydrodivanillin mit Dimethylsulfat fast quantitativ aus; leicht löslich in heißem Holzgeist, Weingeist und Äther; krystallisiert aus Holzgeist in großen, farblosen, bei 136° schmelzenden Nadeln.

Aus 0,1680 g  $C_{18}H_{14}O_6$  0,4004 g  $CO_2$  = 65,0% C (-0,5).  
0,0794 g  $H_2O$  = 5,3 „ H (+0,1).

Durch kurzes Kochen einer mit Eisessig angesäuerten alkoholischen Lösung des Dimethyläthers (1 Mol.) mit Phenyl-

<sup>1)</sup> F. Tiemann, Ber. 18, 3493 (1885).

4 Elbs u. Lerch: Über Dehydrodivanillin.

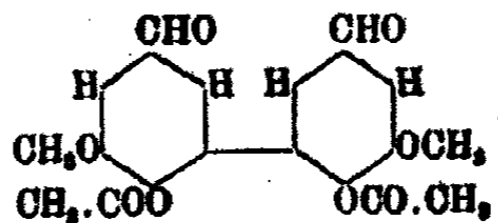
hydrazin (2 Mol.) entsteht das Diphenylhydrazon des Dehydrodivanillindimethyläthers,



beim Erkalten scheidet es sich rasch aus in hellgelben, bei 234° schmelzenden Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

Aus 0,1744 g  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  0,4479 g  $\text{CO}_2$  = 70,0% C (+0,2).  
0,0806 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,1 „ H (-0,8).

Übergießt man 80 g reines, scharf getrocknetes Dehydrodivanillin mit 50 g Essigsäureanhydrid und erhitzt im Ölbad etwa 1/2 Stunde lang, bis sich alles gelöst hat, so entsteht in guter Ausbeute Diacetyldehydrodivanillin,



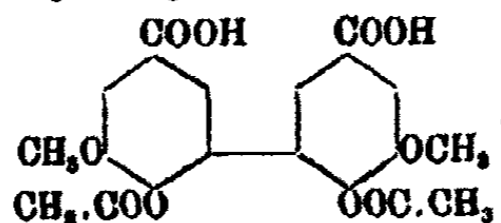
Man gießt die dickflüssige Masse in Eiswasser, läßt einen Tag lang stehen, filtriert den gelblichen, flockigen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Weingeist um.

Große, farblose, bei 117° unzerstört schmelzende Nadeln, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Aus 0,1514 g  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$  0,3487 g  $\text{CO}_2$  = 61,9% C (-0,8).  
0,0710 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,2 „ H (+0,5).

Wasser verseift die Acetylverbindung kaum, verdünnte Natronlauge in der Kälte langsam, in der Hitze schnell. Das Phenylhydrazon ist in Alkohol leicht löslich und schlecht zu reinigen.

Diacetyldehydrodivanillin wird durch Kaliumpermanganat oxydiert zu Diacetyldehydrovanillinsäure,

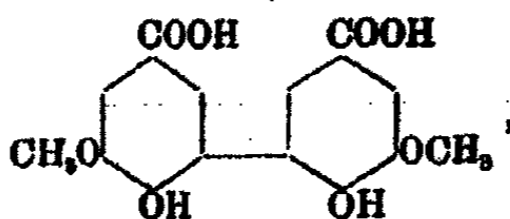


Man löst 10 g Acetylverbindung in 80 ccm Aceton, das über Permanganat destilliert ist und fügt 7 g Kaliumpermanganat (berechnet 6,4 g) in 300 ccm Aceton gelöst zu, erwärmt bis

zum Verschwinden der roten Färbung und saugt nach dem Erkalten den Niederschlag ab, der neben Braunstein die neue Säure enthält. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Natriumbisulfit bringt man den Braunstein in Lösung und krystallisiert den gelblichen Rückstand aus Alkohol um. Die Diacetyldehydrodivanillinsäure bildet farblose, bei 140° unzersetz schmelzende Nadeln, löst sich leicht in Sodalösung, kaum in Wasser und schwer in den meisten sonstigen Lösungsmitteln.

Aus 0,1518 g  $C_{20}H_{18}O_{10}$  0,3205 g  $CO_2$  = 57,5% C (+0,1).  
0,0706 g  $H_2O$  = 5,2% H (+0,8).

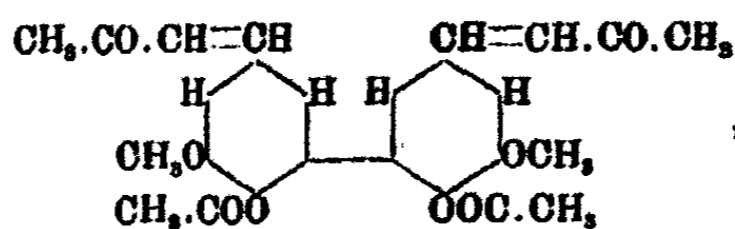
Dehydrodivanillinsäure,



läßt sich, wie Tiemann<sup>1)</sup> gefunden hat, nicht darstellen durch direkte Oxydation von Dehydrodivanillin; durch Verseifung ihrer oben beschriebenen Acetylverbindung ist sie aber leicht zu erhalten; man erwärmt diese mit verdünnter Natronlauge und säuert nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Salzsäure an. Die Säure fällt in feinen, farblosen Nadeln aus, die bei 295° schmelzen und in allen üblichen Lösungsmitteln wenig löslich sind. Na-, K-, Ca- und Ba-Salz sind in Wasser sehr leicht löslich und werden durch Alkoholzusatz als gallertartige Niederschläge ausgeschieden.

Bei der Oxydation des Diacetyldehydrodivanillins tritt stets durch Kondensation mit dem als Lösungsmittel benutzten Aceton als Nebenprodukt das

Diacetyldehydrodivanillin - di - akrylsäuremethylketon (Diacetonyldiacetyldehydrodivanillin),



auf, das zum Hauptprodukt werden kann, wenn man keinen

<sup>1)</sup> F. Tiemann, Ber. 18, 8496 (1885).

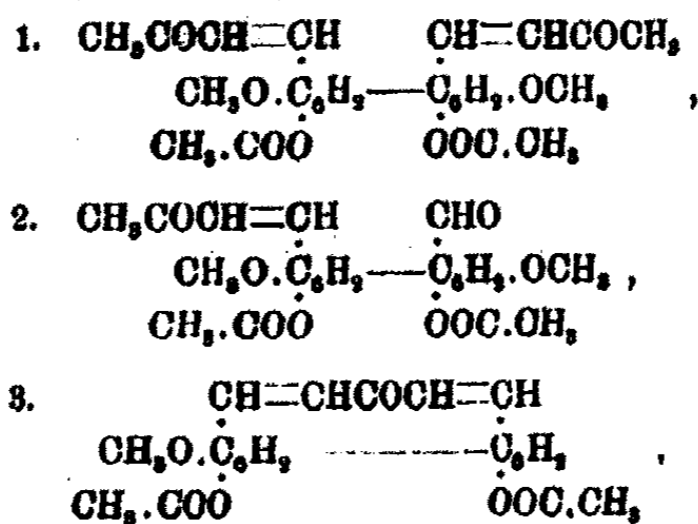
6 Elbs u. Lerch: Über Dehydrodivanillin.

Überschuß an Permanganat angewendet. Es bleibt im abfiltriertem Aceton gelöst und wird daraus durch Wasserzusatz ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es kleine, farblose, bei 246° schmelzende Krystalle.

Aus 0,1577 g  $C_{15}H_{16}O_2$  0,3891 g  $CO_2$  = 67,3 % C (+0,8).  
0,0889 g  $H_2O$  = 5,9 „ H (+0,8).

In kalter, verdünnter Natronlauge ist das Diketon unlöslich, geht aber beim Erwärmen unter Verseifung in Lösung; aus der alkalischen Flüssigkeit fällt Salzsäure einen gelblichen, in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslichen Niederschlag, der bei 350° noch nicht schmilzt.

Da durch Kondensation des Diacetyldehydrodivanillins mit Aceton drei Stoffe entstehen können, deren procentische Zusammensetzung nicht sehr verschieden ist —



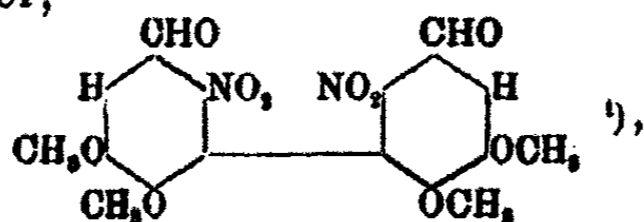
so erscheint das Ergebnis der Analyse nicht entscheidend und es wurde deshalb das p-Bromphenylhydrazon des Acetons dargestellt durch kurzes Kochen von 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Bromphenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Der beim Erkalten abgeschiedene gelbe, krystalline Niederschlag des Hydrazons ist in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich und schmilzt zwischen 226° und 227°.

Erhalten aus 0,1540 g Hydrazon 0,3047 g  $CO_2$  = 54,0 % C.  
0,0598 g  $H_2O$  = 4,8 „ H.

Für das Di-Bromphenylhydrazon des Diketons,  $C_{28}H_{28}N_4Br_2O_6$ , berechnen sich 54,2% C und 4,7% H. Somit haben sich 2 Mol. Aceton kondensiert mit 1 Mol. Diacetyldehydrodivanillin zu dem oben beschriebenen Diacetyldiacetyldehydrodivanillin.

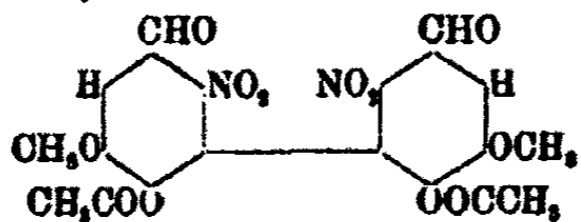
Die Nitrierung des Dehydrodivanillins bietet Schwierigkeiten; einheitliche Produkte sind nicht gewonnen worden. Auch die Nitrierung des Dimethyläthers und der Diacetylverbindung erfordert das Einhalten bestimmter Versuchsbedingungen und liefert nur mäßige Ausbeuten an einheitlichen Stoffen, vor allem, weil anscheinend Ortsisomere, die leicht löslich und schwer zu reinigen sind, in beträchtlicher Menge in den Mutterlaugen bleiben.

Behufs Darstellung von Dinitrodehydrodivanillin-dimethyläther,



trägt man 10 g Dimethyläther in eine auf  $-10^{\circ}$  abgekühlte Mischung von 60 g konzentrierter Schwefelsäure und 60 g rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 langsam ein und gießt nach erfolgter Lösung auf Eis. Der abgesaugte Niederschlag liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol 3–4 g einheitlichen Dinitroäther. Farblose Nadeln, die bei  $242^{\circ}$  schmelzen, gegen  $245^{\circ}$  sich zersetzen und in Alkohol wie in Äther sich leicht lösen.

Nitriert man das Diacetyldehydrodivanillin in genau der gleichen Weise wie den Dimethyläther, so erhält man in etwas besserer Ausbeute — 5 g aus 10 g Ausgangsstoff — das Dinitrodiacetyldehydrodivanillin:



Farblose Nadeln, die bei  $90^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Aus 0,1522 g  $C_{20}H_{18}N_2O_{12}$ , 0,2819 g  $CO_2$  = 50,5 % C (+0,1).  
0,0495 g  $H_2O$  = 3,6 „ H (+0,2).

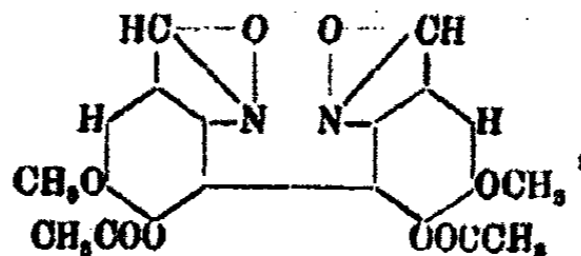
Bei der Reduktion liefert diese Dinitroverbindung ein Dianthranil, wodurch die o-Stellung der Nitro- zur Aldehydgruppe bewiesen wird.

<sup>1)</sup> Die Stellung der Nitrogruppen in dieser Formel ist nicht direkt nachgewiesen, sondern nur aus Analogie mit dem unten beschriebenen Dinitrodiacetyldehydrodivanillin erschlossen.



8 Elbs u. Lerch: Über Dehydrodivanillin.

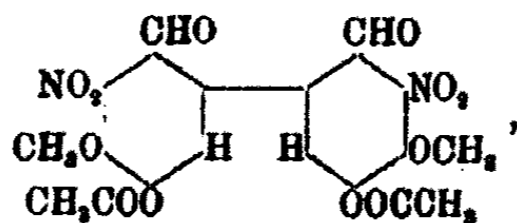
Man erwärmt 5 g Dinitrodiacetyldehydrodivanillin, in Eisessig gelöst, mit 5 g Zinn und erhält durch Verdünnen der vom Zinnrückstand abgegossenen Flüssigkeit mit Wasser einen weißen Niederschlag. Dieser löst sich feucht nur schwierig, nach dem Trocknen über Schwefelsäure aber ziemlich leicht in Alkohol und liefert beim Abdunsten des Lösungsmittels große farblose Krystallblätter von Diacetyldimethoxydehydrodianthranil,



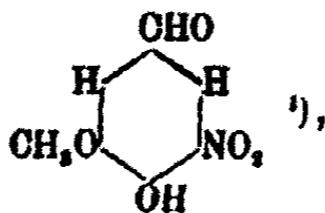
welche bei 211° unzersetzt schmelzen.

Aus 0,1515 g  $C_{20}H_{16}N_2O_6$  0,8278 g  $CO_2$  = 58,8 % C (+0,1).  
0,0601 g  $H_2O$  = 4,1 „ H (+0,2).

Nachdem durch die Bildung eines Dianthranils die o-Stellung der Nitrogruppen zu den Aldehydgruppen bewiesen ist, sind auch die Stellen der Diphenylbindung festgelegt. Denn außer der angenommenen Formel für das Dinitrodiacetyldehydrodivanillin bleibt nur noch die folgende übrig:



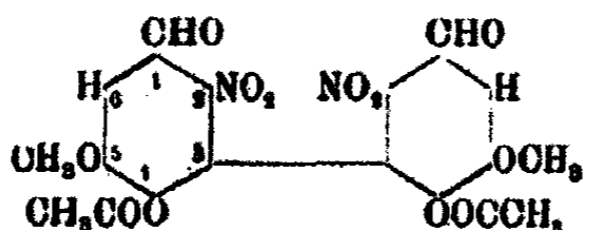
die aber unannehmbar ist. Denn es widerspricht aller Erfahrung, daß ein neu hinzukommender Substituent, hier die Nitrogruppe, zu einer acetylierten Phenolgruppe in m-Stellung tritt, wenn eine o-Stellung frei ist, und zugleich in o-Stellung zu einer Aldehydgruppe, wenn eine m-Stellung dazu verfügbar ist. Damit steht im Einklang, daß das m-Nitrovanillin



<sup>1)</sup> W. Vogel, Chem. Centr. 1899, II, S. 762.

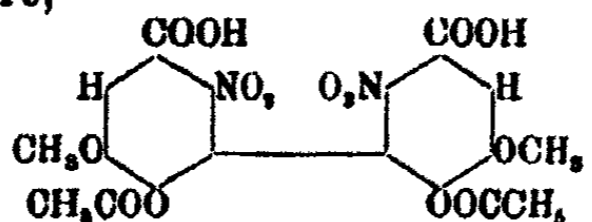
mit Persulfat kein Dinitrodehydrodivanillin liefert; es ist eben hier die für die Diphenylbindung in Betracht kommende Stelle durch die Nitrogruppe besetzt.

Für diese Schlussfolgerungen ist es gleichgültig, daß ein direkter Nachweis dafür fehlt, ob die zur Aldehydgruppe o-ständige Nitrogruppe in 2- oder 6-Stellung lagert:



Die im vorhergehenden getroffene Wahl der Stellung 2 gründet sich lediglich auf die vielfache Beobachtung, daß unter sonst gleichen Umständen eine eingeführte Nitrogruppe die p-Stellung zum Methoxyl bevorzugt.

Wenn man in der früher beschriebenen Weise die Diacetyldehydrodivanillinsäure nitriert, so erhält man durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, bei 270° unter Zersetzung schmelzende Nadeln von Dinitrodiaacetyldehydrodivanillinsäure,



Aus 0,1580 g  $C_6H_8O_{14}N_2$  0,2677 g  $CO_2 = 47,7\%$  C (+0,4).  
0,0808 g  $H_2O = 4,8$  „ H (+0,8).

Chemisches Univ.-Laboratorium Gießen, Dezember 1915.

**Carvonstudien;**

von

**Arno Müller.****Theoretischer Teil.**

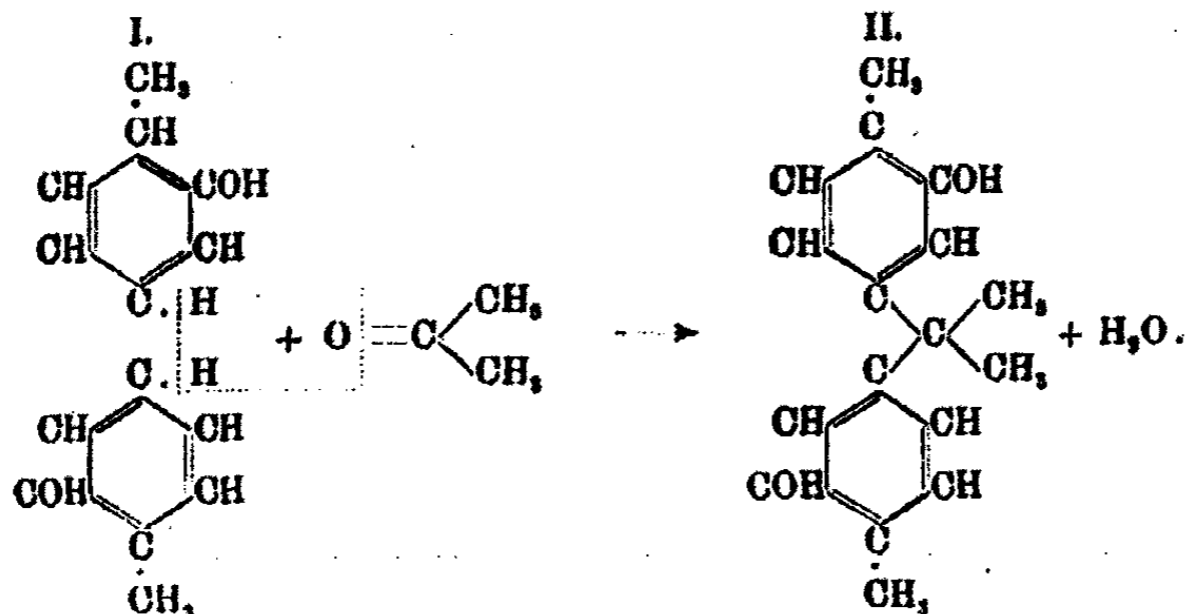
Seit längerer Zeit beschäftige ich mich gemeinsam mit Herrn Dr. W. Krüger mit der Darstellung von Verbindungen, die durch Kondensationen von Phenolen mit Ketonen der aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Reihe entstehen. Wir verfolgen in erster Linie den Zweck, Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Kondensationsfähigkeit mit Ketonen in der Reihe der einfachen und substituierten Phenole aufzudecken.

Da diese Forschungen längere Zeit in Anspruch nehmen werden und die gegenwärtigen Verhältnisse für ein schnelles Vorwärtsschreiten der Arbeit sehr ungünstig stehen, bitten wir, daß dieses Gebiet uns für einige Zeit zur weiteren Bearbeitung überlassen bleibt.

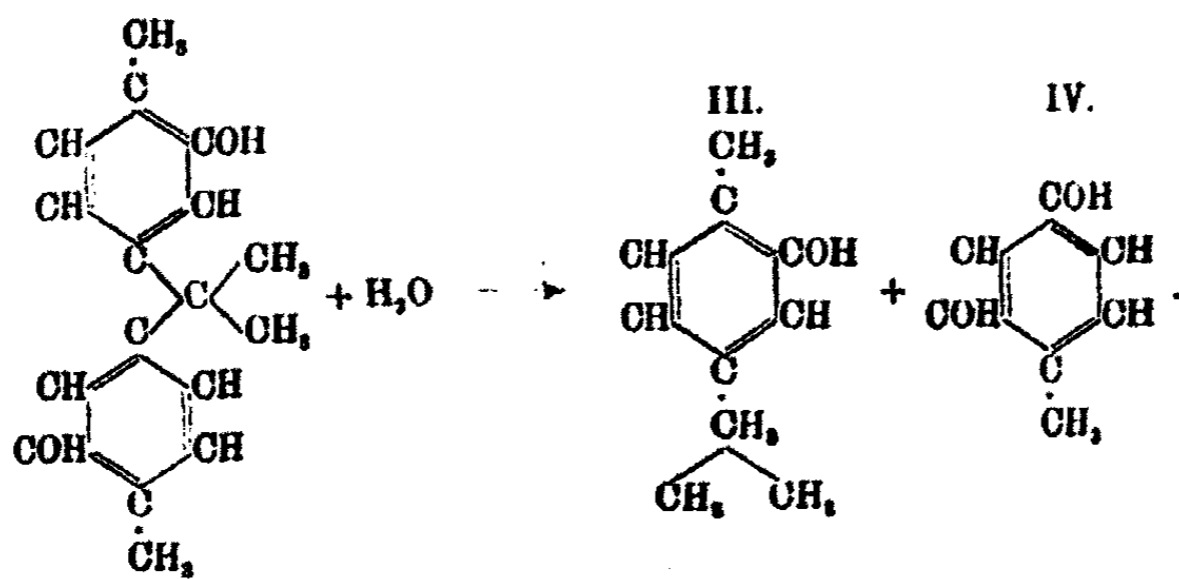
Ich habe nun gefunden, daß solche Stoffe für Synthesen mannigfaltiger Produkte Verwendung finden können. Doch möge hier zur näheren Orientierung schon bemerkt werden, daß der Einfluß der Alkylgruppen im Ringsystem ein sehr bedeutender ist und die Kondensationsfähigkeit zwischen solchen Komponenten sehr herabgesetzt wird, daher die Ausbeuten an Material viel zu wünschen übrig lassen. Wir bemühen uns aber, durch geeignete Methoden diese Schwierigkeiten, soweit es die Gesetzmäßigkeiten zulassen, nach Möglichkeit aufzuheben. Doch darüber sei auf später verwiesen.

Auf solche theoretische Spekulationen fußend, gedenke ich aus den erhaltenen Kondensationskörpern Verbindungen aufzubauen, die ihrer Natur nach zu den Terpenkörpern gehören. Mit dieser Aufgabe habe ich begonnen und hoffe entsprechend dem Gedankengange meiner Spekulationen die gewünschten Stoffe zu erhalten. Die Art des Verfahrens möge an folgendem Beispiel erklärt werden.

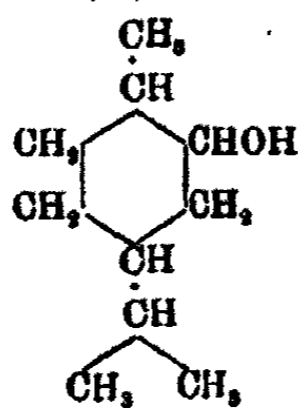
Zu einer neuen Synthese des Carvomenthols bevorzuge ich als Ausgangssubstanz das o-Kresol (I), welches mit Aceton kondensiert wird. Es wird nach der Gleichung das Bis-1-methyl-2-oxybenzol-dimethylmethan-4,4 (II) erhalten werden:



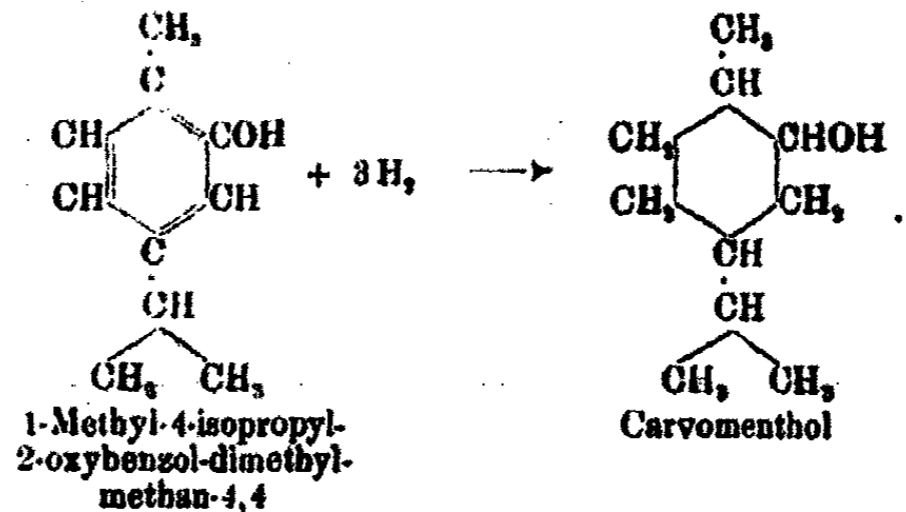
Dieses Bis-1-methyl-2-oxybenzol-dimethylmethan-4,4 (II) sollte sich durch ätzende Agentien in das 1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol (III) und 1-Methyl-2,4-oxybenzol (IV) spalten lassen, nach folgendem Schema:



Da das Carvomenthol (V)



sich von 1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol (III) nur durch das Fehlen der Kerndoppelbindungen  $\Delta^{1,3,5}$  unterscheidet, welche beim Carvomenthol durch H-Atome gesättigt sind, gedenke ich zu letzterem Körper dadurch zu gelangen, daß ich versuchen werde, das 1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol (III) der katalytischen Hydrierungsmethode nach Sabatier und Senderens zu unterwerfen nach folgender Formulierung:



Durch dieses Beispiel kann ich schon jetzt die Vermutung aufstellen, falls keine experimentellen Schwierigkeiten sich einstellen sollten, daß diese Art von Synthese bei der Darstellung neuer Terpenkörper von Bedeutung sein wird, da es ja dann nur darauf ankommt, anders gruppierte Ketone als das Aceton einzuführen. Dies möge zur vorläufigen Kenntnis der von mir in Angriff genommenen Arbeit genügen.

Der eigentliche Zweck vorliegender Veröffentlichung war eine Beobachtung, die ich bei einem Versuche, Aceton mit Carvon zu kondensieren, machen konnte. Als übliches Kondensationsmittel benutzte ich Salzsäure (D. 1,19). Molekulare Mengen der zu kondensierenden Stoffe wurden mit einem beträchtlichen Überschuß an Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr eingeschlossen und mehrere Stunden lang auf eine Temperatur von  $120^\circ$ — $130^\circ$  erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres konnte ich keinen charakteristischen Geruch von Carvon mehr wahrnehmen, dagegen besaß der Rohrinhalt den außerordentlich typischen Carvacrolgeruch. Im Laufe der weiteren Untersuchung konnte auch tatsächlich das neue Produkt als Carvacrol identifiziert werden. Es hatte also hier die Chlorwasserstoffsäure augenscheinlich eine Isomerisation des Carvols in Carvacrol hervorgerufen. Beim Durchsehen der Literatur

stellte sich nun heraus, daß solche Isomerisationen in der Carvonreihe mit Hilfe organischer und anorganischer Säuren vielfach von namhaften Forschern beobachtet worden sind und auch für die Darstellung des Carvacrols Anwendung fanden. Es ließ sich aber aus den einzelnen Abhandlungen nichts entnehmen, was auf gleiche Beobachtung der Isomerisation von Carvol und Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr schließen konnte. Besondere Aufmerksamkeit widmete ich der Arbeit von Iwan Kondakow und Eugen Lutschinin<sup>1)</sup>, auf die ich noch eingehend zurückkommen werde.

Der erste, der die Isomerisation von Carvol in Carvacrol beobachten konnte, war Schweizer.<sup>2)</sup> Derselbe behandelte Carvol mit Phosphorsäure. Auf dieser Methode basiert auch Lustigs<sup>3)</sup> Verfahren. Reychler<sup>4)</sup> benutzt ein von Varrentrapp zuerst dargestelltes intermediäres Produkt, das 8-Chlor- $\Delta^6$ -Terpen-2-on (Chlorwasserstoffcarvon). Dieses wird nach seiner Patentvorschrift mit 2% wasserfreiem Zinkchlorid und  $\frac{1}{3}$  vom Gewicht des Carvons mit Eisessig gemischt und so zersetzt. Zur weiteren Anwendung gelangt auch eine organische Säure, die Ameisensäure. Diese Methode stammt von A. Klages<sup>5)</sup> und verdient besonders Erwähnung, da sie sehr glatt von statten gehen und recht hohe Ausbeuten liefern soll.

In den Veröffentlichungen von Kondakow und Lutschinin sagen diese Forscher für ihre Isomerisationen die Existenz von intermediären Körpern voraus, was mir besonders den Anlaß dazu gab, das Wesen der Reaktionen näher zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurde zuerst das 8-Chlor- $\Delta^6$ -Terpen-2-on teilweise nach der Vorschrift von Goldschmidt und Kisser<sup>6)</sup> dargestellt. Die erhaltenen Produkte sind äußerst labile Öle, die sich auf keine noch so vorsichtige Arbeitsweise weiter reinigen lassen. Diese Eigenschaft ist auch der Grund für das schwierige Studium der Spekulation von Kondakow und Lutschinin. Durch einfaches Erhitzen dieses 8-Chlor- $\Delta^6$ -Terpen-2-on konnte schon die Bildung von Carvacrol in beträchtlichen Mengen nachgewiesen und durch besondere

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 60, 257.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 24, 257.

<sup>3)</sup> Ber. 19, 12.

<sup>4)</sup> Ber. 25, 208; D.R.P. Nr. 64426.

<sup>5)</sup> Ber. 32, 1519.

<sup>6)</sup> Ber. 26, 488.

mechanische Anordnung die Ausbeute an Isomerisationsprodukt auf das Höchste gebracht werden, so daß sie den anderen Methoden der verschiedensten Forscher als gleichstehend zu erachten ist und für die Einfachheit des Verfahrens sehr empfohlen werden kann. Nach dem Reichlerschen Patent ist die Zugabe von Zinkchlorid und Eisessig vollständig überflüssig.

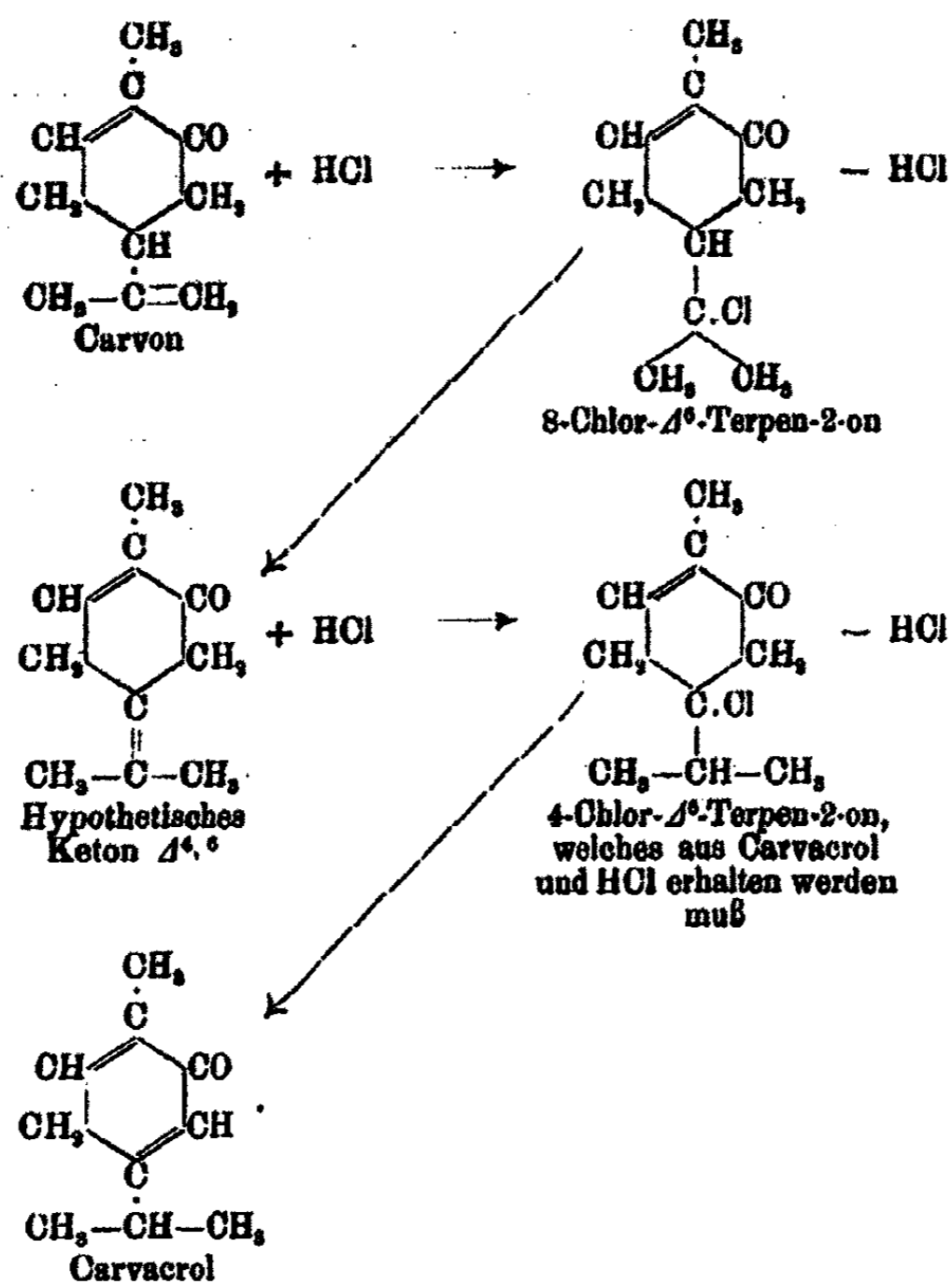
Durch diese Beobachtungen gewinnt die Kondakowsche Hypothese sehr an Stütze, obgleich sie nur für die Darstellung von Carvenon aus Dihydrocarvon angewendet worden ist, denn wie ich weiter unten mitteilen werde, gelten auch die gleichen Beobachtungen für die Darstellung von Carvenon aus Dihydrocarvon.

Von der Überzeugung ausgehend, daß sich solch intermediäre Produkte vielleicht durch ihre verschiedene spezifische Drehung verraten würden, konnte diese auch bestätigt werden. Es läßt sich vermuten, daß diese Körper einen bedeutend größeren Drehungswinkel besitzen müssen, als die ursprüngliche Ausgangssubstanz. Bei einer raschen Destillation wurde im Destillat und dem noch zur Hälfte zurückgebliebenen Rückstand eine Erhöhung der spezifischen Drehung festgestellt. Der Drehungswinkel dieser Körper mag sehr hoch liegen, wenn man bedenkt, daß das Endprodukt inaktiv ist und die spezifische Drehung des Destillates und Destillationerückstandes stark vermindert wird. Ich könnte also im Sinne der Hypothese von Kondakow und Lutschinin folgende Formulierung (vgl. S. 15) des Isomerisationsvorganges aufstellen.

Den Versuch, das 4-Chlor- $\Delta^6$ -Terpen-2-on aus Carvacrol und Chlorwasserstoffsäure zu erhalten, habe ich leider infolge Zeitmangels nicht weiter verfolgen können.

Das gleiche, was ich beim 8-Chlor- $\Delta^6$ -Terpen-2-on beobachten konnte, versuchte ich nun ebenfalls auf das 8-Chlor-Terpan-2-on zu übertragen, welches zuerst von Kondakow und Gorbunow<sup>1)</sup> aus Dihydrocarvon und Chlorwasserstoffsäure erhalten wurde. Das von mir dargestellte Präparat zeigt eine übereinstimmende Dichte mit der Beobachtung Kondakows und Gorbunows, merkwürdigerweise zeigen aber die Drehungswinkel sehr große Abweichungen. Bei öfterem, wieder-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 56, 248.



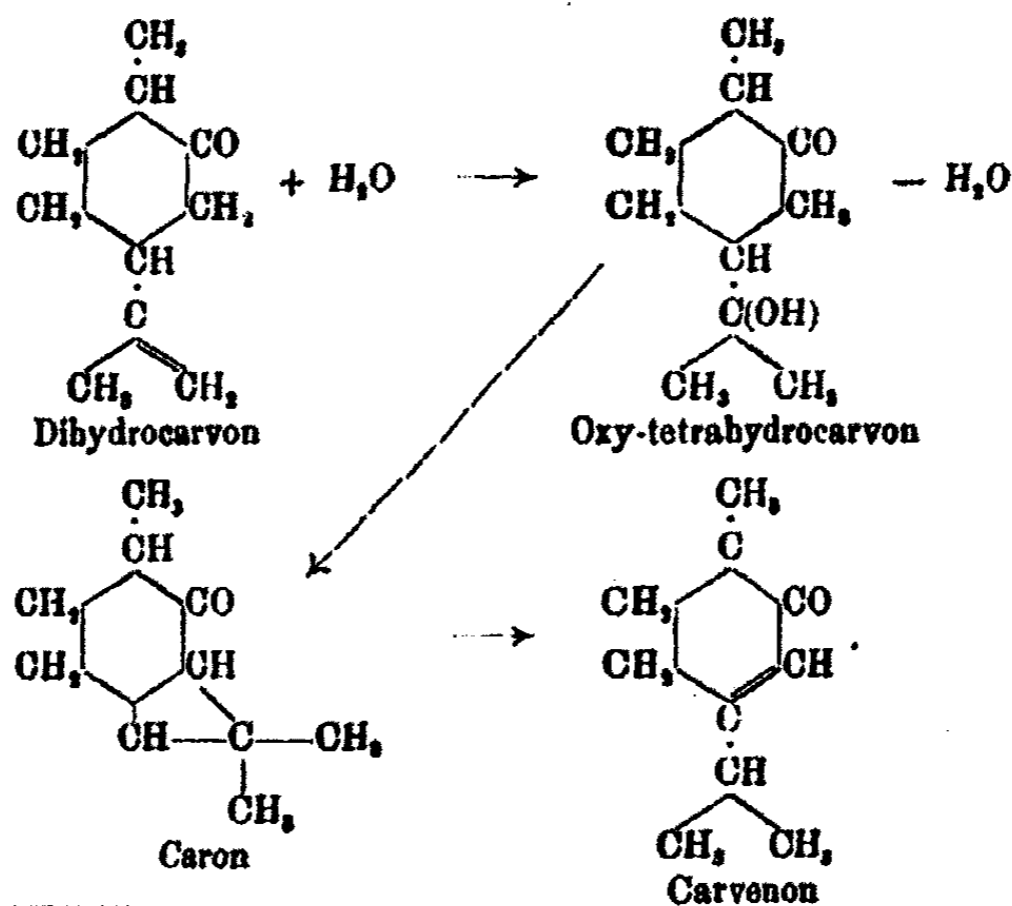
holtem Herstellen erneuter Mengen 8-Chlor-Terpan-2-on konnten sogar teilweise noch kleinere Werte für die spezifische Drehung dieses Körpers erhalten werden, als im speziellen Falle des experimentellen Teiles meiner Arbeit angegeben ist. Es kann daher leicht möglich sein, daß der reine Stoff vollständig inaktiv ist, was auch dadurch eine weitere Stütze fand, daß das Vakuumdestillat in der entsprechenden Konzentration mit Chloroform verdünnt inaktiv war, wo doch mindestens eine Drehung von einigen Zehntelgraden beobachtet werden mußte. Wie schon oben erwähnt, versuchte ich, aus dem 8-Chlor-Terpan-2-on Carvenon in der gleichen hohen Ausbeute zu erhalten, als wie es bei der Darstellung des Carvacrols aus 8-Chlor-Δ<sup>6</sup>-Terpen-2-on der Fall ist. Es hat sich aber heraus-



gestellt, daß das Chlorwasserstoffdihydrocarvon und die intermediären Produkte beständiger sind als beim Chlorwasserstoffcarvon. Die Ausbeuten sind sehr niedrig und können nur durch längeres Erhitzen langsam gesteigert werden. Es wäre also für die Darstellung von Carvenon empfehlenswert, das Dihydrocarvon einfach im Bombenrohr mit Salzsäure einzuschließen, wobei sehr leidliche Ausbeuten an reinem Carvenon zu erzielen sind, oder man arbeitet besser nach der Methode von Kondakow und Gorbunow<sup>1)</sup>, welche Bromwasserstoffsäure als Isomerisationsmittel anwenden. Ferner kann die Ameisensäure auch in diesem Falle nach A. Klages<sup>2)</sup> für die Darstellung von Carvenon in Betracht kommen und soll gute Ausbeute an reinem Material liefern.

Für den Übergang von Dihydrocarvon in Carvenon stehen augenblicklich zwei Hypothesen zur Verfügung, die eine nach Semmler und Tiemann<sup>3)</sup> und eine andere nach Kondakow und Lutschinin<sup>4)</sup>, letztere habe ich schon zur Aufklärung der Isomerisation beim Carvacrol verwendet. Sie lassen sich nach den Verf. folgenderweise schematisieren:

Nach Semmler und Tiemann:



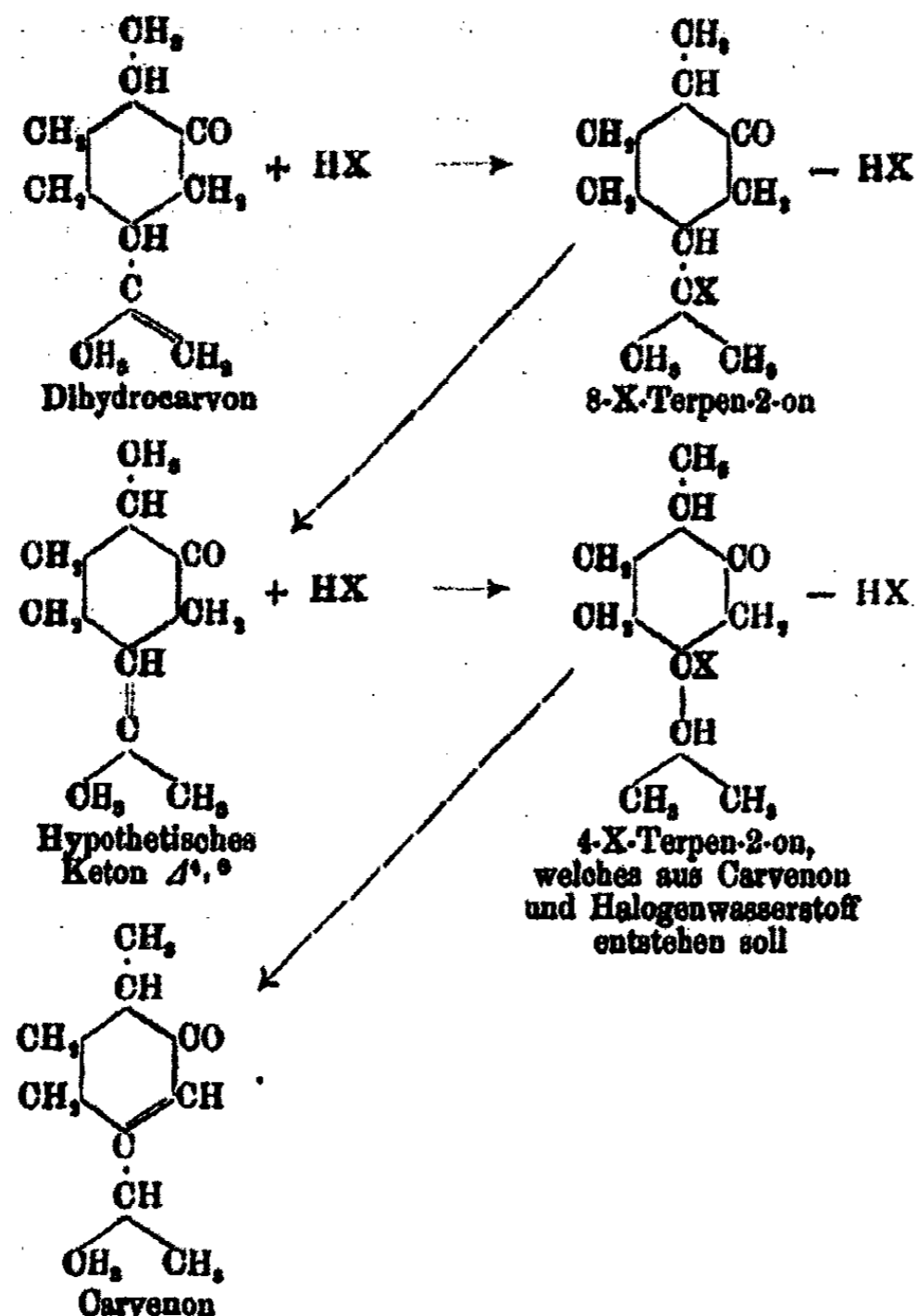
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 56, 248.

<sup>2)</sup> Ber. 32, 1516.

<sup>3)</sup> Ber. 31, 2898.

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 60, 267.

Nach Kondakow und Lutschinin:



Nach meinen Beobachtungen kann ich mich der Erklärung von Semmler und Tiemann nicht anschließen, vielmehr spreche ich auch hier, wie beim Carvacrol, die Wahrscheinlichkeit der Auffassung von Kondakow und Lutschinin zu. Sollte nach Semmler und Tiemann als Zwischenprodukt Caron entstehen, so müßte sich dasselbe durch seinen enormen Drehungswinkel auch in geringen Mengen optisch sicher nachweisen lassen. In keinem Falle ist es mir aber gelungen, durch Anwendung verschiedener Zersetzungstemperaturen eine erhöhte spezifische Drehung aufzufinden, was auf einen Caron-gehalt schließen ließe. Selbstverständlich ist dieser Behauptung

immer mit Vorsicht zu begegnen, denn andere intermediäre Körper von entgegengesetzter Drehungsebene können den Caronwert naturgemäß sehr herunterdrücken. Kondakows Erklärungen sind ja auch so einleuchtend, daß unzweifelhaft der Vorgang nach seinem Schema stattfinden könnte.

Schließlich möge noch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. W. Krüger für das gütige Wohlwollen, das er mir jederzeit für meine Interessen entgegenbringt, herzlicher Dank ausgedrückt werden.

#### Experimenteller Teil.

##### Carvacrol aus Carvon.

30 g Carvon, vom Siedepunkt  $224^{\circ}$ , bei 760 mm und folgenden physikalischen Konstanten:

$$D_{15}^{20} = 0,959,$$

$$[\alpha]_D^{20} = +61,5^{\circ},$$

wurden mit 50 g Salzsäure (D. 1,19) im Bombenrohr eingeschlossen und 3 Stunden lang auf eine Temperatur von  $120^{\circ}$  bis  $125^{\circ}$  erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Überdruck bemerkbar und der Rohrinhalt zeigte nicht mehr den charakteristischen Geruch des Carvons, sondern kam dem des Carvacrols gleich. Das oben schwimmende, dunelbraunrot gefärbte Öl wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Das Öl, im Vakuum destilliert, siedete unter 70 mm Druck bei  $143^{\circ}$ — $145^{\circ}$ . Bei gewöhnlichem Druck siedet es bei  $234^{\circ}$ — $235^{\circ}$ . Es gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine schön dunkelgrüne Farbe und lieferte folgende physikalische Werte:

$$D_{15}^{20} = 0,986,$$

$$[\alpha]_D^{20} = \pm 0^{\circ}.$$

Das vorliegende Produkt, durch Isomerisation mit Chlorschwefelsäure erhaltene Öl, stellt also vollkommen reines Carvacrol dar, welches in der Ausbeute von 87% erhalten wurde.

##### 8-Chlor- $\Delta^6$ -Terpen-2-on aus Carvon.

Die Darstellung dieses Körpers geschah teilweise nach den Angaben von Heinrich Goldschmidt und Elias Kisser.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 20, 487.

In 50 g Carvon wurde unter Eiskühlung 1 Stunde lang ein tüchtiger Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Am zweckmäßigsten ist es, nach dieser Zeit die Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Wägen des Produktes zu kontrollieren; eine Gewichtszunahme von 13—14 g stellt ein für diese Zwecke geeignetes Produkt dar. Das schmutziggelbe, stark Chlorwasserstoff entwickelnde Öl wurde mit nicht zu viel Äther aufgenommen, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Die ätherische Lösung des Additionsproduktes hellt sich durch diese Operationen etwas auf. Von dieser Lösung wird der Äther im Wasserbade abdestilliert oder besser im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt, welches äußerst labil ist, wurde zur weiteren Untersuchung noch 24 Stunden lang im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Es siedete bei gewöhnlichem Druck bei 223°—230° unter Abspaltung großer Mengen Chlorwasserstoff. Es wurde versucht, den Körper im Vakuum zu destillieren, um ihn rein zu erhalten, was aber wegen des äußerst labilen Verhaltens nicht möglich war; es wurden auch hierbei erhebliche Mengen Chlorwasserstoff abgespalten. Der Siedepunkt lag bei 7 mm Druck bei 116°—120°. Das Rohprodukt, das also nach den bekannten Arbeitsweisen nicht rein zu erhalten ist, konnte daher nur annähernde physikalische Werte geben:

$$D^{20} = 1,068,$$

$$[\alpha]_D^{18} = +65,05^\circ.$$

Chlorbestimmung nach Carius:

0,5210 g gaben 0,8974 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_{16}ClO$ :

Cl 19,03

Gefunden:

18,87 %.

Das Chlorwasserstoffcarvon ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Aceton, unlöslich in Wasser. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung in Caron übergeführt. Wird der Körper schnell destilliert, so tritt enorme Abspaltung von Chlorwasserstoff ein. Aus ca. 10 ccm Chlorwasserstoffcarvon wurden 5 ccm bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, Destillat und die rückständige Flüssigkeitsmenge optisch untersucht.

Destillat:  
 $[\alpha]_D^{20} = +86,24^\circ$

Destillationsrückstand:  
 $[\alpha]_D^{20} = +75,6^\circ.$

2\*

Bei längerem Erhitzen des 8-Chlor- $\Delta^6$ -Terpen-2-on wird dasselbe unter völliger Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Phenol Carvacrol umgelagert.

Phenylhydrazon des 8-Chlor- $\Delta^6$ -Terpen-2-on,  
 $C_{10}H_{16}.Cl=N.NH.C_6H_5$ .

Zur Darstellung dieses Derivates wurde das gleiche Verfahren angewendet, wie es bei der Darstellung des Phenylhydrazons vom Carvon üblich ist. 5 g der Verbindung wurden mit 5 g vorher frisch destilliertem Phenylhydrazin gemischt. Es trat beträchtliche Erwärmung ein, und nach kurzer Zeit ist das Reaktionsgemisch sehr dickflüssig geworden. Zur vollständigen Kondensation wird 24 Stunden lang auf Eis stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein fester, krystallinischer, gelb gefärbter Krystallkuchen gebildet, der zerdrückt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird. Dieses Rohprodukt wurde nun 4—5 mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Das Hydrazon stellt weiße, kleine, flache Blättchen dar, die äußerst empfindlich gegen den Einfluß der Atmosphäre sind und sich schnell bräunen. Löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Äther und Chloroform. Die Verbindung bräunt sich bei 115°, sintert bei 181° und ist bei 184°—185° vollständig geschmolzen.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,3250 g gaben 0,1096 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}.Cl=N.NH.C_6H_5$ :	Gefunden:
Cl	12,14
	12,05 %.

Semicarbazon des 8-Chlor- $\Delta^6$ -Terpen-2-on,  
 $C_{10}H_{16}.Cl=N.NH.CO.NH_2$ .

Für die Darstellung dieses Semicarbazons wurden 5 g der Verbindung mit 11 g einer Auflösung von 20 g salzsaurem Semicarbazid und 20 g Kaliumacetat in 60 g Wasser versetzt. Unter öfterem Umschütteln bleibt das Reaktionsgemisch auf Eis 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit wird der feste, etwas seifenartig beschaffene Krystallkuchen zerdrückt und mit Wasser gewaschen. Aus Methylalkohol 3—4 mal umkrystallisiert stellt das erhaltene Semicarbazon kleine, weiße Nadeln dar, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, wenig löslich in Aceton.  $F_{760} = 157°—158°$  unter Bräunung.

## Chlorbestimmung nach Carius:

0,8421 g gaben 0,1889 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}.Cl=N.NH.CO.NH_2$ :	Gefunden:
Cl	18,86 %
	18,68

Carvacrol aus 8-Chlor- $\Delta^1$ -Terpen-2-on.

30 g Carvon wurden auf obige Weise völlig mit Chlorwasserstoff gesättigt und das entstandene Additionsprodukt im Ölbad unter Rückfluß und ständiger Durchleitung von Luft 1–2 Stunden lang auf eine Temperatur von  $210^{\circ}$ – $220^{\circ}$  erhitzt. Nach dieser Zeit ist fast aller Chlorwasserstoff abgespalten und völlig entfernt. Das entstandene rotbraun gefärbte Rohcarvacrol wurde direkt zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert. Die Ausbeute nach dieser Versuchsanordnung betrug 98–99%. Das erhaltene Carvacrol ist völlig rein und zeigt dieselben physikalischen Eigenschaften wie das bei Carvon beschriebene.

## Carvenon aus Dihydrocarvon.

Zur Verwendung gelangte ein Dihydrocarvon von folgenden Eigenschaften:

$$\begin{aligned} Kp_{760} &= 221^{\circ}\text{--}222^{\circ}, \\ [\alpha]_D^{18} &= -19,05^{\circ}, \\ D^{18} &= 0,929. \end{aligned}$$

30 g dieser Verbindung wurden mit 50 ccm Chlorwasserstoffsäure (D. 1,19) im Bombenrohr eingeschlossen und 3 Stunden lang auf eine Temperatur von  $120^{\circ}$ – $130^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird das braunrot gefärbte Öl abgehoben, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Fraktion  $143^{\circ}$  bis  $145^{\circ}$  bei 70 mm wird gesondert aufgefangen. Bei gewöhnlichem Druck destilliert, siedet dieselbe bei  $232^{\circ}$ – $233^{\circ}$  und zeigt folgende Werte:

$$\begin{aligned} D^{18} &= 0,930, \\ [\alpha]_D^{20} &= \pm 0^{\circ}. \end{aligned}$$

Zur sicheren Identifizierung habe ich noch das Oxim vom Schmp.  $91^{\circ}$  dargestellt. Die Ausbeute an solchem Carvenon beträgt 75–81%, ist also relativ niedriger als die des Carvacrols aus Carvon.

## 8-Chlor-Terpan-2-on aus Dihydrocarvon.

In 80 g Dihydrocarvon wurde unter guter Eiskühlung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 6–7 g eingetreten war. Das hellbraunrot gefärbte Additionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser bis zur Entfernung der sauren Reaktion ausgewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Die ätherische Lösung wird hierdurch bedeutend aufgehellt und erscheint gelb. Der Äther wurde im Wasserbade vorsichtig verjagt; es wurde auch hier wie beim Chlorwasserstoffcarvon die Abspaltung von Chlorwasserstoff bemerkbar, doch scheint der Körper stabiler zu sein, als der aus Chlorwasserstoff und Carvon erhaltene. Diese hellbraun gefärbte Verbindung blieb weitere 24 Stunden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen. Ziemlich dickflüssiges Öl von carvonartigem Geruch. Löslich in den gebräuchlichsten organischen Solventien. Es siedete bei 760 mm unter beträchtlicher Abspaltung von Chlorwasserstoff, unter gewöhnlichem Druck bei  $225^{\circ}$ – $228^{\circ}$  und zeigte folgende physikalische Ermittlungen:

$$D^{20^{\circ}} = 1,036,$$

$$[\alpha]_D^{20^{\circ}} = -6,64.$$

## Chlorbestimmung nach Carius:

0,5600 g gaben 0,4097 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot Cl$ :

Cl 18,8

Gefunden:

18,1 % .

Im Vakuum destilliert, siedet das Chlorwasserstoffdihydrocarvon unter 12 mm Druck bei  $117^{\circ}$ – $118^{\circ}$ . Das völlig farblose Destillat zeigte eine Dichte von  $D^{15^{\circ}} = 1,042$  und eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D = -0,9^{\circ}$ .

## Chlorbestimmung nach Carius:

0,4690 g gaben 0,3150 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot Cl$ :

Cl 18,8

Gefunden:

16,6 % .

Die Bemühung, das 8-Chlor-Terpan-2-on durch Vakuumdestillation zu reinigen, scheiterte auch hier an dem labilen Charakter dieser Verbindung. Mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, bildet sich das Tetrahydrocaron.



In gleicher Weise wie das Chlorwasserstoffcarvon wurde auch das Chlorwasserstoffdihydrocarvon im Kölbchen zur Hälfte der angewandten Flüssigkeitsmenge bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Die Bestimmung der spezifischen Drehung ermittelte folgende Werte:

Destillat:  
 $[\alpha]_D^{20} = -7,51^\circ$

Destillationsrückstand:  
 $[\alpha]_D^{20} = -5,48^\circ$ .

Phenylhydrazon des 8-Chlor-Terpan-2-on,  
 $C_{10}H_{17}.Cl=N.NH.C_6H_5$ .

Für die Darstellung dieses Hydrazons kam dieselbe Arbeitsweise in Betracht, wie bei dem Hydrazon vom Chlorwasserstoffcarvon. 5 g der Verbindung wurden unter Kühlung mit 2,7 g vorher frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt und das nach kurzer Zeit dickflüssige Gemisch weitere 24 Stunden lang stehen gelassen. Das erstarrte Reaktionsprodukt, das übrigens von sehr schmieriger Beschaffenheit war, wurde zerdrückt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und aus Alkohol umgelöst. Es ist zu bemerken, daß das Hydrazon zum größten Teil meist zuerst als dickflüssiges Öl ausgeschieden wird, das erst nach längerem Stehen erstarrt. Weiße Schuppen, die äußerst empfindlich gegen atmosphärische Einflüsse sind, sie bräunen sich demzufolge äußerst schnell und werden bald plastisch. Das Hydrazon ist leicht löslich in den gebräuchlichsten organischen Flüssigkeiten. Der Schmelzpunkt wurde bei  $39^\circ-43^\circ$  unter 745 mm Druck festgelegt. Ein Versuch, das Hydrazon im Vakuum zu destillieren, erwies sich als unausführbar, es trat spontan Zersetzung ein.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,4581 g gaben 0,2887 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_{17}.Cl=N.NH.C_6H_5$ :

Cl 12,75

Gefunden:  
 12,62 % .

Semicarbazon des 8-Chlor-Terpan-2-on,  
 $C_{10}H_{17}.Cl=N.NH.CO.NH_2$ .

5 g der Verbindung werden mit 11 g einer Auflösung von 20 g salzsaurem Semicarbazid und 20 g Kaliumacetat in 60 g Wasser versetzt. Durch einen beträchtlichen Zusatz von Methylalkohol wird die Kondensation sofort eingeleitet. Nach



3—4 Stunden ist die Reaktion als beendet anzusehen und der weiße krystallinische Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und behufs weiterer Reinigung mit Methylalkohol behandelt. Kleine weiße Nadeln, die unter 745 mm Druck bei 142° bis 148° glatt schmelzen. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,8555 g gaben 0,2069 g AgCl.

Ber. für $C_{10}H_{17}.Cl=N.NH.CO.NH_2$ :	Gefunden:
Cl 14,45	14,40 %

#### Carvenon aus 8-Chlor-Terpan-2-on.

Um gleich hohe Ausbeuten von Carvenon zu erzielen, wie es bei der Darstellung von Carvacrol aus Chlorwasserstoffcarvon der Fall ist, wurde in analoger Weise verfahren. Die Ausbeuten nach 1—2 stündigem Erhitzen sind jedoch gering, meist übersteigen sie nie 10—15%. Erst bei längerem Erhitzen können die Ausbeuten allmählich gesteigert werden, doch ist die erstere Arbeitsweise mittels Einschließen von Dihydrocarvon und Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr vorzuziehen.

Magdeburg, Chem. Laborat. von Dr. Willi Krüger.

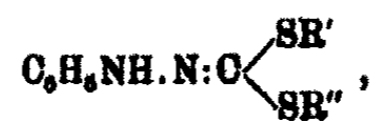
Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte  
Chemie der Universität Erlangen.

Stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithio-  
kohlenensäureestern. I;

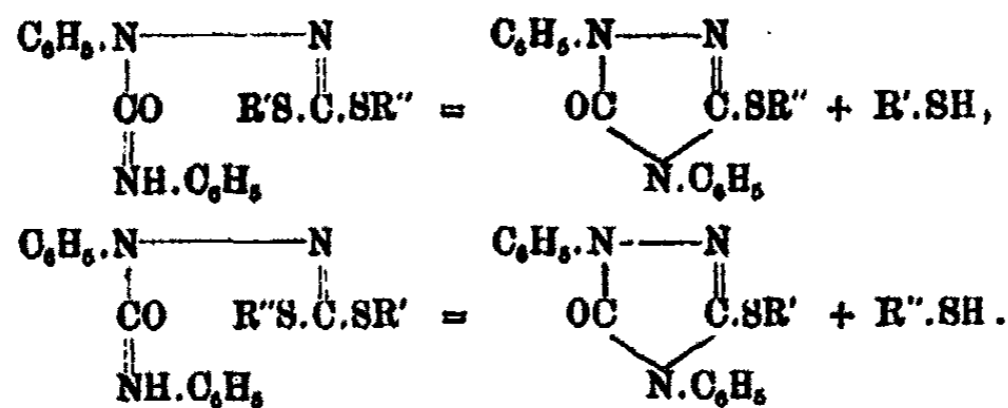
von

M. Busch.

Nachdem die Phenylhydrazone gemischter Dithio-  
kohlenensäureester,



in zwei Formen aufgefunden worden waren<sup>1)</sup>, gelang es mir vor einigen Jahren<sup>2)</sup>, die Konfiguration jeder Form zu bestimmen und so experimentell den Nachweis zu erbringen, daß die Isomerie der Hydrazone gleich der der Oxime auf sterischer Grundlage ruht. Dieser Nachweis wurde dadurch ermöglicht, daß die Diphenylsemicarbazone der genannten Ester die Neigung besitzen, sich unter Abspaltung von Mercaptan zu Triazolonthioester zu kondensieren und zwar derart, daß bei der Ringbildung jedesmal der der Carbanilidogruppe zugewandte Mercaptanrest austritt, wie folgende Formeln veranschaulichen:



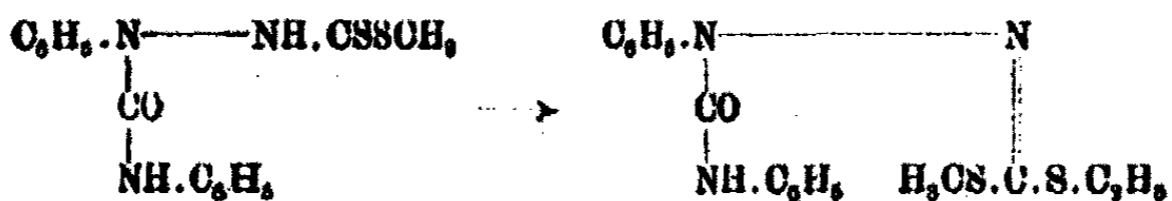
Die Versuche wurden seinerzeit an zwei Paaren von Isomeren, den Hydrazonen des Methyläthyl- und des Methyl-paranitrobenzylesters der Dithiokohlenensäure, durchgeführt und es

<sup>1)</sup> Ber. 34, 1119.

<sup>2)</sup> Ber. 45, 78.

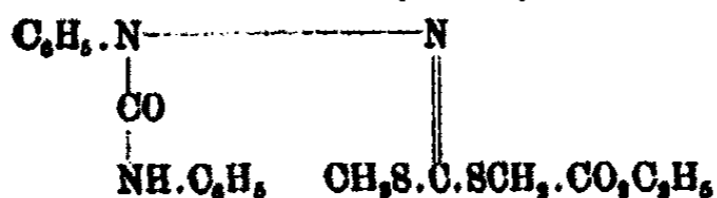
26 Busch: Stereochemische Studien an Hydrazonen. I.

zeigte sich, daß bei dem Aufbau der Semicarbazone, d. h. der Alkylierung der Semicarbaziddithiocarbonsäureester das neu eingeführte Alkyl die Antistellung einnimmt, also z. B. bei der Äthylierung des Methylrestes die folgende Konfiguration resultiert:

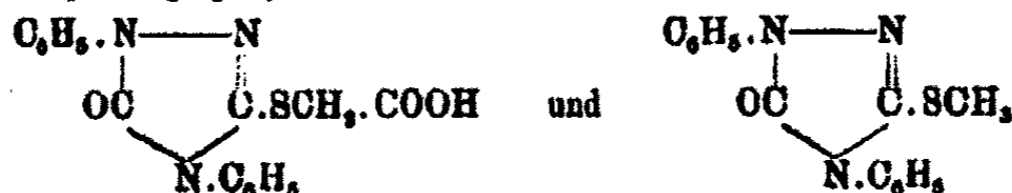


Herr Wilh. Cornelius (vgl. die folgende Abhandlung) hat nun zunächst einige weitere Semicarbazone der genannten Art studiert und festgestellt, daß bei ihnen im allgemeinen die gleichen Verhältnisse obwalten, doch konnte in zwei Fällen das Semicarbazon nur in einer, hier offenbar besonders begünstigten Form aufgefunden werden. Ferner ließ sich wiederholt beobachten, daß auf dem oben bezeichneten Wege beide Formen gleichzeitig nebeneinander entstehen, d. h. Umlagerungen außerordentlich leicht erfolgen; die Synthese als solche bietet also keineswegs einen unbedingt sicheren Anhaltspunkt für die Stellung der beiden Alkyle, letztere ergibt sich vielmehr erst aus dem Verhalten des Semicarbazons bei der Ringkondensation.

An Stelle von Alkyl konnte auch der Essigesterrest in die Molekel eingeführt werden; auf diese Weise wurden die beiden stereoisomeren Formen des Diphenylsemicarbazons vom Dithiokohlensäuremethylrestessigester,



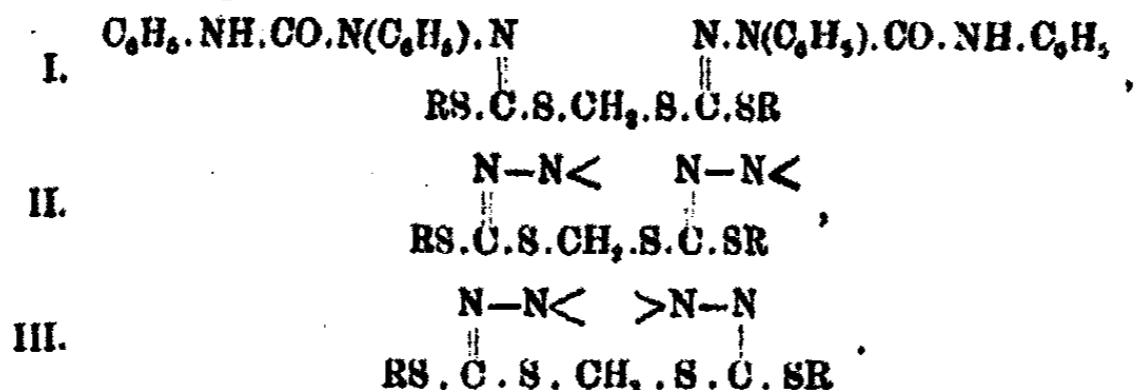
gewonnen, die beim Behandeln mit alkoholischem Kali sich normalerweise einerseits unter Abspaltung von Methylmercaptan, andererseits von Mercaptoessigester (Thioglykolsäureester),  $\text{HS.CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , zu den beiden Triazolonderivaten



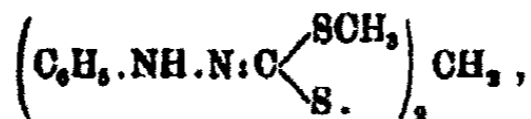
verdichteten.

Busch: Stereochemische Studien an Hydrazonen. I. 27

Von besonderem Reiz versprach das Studium der Methylen- und Äthylenderivate zu werden, da hier Semicarbazone zu erwarten waren, die in drei verschiedenen Konfigurationen existieren können, Formen, die für den Methylenester z. B. in folgenden Formelbildern zum Ausdruck kommen:

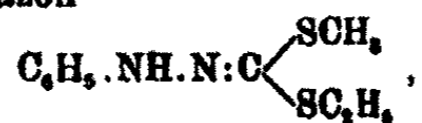


Leider war das Problem nicht zu lösen, da sich dem Aufbau der fraglichen Diphenylsemicarbazone unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten in den Weg stellten. Ebenso führten Versuche, die verschiedenen Formen des Phenylhydrazons vom Dithiokohlensäuremethylenmethylester,



kennen zu lernen, insofern nicht zu dem gewünschten Ergebnis, als sowohl bei der Methylierung des Methylenesters der Dithiocarbazinsäure wie auch bei der Einführung von Methylen in den Methylester ölige Reaktionsprodukte gewonnen wurden.

Gegenüber der großen Empfindlichkeit der Semicarbazone der Dithiokohlensäureester gegen Alkali, das meist schon in der Kälte die oben erörterte Abspaltung von Mercaptan und Kondensation zum Triazolderivat bewirkt, werden die Arylhydrazone von diesem Agens kaum angegriffen. Auch in dem Benzoylphenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethylesters, das von Krapf und mir<sup>1)</sup> bereits in den beiden stereoisomeren Formen gewonnen wurde, liegen die beiden Thialkylgruppen fest, während der Benzoylrest außerordentlich leicht durch Alkali abgespalten wird; dabei wurde aus beiden Isomeren das Hydrazon



<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 303.

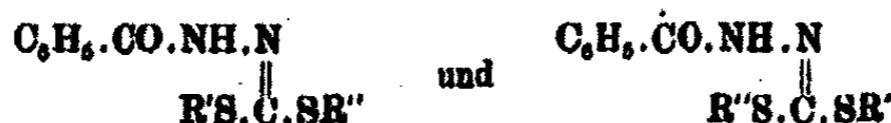
28 Busch: Stereochemische Studien an Hydrazonen. I.

wie auch bei früheren Versuchen auf direktem Wege, in öliger Form erhalten.

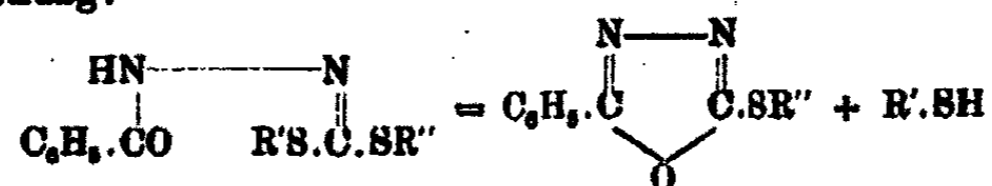
Hier anschließend habe ich in Gemeinschaft mit M. Starke (vgl. die übernächste Abhandlung) zunächst das Studium der Benzoylhydrazone,



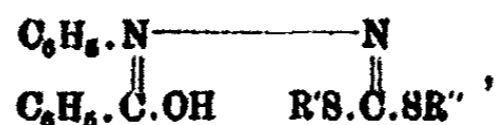
aufgenommen und zwar insofern mit Erfolg, als es möglich war, je nach der Folge, in welcher die beiden Alkyle in die Benzoyldithiocarbaminsäure eingeführt wurden, einige Paare der stereoisomeren Formen:



zu bekommen. Unser Wunsch, hier in ähnlicher Weise wie bei den Semicarbazonen die Konfiguration zu bestimmen, blieb jedoch unerfüllt, da eine Ringkondensation im Sinne der Gleichung:

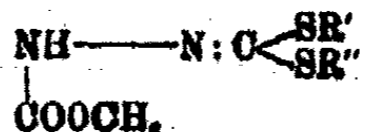


sich nicht verwirklichen ließ. Die Benzoylhydrazone erweisen sich ziemlich beständig gegen Alkali; zwar trat, durch den Geruch erkenntlich, eine partielle Abspaltung von Mercaptan ein; da es aber unter keiner Bedingung gelang, einen Biazolonthioäther im Sinne obiger Gleichung zu fassen, so ist anzunehmen, daß eine Neigung zum Übergang in die tautomere Enolform



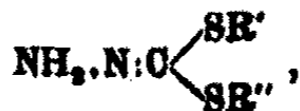
die zum Biazolon führen könnte, nicht besteht. Allerdings war es auch nicht möglich, einen der aus der gedachten Hydrolyse hervorgegangenen Thiocarbaminsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{COSR}$ , in der Reaktionsflüssigkeit aufzufinden. Das Alkali reagiert entweder nicht, oder bei energischer Einwirkung erfährt das Hydrazone eine weiter gehende Aufspaltung.

Die vom Carbazinsäureester sich ableitenden Hydrazone

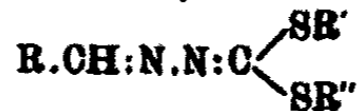


bilden nach einigen orientierenden Vorversuchen kein für unsere Zwecke geeignetes Beobachtungsmaterial, da sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein scheinen, jedenfalls einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Demgegenüber haben wir ein vortreffliches, sehr dankbares Ausgangsmaterial in den bisher noch unbekannt, einfachsten Dithiocarbazinsäureestern,  $\text{H}_2\text{N.NH.OS}_2\text{R}$ , gefunden; es zeigte sich, daß sowohl das Kaliumsalz der Dithiocarbazinsäure,  $\text{NH}_2\text{.NH.OS}_2\text{K}$ , wie auch die Ester leicht zugängliche Verbindungen sind.

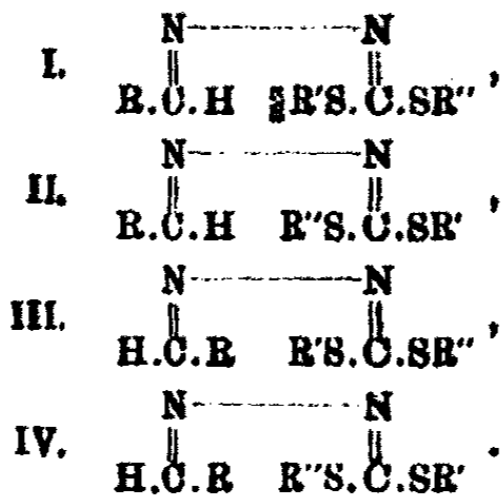
Durch Alkylierung dieser Ester gelangt man zu den einfachsten Hydrazonen der Dithiokohlensäureester,



die allerdings als nicht fest werdende Öle anfielen und deshalb für Isomeriestudien nicht in Betracht kommen konnten. Dagegen vereinigen sich die Carbazinsäureester als primäre Amine mit Aldehyden ganz glatt zu Alkyldenverbindungen  $\text{R.CH:N.NH.OS}_2\text{R}'$ , die durch weitere Alkylierung in die meist vorzüglich krystallisierenden Hydrazone der allgemeinen Form



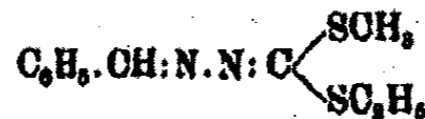
übergeführt werden können. Diese neuen Alkyldenhydrazone bieten als „Doppelhydrazone“ insofern ein besonderes Interesse, als sie nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie in folgenden vier stereoisomeren Formen sollten auftreten können:



111

30 Busch: Stereochemische Studien an Hydrazonen. I.

Durch Variation der drei Alkyle R, R' und R'' stehen diese Doppelhydrazone in großer Zahl zur Verfügung. Wir haben deren einige untersucht und dabei folgende Erfahrungen gemacht: Beim Benzal- und Anisalhydrazone des Dithiokohlensäuremethyläthylesters,



und

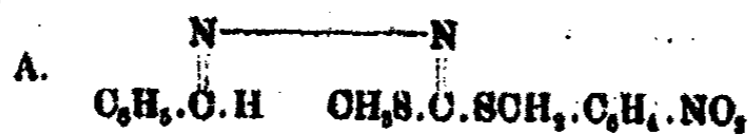


mußten wir wegen ihres bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Aggregatzustandes von weiteren Versuchen absehen, in anderen Fällen — bei m-Nitrobenzalderivaten — konnte entweder nur eine Form gefaßt werden oder die zweite, allem Anschein nach sehr labile, tauchte nur in minimaler Menge auf, dagegen sind bei den Benzalhydrazonen des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters und -methyl-p-nitrobenzylesters je zwei Formen in gewünschter Menge zu bekommen.

Bei dem letztgenannten Hydrazone endlich ist es uns nach manch vergeblichen Versuchen auch gelungen, außer den beiden, durch verschiedenen Aufbau der Molekel, d. h. durch die verschiedene Reihenfolge in der Einführung von Methyl- und Nitrobenzyl resultierenden Stereoisomeren noch zwei weitere Formen aufzufinden. Diese entstehen sowohl aus dem einen wie aus dem anderen der erstgenannten Isomeren durch Umlagerung unter der katalytischen Wirkung von Alkali, und zwar beide gleichzeitig nebeneinander; auch lassen sich die beiden neuen Formen wechselseitig ineinander umwandeln. Es sind also hier die von der Theorie vorausgesagten vier Formen tatsächlich vorhanden, eine glänzende Bestätigung der Hantzsch-Wernerschen Theorie auch auf diesem Gebiete.

Was die Konfigurationen der vier Isomeren anbetrifft, so kann ich mich über diese nur vermutungsweise äußern. Nach den eingangs dargelegten Erfahrungen bei der Konfigurationsbestimmung der Semicarbazone der Dithiokohlensäureester läßt sich mit einiger Sicherheit annehmen, daß das aus Benzalhydrasin-dithiocarbonsäuremethylester und p-Nitro-

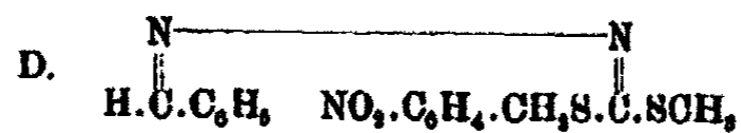
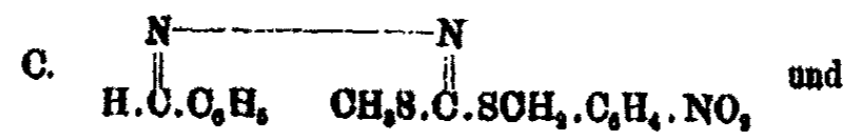
benzylchlorid hervorgehende Hydrason (Schmp. 101°) in bezug auf die Lagerung der beiden Thialkylgruppen die Konfiguration



besitzt, jenes aus dem p-Nitrobenzylester und Jodmethyl (Schmp. 87°) die Form



Die oben erwähnte umlagernde Wirkung von Alkali muß sich auf die Benzalgruppe erstrecken, da bei der Umlagerung im Schmelzfluß oder in siedendem Alkohol sich stets nur ein Gleichgewicht zwischen A und B einstellt, eine weitere Form aber nicht auftritt. Nimmt man aus Symmetriegründen an, daß in bezug auf die Benzalgruppe die Konfigurationen A und B den durch die Synthese erhaltenen Formen entsprechen, so kommen für die unter dem Einfluß von Alkali neu auftretenden beiden Isomeren die Konfigurationen



in Betracht, und zwar — in Analogie zu A und B — für die höher (bei 154°) schmelzende Form C, für die niedriger (bei 142°) schmelzende D. Ein Blick auf diese Formelbilder läßt C wegen der gleichmäßigeren Verteilung der Atome in der Molekel als die begünstigte erscheinen; tatsächlich erweist sie sich als die stabilere.

Zu einer definitiven Entscheidung der Konfigurationsfrage durch das Experiment bieten die vorliegenden Hydrazone leider keine Handhabe.



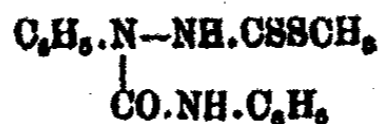
## Experimentelles.

## Diphenylsemicarbazone von Dithiokohlensäureestern.

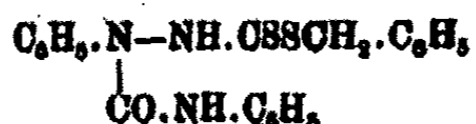
Bearbeitet mit Wilh. Cornelius.

## Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters.

Für die synthetische Gewinnung der beiden Formen dieses Hydrazons war einerseits der bekannte Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester<sup>1)</sup>,



erforderlich, andererseits das entsprechende Benzylderivat, der Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-benzylester,



den ich durch Anlagerung von Phenylcyanat an Phenylthiocarbaminsäurebenzylester<sup>2)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH.OS}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , erhielt. Der letztgenannte Ester wird in trockenem Benzol gelöst, die äquimolekulare Menge Cyanat hinzugegeben und kurze Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Anlagerungsprodukt in weißen Krystallkrusten ab, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in zu Drusen vereinigten, feinen, weißen Nadelchen vom Schmp.  $143^\circ$  anfallen. In Benzol nimmt die Verbindung Krystallbenzol auf und zeigt dann den Schmp.  $118^\circ$ ; beim Erhitzen im Toluolbad entweicht das Benzol und man findet nun wieder den höheren Schmelzpunkt. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol.

0,2726 g gaben 0,3286 g  $\text{BaSO}_4$ .Berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{S}_2$ :

S 16,87

Gefunden:

16,81 %.

<sup>1)</sup> Ber. 34, 819.<sup>2)</sup> Ber. 36, 1365.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäure-  
methylbenzylesters<sup>1)</sup>,



Der Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester wurde in Alkohol mit der äquimolekularen Menge konz. Kalilauge und Benzylchlorid zusammengebracht. Nachdem die Flüssigkeit 6 Stunden lang gestanden, hatten sich neben Chlorkalium hübsch ausgebildete Täfelchen abgeschieden, die zunächst gegen 125° schmolzen. Aus dem Filtrat fielen auf Zusatz von Wasser als Hauptprodukt feine Nadeln aus, die unscharf gegen 120° schmolzen; durch wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren sank der Schmelzpunkt auf 115° bis 116°. Allem Anschein nach waren also beide isomeren Formen nebeneinander entstanden. Als bei einem weiteren Benzylierungsversuch Pottasche statt Ätzkali gewählt wurde, war das Ergebnis kein anderes, auch erschienen neben den derben Krystallen wieder in überwiegender Menge die niedriger schmelzenden Nadelchen.

Eine Trennung der beiden Körper läßt sich mittels Alkohol erreichen, von dem die Nadeln in der Wärme erheblich leichter aufgenommen werden; der Rückstand liefert aus einer Lösung in Chloroform auf Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zunächst derbe Krystalle vom Schmp. 125°—126°, während in der Mutterlauge ein Gemenge beider Formen zurückbleibt.

Sowohl im Schmelzfluß wie in siedendem Alkohol stellt sich nach kurzer Frist ein Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren ein. Das Gemenge schmilzt zwischen 118°—121°; es enthält beide Formen zu etwa gleichen Teilen.

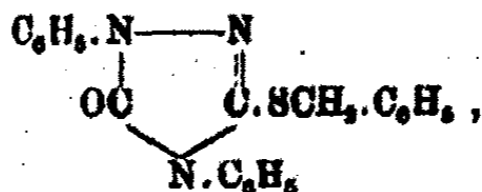
Nach ihrem Verhalten gegen Alkali kommt den Nadeln vom Schmp. 115°—116° die oben verzeichnete Konfiguration zu. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol. Wird das Produkt in Alkohol unter Zusatz von konz. Ätzlauge er-

<sup>1)</sup> Bei der Benennung der gemischten Ester ist das erst eingeführte (in Synstellung befindliche) Alkyl vorangesetzt.

34 Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone.

wärmt, so macht sich bald Mercaptangeruch bemerkbar. Nachdem die Flüssigkeit noch kurze Zeit auf dem Wasserbade gestanden, wird das Reaktionsprodukt durch Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch man feine seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 112° erhält. Wie die Analyse zeigt, liegt der

Benzyläther des Diphenyltriazolonthiols,



vor.

0,1348 g gaben 14,7 ccm N bei 81° und 745 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3\text{S}$ :

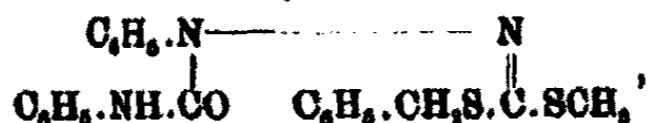
Gefunden:

N 11,70

11,48 %

Außerdem wurde die Konstitution der Verbindung noch dadurch gesichert, daß Diphenyltriazolonthiol<sup>1)</sup> mittels Benzylchlorid bei Gegenwart der entsprechenden Menge Kalilauge in den Benzyläther übergeführt und dessen Identität mit meiner Substanz durch Schmelzpunkt und Mischprobe festgestellt wurde.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäurebenzylmethylesters,



aus Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäurebenzylester und Jodmethyl. Läßt man die Komponenten in wäßrig alkalisch alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, so erhält man namentlich beim Erwärmen wieder wie oben ein Gemenge der beiden Formen, in dem sogar der niedriger schmelzende, also das Isomere der oben bezeichneten Form überwiegt; diese scheint also die begünstigtere zu sein. Arbeitet man dagegen in Alkohol unter Ausschluß von Wasser, d. h. unter Zusatz der berechneten Menge Ätzkali, ebenfalls in Alkohol gelöst, und läßt die Flüssigkeit 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, so ist neben Jodkalium als Hauptprodukt die bereits oben er-

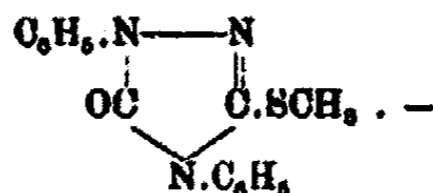
<sup>1)</sup> Ber. 44, 1580.

wähnte hochschmelzende Form des Esters auskristallisiert, während aus dem Filtrat durch Wasser wieder ein Gemenge beider Isomeren gefällt wird. Durch Umkristallisieren des ersten Rohproduktes aus Benzol erhielt ich derbe Nadeln, aus Alkohol große, wasserhelle, derbe Krystalle vom Schmp. 127°. Leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

0,111 g gaben 10,8 ccm N bei 16° und 744 mm.

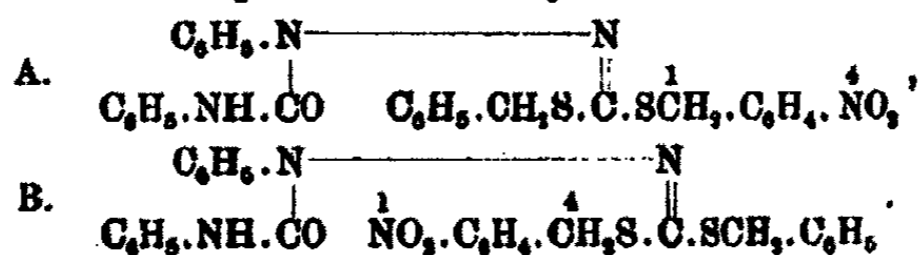
Berechnet für $C_{17}H_{11}ON_2S_2$ :		Gefunden:
N	10,88	10,57 %.

Behandelt man den Ester mit alkoholischem Kali, so macht sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur Merkaptan-geruch bemerkbar; beim Erwärmen ist der Prozeß bald beendet, und man erhält durch Ausfällen mit Wasser ein krystallines Produkt, das, mittels Alkohol gereinigt, in kleinen, wasserhellen Tafelchen anfiel und sich identisch erwies mit 1,3-Diphenyl-triazolon-thiomethan<sup>1)</sup>,



Um Umlagerungen nach Möglichkeit zu vermeiden, habe ich nach den oben gemachten Erfahrungen die nachfolgend beschriebenen Semicarbazone durchweg derart bereitet, daß die alkoholische Lösung des Semicarbaziddithiokarbazinsäureesters mit der genau äquimolekularen Menge Ätzkali und dem Halogenalkyl zusammengebracht wurde und die Flüssigkeit nun einige Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen blieb; das Alkylierungsprodukt krystallisiert dabei direkt aus oder kann durch Wasser zur Abscheidung gebracht werden.

Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäurebenzyl-  
paranitrobenzylesters,



<sup>1)</sup> Ber. 34, 348.

36 Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone.

Bei der Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäurebenzylester entstehen beide Isomere nebeneinander. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform-Alkohol gereinigt; das Produkt der ersten Krystallisation schmolz nach nochmaligem Behandeln mit Chloroform-Alkohol bei 128° und stellt die unter B bezeichnete Form des Semicarbazons dar, während A als zweite Krystallisation in Nadeln vom Schmp. 122° anfiel. In den Mutterlauge blieben Gemenge, die auch den Nitrobenzylester des Triazolonthiols (vgl. unten) bereits enthielten. Aus Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-*para*-nitrobenzylester und Benzylchlorid erhielt ich wiederum ein Gemenge beider Formen, in dem — entgegen der Regel — die Form B überwog.

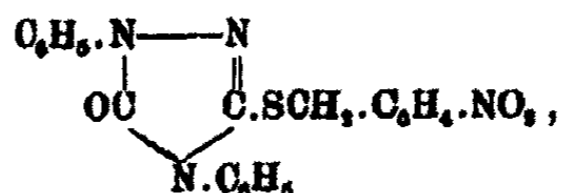
A bildet in reinem Zustande kleine, fast farblose Nadeln, die bei 122°—123° schmelzen. Aus Benzol schießt es in weißen Nadeln an, die Krystallbenzol enthalten und sich bereits bei 105°—106° verflüssigen. In Alkohol und Benzol erst in der Wärme löslich, leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther.

0,1817 g gaben 12 ccm N bei 15° und 747 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_4S_2$ :		Gefunden:
N	10,60	10,62 %.

B stellt derbe weiße Nadeln vom Schmp. 128° dar. Diese Form addiert im Gegensatz zum Isomeren Benzol nicht, beim Umkrystallisieren aus Benzol blieb der Schmelzpunkt der gleiche, im übrigen ist die Löslichkeit ähnlich wie die von A.

Wird A in Alkohol unter Zusatz von konz. Kalilauge kurze Zeit gekocht — längeres Kochen ist wegen der dadurch bewirkten Verschmierung der Substanz zu vermeiden —, so entsteht der p-Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols<sup>1)</sup>,



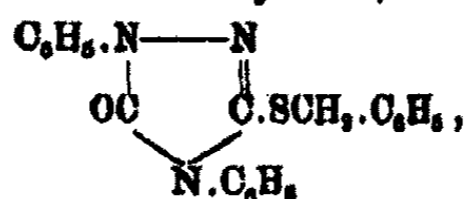
der aus der dunkelrotbraunen Reaktionsflüssigkeit durch Wasser in gelben Nadelchen gefällt und durch Reinigen mittels Al-

<sup>1)</sup> Ber. 45, 84.

Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone. 37

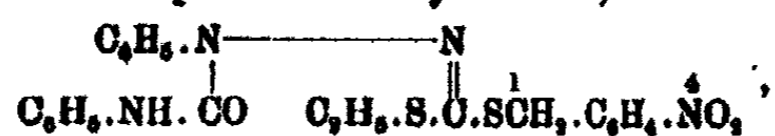
kohol in weißen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 177° gewonnen wurde.

B liefert unter den gleichen Bedingungen mit Alkali den bereits S. 34 beschriebenen Benzyläther,



vom Schmp. 112°.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäureäthyl-p-nitrobenzylesters,



aus Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäureäthylester<sup>1)</sup> und p-Nitrobenzylchlorid. Hier wurde mit Sicherheit nur eine Form beobachtet; sie krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in gelben Säulen, doch wird sie, in Alkohol mit Tierkohle gekocht, vollkommen farblos und zwar in schönen, glasglänzenden, wasserhellen, vierseitigen Säulen mit rautenförmigem Querschnitt gewonnen. Die Substanz beginnt über 140° zu erweichen und schmilzt bei 142°.

0,1047 g gaben 11,1 ccm N bei 16° und 745 mm.

0,1277 g gaben 0,1262 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:

N 12,01  
S 18,78

Gefunden:

12,28 %  
18,57 „

Daß dem Semicarbazon die oben bezeichnete Konfiguration zukommt, geht daraus hervor, daß es unter dem Einfluß von Alkali Äthylmerkaptan abspaltet und der p-Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols (vgl. oben) vom Schmp. 177° resultiert.

Bei der Äthylierung des Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-p-nitrobenzylesters erhielt ich ein Semicarbazon, das aus Chloroform-Alkohol in ähnlichen Krystallgebilden anfiel, wie sie das oben beschriebene aufweist, bei der gleichen Temperatur zu erweichen beginnt, aber schon etwa 1° früher, bei 141° geschmolzen war; daneben konnten in Al-

<sup>1)</sup> Ber. 45, 77.

38 Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone.

kohol leichter lösliche Nadelchem vom Schmp. 111°—112° isoliert werden, deren Menge jedoch zu einer weiteren Untersuchung nicht hinreichte. Das als Hauptprodukt erhaltene Semicarbazid gab bei der Behandlung mit Alkali Äthylmercaptan ab und lieferte wieder den Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols, ist also zweifellos mit der erst beschriebenen Form identisch.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäuremethyl-  
orthonitrobenzylesters,

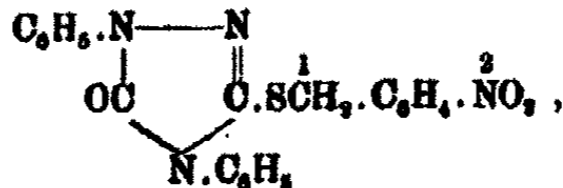


Dieses Semicarbazon trat ebenfalls nur in einer, und zwar der oben verzeichneten Konfiguration auf. Aus Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester und Orthonitrobenzylchlorid resultiert die Verbindung in kleinen, farblosen Prismen, die in reinem Zustand bei 126° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, auch leicht in warmem Benzol, erheblich schwerer in Äther und Alkohol.

0,2029 g gaben 22,1 ccm N bei 16° und 736 mm.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$ :	Gefunden:
N 12,89	12,46 %.

Durch Alkali wird das vorstehende Semicarbazid in den o-Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols,



übergeführt, der aus Alkohol in schwach gelblichen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 150°—151° anschießt. Zum Vergleich wurde dieser Äther aus dem Kaliumsalz des Thiols und o-Nitrobenzylchlorid dargestellt; die Komponenten wirken in Alkohol glatt aufeinander ein und es entstand ein Äther, der sich mit obigem identisch erwies.

0,1617 g gaben 0,09 g  $\text{BaSO}_4$ .

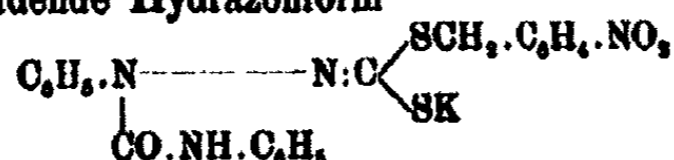
Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ :	Gefunden:
S 7,94	7,65 %.

Diese Nitrobenzyläther werden gleich denen der nitrobenzylierten Dithiokohlensäurederivate von alkoholischem Kali mit roter bis braunroter Farbe aufgenommen, eine Erscheinung, die auf partieller Abspaltung von Nitrobenzylmerkaptan beruht, das sich in alkoholischem Kali rot löst.

Zum Aufbau des isomeren Diphenylsemicarbazons des Dithiokohlensäure-orthonitrobenzyl-methylesters war zunächst der Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-o-nitrobenzylester,



erforderlich, der sich ohne Schwierigkeit durch Anlagern von Phenylcyanat an den Phenylidithiocarbazinsäure-o-nitrobenzylester<sup>1)</sup> in siedender Benzollösung gewinnen läßt. Das Additionsprodukt setzt sich in gelblichen Krystalldrüsen ab und fällt beim Reinigen aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 155°—156° an. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. Von alkoholischem Kali wird der Ester mit hellgelber Farbe aufgenommen: Übergang in die salzbildende Hydrazoneform



Das Alkalisalz ist recht beständig und löst sich klar in Wasser.

Bei der Methylierung entstand fast ausschließlich die oben beschriebene Form des Semicarbazons vom Schmp. 126°, daneben in den letzten Mutterlaugen nur geringe Mengen eines niedriger schmelzenden Produktes. Die hier erwartete zweite Form scheint also sehr labil zu sein, da auch bei verschiedenen weiteren Versuchen immer nur dieser eine Körper entstand, der übrigens noch dadurch charakterisiert ist, daß er aus Benzol mit Solvens krystallisiert und dann den Schmp. 116° bis 117° zeigt; im Toluolbad gibt er sein Krystallbenzol glatt ab und besitzt dann wieder den früheren Schmelzpunkt.

Schließlich habe ich noch geprüft, ob nicht bei längerem Sieden in Alkohol auch hier ein Gleichgewicht zwischen den

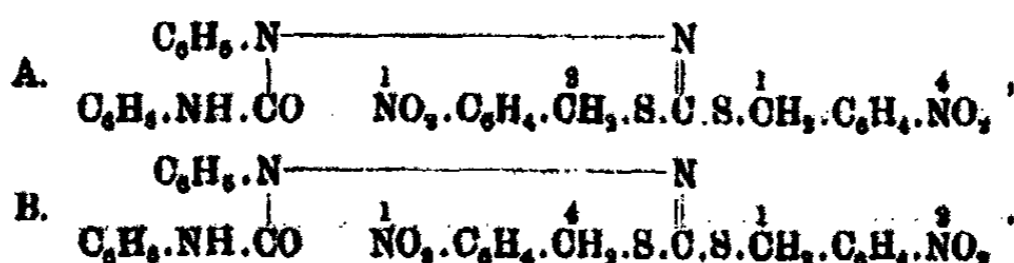
<sup>1)</sup> Ber. 34, 1125.



40 Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone.

beiden möglichen Formen des Semicarbazids sich einstellen würde, um auf diese Weise das gesuchte Isomere zu fassen, jedoch erwies sich diese Hoffnung als trügerisch. Neben unverändertem Semicarbazid fand sich nach halbstündigem Kochen in einem schwerer löslichen Bestandteil der Lösung der Nitrobenzyläther des Triazolonthiols (zu etwa 5% des Ausgangsmaterials) vor, ein Zeichen, daß auch ohne Alkali bereits eine partielle Abspaltung von Merkaptan erfolgen kann.

Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäure-  
o-nitrobenzyl-p-nitrobenzylesters,

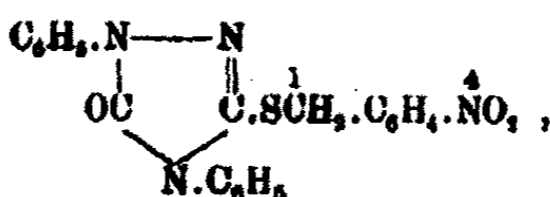


A aus Diphenylsemicarbazid-dithiokohlensäure-orthonitrobenzylester und p-Nitrobenzylchlorid. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Chloroform-Alkohol, wobei die Substanz immer in Chloroform gelöst und dann etwa das gleiche Volumen an Alkohol hinzugefügt wurde, erhielt ich schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 151°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

0,1237 g gaben 13,3 ccm N bei 12,5° und 745 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ :		Gefunden:
N	12,31	12,60 %.

Bei der Kondensation zum entsprechenden Triazolonthioäther, die ich bei Gegenwart der äquimol. Menge Ätzkali durch längeres Stehen in Alkohol sich vollziehen ließ, da höhere Temperatur und stark alkalische Lösung erhebliche Verschmierung des Materials hervorriefen, entstand der p-Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols,

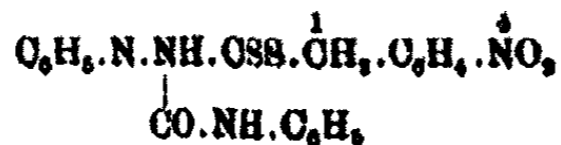


vom Schmp. 177° (vgl. S. 36), allerdings in sehr mangelhafter

Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone. 41

Ausbeute, da die Isolierung aus der dunkelroten Reaktionsflüssigkeit mit erheblichen Verlusten verknüpft ist.

B aus dem p-Nitrobenzylester,

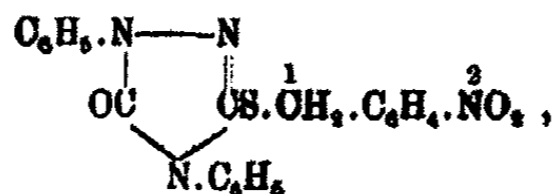


und o-Nitrobenzylchlorid. Das zunächst teilweise ölig anfallende Semicarbazon krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in feinen, leicht gelblichen Nadeln, die bei 147°—148° schmelzen, leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in siedendem Benzol, schwer in Alkohol und Äther und kaum löslich in Petroläther sind.

0,1566 g gaben 17 ccm N bei 15° und 736 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ :		Gefunden:
N	12,31	12,46 %

Bei dem Versuch, vorstehendes Semicarbazon mittels Alkali zu dem entsprechenden Triazolon zu kondensieren, stieß ich auf Schwierigkeiten, da in der Kälte eine Kondensation nicht erfolgte und beim Kochen partielle Zersetzung unter Verschmierung des Materials eintrat. Schließlich kam ich dadurch zum Ziel, daß ich die Substanz in Pyridin, worin sie sich sehr leicht löst, aufnahm, etwas Alkohol und die berechnete Menge alkoholisches Kali hinzufügte und nun 20 Minuten lang auf 50°—60° erwärmte. Nachdem die Flüssigkeit noch über Nacht gestanden, wurde durch vorsichtige Zugabe von Wasser aus der dunkelroten Lösung ein rötlich gelbes Produkt gefällt, aus dem durch Entfärben mit Tierkohle und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol schließlich der Ortho-nitrobenzyläther des Triazolontbiols (vgl. S. 38),

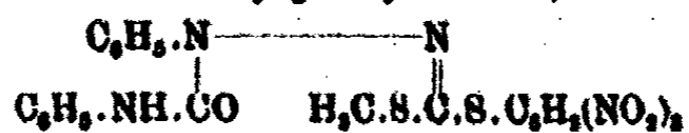


in reiner Form gewonnen wurde.

Das Ergebnis der Kondensationsversuche beweist also, daß den Formen A und B die oben verzeichneten Konfigurationen angehören.

42 Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäure-  
methylpikrylestere,



In den Methylester,



läßt sich auch der Pikrylrest ohne Schwierigkeit einführen, indem man Pikrylchlorid auf das Kaliumsalz des Esters in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. Das Semicarbazon beginnt nach kurzer Zeit als braunrote Krystallmasse auszufallen, die von Benzol und Eisessig bei Siedetemperatur ziemlich reichlich, etwas schwerer von Aceton und Chloroform aufgenommen wird, in Alkohol und Äther auch in der Wärme sehr schwer, in Petroläther kaum löslich ist. Aus Benzol-Petroläther erhielt ich bräunlich orangerote Prismen, aus Eisessig mehr ockerfarbene Kryställchen. Die Substanz schmilzt in reinem Zustande bei 154° unter Aufschäumen.

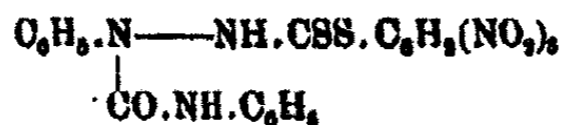
0,2059 g gaben 29 ccm N bei 14° und 738 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2$ :	Gefunden:
N            15,91	16,27 %.

Der Versuch, das Semicarbazon in siedendem Alkohol partiell in das theoretisch mögliche Isomere umzulagern, hatte nicht den gewünschten Erfolg, obwohl Anzeichen für eine beginnende Umwandlung vorlagen. Nach 1½ stündigem Kochen krystallisierten aus der Lösung zunächst schön rubinrote, glänzende, sechseitige Prismen, die wieder das oben angegebene Verhalten beim Erhitzen zeigten. Aus der Mutterlauge wurde beim Einengen ein pulveriges Produkt gewonnen, das bei langsamem Krystallisieren aus Chloroform-Alkohol neben den roten Prismen einige citronengelbe, sechseitige Täfelchen lieferte; auch in der zweiten und dritten Krystallisation fanden sich diese wieder vor. Da diese gelben Krystalle sich in ihrer Löslichkeit kaum von den roten unterscheiden, so ließen sich beide nur mechanisch trennen; die gelbe Substanz schmilzt bei 186°—187° ebenfalls unter Zersetzung. Leider reichte die vorhandene minimale Menge zu irgend welchen weiteren Ver-

suchen nicht hin, doch ist wohl anzunehmen, daß die Substanz das gesuchte Stereoisomere repräsentiert.

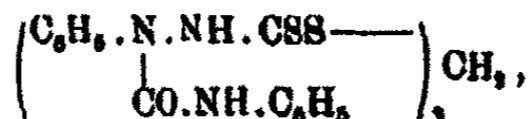
Der andere Weg, nämlich über den Pikrylester,



durch Methylieren zu dem isomeren Semicarbazon zu gelangen, erwies sich als nicht gangbar, da der Pikrylcarbazinsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{OS}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , nicht in reiner Form zu gewinnen war. Bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf phenyldithiocarbazinsäures Kali resultierte nämlich eine amorphe, braunrote Masse, aus der sich ein reines, einheitliches Produkt nicht isolieren ließ.

Die nachfolgenden Versuche bezweckten die Gewinnung der stereoisomeren Diphenylsemicarbazon-dithiokohlensäure-methyl-methylenester. Der hierzu in erster Linie erforderliche

Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-methylenester,



bildet sich beim Erhitzen des Phenyldithiocarbazinsäuremethylenesters<sup>1)</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CSS})_2\text{OH}_2$ , mit Phencyanat auf 115° bis 120°. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse löst sich leicht in Aceton und krystallisiert in derben, farblosen Nadeln, die beim Erwärmen über 125° bereits Cyanat abspalten und unscharf gegen 167° schmelzen.

0,1536 g gaben 18,8 ccm N bei 18° und 726 mm.

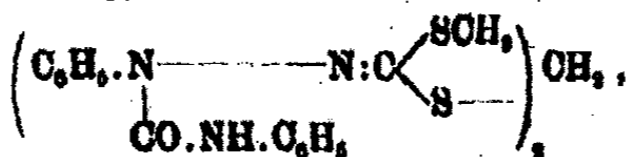
Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_4$ :	Gefunden:
N	18,59
	18,72 %

Merkwürdigerweise wollte es nicht gelingen, vorstehenden Methylenester zu methylieren und andererseits hatten auch meine Bemühungen, aus Diphenylsemicarbaziddithiocarbonsäure-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 65, 475. Ich fand den Schmelzpunkt etwas höher als hier angegeben, nämlich bei 172°—178°.

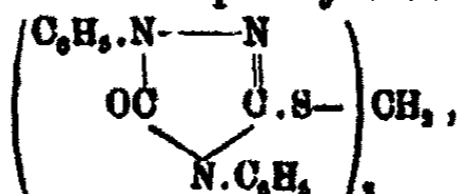
44 Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone.

methylester durch Behandeln mit Methyljodid in alkalischer alkoholischer Lösung zu dem Semicarbazid,



zu gelangen, nicht den erwarteten Erfolg. Aus der Reaktionsflüssigkeit fielen kleine, farblose Prismen an, die Flüssigkeit roch stark nach Mercaptan und auf Zusatz von Wasser kam schließlich noch ein unangenehm riechendes Öl zur Abscheidung. Die erwähnten Krystalle erwiesen sich in den gebräuchlichen Solventien fast unlöslich, nur von Pyridin werden sie ziemlich leicht aufgenommen und setzen sich daraus auf Zusatz von Alkohol in wohl ausgebildeten, farblosen Prismen ab, deren Schmelzpunkt bei 215° liegt. Ließ schon die reichliche Entwicklung von Mercaptan auf einen anormalen Verlauf der Reaktion schließen, so zeigte auch die Analyse, daß nicht das erwartete Semicarbazon entstanden war, sondern daß dieses, trotzdem ich bei der Methylierung jede Temperaturerhöhung vermieden hatte, bereits zum

Methylenäther des Diphenyltriazolonthiols,



kondensiert worden war.

0,1404 g gaben 18,8 ccm N bei 16° und 742 mm.

0,0596 g gaben 0,052 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:

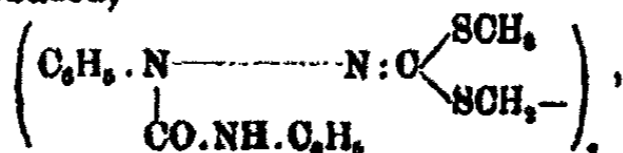
N 15,27  
S 11,64

Gefunden:

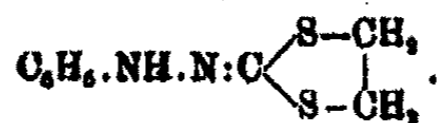
15,44 %  
11,96 „

Zum Vergleich wurde der Methylenäther direkt aus Diphenyltriazolonthiol und Methyljodid in Alkohol bei Gegenwart der äquimolekularen Menge Ätzkali dargestellt und dabei eine mit der obigen identische Verbindung erhalten.

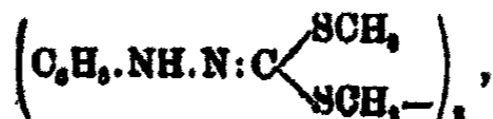
Weiterhin bemühte ich mich, nun den Diphenylsemicarbazid-dithiokohlensäure-methylester mittels Äthylenbromid in das Semicarbazon,



überzuführen, jedoch erhielt ich stets das Ausgangsmaterial zurück, also die gleiche Erfahrung, die oben mit Methylenjodid gemacht wurde; andererseits führt die Reaktion zwischen phenyldithiocarbazinsäurem Kali und Äthylenbromid auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Kaliumsalz stets zu dem bekannten cyclischen Äthylenester<sup>1)</sup>,



Nun haben Busch und Lingenbrink<sup>2)</sup> vor längerer Zeit das Phenylhydrazon des Dithiokohlensäure-methyl-äthylenesters,



bereits erhalten; ein Versuch, an dieses Phenylcyanat anzulagern, verlief ebenso ergebnislos wie solche bei anderen Phenylhydrazonen der Dithiokohlensäureester. Dagegen wurde die Gelegenheit wahrgenommen, das letztgenannte Hydrazon, bei welchem ich den Schmp. 108°, also etwas niedriger wie Busch und Lingenbrink fand, nochmals auf seine Umlageungsfähigkeit zu prüfen. Zu dem Zweck hielt ich die Substanz eine Stunde lang bei 110°—120° im Schmelzfluß; das resultierende Öl, in Chloroform-Alkohol aufgenommen, lieferte beim Verdunsten des Chloroforms ein Gemenge von zwei Krystallarten, schwach grünliche Prismen und dicke Tafelchen, letztere in sehr geringer Menge. Auch bei wiederholtem Umkrystallisieren fielen beide Formen immer wieder nebeneinander an, eine Scheidung war deshalb schwer durchzuführen. Das Produkt schmolz unscharf zwischen 80°—85°.

0,1576 g gaben 18,6 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	13,26	13,65 %.

Wie die Analyse zeigt, besitzt das Produkt noch die normale Zusammensetzung des Hydrazons; es ist deshalb denkbar, daß in ihm eine oder beide der theoretisch noch möglichen Formen, auf welche eingangs hingewiesen wurde, vorliegen.

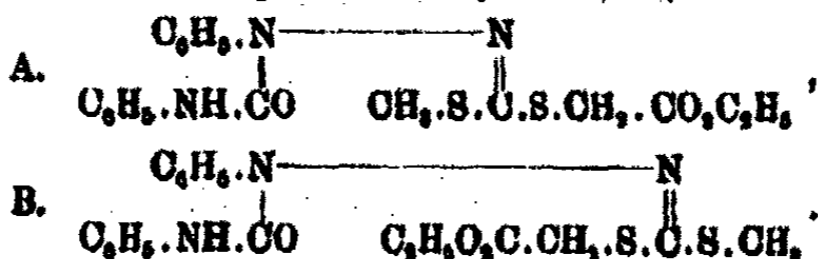
<sup>1)</sup> Busch u. Lingenbrink, dies. Journ. [2] 65, 473.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 61, 339.

46 Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone.

Da infolge der Indifferenz des Hydrazons gegen Cyanat eine Konfigurationsbestimmung doch ausgeschlossen war, habe ich auf weitere Versuche verzichtet.

Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäure-  
methyl-acetäthyl-esters,



A. Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester reagiert in Alkohol mit Chloressigester bei Gegenwart der äquimol. Menge Ätzkali, ohne daß Wärmezufuhr, die auch hier wegen der verseifenden Wirkung zu vermeiden, erforderlich wäre. Die Flüssigkeit blieb 24 Stunden lang stehen und wurde dann mit Wasser versetzt; dabei fiel ein Öl nieder, daß sowohl aus Äther-Petroläther wie aus Alkohol in kleinen, wasserhellen Prismen vom Schmp. 97° sich absetzte. Das Produkt stellt die mit A bezeichnete Form des Semicarbazons dar, während aus den Mutterlaugen noch Nadeln vom Schmp. 112° isoliert werden konnten, die der Form B entsprachen. A ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Äther und Benzol; Alkohol nimmt die Substanz in der Wärme ebenfalls leicht auf, Petroläther sehr wenig.

0,1988 g gaben 12,8 ccm N bei 15° und 748 mm.

0,1818 g gaben 0,1459 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	10,42	10,65 %
S	15,52	15,21 „

Wird das Semicarbazon A in Alkohol mit Kalilauge kurze Zeit erwärmt, so entweicht Methylmerkaptan, die Lösung bleibt auf Zusatz von Wasser nunmehr klar, zugleich ein Zeichen für die Beendigung des Prozesses; beim Ansäuern mit Salzsäure wird eine grünliche Krystallmasse gefällt, aus der durch wiederholtes Umkrystallisieren mittels Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 175° gewonnen werden. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Die Substanz weist stark

Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone. 47

saure Natur auf, löst sich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und wird daraus nur durch Mineralsäure wieder gefällt. Die Vermutung, daß der zunächst erwartete Diphenyltriazolonthioessigester in der alkalischen Reaktionsflüssigkeit bereits zur Diphenyltriazolonthioessigsäure,

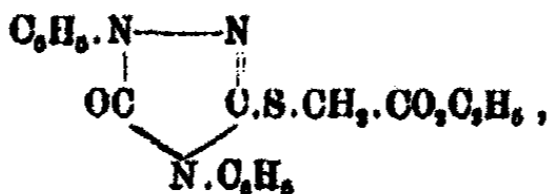


verseift worden war, wurde sowohl durch die Analyse bestätigt wie durch Vergleich mit einer Säure, die ich aus dem synthetisch gewonnenen Ester durch Verseifen erhielt. Analyse der Säure:

0,1112 g gaben 12,4 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ :	Gefunden:
N 12,84	12,87 %.

Die Darstellung des Esters,



aus Diphenyltriazolonthiol und Chloressigester in Alkohol bei Gegenwart der berechneten Menge Ätzkali bietet keine Schwierigkeit. Der Ester schießt aus Alkohol in seidigen, fast farblosen Nadelchen an, die bei 84° schmelzen. Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr leicht in Benzol, schwer in Petroläther.

0,1041 g gaben 11 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ :	Gefunden:
N 11,88	12,10 %.

Mit alkoholischem Kali kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wird der Ester glatt verseift und liefert dabei die oben beschriebene Säure vom Schmp. 175°.

B. Um zu dem isomeren Semicarbazone zu gelangen, mußte zunächst der

Phenyldithiocarbazinsäure-essigester,



bereitet werden. Er bildet sich gleich den Alkylestern ganz

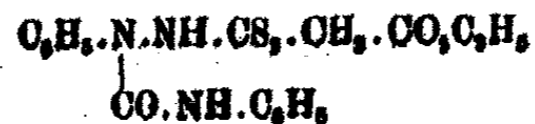


48 Busch u. Cornelius: Diphenylsemicarbazone.

glatt aus phenyldithiocarbazinsäurem Kalium und Chloressigester in alkoholischer Lösung. Von Andreasch<sup>1)</sup> ist er aus dem Ammoniumsalz gewonnen worden; ich kann dessen Angaben über die Eigenschaften des Körpers als richtig bestätigen.

Der Ester lagert Cyanat in siedendem Benzol an. Der so resultierende

Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-essigester,



scheidet sich beim Erkalten der Benzollösung in trefflicher Ausbeute als weiße Krystallkruste an der Gefäßwandung ab. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol; aus letzterem krystallisieren farblose kleine Prismen, die bei 151°—152° schmelzen. Über den Schmelzpunkt erhitzt, gibt die Substanz Cyanat wieder ab.

0,1490 g gaben 14,8 ccm N bei 19° und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ :	Gefunden:
N 10,56	10,78 %.

In bekannter Weise methyliert, gibt der Ester Semicarbazon B, das aus Chloroform-Alkohol in gut ausgebildeten, wasserhellen Nadeln vom Schmp. 112° erscheint, sich sehr leicht in siedendem Alkohol und Benzol, weniger in Äther, sehr schwer in Petroläther löst.

0,0992 g gaben 9,4 ccm N bei 16° und 788 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ :	Gefunden:
N 10,42	10,87 %.

Die bereits oben neben A erhaltene Form B gibt sich als solche zu erkennen, indem sie beim Kochen mit 10prozent. alkoholischem Kali Diphenyltriazolonthiomethan in den bekannten kleinen Prismen vom Schmp. 101° liefert.

<sup>1)</sup> Monatsh. 27, 1211.

**Benzoylhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester.**

Bearbeitet mit Martin Starke.

Gleich Phenylhydrazin läßt sich Benzhydrazid mittels Schwefelkohlenstoff in die entsprechende Dithiocarbonsäure überführen, die Herr Hans Fehn<sup>1)</sup> gelegentlich schon in Form ihres Kaliumsalzes und einiger Ester isoliert hat.

**Benzoyldithiocarbazinsäures Kalium,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.NH.OS<sub>2</sub>K.**

Das nach Curtius und Struve<sup>2)</sup> aus Hydrazinhydrat und Benzoesäureäthylester bereitete Benzhydrazid (13,5 g) wird in Alkohol suspendiert und schnell nacheinander mit 10 g Schwefelkohlenstoff und 7 g Ätzkali, gelöst in absol. Alkohol, zusammengebracht. Dabei tritt vorübergehend Lösung ein und bald erstarrt die Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse, dem oben bezeichneten Kaliumsalz. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, aus dem es in glänzenden Nadeln krystallisiert. In siedendem Alkohol tritt partielle Zersetzung ein, wie sich an der Gelbfärbung und Trübung der Lösung zu erkennen gibt; übrigens ist das Rohsalz für die weitere Verwendung, speziell die Darstellung der Ester, hinlänglich rein.

0,1946 g gaben 0,068 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub>K:

K 15,60

Gefunden:

15,67 %.

**A. Benzoyldithiocarbazinsäureester.**

Für die Gewinnung der nachfolgend beschriebenen Ester kann man die Isolierung des Kaliumsalzes umgehen und sich mit bestem Erfolg der von Busch und Frey<sup>3)</sup> bei Phenyl-dithiocarbazinsäureestern angewandten Methode bedienen, d. h. man bringt unter Kühlung Benzhydrazid, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali (in konz. wäßriger Lösung), wie oben angegeben,

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss., Erlangen 1904.<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 50, 295. Wir fanden den Schmelzpunkt des reinen Hydrazids bei 116,5°, Curtius und Struve geben 112,5° an.<sup>3)</sup> Ber. 36, 1365 Fußnote.

in Alkohol zusammen und fügt, sobald Lösung eingetreten, die berechnete Menge Halogenalkyl hinzu. Die Einwirkung des letzteren erfolgt durchwegs schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie die bald beginnende Abscheidung von Halogenkalium anzeigt; der gewünschte Ester kann nach kürzerer oder längerer Zeit — je nach der Natur des Halogenalkyls — durch Zusatz von Wasser gefällt werden. Die schön krystallisierenden Benzoyldithiocarbazinsäureester fallen durchweg in guter Ausbeute an; es macht sich bei diesem Verfahren nur insofern eine Schwierigkeit geltend, als die Alkylierung häufig weiter geht und neben dem gewünschten Monoalkylester auch Dialkylester, d. h. bereits Hydrazone der Dithiokohlensäureester entstehen:



Man kann jedoch einerseits die Bildung dieser Dialkylverbindungen, die namentlich bei der Anwendung von Nitrobenzylchlorid mit Vorliebe entstehen, durch ganz allmählichen Zusatz des Halogenalkalis sehr zurückdrängen, andererseits bietet auch ihre Scheidung von den gewünschten Dithiocarbazinsäureestern keine besondere Schwierigkeit. Die Benzoyldithiocarbazinsäureester besitzen sämtlich saure Natur und werden selbst von wässrigem Natriumcarbonat glatt unter Salzbildung aufgenommen.

Benzoyldithiocarbazinsäure-methylester,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.NH.NH.CSSCH}_3$ .

10 g Benzylhydrazid, suspendiert in 30 ccm Alkohol, werden mit 7,5 g Schwefelkohlenstoff und 5 g Ätzkali (in wenig Wasser gelöst) unter Kühlung zusammengebracht. Alsdann läßt man 11 g Jodmethyl unter Umschütteln einfließen, worauf der Methylester bald auszukrystallisieren beginnt; nach einiger Zeit wird er durch reichlich Wasser vollends gefällt, wodurch zugleich das entstandene Jodkalium in Lösung gebracht wird. Ausbeute: 16 g (ca. 80% der berechneten).

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Ester Haufwerke von feinen, weißen Nadelchen, die bei 170° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger leicht in Chloroform;

in Benzol und Äther ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Petroläther.

0,1178 g gaben 0,2075 g CO<sub>2</sub> und 0,0494 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1448 g gaben 16,1 ccm N bei 18° und 789 mm.  
 0,1795 g gaben 3677 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ON <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	47,79	48,04 %
H	4,42	4,70 "
N	12,89	12,80 "
S	29,87	28,18 "

**Benzoyldithiocarbazinsäure-äthylester,**  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.NHCS<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

aus Benzoyldithiocarbazinsäurem Kali und Bromäthyl. Der Ester fällt als gelbliches Öl an, das jedoch in Eiswasser langsam erstarrt. Nachdem das Produkt durch Abpressen auf Ton von öligen Bestandteilen befreit, wurde es aus Benzol umkrystallisiert und so in zu Drusen verwachsenen, wasserhellen, glasglänzenden Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 104° lag; aus Alkohol schießen farblose, glänzende Nadeln an. Es ist in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich, auffallenderweise auch in Benzol im Gegensatz zum Methylester, der von diesem Lösungsmittel nur schwer aufgenommen wird; wir vermuteten deshalb zunächst, daß sich bei der Äthylierung direkt der Diäthylester gebildet habe, da die Hydrazone C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.N:C(SR)<sub>2</sub> meist in Benzol leicht löslich sind; die stark saure Natur der Verbindung wie die Analyse ließen jedoch keinen Zweifel, daß wir tatsächlich den oben bezeichneten Ester in Händen hatten.

0,1582 g gaben 15,85 ccm N bei 14° und 720 mm.  
 0,1868 g gaben 0,3615 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	11,86	11,86 %
S	26,86	26,86 "

**Benzoyldithiocarbazinsäure-benzylester,**  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.NHCS<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

aus benzoyldithiocarbazinsäurem Kali und Benzylchlorid. Um die Bildung des Hydrazons nach Möglichkeit zu vermeiden, läßt man in die auf 10° abgekühlte alkoholische Lösung des

52 Busch u. Starke: Benzoylhydrazone.

Kalisalzes das Halogenalkyl ganz langsam unter stetem Bewegen der Flüssigkeit eintropfen. Das Rohprodukt wird in verdünntem Alkohol (2 Teile Alkohol und 1 Teil Wasser) unter Zusatz von etwas Ammoniak gelöst, wobei vorhandener Dibenzylester zurückbleibt. Der aus dem Filtrat mit Salzsäure und reichlich Wasser gefällte Monoester schießt aus Alkohol in weißen Nadelchen an, die bei 151° schmelzen. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol in der Wärme, unlöslich in Petroläther.

0,1501 g gaben 12,2 ccm N bei 16° und 788 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2S_2$ :	Gefunden:
N 9,27	9,26 %.

Das als Nebenprodukt entstandene

Hydrazon,  $C_6H_5.CO.NH.N:C(S.CH_2.C_6H_5)_2$ ,

krySTALLISIERT aus Chloroform-Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 114°. Sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Äther, schwer löslich in Alkohol.

0,1551 g gaben 10,00 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}ON_2S_2$ :	Gefunden:
N 7,14	7,84 %.

Benzoyldithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester,  
 $C_6H_5.CO.NH.NH.OS_2.CH_2.C_6H_4.NO_2$ ,

aus benzoyldithiocarbazinsäurem Kali und p-Nitrobenzylchlorid. Auch hier ist die oben beobachtete Vorsicht beim Zusammenbringen des Halogenalkyls mit dem Kalisalz geboten, sonst entsteht der Dialkylester sogar fast ausschließlich. Das als Rohprodukt anfallende Gemenge läßt sich sowohl in der oben angegebenen Weise mittels ammoniakhaltigem, verdünntem Alkohol trennen als auch mittels Chloroform; der gewünschte Monoester löst sich in der Wärme nur sehr schwer.

Der Benzoyldithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester, aus ammoniakalisch-alkoholischer Lösung durch verdünnte Mineralsäure ausgefällt, ist leicht löslich in siedendem Alkohol und kristallisiert aus dieser Lösung in Nadeln vom Schmp. 179°; von Chloroform und Benzol wird er nur in geringer Menge aufgenommen.

0,1879 g gaben 0,2587 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:  
S 18,44

Gefunden:  
18,21 %.

Der Di-nitrobenzylester, das Hydrazone



das als Rückstand bei der Behandlung des oben erhaltenen Rohproduktes mit ammoniakalischem Alkohol bleibt, bzw. bei dessen Extraktion mit Chloroform von dem Solvens aufgenommen wird, ist schwer löslich in Alkohol, dagegen ziemlich leicht in siedendem Benzol und Chloroform, auch löslich in Äther, kaum in Petroläther. Aus Chloroform-Alkohol setzt dieser Ester sich in farblosen Stäbchen oder Säulen vom Schmp. 157° ab.

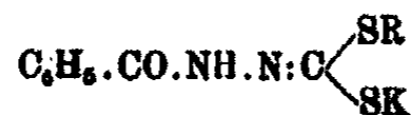
0,1914 g gaben 0,1822 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:  
S 18,27

Gefunden:  
18,08 %.

**B. Benzoylhydrazone  
gemischter Dithiokohlensäureester.**

Für die Darstellung der Benzoylhydrazone hat sich nachfolgendes Verfahren allgemein bewährt. Zu dem in Alkohol suspendierten Benzoyldithiocarbaminsäureester läßt man aus einer Bürette die äquimolekulare Menge alkoholischen Kalis (in ca. 10prozent. Lösung) unter stetem Umschütteln eintropfen, wobei unter Umwandlung in die tautomere Hydrazoneform die Kalisalze der Ester

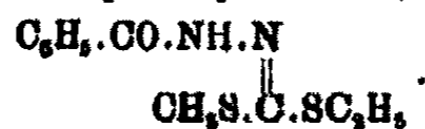


entstehen, die meist krystallinisch zur Abscheidung kommen. Alsdann fügt man die berechnete Menge Halogenalkyl in Substanz oder in alkoholischer Lösung hinzu, worauf innerhalb kurzer Frist die Reaktion unter Abscheidung von Halogenkalium einsetzt. Hatte sich das Kaliumsalz des Esters in fester Form abgeschieden, so wird die Flüssigkeit bis zur erfolgten Umsetzung kräftig geschüttelt; Erwärmen ist wegen der häufig sehr leicht erfolgenden Umlagerung der resultierenden Hydrazone nach Möglichkeit zu vermeiden.

Die neuen Hydrazone besitzen noch schwach saure Natur; sie lösen sich in alkoholischem Kali farblos bis gelblich, beim Verdünnen mit reichlich Wasser werden die Salze zerlegt und man erhält die Ester unverändert zurück; werden die alkoholischen Lösungen jedoch erwärmt, so tritt partielle Spaltung unter Abgabe von Merkaptan ein. Von alkoholischem Kali werden die p-Nitrobenzylester zunächst mit gelber bis orange-gelber Farbe aufgenommen, die durch teilweise Abspaltung von Nitrobenzylmerkaptan bald in Dunkelrot übergeht.

Die Benzoylhydrazone lösen sich durchweg sehr leicht in Chloroform, auch leicht in siedendem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Bei der Bezeichnung der Isomeren ist das erst eingeführte Alkyl vorangesetzt und im Hinblick auf die bei den entsprechenden Phenylhydrazonen gemachten Erfahrungen in der Formel in die Synstellung gebracht.

Benzoylhydrazon des Dithiokohlensäure-  
methyläthylesters,



A aus Benzoyldithiocarbazinsäuremethylester und Jodäthyl. Nachdem die Flüssigkeit etwa 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur gestanden, bringt man das ausgeschiedene Jodkalium durch Zusatz von Wasser in Lösung, kühlt in Eiswasser und säuert die alkalische Lösung mit Essigsäure an. Alsdann fügt man weiter Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu und nun Äther, bis wieder Klärung erfolgt. Beim Verdunsten des Äthers krystallisiert das Hydrazon in farblosen Nadeln aus, die von den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Petroläther leicht aufgenommen werden. Nochmals aus Benzol-Petroläther oder verdünntem Alkohol unter den oben angegebenen Kautelen umkrystallisiert, bildet das Hydrazon wohlausgebildete, wasserhelle Nadeln vom Schmp. 46°–47°.

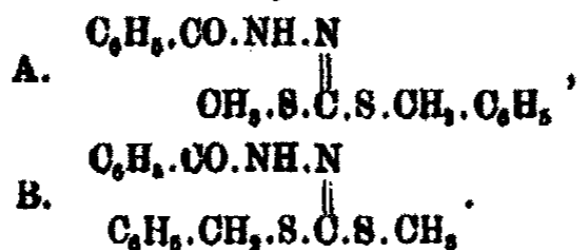
0,2489 g gaben 24,85 ccm N bei 18° und 728 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}_2$ :	Gefunden:
N            11,02	11,22 %.

B. Aus Benzoyldithiocarbazinsäureäthylester und Jodmethyl entstand ein schwach gelbliches Öl, dessen verdünnt

alkoholische Lösung bei niedriger Temperatur einige Kryställchen abchied, die sich durch ihren Schmelzpunkt als identisch mit obigem Hydrazon erwiesen. Das Hauptprodukt fiel stets wieder als Öl an; diese zweite Form des Hydrazons besitzt also allem Anschein nach einen sehr niedrigen Schmelzpunkt.

Benzoylhydrazone des Dithiokohlensäure-methylbenzylesters,



A aus Benzoyldithiocarbaminsäuremethylester und Benzylchlorid. Da das Chlorid bei gewöhnlicher Temperatur zu träge reagiert, wurde die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang auf 40°—50° erwärmt, nachdem sich gezeigt hatte, daß bei dieser Temperatur die Isomerisation des Hydrazons nicht oder nur in minimalem Betrage vor sich geht. Das durch Wasser gefällte Reaktionsprodukt bildete eine mit Öl durchtränkte Krystallmasse, die durch Digerieren mit wenig Äther von dem anhaftenden Öl befreit werden konnte. Das Hydrazon löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, beim Erwärmen auch leicht in Alkohol wie in Äther und krystallisiert aus letzteren in derben Nadeln vom Schmp. 69°.

0,1557 g gaben 12,8 ccm N bei 18° und 728 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	8,86	9,06 %.

B aus Benzoyl-dithiocarbaminsäure-benzylester und Jodmethyl. Diese Form krystallisiert aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln, zuweilen auch in mehr blättrigen Krystallen; sie schmilzt bei 104°, löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, auch leicht in Äther, erheblich schwerer in Alkohol.

0,1639 g gaben 12,85 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	8,86	8,89 %.

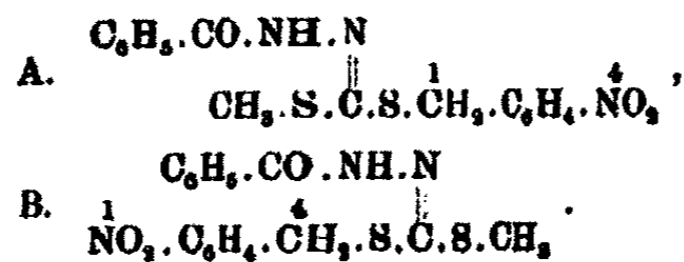
Im Schmelzfluß stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen ein, in welchem die höher schmelzende



zu überwiegen scheint, jedoch entstehen beim Schmelzen viel ölige Zersetzungsprodukte, so daß eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation sich schwer durchführen läßt; das Gemenge schmilzt zwischen 85°—90°. Auch einstündiges Erwärmen in Alkohol hat eine partielle Umlagerung im Gefolge.

In alkoholischem Kali lösen sich beide Isomere gleich leicht; auch nach 24 stündigem Stehen wurden aus den farblosen, deutlich nach Mercaptan riechenden Lösungen die Hydrazone beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure in nahezu der angewandten Menge zurückgewonnen; übrigens krystallisieren die Hydrazone bei reichlichem Wasserzusatz auch aus der alkalischen Lösung langsam aus, da die Salze, wie oben bemerkt, zerfallen. Erwärmt man die alkalisch-alkoholischen Lösungen, so macht sich bei A Methylmercaptan, bei B mehr der fast noch unangenehmere, typische Geruch des Benzylmercaptans bemerkbar; leider wurden hierbei immer nur übel riechende Öle als Reaktionsprodukte erhalten; auch bei Siedetemperatur erweisen sich beide Hydrazone gegen alkoholisches Kali noch recht widerstandsfähig, so daß erst bei längerem Kochen eine vollkommene Spaltung zu konstatieren war.

Benzolhydrazone des Dithiokohlensäure-methyl-p-nitrobenzylesters.



A<sup>1)</sup> aus Benzoyldithiocarbaminsäure-methylester und p-Nitrobenzylchlorid. Aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten, glänzenden, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 117°—118°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, etwas schwerer in siedendem Alkohol, schwer löslich in Äther.

0,2102 g gaben 21,7 ccm N bei 18° und 748 mm.  
0,2174 g gaben 0,2778 g BaSO<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> Dargestellt und analysiert von Herrn Hans Fehn.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_2S_2$ :		Gefunden:
N	11,68	11,65 %
S	17,78	17,57 „

B aus Benzoyl-dithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester und Jodmethyl. Weiße Nadelchen (aus Alkohol) vom Schmp.  $141^\circ$ , die in den verschiedenen Solventien allgemein etwas schwerer löslich sind wie A.

0,1560 g gaben 16,05 ccm N bei  $14^\circ$  und 728 mm.

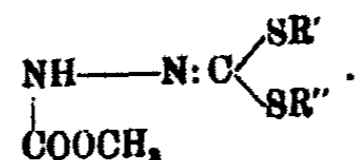
Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_2S_2$ :		Gefunden:
N	11,68	11,59 %

Über ihren Schmelzpunkt erhitzt, lagern sich auch die beiden vorliegenden Isomeren teilweise ineinander um, wobei der Gleichgewichtszustand in der Schmelze bald erreicht ist, bei dem niedrig schmelzenden schon innerhalb weniger Minuten. Aus der alkoholischen Lösung der Schmelze scheidet sich das etwas schwerer lösliche B zunächst ab, während A neben öligen Zersetzungsprodukten in der Mutterlauge verbleibt und seine Isolierung deshalb schwieriger ist. Längeres Kochen in Alkohol führt ebenfalls partielle Umlagerung herbei.

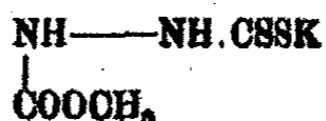
In alkoholischem Kali lösen sich beide Formen zunächst gelb bis orange, die Farbe geht dann über Gelbrot schließlich in Dunkelrot über. Dieser Vorgang vollzieht sich in der Wärme fast momentan, bei gewöhnlicher Temperatur bei A innerhalb weniger Augenblicke, bei B hingegen bedarf es geraumer Zeit (ca. 10 Minuten).

Darnach scheint unter dem Einfluß des Alkalis die Abspaltung von Nitrobenzylmercaptan — denn um eine solche handelt es sich — bei A leichter zu erfolgen wie bei B. Leider ließ sich der Spaltungsprozeß nicht aufklären, da aus der Reaktionsflüssigkeit sowohl direkt auf Zusatz von Wasser, wie auch beim Ansäuern des Filtrates immer nur ein orange-braunes, amorphes Produkt gefällt wurde, das in eine einheitliche, krystalline Form nicht überzuführen war.

Die folgenden Versuche bezweckten die Gewinnung des Carbomethoxyhydrazons eines Dithiokohlensäureesters,



Der erste Schritt auf diesem Wege, die Darstellung des  
Carbomethoxy-dithiocarbaminsäuren Kaliums,



aus dem von Diels und Fritsche<sup>1)</sup> unlängst zur Kenntnis gebrachten Hydrazincarbonsäuremethylester (Carbazinsäuremethylester), Schwefelkohlenstoff und Ätzkali, bot keine Schwierigkeit.

4 g Ester wurden in 10 ccm absoluten Alkohols gelöst, 3,4 g Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) und nun sofort 25 ccm eines 10prozent. alkoholischen Kalis unter Kühlung hinzugefügt, worauf sich das Kaliumsalz ziemlich schnell abscheidet; es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. Aus gewöhnlichem Alkohol läßt es sich umkristallisieren und bildet dann kleine weiße Nadelchen.

0,1748 g, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht, gaben 0,0741 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{K}$ :

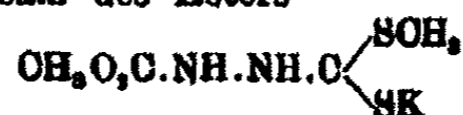
K 19,15

Gefunden:

19,02 %.

Wird das Kaliumsalz in Alkohol suspendiert und mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl zusammengebracht, so geht die Umsetzung alsbald vor sich, das Salz geht in Lösung und an seiner Statt kommt Jodkalium zur Abscheidung. Der nach einiger Zeit durch Wasser gefällte

Carbomethoxy-dithiocarbaminsäuremethylester bildet ein ziemlich dünnflüssiges, gelbliches Öl, das auch bei starker Abkühlung nicht fest wurde. Als wir dasselbe in Alkohol mit der berechneten Menge Kalilauge zusammenbrachten, wurde das Kaliumsalz des Esters



abgeschieden; ohne dies zu isolieren, gaben wir p-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.), gelöst in wenig Alkohol, zu der Flüssigkeit. An der bald erfolgenden Ausscheidung von KCl ließ sich erkennen, daß die Alkylierung vor sich ging. Da das gewünschte Hydrazone jedoch wieder als nicht erstarrendes Öl anfiel, standen wir von weiteren Versuchen mit der Carbomethoxy-dithiocarbaminsäure ab.

<sup>1)</sup> Ber. 44, 3022.

Über Alkylidenhydrazone von gemischten Dithio-  
kohlen säureestern.

Bearbeitet mit Martin Starke.

A. Dithiocarbazinsäureester,  $\text{NH}_2\text{.NH.CS.SR}$ .

Behufs Gewinnung dieser Ester haben wir zunächst das  
dithiocarbazinsäure Kalium,  $\text{NH}_2\text{.NH.CS}_2\text{K}$ ,

aus Hydrazin, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali zu erhalten ge-  
sucht. Dabei zeigte sich, daß dieses Salz immer im Gemenge  
mit dem von Curtius und Heidenreich<sup>1)</sup> bereits beschrie-  
benen Diammoniumsalz anfällt, wenn man nach der bei der  
Bereitung von dithiocarbazinsäuren Kalisalzen bisher üblichen  
Methode arbeitet; jedoch kann man die Bildung des Di-  
ammoniumsalzes in einfachster Weise auf ein Minimum be-  
schränken, indem man Hydrazin und Alkali zusammenbringt  
und dann erst Schwefelkohlenstoff hinzufügt.

Zu 4 g Hydrazinhydrat läßt man 26 ccm eines 10prozent.  
absol. alkoholischen Kalis fließen und kühlt auf Eistemperatur  
ab, dann fügt man 6,4 g Schwefelkohlenstoff, mit dem gleichen  
Volumen absol. Alkohol verdünnt, in kleinen Portionen hinzu,  
wobei man Sorge trägt, daß die Flüssigkeit sich nicht über 80°  
erwärmt. Das zunächst als hellgelbes Öl abgeschiedene Ka-  
liumsalz erstarrt in Eis krystallinisch. Zur Reinigung wird  
es zunächst durch Abpressen zwischen Filtrierpapier nach  
Möglichkeit von anhaftendem Öl befreit und kann nun aus  
gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert werden, wobei etwa  
vorhandenes Diammoniumsalz im Alkohol verbleibt; bei dem  
Lösen des Salzes soll man jedoch nicht über 50° erwärmen,  
auch darf der Alkohol keineswegs mit Wasser verdünnt werden,  
da das Salz sonst zerfällt, bzw. nicht mehr auskrystallisiert.  
Man erhält das Salz aus Alkohol in kleinen, weißen Nadel-  
chen, die sich an der Luft mit der Zeit rot färben, während  
sie im Exsiccator über Schwefelsäure lange in reinem, ge-  
ruchlosem Zustande verharren; sie sind sehr schwer löslich in  
absolutem Alkohol, leichter in gewöhnlichem Alkohol und leicht

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 52, 486.

60 Busch u. Starke: Über Alkylidenhydrazone.

löslich in Wasser. Für die Analyse wurde ein dreimal aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat verwandt.

0,1058 g gaben 0,0828 g  $K_2SO_4$ .

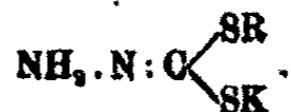
Berechnet für  $OH_2N_2S_2K$ :  
K 26,76

Gefunden:  
26,55 %.

Die nachfolgend beschriebenen Dithiocarbazinsäureester entstehen ganz glatt bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf das Kaliumsalz der Säure, jedoch kann man bei der Bereitung der Ester auf die Isolierung des Salzes verzichten. Man verfährt dann folgendermaßen:

Hydrazinhydrat wird mit dem fünffachen Volumen Alkohol verdünnt, die monomolekulare Menge Ätzkali, gelöst in möglichst wenig Wasser, hinzugegeben und nun in die eiskalte Lösung ein Gemisch aus gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) und Alkohol langsam eingegossen, wobei das Kaliumsalz der Dithiocarbazinsäure sich wieder ölig zu Boden setzt. Jetzt wird die berechnete Menge Halogenalkyl in Substanz oder in alkoholischer Lösung eingetragen und die Umsetzung durch kräftiges Schütteln der Flüssigkeit zu Ende geführt. Die mittels Wasser abzuschheidenden Ester fallen durchweg in guter Ausbeute an.

Die Ester zeigen als Hydrazinderivate noch deutlich basische Eigenschaften, bilden aber auch mit Alkalien Salze unter Umlagerung in die tautomere Hydrasonform



Bei längerem Liegen an der Luft fallen sie der Zersetzung anheim, doch sind sie im Exsiccator über Schwefelsäure oder im zugeschmolzenen Rohr lange Zeit haltbar.

Bemerkenswert ist, daß bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf dithiocarbazinsaures Kalium im Gegensatz zu den Erfahrungen bei analogen Salzen (vgl. die vorhergehende Abhandlung) die Bildung von Dialkylderivaten, d. h. Hydrasonen der Form  $NH_2.N:C(SR)_2$ , nicht beobachtet wurde.

Dithiocarbazinsäuremethylester,  $NH_2.NH.CS_2.CH_3$ , aus dithiocarbazinsaurem Kalium und Jodmethyl. Der Ester krystallisiert aus Benzol in farblosen, derben Prismen oder

Busch u. Starke: Über Alkylidenhydrazone. 61

Stäbchen, die bei 70° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther; in siedendem Alkohol zerfällt der Ester langsam.

0,1224 g gaben 24,78 ccm N bei 16,2° und 737 mm.

0,1623 g gaben 0,6186 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:

N 22,95  
S 52,46

Gefunden:

22,88 %  
52,86 „

Der Äthylester wurde als gelbliches, nicht fest werdendes Öl erhalten.

Dithiocarbazinsäurebenzylester, NH<sub>2</sub>.NHOS<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus dithiocarbazinsaurem Kalium und Benzylchlorid. Die Umsetzung verläuft ziemlich träge. Zum Umkrystallisieren eignet sich nur Benzol, da der Ester in Alkohol beim Erwärmen partieller Zersetzung anheimfällt; man erhält glänzende, weiße Nadelchen vom Schmp. 125°; aus nicht zu konzentrierter Lösung bilden sich wasserklare, diamantglänzende, prismatische Nadeln, meist vierseitige Stäbchen. In Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, löslich in Äther, leicht in Chloroform. Im geschlossenen Gefäß ist die Verbindung sehr lange haltbar.

0,1228 g gaben 15,8 ccm N bei 21° und 720 mm.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:

N 14,14

Gefunden:

14,18 %

Dithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester,  
NH<sub>2</sub>.NH.OS<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>,

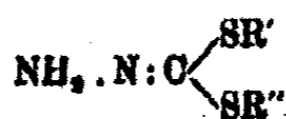
aus dithiocarbazinsaurem Kalium und p-Nitrobenzylchlorid. Im Vergleich zu den oben beschriebenen ist der Nitrobenzylester sehr beständiger Natur. Er läßt sich ohne wesentliche Verluste aus siedendem Alkohol umkrystallisieren und wird dabei in schwach gelblichen Nadelchen vom Schmp. 149° gewonnen. Aus siedendem Benzol fielen zunächst gelbe Krystalle an, die keinen einheitlichen Schmelzpunkt aufwiesen, als zweite und dritte Krystallisation schwach gelbliche Blättchen, die wieder den oben angegebenen Schmp. 143° besaßen. Löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwerer in Benzol und sehr wenig in Äther.

62 Busch u. Starke: Über Alkylidenhydrazone.

0,1071 g gaben 16,28 ccm N bei 19,7° und 736 mm.  
 0,1678 g gaben 0,8167 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	17,28	17,86 %
S	26,83	26,17 „

Da die durch weitere Alkylierung obiger Ester resultierenden Hydrazone



nicht in krystalliner Form gewonnen werden konnten, so nahmen wir aus dem eingangs angeführten Grunde von weiteren Versuchen nach dieser Richtung hin Abstand.

B. Alkylidendithiocarbazinsäureester,  
 R.CH:N.NH.OS<sub>2</sub>.R'

Die Dithiocarbazinsäureester vereinigen sich mit Aldehyden meist außerordentlich leicht unter mehr oder minder deutlicher Wärmeentwicklung und Abscheidung von Wasser. Zweckmäßig läßt man die Kondensation in Alkohol sich vollziehen, indem man die äquimolekulare Mengen der Komponenten enthaltende Lösung zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, worauf das Kondensationsprodukt beim Erkalten der Flüssigkeit meist in fast reiner Form auskrystallisiert. Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Wasser gefällt werden und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls rein. Die Gesamtausbeute ist durchwegs eine gute. Diese beständigen und durch vorzügliches Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Alkylidenverbindungen bilden sich so außerordentlich leicht und glatt, daß sie meist sogar in guter Ausbeute anfallen, wenn man alle Komponenten in der Reihenfolge Hydrazin, Ätzkali, Schwefelkohlenstoff, Halogenalkyl und Aldehyd in äquimolekularen Mengen in Alkohol zusammenbringt; man hat dabei nur der für die jeweilige Umsetzung erforderlichen Zeit und Temperatur, wie sie den bisherigen Mitteilungen zu entnehmen sind, einigermaßen Rechnung zu tragen, d. h. man läßt zunächst aus Hydrazin, Ätzkali und Schwefelkohlenstoff unter Kühlung das dithiocarbazinsäure Kali sich bilden, schüttelt dann bei ge-

wöhnlicher Temperatur mit dem betreffenden Halogenalkyl und erwärmt nach beendeter Alkylierung schließlich mit dem letzten Komponenten, dem Aldehyd, kurze Zeit auf dem Wasserbade.

Den Alkyliendithiocarbazinsäureestern ist, ihrer Konstitution entsprechend, die Fähigkeit zur Salzbildung mit Basen durch Umlagerung in die tautomere Form



erhalten geblieben. Wie bei den Dithiocarbazinsäureestern sind auch hier die Salze nur in Alkohol beständig. Ihre alkoholische Lösung ist schwach gelb, die der Nitrobenzyl-derivate dunkelgelb bis rotgelb, auch konnten von letzteren einige in Substanz gefaßt werden. Beim Schmelzen oder einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzen sich die neuen Ester langsam, wobei übelriechende, Schwefelwasserstoff- und mercaptanhaltige Gase entweichen. Durch den Eintritt des Aldehydrestes in die Molekel hat der Carbazinsäurekomplex ganz erheblich an Beständigkeit zugenommen, so daß selbst unter dem Einfluß von Mineralsäuren eine Aufspaltung nur langsam erfolgt.

**Benzal-dithiocarbazinsäuremethylester,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.NH.CSS.CH<sub>3</sub>,**

aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Benzaldehyd. Der Ester schießt aus Alkohol in fast farblosen Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche an, die bei 157,5° unter Zersetzung schmelzen; beim langsamen Abkühlen der alkoholischen Lösung bilden sich große, schön ausgebildete, glasglänzende Nadeln. In Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich, auch in Chloroform, schwerer in Äther und sehr wenig in Petroläther. Die Lösungen in Alkohol und namentlich die in Benzol sind in der Wärme gelb, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Läßt man die Krystallisation des Esters in der Wärme erfolgen, d. h. durch langsames Abdunsten des Benzols auf dem Wasserbade, so wird ein Haufwerk gelblicher Krystalle abgeschieden, deren Schmelzpunkt jedoch der gleiche wie der der farblosen Produkte ist.

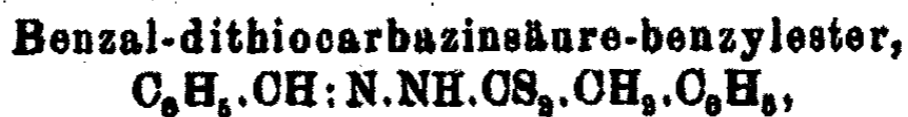


64 Busch u. Starke: Über Alkyliidenhydrazone.

0,1517 g gaben 18,1 ccm N bei 16,5° und 781 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2S_2$ :	Gefunden:
N 18,88	18,84 %

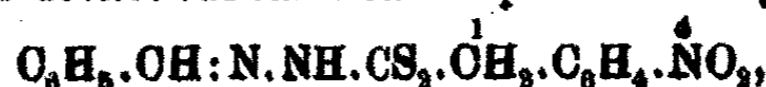
Der Methylester läßt sich auch sehr gut nach der oben angegebenen Methode direkt aus Hydrazin, Ätzkali, Schwefelkohlenstoff, Jodmethyl und Benzaldehyd bereiten.



aus Dithiocarbazinsäurebenzylester und Benzaldehyd. Weiße, glänzende Nadelchen (aus Benzol) vom Schmp. 178,5°. Löslich in Chloroform und siedendem Benzol, schwerer in Alkohol, weniger leicht in Äther. Die heißen Lösungen sind gelb, die kalten fast farblos.

0,1456 g gaben 12,82 ccm N bei 21,5° und 787,5 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2S_2$ :	Gefunden:
N 9,79	9,72 %



aus Dithiocarbazinsäurenitrobenzylester und Benzaldehyd. Der Ester krystallisiert aus Eisessig, von dem in der Wärme größere Mengen aufgenommen werden, in langen, weißen, biegsamen Nadeln vom Schmp. 187°—188°. Schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Benzol und Äther, auch Chloroform vermag nur wenig aufzunehmen.

0,1172 g gaben 13,98 ccm N bei 22° und 785 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2N_2S_2$ :	Gefunden:
N 12,69	12,99 %



aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Anisaldehyd. Durchsichtige, farblose, strahlig verwachsene, spießige Krystalle oder Säulen (aus Alkohol), die bei 167° unter Blasenwerfen zu einem dunkelgelben Öl schmelzen. Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

0,1541 g gaben 15,6 ccm N bei 14° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ON_2S_2$ :	Gefunden:
N 11,67	11,68 %

Die Lösungen in Benzol und Alkohol sind in der Wärme gelb, werden beim Abkühlen aber wieder farblos; die Erscheinung, welche hier noch markanter zutage tritt wie beim Benzal-

dithiocarbazinsäuremethylester, ließ zunächst vermuten, daß in der Wärme eine besondere Form existiere. Wir ließen deshalb die Krystallisation bei höherer Temperatur sich vollziehen, indem eine bei Siedetemperatur gesättigte Xylollösung in siedendes Wasser gestellt wurde, wobei dann tatsächlich aus der dunkelgelben Flüssigkeit hell kanariengelbe Krystalle zur Abscheidung kamen. Dieselben zeigten jedoch den gleichen Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial, auch war unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen, daß die Färbung keine ganz gleichmäßige war, sondern die Krystalle hier und da wolkig durchzog.

Herr Prof. Lenk, dahier, hatte die Güte, beide Präparate auf ihr optisches Verhalten zu prüfen und teilt uns darüber mit: „Sowohl die weißen wie die gelben Kryställchen zeigen schräg endende, schlanke Prismen von monoklinem Habitus. Licht- und Doppelbrechung erweisen sich als gleich; die Auslösung erfolgt bei beiden genau in einem Winkel von 40° zur Längsachse; demnach sind beide als identisch anzusehen.“

Die Färbung scheint also dadurch bedingt zu sein, daß in der Wärme sich ein gewisser Teil der Substanz in ein gelbes Produkt umwandelt. Übrigens entfärbt sich eine Xylollösung, die kurze Zeit zum Sieden erhitzt war, beim Erkalten nicht mehr wie dies bei Benzollösungen der Fall ist, auch ist aus ersterer der Hydrazonester nicht mehr zurückzugewinnen, auf Zusatz von Petroläther wird vielmehr ein dunkelgelbes, zähflüssiges Öl gefällt. Die Versuche, das gelbe Umwandlungsprodukt in reiner Form zu fassen, sollen wieder aufgenommen werden.

**m-Nitrobenzal-dithiocarbazinsäure-methylester,**  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{OS}_2 \cdot \text{CH}_3$ ,

aus Dithiocarbazinsäure-methylester und m-Nitrobenzaldehyd. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in schön diamantglänzenden, zitronengelben Nadeln, die bei 192°–193° unter Aufschäumen schmelzen. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, auch ziemlich schwer in Chloroform, leichter in siedendem Benzol und Aceton.

0,1846 g gaben 20,1 ccm N bei 21° und 786 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ :	Gefunden:
N	16,47
	16,48 %

Kaliumsalz,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{K}$ . Fügt man zur alkoholischen Lösung oder Suspension obigen Methylesters alkoholisches Kali, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb und erfüllt sich bald mit seidigen, goldgelben Nadelchen, die sich an der Luft unter Verwittern bald orange färben. In Wasser wird das Salz momentan zerlegt.

66 Busch u. Starke: Über Alkylidenhydrazone.

0,8217 g gaben 0,0944 g  $K_2SO_4$ .

Berechnet für  $C_8H_8O_2N_2S_2K$ :

K 18,84

Gefunden:

18,17 %.

m-Nitrobenzaldithiocarbaminsäureäthylester,  
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ .

Da der Dithiocarbaminsäureäthylester, wie bereits angeführt, ein nicht weiter zu reinigendes Öl bildet, so haben wir das oben bezeichnete Kondensationsprodukt nach der direkten Methode (vgl. S. 62), ausgehend vom Hydrazinhydrat, dargestellt; die Methode wurde übrigens nicht nur hier, sondern auch bei den eben beschriebenen Alkylidenverbindungen durchweg mit gutem Erfolge benutzt. Der erhaltene Ester setzt sich aus Alkohol und Benzol in schwefelgelben Nadelchen ab, die bei  $173^\circ$  zu erweichen beginnen und bei  $176^\circ$  mit schwachem Blasenwerfen schmelzen; er verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie der Methylester.

0,1497 g gaben 21,67 ccm N bei  $21^\circ$  und 789 mm.

Berechnet für  $C_{11}H_{11}O_2N_2S_2$ :

N 15,81

Gefunden:

15,97 %.

Das Kaliumsalz krystallisiert aus Alkohol in langen, seidigen, gold- bis orangegelben Nadeln, die in Wasser sofort zerfallen.

m-Nitrobenzaldithiocarbaminsäurebenzylester,  
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH : N \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ,

aus Dithiocarbaminsäurebenzylester und m-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei  $162^\circ$ — $163^\circ$  schmelzen. Leicht löslich in Aceton, löslich in Chloroform, siedendem Alkohol und Benzol, auch löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther.

0,2058 g gaben 0,2896 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für  $C_{17}H_{15}O_2N_2S_2$ :

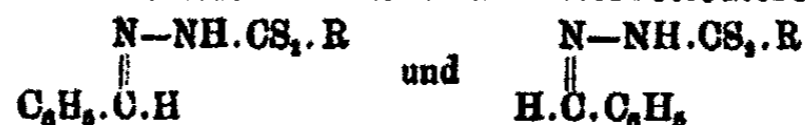
S 19,82

Gefunden:

19,88 %.

Auch der Benzylester bildet ein gut krystallisiertes Kaliumsalz, das aus Alkohol in schön kanariengelben, feinen Nadeln zur Abscheidung kommt.

Die eben beschriebenen Ester sollten nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie in den beiden stereoisomeren Formen



existieren können, doch gelang es einstweilen bei keinem Derivat eine zweite Form zu entdecken. Leider konnten Umlagerungen im Schmelzfluß wegen der Zersetzlichkeit der Ester bei höherer Temperatur nicht angestellt werden.



68 Busch u. Starke: Über Alkylidenhydrazone.

wieder in überwiegender Menge. Denselben Effekt erreicht man auch bei etwa einstündigem Kochen in Alkohol, doch fällt beim Erkalten der alkoholischen Lösung das Gemenge der Stereoisomeren so feinkristallinisch aus, daß eine Scheidung erst nach nochmaligem Umkrystallisieren in der oben angegebenen Weise möglich ist. A wird durch weiteres Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol vollkommen rein und einheitlich gewonnen und zeigt den oben angegebenen Schmp. 65°. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, bedeutend schwerer in Alkohol, kaum löslich in Petroläther.

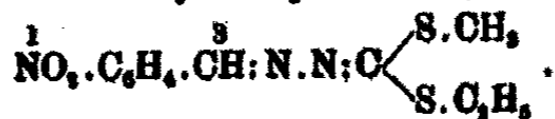
0,1800 g gaben 14,72 ccm N bei 15° und 746 mm.  
 Berechnet für  $C_{10}H_{10}N_2S_2$ : Gefunden:  
 N 9,88 9,40 %.

B aus Benzaldithiocarbazinsäurebenzylester und Jodmethyl. Hier entstehen, wie bereits bemerkt, ausschließlich die Nadeln vom Schmp. 95°—96°, die fast die gleiche Löslichkeit wie Form A aufweisen.

0,1624 g gaben 18,7 ccm N bei 21° und 785 mm.  
 Berechnet für  $C_{12}H_{12}N_2S_2$ : Gefunden:  
 N 9,88 9,82 %.

Das Benzal- sowohl wie das Anisalhydraxon des Dithiokohlensäuremethyl-äthylesters, deren Darstellung sowohl ausgehend von dem entsprechenden Dithiocarbazinsäuremethyl- wie äthylester in die Wege geleitet wurde, fielen als Öle an, die keine Neigung zum Krystallisieren zeigten, deshalb wandten wir uns den Nitrobenzalhydraxonen zu.

m-Nitrobenzalhydraxon des Dithiokohlensäuremethyläthylesters,

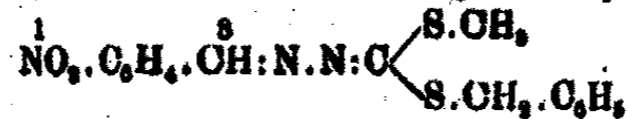


1. Methylierung des m-Nitrobenzalithiocarbazinsäureäthylesters mittels Jodmethyl. Der entstandene Methyläthylester krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 96°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, auch etwas löslich in Petroläther.

0,1198 g gaben 15,9 ccm N bei 17,5° und 782 mm.  
 Berechnet für  $C_{11}H_{11}O_2N_2S_2$ : Gefunden:  
 N 14,81 14,85 %.

2. Bei der Äthylierung des m-Nitrobenzalithiocarbazinsäuremethylesters mittels Bromäthyl entstand ein Hydraxon, das sich mit obigem identisch erwies; auch brachten Umlagerungsversuche uns das scheinbar außerordentlich labile Isomere nicht zu Gesicht.

m-Nitrobenzalhydraxon  
des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters,



Sowohl bei der Methylierung des Dithiocarbazinsäurebenzylesters wie bei der Benzylierung des Dithiocarbazinsäuremethylesters entstanden trotz aller Vorsicht bei den Operationen immer Gemische zweier Isomeren. Läßt man das Rohprodukt langsam aus Chloroform-Alkohol auskrystallisieren, so werden beide Formen deutlich erkennbar, die eine — weit überwiegend — bildet hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 107° bis 108°, die andere wasserhelle, prismatische Säulen vom Schmp. 102°—103°, letztere in so geringer Menge, daß sie nicht einmal zu einer Analyse hinreichte. Die hellgelben Nadelchen lösen sich leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther; Alkohol löst die Substanz erst bei Siedetemperatur in größerer Menge.

Analyse der Nadeln vom Schmp. 107°—108°.

0,1949 g gaben 20,48 ccm N bei 16° und 727 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ :

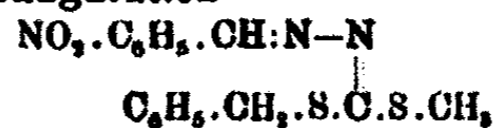
Gefunden:

N

12,17

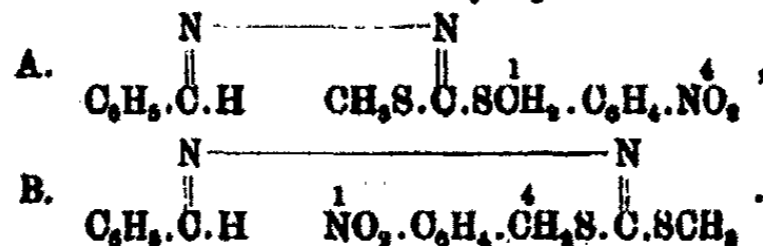
11,84 %.

Wenn ein Analogieschluß gestattet ist, so sollte nach den Erfahrungen bei den entsprechenden Benzalhydraxonen des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters der stabilen hochschmelzenden Form die Konfiguration



zukommen.

Benzalhydraxone  
des Dithiokohlensäuremethyl-p-nitrobenzylesters,



A aus Benzaldithiokohlensäuremethylester und p-Nitrobenzylchlorid.

Das Reaktionsprodukt enthält wieder beide Formen des Hydrazons, die man durch fraktionierte Krystallisation aus Äther-Alkohol trennt. Als erste Fraktion erhält man ein nahezu einheitliches Reaktionsprodukt, farblose, prismatische Stäbchen vom Schmp. 101°, dann kommen neben dieser Form glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 87° zur Abscheidung, die sich im Laufe der Untersuchung als die Form B erwiesen.

70 Busch u. Starke: Über Alkylidenhydrazone.

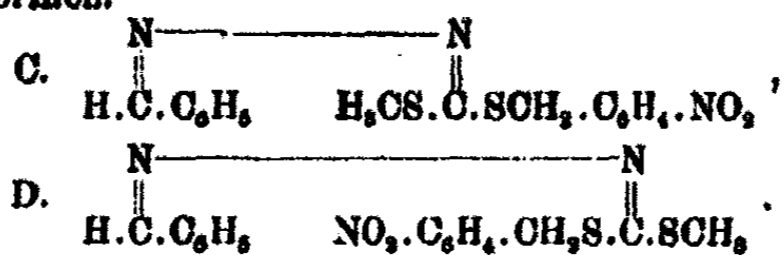
Solange die Blättchen in geringer Form vorliegen, lassen sie sich durch Waschen des Gemenges mit wenig kaltem Äther, von dem sie sehr viel leichter aufgenommen werden als die derben Stäbchen, leicht entfernen. Die hochschmelzende Substanz, Form A, ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Äther, Alkohol, kaum löslich in Petroläther.

0,1266 g gaben 13,85 ccm N bei 17° und 782 mm.  
 Berechnet für  $C_{12}H_{11}O_2N_2S_2$ :                      Gefunden:  
 N                      12,17                                              12,05 %.

B. Die Methylierung des Dithiokohlensäure-p-nitrobenzylesters mittels Jodmethyl führte ausschließlich zu den eben erwähnten, glänzenden, weißen Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol oder Benzol-Petroläther glatt bei 87° schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Äther, auch ziemlich leicht in siedendem Alkohol, schwer in Petroläther.

0,1425 g gaben 15,55 ccm N bei 19° und 786 mm.  
 Berechnet für  $C_{12}H_{11}O_2N_2S_2$ :                      Gefunden:  
 N                      12,17                                              12,14 %.

Sowohl in siedendem Alkohol wie im Schmelzfluß erfahren beide Isomere eine partielle Umlagerung; man erhält in jedem Falle ein Gemenge aus annähernd gleichen Teilen beider Formen.



Bei der eingangs erörterten Umwandlung in die beiden vorstehenden Formen kann man sowohl von dem Isomeren A wie von B ausgehen, und zwar liefert der unter dem Einfluß von Alkali einsetzende Prozeß die beiden neuen Isomeren annähernd in der Menge des angewandten Ausgangsmaterials, wobei man es ganz in der Hand hat, vorwiegend die eine oder die andere Form entstehen zu lassen. 2 g Hydrazon (A oder B) werden in 150 ccm Alkohol gelöst, ca. 2 ccm alkohol. Kali (10prozentig) hinzugefügt und die gelbrote Flüssigkeit noch etwa 20 Minuten lang bei 60°—70° erhalten. Größere Mengen Alkali und längeres Sieden der alkalisch-alkoholischen Lösung sind zu vermeiden, da das Hydrazon sonst eine partielle Spaltung unter Abgabe von Merkaptan erfährt und ein stark verunreinigtes Umlagerungsprodukt anfällt. Wird die alkalische Flüssigkeit nun mittels Essigsäure neutralisiert und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheidet sich im Verlauf von einigen Stunden eine gelbe Krystallmasse ab, die überwiegend aus Form C besteht. Behufs Trennung

und Reinigung löst man das Produkt in Chloroform, setzt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und läßt das Solvens im geneigten Erlenmeyerkolben abdunsten; dabei krystallisiert dann Hydrazon O in schönen, citronengelben, sechseckigen Tafeln aus, die häufig langgestreckt, als flache, an beiden Enden gleichmäßig zugespitzte Stäbe erscheinen. Die Substanz erweicht bei 158° und schmilzt glatt bei 154°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, weniger leicht in Äther, ziemlich schwer löslich in Alkohol und schwer in Petroläther.

0,1176 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 727 mm.

0,2029 g gaben 0,2771 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:

N	12,17	Gefunden:
S	18,55	12,15 %
		18,77 „

Aus der Mutterlauge von C krystallisiert in meist ganz geringer Menge das Isomere D in farblosen, seidenglänzenden Nadeln aus, dagegen erhält man diese Form vorwiegend, wenn man bei der Umlagerung von A oder B das Alkali kurze Zeit einwirken läßt, d. h. das alkohol. Kali zu der siedenden alkoholischen Lösung gibt und die Flüssigkeit nur 1—2 Minuten weiter erwärmt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser bis zur Trübung und fügt Äther bis zur Klärung hinzu, worauf langsam die Abscheidung schwach gelblicher Nadelchen beginnt. Das so gewonnene Produkt besteht fast ausschließlich aus Hydrazon D. Aus Chloroform-Alkohol schießt es in langen, fast farblosen, seidigen Nadeln an, während man aus Benzol-Petroläther schöne, durchsichtige Säulen züchten kann. Diese Hydrazonform beginnt über 135° unter Gelbfärbung zu erweichen, schmilzt unscharf über 140° zusammen und erstarrt zum größten Teil sofort wieder zu einer gelben Krystallmasse, die nun bei 151°—152° zu einem klaren, gelben Öl schmilzt; in Schwefelsäure von 148° getaucht, schmilzt sie glatt zu einem Öl, das bald wieder erstarrt.

0,1007 g gaben 10,9 ccm N bei 14° und 738 mm.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:

N	12,17	Gefunden:
		12,25 %

Wie das eben geschilderte Verhalten schon erkennen läßt, beginnt bei höherer Temperatur die Umlagerung in das gelbe Isomere C. Die Löslichkeit von D ist ähnlich der von C, doch wird es von Alkohol leichter aufgenommen. Eine Trennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation mittels Chloroform-Alkohol oder Benzol-Petroläther führt nur dann zum Ziel, wenn in dem Gemisch eine Form in geringer Menge vorhanden; diese wird dann in den Mutterlauge zurückgehalten. Für die Reindarstellung der beiden Formen sind deshalb die genannten Solventien durchaus geeignet.



**Umlagerungen.** 1. Bei höherer Temperatur: Wie schon oben erwähnt, findet beim Schmelzen von D eine Umwandlung in O statt; der Prozeß vollzieht sich jedoch nicht so schnell, wie die Erscheinungen im Schmelzröhrchen andeuten. Die Versuche ergaben vielmehr, daß erst nach halbstündigem Erhitzen auf  $150^{\circ}$ — $160^{\circ}$  sich ein Gleichgewicht im Schmelzfluß eingestellt hat, indem die Form D ihrer Menge nach ganz zurücktritt. Auch bei längerem Sieden in Alkohol bildet sich ein Gemenge, in dem O überwiegt. Bei höherer Temperatur erweist sich also die gelbe Form O als die stabilere.

2. Durch katalytische Wirkung chemischer Agentien: Löst man Hydrazon C in siedendem Alkohol und fügt zu der heißen Lösung einige Tropfen konz. Salzsäure, so hellt sich die gelbe Flüssigkeit auf und beim Erkalten schießen farblose Nadeln an, die das Isomere D in reiner Form darstellen. Salzsäure lagert also glatt C in D um.

Umgekehrt wird D in O unter dem Einfluß von Alkali umgewandelt, allerdings verläuft dieser Prozeß nicht so schnell und glatt wie der vorige, es bedarf immerhin eines viertelstündigen Erwärms der mit einigen Tropfen alkohol. Kali versetzten alkoholischen Lösung von D auf ca.  $70^{\circ}$  — Sieden ist zu vermeiden —, bis die Umwandlung in O einigermaßen zu Ende geführt (Alkohol allein bewirkt unter diesen Bedingungen eine Umlagerung in merklichem Betrage nicht).

Auf den vorbezeichneten Wegen ist man jetzt in der Lage, sich die vier Isomeren in reiner Form und in beliebigen Mengen zu verschaffen.

Herr Prof. Lenk, dahier, hatte die Güte, uns über die Krystallformen der vier Stereoisomeren folgende Mitteilungen zu machen, für die wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

A. Schlankes Prisma von monoklinem Charakter, anscheinend bestehend aus Klinopinakoid und Prismenfläche; an den Enden schräg liegende Basis und Orthodomen. Die deutlich wahrnehmbare Auslöschung auf der Symmetrieebene beträgt nur  $2^{\circ}$ — $4^{\circ}$ .

B. Dünne, spröde, rhombische oder monokline Blättchen.

C. Citronengelbe, rhombische Täfelchen, anscheinend bestehend aus Basis und Prismenfläche; an den spitzen Enden auch pyramidale, bzw. domatische Flächen zeigend.

D. Anscheinend monokline Kryställchen mit Klinopinakoid und Prismenfläche, an den Enden meist noch eine ziemlich schief liegende Basis. Auslöschungsschiefe auf der Symmetrieebene ca.  $40^{\circ}$ . —

Die Versuche sollen noch auf andere gemischte Dihydrazone ausgedehnt werden.

## Über das Kaliumdichromat als Urmaß (I);

von

Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

Zur Gehaltsbestimmung von Thiosulfatlösungen ist schon 1868 von Zulkowski<sup>1)</sup> das Kaliumdichromat an Stelle des schwer zu reinigenden und völlig von Feuchtigkeit zu befreienden Jodes empfohlen worden. Die durch Abwägung des Dichromats hergestellte 0,1 n-Lösung wird bekanntlich mit wenigstens doppelt so viel Jodkalium, als dem zur Oxydation verfügbaren Sauerstoff gleichwertig ist, versetzt, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert und kann, wenn die Verdünnung nicht zu groß ist, sofort mit Thiosulfat titriert werden. Die meergrüne Farbe des entstehenden Chromsalzes hindert nicht, daß man die Entfärbung der gegen Schluß der Titrierung durch zugesetzte Stärkelösung erzeugten Jodstärke auf das schärfste erkennen kann, denn hierbei kommt der Umstand fördernd hinzu, daß die Färbung gerade kurz vor dem Umschlag tief schwarzblau wird, sich aber dennoch schon durch 2—3 Tropfen 0,01 n-Thiosulfatlösung bis zur Chromosalzfärbung aufhellt. Man bedarf daher nicht einmal einer Vergleichsflüssigkeit, wenn man diesen Vorgang erst ein paarmal beobachtet hat, um die Endfärbung genau zu erkennen.

Da das Kaliumdichromat überall fast chemisch rein im Handel erhältlich ist, sich ferner wegen seiner günstigen Lösungsverhältnisse auch in kleinen Mengen leicht umkrystallisieren läßt, da es wasserfrei ausfällt und selbst im fein zerriebenen Zustande nur Spuren von Wasser anzieht, da auch die abzuwägende Menge — 4,9033 g für 1 Liter 0,1 n-Lösung — nicht zu klein ist, und da vor allem die Lösungen unbegrenzt haltbar sind, so stellt das Kaliumdichromat ein geradezu unübertreffliches Urmaß für Jodbestimmungen dar, und es ist für diesen Zweck auch verschiedentlich vorgeschlagen worden. Namentlich erweist es sich auch als nützlich für die

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 108, 351—363.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 98.

#### 74 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Einstellung von Permanganatlösungen, die ja durch Abwägung nicht sicher herstellbar sind. Man verwendet hierzu allerdings in erster Linie Oxalsäure, die verdünnteren Lösungen dieser Säure sind aber bekanntlich nicht haltbar. Wenn es sich also um vielfach wiederholte genaue Einstellungen von Permanganatlösung handelt, so sieht man sich bei der Oxalsäure gezwungen, oft durch Abwägung oder Verdünnung starker Lösung frische Lösungen herzustellen, oder kleine Einzelmengen abzuwägen. Beides hat seine Unbequemlichkeiten und Nachteile, die durch Benutzung der unveränderlichen Lösung des Kaliumdichromats leicht vermieden werden können. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Oxalsäure fast allgemein für unzuverlässig gehalten wird, da sie einerseits wegen Mehrgehalts an Wasser, Einschlüssen von Mutterlauge, Aschengehalt, etwas zu geringen Wert besitzen, andererseits sehr zur Verwitterung neigen soll. Daß diese Einwände bei sorgfältiger Herstellung und Aufbewahrung der Oxalsäure nicht stichhaltig sind, habe ich durch vieljährige Erfahrungen festgestellt und vor kurzem<sup>1)</sup> ausführlich dargelegt.

Außer seinen oxydierenden Eigenschaften besitzt das Kaliumdichromat auch die Eigenschaften einer schwachen Säure und läßt sich, wie schon M. Richter im Jahre 1862<sup>2)</sup> empfahl, zur Einstellung von Alkalilösungen mittels Phenolphthalein verwenden. Hierbei ist das Normalgewicht natürlich dreimal so groß wie für die Oxydation zu nehmen, also 14,71 g auf 1 Liter 0,1 n-Lösung, da die Messung mit der Überführung in Monochromat ihr Ende erreicht. Die rein gelbe Farbe, welche selbst stärkere Lösungen des Kaliumchromats besitzen, hindert hierbei nicht eine genaue Erkennung der Rötung des Endanzeigers durch einen Tropfen überschüssig zugesetztes Alkali.

Bei diesen vorzüglichen Eigenschaften des Kaliumdichromats muß als recht bedauerlich bezeichnet werden, daß es die merkwürdige Erscheinung zeigt, einen zu hohen Wirkungswert zu ergeben. Dieser Umstand wurde schon von Zulkowski<sup>3)</sup> gefunden und von J. Wagner<sup>4)</sup> durch eingehende Versuche

<sup>1)</sup> Z. analyt. Chem. 1916, S. 25.

<sup>2)</sup> Z. analyt. Chem. 21, 205—208.

<sup>3)</sup> A. a. O. S. 362.

<sup>4)</sup> Maßanalytische Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898.

bestätigt, er ist demzufolge auch in den Werken über Maßuntersuchungen (z. B. H. Beckurts' Maßanalyse 1913, S. 250 und 353) gebührend berücksichtigt. Die Erhöhung über die für chemisch reines Dichromat berechnete Menge hinaus beträgt nach Wagner 0,8—0,45%, sie kommt also für alle zuverlässigen Untersuchungen sehr wohl in Betracht, wenneschon Milobendsky<sup>1)</sup> bei den Anforderungen der „gewöhnlichen Praxis“ darüber hinweggehen zu können glaubt.

Trotz der Übereinstimmung der Forscher über die Tatsache der Mehrwirkung des Dichromats liegt nun aber die Sache keineswegs so einfach, wie es scheint. Zunächst kommt in Betracht, daß seit den Untersuchungen Zulkowskis (1868) das Atomgewicht des Chrms von 52,46 (für O = 16) auf 52,1 (1899) und 52,0 (1911) herabgesetzt worden, heute also um 0,916% kleiner als damals ist. Auch das Wirkungsgewicht des Kaliums hat während dieser Zeit eine kleine Wandlung durchgemacht; Zulkowski setzte es mit 39,11 ein, später wurde es auf 39,15 erhöht, und heute nimmt man 39,10 als richtig an. So kommt es, daß Zulkowski

$$\frac{295,18}{6} = 4,9197 \text{ g}$$

für 1 Liter 0,1 n-Lösung abwog, daß von 1899 bis 1911 4,9083 bzw. 4,9067 g als richtig galten, und daß heute nur

$$\frac{294,20}{6} = 4,9033 \text{ g}$$

abzuwägen sind.<sup>2)</sup> Das bedeutet zwischen 1868 und 1913 einen Unterschied von 0,333%! Hierdurch wird jedoch der höhere Befund Wagners im Jahre 1898 nicht etwa aufgeklärt, denn Wagner rechnete — wie sich trotz der grundlegenden Wichtigkeit dieser Zahlen für seine Erörterungen lediglich aus einer zufälligen Fußanmerkung auf S. 57 seiner Schrift ergibt — mit den Werten K = 39,14 und Cr = 52,15 für O = 16, woraus sich für 0,1 n-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 4,9097 g/l, also ein dem heutigen nur

<sup>1)</sup> Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 39, 1404—1411; Chem. Centr. 1908, I, S. 1210.

<sup>2)</sup> Bedauerlicherweise finden sich in einigen neueren großen Werken über Maßuntersuchungen noch Zahlen für dieses Wirkungsgewicht angegeben, die schon seit 1899 nicht mehr als richtig anzusehen sind; namentlich ist dies aus dem Grunde schädlich, weil dadurch der ohnehin schon vorhandene Überwert des Kaliumdichromats noch erhöht wird.

76 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

um 0,180% überlegenes Gewicht, ergibt. Es bleiben hiernach also immer noch 0,2—0,8% der von Wagner gefundenen Mehrwirkung unerklärt.

Über das benutzte Wirkungsgewicht des Jodes haben weder Zulkowski noch Wagner Angaben gemacht. Da die Arbeit Zulkowskis (1868) mit den Atomgewichtsbestimmungen von Stas ungefähr in dieselbe Zeit fällt, ist es unsicher, ob er das von letzterem sehr genau ermittelte Atomgewicht des Jods (126,85) oder das ältere von etwa 126,26 (H. Rose 1838) benutzt hat. Bei Wagners Arbeit ist wohl das Stassche Gewicht anzunehmen. Später ist die Zahl von dem internationalen Ausschuss erhöht worden, z. B. 1906 auf 126,97, und seit 1911 gilt 126,92 als richtig. Zwischen 126,85 (Stas) und der heutigen Zahl ist nur ein Unterschied von 0,055%, so daß diese kleine Abweichung nicht von Bedeutung ist.

Prüft man nun die von Zulkowski angeführten Versuche<sup>1)</sup> mit abgewogenen Mengen Kaliumdichromat, so ergibt sich zunächst, daß die Berechnung bei vier von den 11 Versuchen falsch ausgeführt ist, ja, daß offenbar bei 8 Versuchen (Nr. 8, 10 und 11) die berechneten und die gefundenen Zahlen für Chromsäure in den Spalten verwechselt worden sind. Führt man die Berechnung — natürlich unter der Voraussetzung, daß die Einwagen und die verbrauchten Mengen Thiosulfatlösung ohne Druckfehler angegeben sind — mit den heute gültigen Wirkungsgewichten durch, so ergibt sich ein ganz anderes Bild, als bei der Berechnung Zulkowskis, und zwar wie folgt:

Nr.	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ccm	CrO <sub>3</sub>		Unter- schied mg
			berechnet g	gefunden g	
1	0,2952	60,10	0,2007	0,2008	-0,4
2	0,1780	35,32	0,1176	0,1177	+0,1
3	0,1500	30,61	0,1020	0,1020	0,0
4	0,2117	48,07	0,1489	0,1486	-0,3
5	0,2585	52,86	0,1758	0,1762	+0,4
6	0,1686	32,66	0,1112	0,1089	-2,3
7	0,2048	41,91	0,1899	0,1897	+0,2
8	0,1198	24,16	0,0814	0,0805	-0,9
9	0,2951	60,35	0,2006	0,2012	+0,6
10	0,2604	58,00	0,1770	0,1767	-0,3
11	0,2820	57,70	0,1917	0,1923	+0,6

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 361.

Läßt man den ohne Zweifel fehlerhaft ausgeführten Versuch 6 beiseite, so ergeben die Unterschiede der übrigen zehn Versuche  $+2,5 - 1,9 = +0,6$  mg, also durchschnittlich  $+0,06$  mg auf etwa 153 mg  $\text{CrO}_3$ , mithin ein Zuviel von nur  $0,04\%$ . Dieses Zuviel erhöht sich auf etwa  $0,10\%$ , wenn man annimmt, daß Zulkowski das Wirkungsgewicht des Jods zur Einstellung seiner Thiosulfatlösung entsprechend Stas zu 126,85, also um  $0,055\%$  gegen heute zu niedrig annahm.<sup>1)</sup> Der große Unterschied gegen das Dichromat, den er festgestellt zu haben glaubte, ist also nicht auf eine Verunreinigung des Jods — wie er vermutete — zurückzuführen, sondern in erster Linie auf das zu hoch angenommene Atomgewicht des Chroms, ferner auch auf dasjenige des Jods. In Wirklichkeit hat Zulkowski einen weit geringeren Überwert des Dichromats gefunden, als die späteren Bearbeiter dieser Frage. Der von Wagner<sup>2)</sup> ohne Nachprüfung jener Zahlen gezogene Schluß, das Mittel der Zulkowskischen Versuche ergäbe ein Zuviel von  $0,81\%$ , ist also unzutreffend schon wegen der falschen Ziffern in der Zulkowskischen Tafel, ferner nach den auch von Wagner angeführten Unterschieden in den Atomgewichten. Wie Wagner trotzdem die Befunde Zulkowskis als Stütze seiner eigenen Untersuchungen in Anspruch nehmen und daraufhin die so überaus sorgfältigen jodometrischen Atomgewichtsbestimmungen des Chroms von Meineke<sup>3)</sup> als „zweifelhaft“ bezeichnen konnte, ist mir unverständlich. Übrigens bietet auch die Arbeit Wagners über die Jodausscheidung durch Dichromat bei genauem Eingehen mancherlei Anlässe zur Beanstandung. Zunächst löste Wagner von einem und demselben in größerer Menge dargestellten Dichromat sechs verschiedene, genau gewogene Anteile bei  $15^\circ - 17,5^\circ$  zu 1000 cem auf, „um festzustellen, welche Gleichmäßigkeit mit derselben Substanz zu erreichen sei“, und es zeigte sich dabei, daß für eine und dieselbe Thiosulfatlösung am selben Tage scheinbare Wertunterschiede bis zu 6 auf 2000, also bis zu  $0,8\%$  gefunden wurden!! Und

<sup>1)</sup> Zulkowski reinigte das verwendete Jod nach den Angaben von Stas, es ist daher wahrscheinlich, daß er auch das von Stas festgestellte Atomgewicht des Jods bei seiner Berechnung benutzte.

<sup>2)</sup> A. a. O., Anmerkung S. 70—72.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 261, 339 (1891).

## 78 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

das bei jedesmal 4 bis 5 untereinander gut übereinstimmenden Messungen. Wagner zieht selbst hieraus den Schluß: „diese Versuchsreihe läßt unmittelbar die Genauigkeit beurteilen, die einschließlich aller Fehlermöglichkeiten, insbesondere auch der Substanz, erreichbar ist“; er weist noch besonders darauf hin, wie sorgfältig das hierzu verwendete Dichromat vorbereitet worden sei und fügt hinzu: „es wird wohl kaum möglich sein, eine wesentlich höhere Genauigkeit zu erreichen“.

Wenn derartige Abweichungen bei einem und demselben Stoff trotz aller Sorgfalt möglich sind, so verlieren die weiteren Schlußfolgerungen Wagners über den Wirkungswert der anderen von ihm mit dem Dichromat verglichenen Stoffe ihre Berechtigung, da die beobachteten Abweichungen auch kaum über 0,8% hinausgehen, also nach vorstehendem innerhalb der Wagnerschen Versuchsfehler liegen, die schon bei Teilmengen einer und derselben Probe eines Stoffes möglich sind. In Wirklichkeit bin ich aber überzeugt, daß eine viel höhere Genauigkeit erreichbar und auch von Wagner tatsächlich erreicht worden ist, sonst würde es sonst sich nicht lohnen, weiter auf die ganze Frage, betreffend den Überwert des Dichromats, einzugehen.

Wie schon oben angedeutet, habe ich ein von mir in größerer Menge mehrfach umkrystallisiertes Kaliumdichromat, welches durch schnelle Abkühlung der heißen, fortwährend geschüttelten Lösung in sehr kleinen Krystallen hergestellt war und besonders sorgfältig, auch gegen Licht geschützt, aufbewahrt wurde, als gleichmäßige und unveränderliche Grundlage für Untersuchungen benutzt, die sich — wie z. B. meine demnächst zu veröffentlichenden Prüfungen der Haltbarmachung von Thiosulfatlösungen — über 10 Jahre erstreckten. In den letzten Jahren mußte ich, da der Vorrat zu Ende ging, ein von Kahlbaum bezogenes, ziemlich grob krystallisiertes Dichromat „für Analyse“ zu Hilfe nehmen, dessen Wirkungswert im Verhältnis zu dem meinigen ich auf das genaueste feststellte. Als ich von der mehrfach erwähnten Wagnerschen Arbeit Kenntnis erhielt, mußte ich mir zu meinem Schrecken die Möglichkeit vor Augen halten, daß auch mein Dichromat ähnliche Ungleichmäßigkeit der Wirkung zeigen könnte wie das seinige, wodurch das Ergebnis meiner mühevollen Arbeiten

unsicher geworden wäre. Ich muß gestehen, daß ich bis dahin an der Gleichförmigkeit nie gezweifelt und auch niemals Tatsachen gefunden hatte, die mir zu einem solchen Zweifel Anlaß geboten hätten: geprüft hatte ich sie aber nie. Nur gebrauchte ich die Vorsicht, die Vorratsflasche mit meinem Dichromat vor und nach jeder Entnahme zu wägen, um mich zu überzeugen, ob etwa bei der jahrelangen Aufbewahrung eine Gewichtsveränderung (durch Verdunstung oder Aufnahme von Feuchtigkeit oder aus irgendwelchen anderen Ursachen) bemerkbar würde. Ich tat dies besonders auch im Hinblick darauf, daß ich das Dichromat für die lediglich vergleichenden Untersuchungen ohne Trocknung bei  $100^{\circ}$  abzuwägen pflegte. Niemals hat sich aber eine Veränderung ergeben, die auch nur  $0,01\%$  vom Gewicht des jeweilig vorhandenen Salzes ausmachte. Die letzten 100 g benutzte ich nun zu einer Feststellung der Gleichmäßigkeit, indem ich fünfmal in demselben Literkolben, der immer zur Bereitung der 0,1 n-Lösung gedient hatte, nahezu das Normalgewicht unter Berücksichtigung des Wärmegrades auflöste und diese Lösungen unmittelbar nacheinander in genau gleicher Weise mit einer vor etwa 6 Monaten hergestellten, mit 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf 1 Liter versetzten Thiosulfatlösung verglich. Es ergaben sich nicht die geringsten Unterschiede zwischen den einzelnen Dichromatlösungen, obwohl jedesmal 100 ccm unter Zusatz von etwa 4 g krystallisiertem Jodkalium und 20 ccm 6 n-Salzsäure nach einstündigem Stehen im Dunkeln in einer Glasstöpselflasche titriert wurden. Mein Dichromat war also in Mengen von 4,7 g vollkommen gleichmäßig, und ich glaube der Kürze halber die Anführung der einzelnen Ergebnisse übergehen zu können. Man darf also behaupten, daß die von Wagner beobachteten Abweichungen Gründe gehabt haben müssen, die nicht im Wesen der Sache liegen.

Von Belang scheint es mir dagegen, meine etwas später vorgenommenen Vergleichen des Dichromats mit dem Kahlbaumschen hier zu belegen, denn hierbei wurde auch gleichzeitig zu ermitteln gesucht, ob zwischen der Oxydationswirkung der beiden Dichromatproben einerseits und von Permanganat andererseits auf Jodkalium einerseits und Ferrosulfat andererseits etwa ein Unterschied festzustellen wäre. Oxalsäure



## 80 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

läßt sich leider mit Chromsäure nicht in einfachem und gleichmäßigem Verhältnis oxydieren, sonst hätte ich sie zu diesen Versuchen ebenfalls herangezogen.

### Reihe I. Die Dichromate K und B1 sowie Permanganat mittels Jodkalium und Thio- sulfat verglichen.

a) Kaliumdichromat B1, 4,9067 g/l. Je 85 ccm  $K_2Cr_2O_7$  + 15 ccm (= 1,5 g) KJ-Lösung + 5 ccm 11,8 n-HCl 1 Stunde lang im Dunkeln stehen gelassen, dann 40 ccm Thiosulfat mit Pipette dazu und der Rest des Thiosulfats aus einer Bürette. Der Restverbrauch betrug: 0,69, 0,71, 0,70 ccm, mithin sind im Mittel

$$\underline{85 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7, (B 1) = 40,70 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.}$$

b) Kaliumdichromat K, 4,9067 g/l, ebenso behandelt, ergab einen Restverbrauch von 0,74, 0,74, 0,74 ccm Thiosulfat, mithin sind im Mittel

$$\underline{85 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7, (K) = 40,74 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.}$$

c) Permanganatlösung. 85 ccm  $KMnO_4$  + 15 ccm KJ gut gemischt, um die Bildung grober Flocken zu vermeiden<sup>1)</sup>, + 5 ccm 11,8 n-HCl 10 Minuten lang stehen gelassen, dann 40 ccm Thiosulfat aus der Pipette und den Rest aus der Bürette zugesetzt. Der Rest betrug 0,52, 0,50, 0,51 ccm, mithin sind im Mittel

$$\underline{85 \text{ ccm } KMnO_4 = 40,51 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.}$$

Hiernach ist das Kaliumdichromat K um 0,04 ccm auf 40,7 ccm stärker als das Dichromat B1, und da es sich weiterhin als der wirkungskräftigste aller meiner Urstoffe erwiesen hat, soll es als Grundlage der späteren Zusammenstellung gewählt werden, damit zur größeren Übersichtlichkeit alle Abweichungen nach einer Richtung liegen. Es sind also

$$\underline{Ia. 100 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7, (K) = 100,098 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7, (B 1).^2)}$$

<sup>1)</sup> Ließ man diese Vorsicht außer acht, so wurde das zugesetzte Thiosulfat auch unmittelbar durch das flockige Mangansuperoxydhydrat, welches sich noch nicht vollständig gelöst hatte, oxydiert, und zwar zu Schwefelsäure, so daß ein Minderverbrauch an Thiosulfat (40,81, 40,41, 40,40 ccm) entstand. Diese Fehlerquelle ist sorgfältig zu beachten!

<sup>2)</sup> Ich bin mir bewußt, daß die dritte Dezimale an sich wertlos ist, da durch die Versuchsfehler schon die zweite um einige Einheiten unsicher ausfällt. Ich halte sie aber fest, um nicht bei den später nötigen Umrechnungen auch die zweite Dezimale unnötig unsicher zu machen; sie dient also nur als Rechensiffer. Ferner möchte ich hier folgendes

Ferner sind 40,51 ccm  $K_2Cr_2O_7$  (K) = 40,74 ccm  $KMnO_4$ ,  
mithin

$$\underline{1 \text{ b. } 100 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 \text{ (K)} = 100,568 \text{ ccm } KMnO_4.}$$

Reihe II. Die Dichromate K und B1  
sowie Permanganat mittels Ferrosulfat verglichen.

Mit denselben Lösungen wie in Reihe I wurde eine schwach saure, etwa 0,1 n starke Lösung von Ferrosulfat gemessen. Dichromat und Permanganat wurden aus derselben Pipette hinzugefügt, die Titrierung wurde stets mit Permanganat aus einer Bürette zu Ende geführt, und zwar unter Zusatz von wenig rotem Blutlaugensalz als Endanzeiger; die entstandene Bläuung wird durch Permanganat in sehr gut zu beobachtender Weise verringert und verschwindet schließlich ganz.<sup>1)</sup>

a) 80 ccm  $FeSO_4$  + 5 ccm 9,2 n- $H_2SO_4$  + 25 ccm  $K_2Cr_2O_7$  (K) aus Pipette gemischt, dann Blutlaugensalz zugesetzt und der Rest Permanganat aus einer Bürette. (Für den kleinen Rest gelten Dichromat

noch zu bemerken mir erlauben. Die Vergleichen der verschiedenen Stoffe untereinander wurden, wenn irgend möglich, so eingerichtet, daß je zwei mit einem dritten (Hilfsstoff) unter gleicher Endanzeige verglichen wurden, so daß also der durch den zur Endanzeige nötigen Überschuss verursachte Fehler sich aufhob. Die abgemessenen Mengen wurden für jeden Versuch möglichst groß gewählt, um den Einfluß der unvermeidlichen Versuchsfehler zu verringern. Um nicht von dem Inhalt der Büretten und dem Nachlaufen der Flüssigkeiten abhängig zu sein, wodurch nach meiner Erfahrung recht erhebliche Unsicherheiten entstehen können, wurde stets der Hauptteil der zu vergleichenden Lösungen mit einer Pipette abgemessen und der (möglichst klein gehaltene) Rest bis zur Endeinstellung aus einer Bürette hinzugefügt. Auf diese Weise konnte nicht allein schneller gearbeitet werden, sondern es steigerte sich auch, wie besondere Versuche zeigten, nicht unerheblich die Genauigkeit. Natürlich wurde für die beiden zu vergleichenden Lösungen stets eine und dieselbe Pipette gebraucht; im übrigen waren Pipetten und Büretten genau durch Auswägung mit Wasser geprüft. Die Wärmeunterschiede wurden bei der Auffüllung der Lösungen in der Weise berücksichtigt, daß die Einstellung auf metrisches Liter bei 20° als Grundlage diente und jeder Grad Abweichung mit 0,2 ccm/l ausgeglichen wurde. Vor der Messung standen die zu vergleichenden Lösungen so lange in demselben Raum, bis sie fast genau gleiche Wärme angenommen hatten.

<sup>1)</sup> Genaueres über diese meines Wissens noch nicht bekannte Art der Vergleichung von Dichromat und Permanganat bitte ich im Anhang zu dieser Abhandlung nachzulesen.

## 82 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

und Permanganat als gleich stark.) Die gemessenen Reste betragen 0,62, 0,62, 0,60, 0,61 ccm, mithin sind im Mittel

$$80 \text{ ccm FeSO}_4 = 25,61 \text{ ccm K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (K).}$$

b) Ebenso mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (B 1). Die Reste betragen hier 0,65, 0,63, 0,65 ccm, mithin sind im Mittel

$$80 \text{ ccm FeSO}_4 = 25,64 \text{ ccm K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (B 1).}$$

c) 80 ccm  $\text{FeSO}_4$  mit der Permanganatlösung in der Weise gemessen, daß auch hier gegen Schluß ein wenig rotes Blutlaugensalz zugesetzt und bis zum Verschwinden der Bläuung titriert wurde: die Schärfe der Einstellung erhöht sich hierdurch etwas gegen das gewöhnliche Verfahren. Die Reste aus der Burette betragen 0,76, 0,74, 0,77 ccm, mithin sind im Mittel

$$80 \text{ ccm FeSO}_4 = 25,76 \text{ ccm KMnO}_4.$$

Hieraus ergeben sich die Gleichungen:

$$\text{II a. } 100 \text{ ccm K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (K)} = 100,117 \text{ ccm K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (B 1)} \quad \text{und}$$

$$\text{II b. } 100 \text{ ccm K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (K)} = 100,585 \text{ ccm KMnO}_4.$$

Zwischen den beiden mit größter Sorgfalt gereinigten Dichromaten K und B 1 wurde also ein Unterschied der Wirkung von 0,10 bzw. 0,12% festgestellt, und diese weit über die Versuchsfehler hinausgehende Abweichung wirkt ohne Zweifel ein merkwürdiges Licht auf die bisherige verbreitete Meinung, Kaliumdichromat sei so leicht chemisch rein darzustellen.

Die von Wagner angeführten Vergleichen verschiedener gereinigter Kaliumdichromate<sup>1)</sup> sind günstiger als die meinigen ausgefallen; aber ich darf hier wohl an das oben über die Wagnerschen Untersuchungen eines und desselben Dichromats Gesagte erinnern und unterlasse es, aus seinen Zahlen Folgerungen zu ziehen.

Die Schlußfolgerung aus den Gleichungen I und II geht dahin, daß die Oxydationsvorgänge bei Dichromat und Permanganat gegenüber Jodkalium und Ferrosulfat in saurer lufthaltiger Lösung gleichartig verlaufen. Eine erhöhte Wirkung der Dichromsäure auf Jodwasserstoff gegenüber derjenigen auf Ferrosulfat tritt nicht hervor, denn der Unterschied der Messungen (100,10 gegen 100,12 und 100,57 gegen 100,59) liegt innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler. Ich bemerke dies schon hier, weil es für spätere

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 56 und 57.

Erörterungen von Wichtigkeit sein wird. Dieser Schluß wäre nur dann hinfällig, wenn man annehmen wollte, daß dem Dichromat auch gegen Eisenoxydul eine ähnliche erhöhte Wirkung, wie angeblich gegen Jodwasserstoff, zukäme, was aber meines Wissens niemals behauptet worden ist.

In neuerer Zeit habe ich eine ähnliche Vergleichung mit noch größeren Flüssigkeitsmengen ausgeführt, die ich jedoch erst weiter unten anführen möchte, da sie auch zur gleichzeitigen Aufklärung weiterer Beziehungen diene, die hier noch nicht erörtert werden können.

Wagner hat nun ausschließlich andere, als Urmaße für die Jodausscheidung in Vorschlag gebrachte Stoffe mit dem Kaliumdichromat verglichen<sup>1)</sup> und durchweg einen geringeren Wirkungswert bei den anderen Stoffen festgestellt, so für

Kaliumchromat . . . . .	99,56 %
Kaliumbiodat . . . . .	99,66 „
Natriumbiodat . . . . .	99,68 „
Kaliumjodat . . . . .	99,56 „
Kaliumbromat . . . . .	99,47 „
Natriumbromat . . . . .	99,70 „
Im Durchschnitt . . . . .	99,61 %

so daß also das Kaliumdichromat alle diese Salze durchschnittlich um rund 0,4% an Jodausscheidungsvermögen übertrifft. Dies ist gewiß eine erstaunliche Tatsache, insbesondere deshalb, weil es sich bei diesen Prüfungen stets um denselben chemischen Vorgang: die Oxydation des in Freiheit gesetzten Jodwasserstoffs, wenn auch durch die verschiedenen Mittel: Chromsäure, Jodsäure und Bromsäure, handelt. Daß hierbei auch die Chromsäure des Monochromats ein anderes Verhalten zeigt als diejenige des Dichromats, hat Wagner Anlaß zu Vermutungen gegeben, die er auch durch einige Versuche gestützt zu haben glaubte. Wie weit sie zutreffend sind, wird später in dieser Abhandlung ausführlich zu erörtern und nachzuprüfen sein.

Im Gegensatz zu Wagner habe ich mich nun in erster Linie bemüht, das Kaliumdichromat auch mit solchen, als Urmaße benutzten Stoffen zu vergleichen, die nicht für Jod-

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 58—65.

#### 84 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

messung dienen, um sozusagen aus dem Bannkreise dieses Oxydationsvorganges herauszukommen, da an ihm in mehrfacher Beziehung der Verdacht eines nicht glatten und von Nebenvorgängen freien Verlaufes haftet. Wie es bei Atomgewichtsbestimmungen wesentlich darauf ankommt, möglichst verschiedenartige chemische Vorgänge für die Ableitung des Wirkungsgewichtes zu benutzen, und wie hierbei die Zuverlässigkeit der ermittelten Atomgewichte um so günstiger beurteilt werden darf, je mehr verschiedene Ableitungen zu demselben Ergebnis führen; so liegt die Sache ja auch hier, denn es handelt sich für uns bei dem Dichromat eigentlich um nichts anderes, als um eine Atomgewichtsbestimmung auf dem Wege der Maßanalyse.

Es versteht sich, daß derartige Vergleichen, wie die von mir ins Auge gefaßt, fast nur auf Umwegen möglich sind, und daher wird ganz besonderer Wert darauf gelegt werden müssen, durch die Art der Versuchsanstellung die unvermeidlichen Fehler so klein als irgend möglich zu halten, und namentlich den Einfluß der Endanzeiger durch stete Benutzung von Hilfstoffen auszuschalten, wie es schon in den oben angeführten Versuchsreihen geschehen ist. Auf diese Weise läßt sich auch mit einfachen Mitteln eine recht hohe Genauigkeit erreichen, die jedenfalls für den hier verfolgten Zweck ausreichen dürfte.

Als gangbare Wege für die Vergleichung des Kaliumdichromats bieten sich meines Erachtens nur zwei. Der eine geht von der Oxydationskraft, der andere von der sauren Eigenschaft aus. Dagegen sind hier die Fällungsvorgänge, vor allem mit Baryumsalzen, auszuschließen, da sie bekanntlich durch „Mitreißen“, d. h. Beimischung anderweitiger Verbindungen als der dabei ins Auge gefaßt, so gut wie niemals streng formelgerecht verlaufen.

Es lag mir begreiflicherweise besonders daran, die Eigenschaft des Dichromats als Säure zum Vergleichungsmittel zu machen, um von allen Oxydationsvorgängen, nicht bloß von der Jodausscheidung, unabhängig zu sein. Bekanntlich hat Ostwald den Satz aufgestellt<sup>1)</sup>, daß sämtliche Oxydationen

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 2, 127 (1898).

durch freie Säure katalytisch beeinflusst werden, und die Chromsäure zeichnet sich hierbei (nämlich in bezug auf ein Gemisch der Lösungen von Bromsäure und Jodwasserstoff) durch eine ihrer Leitfähigkeit gegenüber 73 mal größere Kontaktwirkung aus. Man kann Wagner nicht unrecht geben, wenn er hieraus die Möglichkeit ableitet, daß Chromsäure auch die Wirkung des in wäßrigen Lösungen enthaltenen Sauerstoffs auf Jodwasserstoff (oder Jodkalium in mineralischer Lösung) stark beschleunigt, und wenn er auf diesem Wege die Erhöhung des Wirkungswertes bei dem Dichromat zu erklären sucht. Ähnliche Beschleunigungen wären zutreffendenfalls auch bei anderen oxydierbaren Stoffen, z. B. Ferrosalzen, zu gewärtigen. Diese Aussicht verleitete mich anfangs die Benutzung der Oxydationsvorgänge für meine Vergleiche, bis ich durch eigene Versuche die Haltlosigkeit der besprochenen Vermutungen festzustellen vermochte.

Doch hiervon später! Mögen zunächst die Bemühungen geschildert werden, das Kaliumdichromat als Säure mit anderen Säuren von genau bekanntem Wirkungswerte zu vergleichen.

#### Kaliumdichromat als Urstoff für Säuremessung.

Wie schon erwähnt, hat M. Richter zuerst Dichromat mit Alkali und Phenolphthalein gemessen. Seine Angabe, daß der Farbenumschlag leicht und genau zu beobachten ist, besonders bei Hinzuziehung einer entsprechend starken Auflösung von Monochromat, fand ich bestätigt, sowohl für Tageslicht wie für Auerlicht. Noch schärfer sieht man den Umschlag bei gelbem Licht, z. B. einer Petroleumlampe — in welchem die Monochromatlösung farblos ist — oder gar der Natriumflamme — die sowohl Di- als Monochromatlösungen farblos erscheinen läßt, dagegen die Phenolphthaleinfärbung als grau bis schwarz. Ich versuchte daher zunächst die Messung mit 0,1 n-Kalilauge.

#### Reihe III. 0,05 n-Kaliumdichromat B1 mit 0,1 n-Salzsäure verglichen.

7,7221 g  $K_2Cr_2O_7$  (B1), bei 100° getrocknet und gewogen, wurden bei 19,5° zu 999,9 ccm aufgelöst; die Flüssigkeit war somit für Säuremessung 0,0525 n (7,7221/147,1). Die Kalilösung war frisch mit Leit-

## 86 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

fähigkeitwasser hergestellt. Die Salzsäure wurde durch Vergleichung mit 0,1 n-NaCl-Lösung als genau 0,1 n festgestellt. Zum Endanzeiger diente Phenolphthalein. Eine Vorprobe wurde als Vergleichslösung für die Endfärbung benutzt und auf beginnende Rötung titriert.

1. Je 40 ccm  $K_2Cr_2O_7$  + 20 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Gemessene Reste: 0,42, 0,39, 0,43, 0,40, im Mittel 0,41 ccm KOH, mithin sind  $40 \times 0,5250 = 21,00$  ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7 = 20,41$  ccm KOH, oder  
100 ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7 = 97,19$  ccm KOH.

2. Je 25 ccm 0,1 n-HCl + 20 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betragen: 4,84, 4,80, 4,85, im Mittel 4,83 ccm KOH, mithin waren 25 ccm HCl = 24,83 ccm KOH, oder

100 ccm 0,1 n-HCl = 97,82 ccm KOH.

Hieraus ergibt sich:

III. 100 ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$  (B 1) = 99,87 ccm 0,1 n-HCl (Phen., KOH).

Eine andere Probe umkrystallisiertes Kaliumdichromat wurde in ungefährer Stärke der 0,1 n-Lösung für Jodmessung verwendet und sowohl mit der in Reihe III verwendeten 0,1 n-Salzsäure als auch mit einer durch Auflösung von 6,8024 g krystallisierter Oxalsäure zu 1000 ccm bei 20° frisch hergestellten 0,1 n-Oxalsäure verglichen.

Reihe IV. Kaliumdichromat B 2 mit 0,1 n-Salzsäure und 0,1 n-Oxalsäure verglichen.

4,9858 g  $K_2Cr_2O_7$  (B 2), nach dem Trocknen bei 100° abgewogen, wurden bei 19,2° zu 999,8 ccm aufgelöst, die Flüssigkeit war mithin für Jodmessung 0,100668 n und für Säuremessung 0,098554 n.

1. Je 75 ccm  $K_2Cr_2O_7$  + 25 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betragen: 0,82, 0,81, 0,81, im Mittel 0,81 ccm KOH, also waren 75 ccm  $K_2Cr_2O_7 = 25,61$  ccm KOH, oder

100 ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7 = 101,77$  ccm KOH.

2. Je 50 ccm 0,1 n-HCl + 50 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betragen: 0,82, 0,89, 0,86, im Mittel 0,86 ccm KOH, mithin waren

100 ccm 0,1 n-HCl = 101,72 ccm KOH.

3. Je 50 ccm 0,1 n-Oxalsäure + 50 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betragen: 0,87, 0,87, im Mittel 0,87 ccm KOH, mithin waren

100 ccm 0,1 n-Oxalsäure = 101,74 ccm KOH.

Dies ergibt:

IV. 100 ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$  (B 2) = 100,05 ccm 0,1 n-HCl (KOH, Phen.),  
= 100,03 ccm 0,1 n-Oxalsäure (KOH, Phen.).

Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 87

Ein bemerkenswerter Überwert des Kaliumdichromats tritt also in Reihe IV bei der Messung mit Kali und Phenolphthalein nicht hervor; die Probe B 1 in Reihe III ergab sogar einen Unterwert gegen 0,1 n-Salzsäure von 0,18%. Die beiden Dichromate zeigten unter sich eine Abweichung von 0,18%, doch scheint diese nicht an den, aus dem gleichen Rohstoff in zwei aufeinanderfolgenden Krystallisationen erhaltenen Proben B 1 und B 2 zu liegen, sondern auf einen Einfluß der Verdünnung zurückgeführt werden zu müssen. Dies wird durch eine weitere Säuremessung bestätigt, die ich mit dem für Jodausscheidung viel stärker überwertigen Dichromat K ausführte, und die dennoch überraschenderweise einen noch geringeren Säurewert ergab. Bei dieser Vergleichung benutzte ich nämlich, um auch Richter gerecht zu werden, eine Lösung von 14,71 g  $K_2Cr_2O_7$  im Liter, die also 0,1 n für Säuremessung ist. Da die Möglichkeit berücksichtigt werden mußte, daß ein Kohlensäuregehalt der Alkalilauge gegenüber der schwachen Chromsäure eine größere Rolle spielen könnte, als gegen starke Säuren, so wurde auch gleichzeitig eine Messung mit Kalkwasser ausgeführt; Barytwasser konnte wegen der Bildung des Niederschlages von Baryumdichromat und -chromat nicht in Betracht kommen. Hierbei durfte die Schlußtitrierung mit Kalilauge geschehen, weil nur geringe Mengen von dieser erforderlich waren.

Reihe V. 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$ (K) mit 0,1 n-Salzsäure durch Kalkwasser und durch Kalilauge verglichen.

1. Je 50 ccm 0,1 n-HCl + 50 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betragen: 1,01, 1,01, 1,01, im Mittel 1,01 ccm KOH, mithin waren

$$50 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-HCl} = 51,01 \text{ ccm KOH.}$$

2. Je 50 ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$  + 50 ccm KOH + Phen. + Rest KOH aus Bürette. Die Reste betragen 0,89, 0,91, 0,90, im Mittel 0,90 ccm KOH, mithin waren

$$50 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-}K_2Cr_2O_7 = 50,90 \text{ ccm KOH.}$$

Dies ergibt:

$$Va. \quad 100 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-}K_2Cr_2O_7(K) = 99,784 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-HCl (KOH, Phen.).}$$

3. Bei dem Kalkwasser wurde wegen dessen etwaiger Veränderung abwechselnd mit Salzsäure und Dichromat gemessen.



88 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

85 ccm HCl	+ 75 ccm Kalkw.	+ Phen.	erforderten noch	1,69 ccm	KOH
85 " "	+ 75 " "	+ " "	" "	1,67 "	"
85 " $K_2Cr_2O_7$	+ 75 " "	+ " "	" "	" "	1,56 ccm "
85 " "	+ 75 " "	+ " "	" "	" "	1,54 " "
85 " "	+ 75 " "	+ " "	" "	" "	1,58 " "
85 " HCl	+ 75 " "	+ " "	" "	1,69 "	"
85 " "	+ 75 " "	+ " "	" "	1,71 "	"
im Mittel				1,69 ccm bzw. 1,56 ccm	KOH.

Der Unterschied beträgt hier 0,18 ccm KOH und zwar auf 85,63 ccm, nämlich

$$85 \times \frac{50,90}{50} \text{ ccm nach 2,}$$

mithin ergibt sich hier

Vb. 100 ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$  (K) = 99,685 ccm 0,1 n-HCl (Kalkwasser, Phen.).

Man erkennt also, wie der Säurewert um so mehr abnimmt, je stärker die Lösung ist, und es ergibt sich zweifellos, daß Kaliumdichromat als Urstoff für Säuremessung mit Phenolphthalein unbrauchbar ist, wenn man auf einige Genauigkeit nicht verzichten will, obwohl der Farbumschlag sehr leicht beobachtet werden kann.

Es konnte mir nach diesem Ergebnis für den vorliegenden Zweck nicht daran liegen, die Säuremessungen noch eingehender zu studieren. Die Erscheinung des Unterwertes gegen Alkali hat heute nichts Rätselhaftes mehr an sich, da wir sie auf die hydrolytische Spaltung des Kaliumchromats zurückzuführen vermögen. Wäre sie früher schon festgestellt worden, so hätte sie den uns heute müßig erscheinenden Streit um die Betrachtung des Kaliumchromats als eines neutralen oder eines basischen Salzes noch mehr verwirrt. Richter kannte die alkalische Reaktion des Kaliumchromats gegen Lackmus und Kurkuma, dagegen erklärt er irrtümlicherweise das Salz für neutral gegen Phenolphthalein. In Wirklichkeit rötet sich selbst eine verdünnte Lösung von Kaliumchromat erheblich, und zwar um so mehr, je mehr Phenolphthalein man zusetzt, und das Auftreten des Absorptionsstreifens im Grün zeigt, daß es sich um den bekannten roten Farbstoff handelt. Diese Tatsache bietet denn auch die äußerliche Erklärung dafür, weshalb der Endpunkt der Messung bei den obigen Versuchen zu früh erreicht wurde. Richter war übrigens trotz seiner irrigen Angabe nahe genug daran, den Unterwert des Dichromats für

Säuremessung aufzufinden, denn dies zeigt seine Bemerkung, man solle nur sehr wenig Phenolphthalein zusetzen, „da durch größere Mengen die Endreaktion verlangsamt werde“. Hiermit soll nämlich nicht gesagt werden, daß die Rötung bei viel Phenolphthalein erst später — nach dem Zusatz von mehr Alkali — eintrete; im Gegenteil wird sie dann nämlich schon früher eine bleibende. Der wirkliche Sinn der Bemerkung wird klar, wenn man den Verlauf der Erscheinungen bei ziemlich schneller Zugabe von Alkali beobachtet. Es treten dann nämlich schon frühzeitig vorübergehende starke Rötungen auf, die um so langsamer wieder verschwinden, je mehr man sich dem Neutralpunkt nähert, und je mehr Phenolphthalein zugegen ist. Diese „Nachblassungen“ beobachtet man ja in ganz ähnlicher Weise, wenn eine Auflösung von Kohlensäure in Wasser mit Phenolphthalein und Alkali versetzt wird, und in beiden Fällen ist die Erklärung auch dieselbe. Denn Chromsäure wie Kohlensäure vermögen als schwache Säuren die ziemlich widerstandsfähige rote Verbindung des Phenolphthaleins, die bei stellenweisem Vorwalten von Alkali entsteht, nur langsam wieder zu zerlegen. Die Menge des entstandenen Farbstoffs richtet sich aber offenbar nach der Menge des Phenolphthaleins, die man zugesetzt hat, folglich kürzt man die Nachblassungen um so mehr ab, je sparsamer man es verwendet, während man dabei aber den Neutralpunkt erst später erreicht. So erklärt es sich auch wohl, weshalb Richter den erheblichen Unterwert des Kaliumdichromats zu übersehen vermochte.<sup>1)</sup>

#### Kaliumdichromat mit anderen Urstoffen auf Umwegen verglichen.

Nach dem Scheitern der Säuremessung mit Dichromat bleibt nur der Weg durch die Oxydationsvorgänge zur Ver-

<sup>1)</sup> Ammoniumchromat zerfällt noch leichter als Kaliumchromat; will man es krystallisiert erhalten, so muß man die Lösung unter stetem Zusatz von Ammoniak bei höchstens 60° abdampfen. Mohr (Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, 278) vermochte durch Destillation von 2 g  $K_2CrO_4$  mit 2 g  $NH_4Cl$  0,187 g  $NH_3$  in Freiheit zu setzen, sodaß also dabei alles Chromat in Dichromat überging — die Berechnung ergibt sogar nur 0,175 g  $NH_3$ . Auf diesen Versuch stützte Mohr seine Ansicht, daß das Chromat ein alkalisches und das Dichromat ein neutrales Salz sei.

## 90 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

gleichung mit anderen Urstoffen übrig; wir müssen uns also diesem nun wieder zuwenden.

Die Zahl der Stoffe, welche durch Chromsäure bzw. Dichromat in saurer Lösung bei passender Verdünnung oxydiert werden, ist allerdings ziemlich groß. Berücksichtigt man aber die bei der vorliegenden Aufgabe zu stellenden scharfen und besonderen Bedingungen, so bleibt kein einziger davon übrig, der als brauchbarer Hilfsstoff zu betrachten wäre.

Um nicht zu ausführlich zu werden, übergehe ich die verschiedenen Bedenken, die mir gegen jene vorzuliegen scheinen. Besonders zu bedauern ist es unter diesen Umständen, daß Oxalsäure, die einzige zuverlässige „Brücke zwischen Sauerstoff- und Säuremessungen“, sich mit Chromsäure nicht glatt oxydieren läßt. Alle meine Bemühungen, dies durch besondere Mittel zu erreichen, sind vergeblich gewesen.

Da nun ihre Mitwirkung hier gar nicht entbehrt werden kann, so bleibt nichts übrig, als noch das Permanganat als Hilfsstoff einzuschieben, indem man dieses einerseits durch weitere Hilfsstoffe (Jodwasserstoff, Ferrosulfat) mit dem Dichromat, andererseits unmittelbar mit der Oxalsäure vergleicht. Von der Oxalsäure führt dann der Weg über die Salzsäure zum Chlornatrium und Chlorammonium. Diese beiden Salze nehme ich als Grundlage an, weil sie lediglich aus zwei einwertigen Atomen (bzw. einer einwertigen Gruppe) zusammengesetzt sind, weil mir keinerlei Tatsachen oder Hypothesen bekannt sind, die den Verdacht begründen könnten, der eine oder der andere Bestandteil sei darin auch nur im geringsten Überschuß gegen den anderen enthalten — wie es bei Verbindungen zwei- und mehrwertiger Atome in viel häufigerer Weise der Fall zu sein scheint, als man bisher anzunehmen geneigt war<sup>1)</sup> — und weil sie leicht rein und wasserfrei darzustellen und

<sup>1)</sup> Sehr bedeutsam war mir daher, wie man nach Obigem verstehen wird, eine kürzlich aufgefundene Äußerung von Mohr (Ann. Chem. (1858) 99, 198), wonach „Berzelius ein großer Verehrer des Chlorsilbers als Resultates einer Zersetzung“ gewesen sei, da es „eine konstante Zusammensetzung hat und niemals andere Stoffe mit niederreißt“. Auch bei dem Chlorsilber handelt es sich um eine Verbindung von zwei einwertigen Atomen, deren Vorzüge der große Meister schon damals erkannte.

auf ihre Reinheit zu prüfen sind. Schließlich erscheinen auch die Atomgewichte der darin enthaltenen Elemente genügend festgestellt, um voraussetzen zu können, daß beträchtliche Änderungen an ihnen nicht mehr vorkommen werden.

Über den letzten Teil des gekennzeichneten Weges: von der Oxalsäure zum Chlornatrium, habe ich schon früher<sup>1)</sup> meine Erfahrungen ausführlich mitgeteilt und bin zu dem Ergebnis gekommen, daß reine krystallisierte Oxalsäure im Wirkungswerte mit reinem, bei 500° entwässertem Chlornatrium völlig übereinstimmt. Diese Übereinstimmung war keine zufällige, da die drei verwendeten Proben Oxalsäure sehr verschieden alt (von 1897, 1900 und 1905) waren, von verschiedenen Darstellern stammten und sehr verschieden fein krystallisiert, aber sämtlich frei von Asche waren, sowie unter sich ebenfalls höchst genau, nämlich auf 0,01‰, übereinstimmten. Derartig reine Oxalsäure „für Analyse“ ist von den bekannten Firmen seit Jahren zu beziehen, und sie neigt auch bei langjähriger Aufbewahrung in Flaschen mit Glasstopfen nicht zur Verwitterung, so daß man unbedenklich die lufttrockene krystallisierte Oxalsäure als einen zuverlässigen Urstoff sowohl für Sauerstoff-, wie für Säuremessung erklären darf; die gegen sie in den letzten Jahrzehnten erhobenen Einwendungen sind unter solchen Umständen nicht berechtigt. Über die Haltbarkeit der verdünnteren Lösungen (etwa von 0,2 n an) werde ich demnächst an anderer Stelle meine Erfahrungen mitteilen.

Es ist hier somit nur noch das Verhältnis der Wirkungswerte von Kaliumdichromat und Oxalsäure festzustellen. Da die spezifischen Gewichte dieser beiden Stoffe erheblich verschieden sind, so sei zunächst geprüft, welchen Einfluß die Abwägung in Luft auf das Ergebnis hat. Nimmt man das spezifische Gewicht der Oxalsäure nur zu 1,5 an<sup>2)</sup>, dasjenige des Dichromats zu etwa 3<sup>3)</sup>, so zeigt die Berechnung, daß Oxalsäure

$$100 \times 0,0012 \times \left( \frac{1}{1,5} - \frac{1}{3,4} \right) = 0,046 \text{ ‰}$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 1916, S. 23—51.

<sup>2)</sup> Ich habe keine Angabe darüber finden können.

<sup>3)</sup> Schröder, (Ann. Chem. 1874, 174, 249) bestimmte es zu 2,69 bis 2,72; Krüss und Jäger (Ber. 1889) fanden dagegen bei 0° 3,581!

## 92 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Kaliumdichromat aber

$$100 \times 0,0012 \times \left( \frac{1}{8} - \frac{1}{8,4} \right) = 0,026 \%$$

an Gewicht verliert, also in Luft mit Messinggewichten entsprechend höhere Mengen abgewogen werden. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen, um den es sich bei der Vergleichung der beiden Stoffe lediglich handelt, beträgt mithin nur 0,02%, und zwar erscheint das Dichromat um diesen Betrag schwächer als die Oxalsäure; er kommt also kaum in Betracht.

Die Vergleichung ist nun derart auszuführen, daß zunächst 0,1 n-Dichromat und Permanganat nebeneinander durch Jodmessung oder Ferrosulfat verglichen, dann dasselbe Permanganat mit 0,1 n-Oxalsäure eingestellt wird.

### Reihe VI. Kaliumdichromat (K) mit Oxalsäure (K) durch Permanganat verglichen.

Hierzu wurde dieselbe Permanganatlösung wie in den Reihen I und II verwendet, deren Verhältnis zu dem Dichromat (K) oben schon festgestellt ist.

1. Je 50 ccm 0,1n-Oxalsäure wurden unter Zusatz von 5 ccm 9,2 n-SO<sub>2</sub> auf 60° erwärmt, dann 50 ccm KMnO<sub>4</sub> aus Pipette und der Rest aus Bürette hinzugefügt. Restverbrauch: 0,19, 0,18, im Mittel

$$\underline{0,185 \text{ ccm KMnO}_4}$$

2. Je 50 ccm 0,1 n-Oxalsäure + 5 ccm SO<sub>2</sub> unter Zusatz von etwa 0,1 g kristallisiertem MnSO<sub>4</sub> ohne Erwärmen mit KMnO<sub>4</sub> gemessen. Restverbrauch: 0,195, 0,17, im Mittel

$$\underline{0,188 \text{ ccm KMnO}_4}$$

3. Wurde MnSO<sub>4</sub> wie bei 2. zugesetzt und erwärmt, so ergab sich nur ein Restverbrauch von 0,15, 0,15 ccm KMnO<sub>4</sub>, ich glaube jedoch dieses Verfahren nicht als maßgebend ansehen zu dürfen, weil Mangansalze beim Erwärmen offenbar katalytisch zwischen Oxalsäure und Sauerstoff (in der Lösung enthalten) wirken.

Aus 1. und 2. ergibt sich also im Mittel:

$$\underline{100 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-Oxalsäure} = 100,868 \text{ ccm KMnO}_4 \text{ (auf Rötung titr.)}$$

In den Reihen I und II ist das Verhältnis des Dichromats (K) zu dem Permanganat durchschnittlich zu 100 ccm 0,1 n-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (K) = 100,577 ccm KMnO<sub>4</sub> gefunden worden, jedoch mit einer Dichromatlösung, die 4,9067 g im Liter ent-

hielt, mithin um 0,069% zu stark war.<sup>1)</sup> Es ergibt sich also ein Unterschied zwischen dem Dichromat (K) und der Oxalsäure (K) von 0,209—0,069%, mithin lautet die neue Gleichung:

$$\text{VI. } 100 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (K)} = 100,140 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-Oxalsäure (K)}$$

(Permanganat auf Rötung).<sup>2)</sup>

Da die Oxalsäure (K) sich um 0,01% stärker als reines Chlornatrium erwiesen hatte (vgl. meine Aufstellung in Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1916, S. 48), so berechnet sich das Verhältnis des Dichromats (K) zu dem Chlornatrium wie folgt:

$$100 \text{ ccm } 0,01 \text{ n-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (K)} = 100,18 \text{ ccm } 0,01 \text{ n-NaCl.}$$

Hier ergibt sich also ein viel geringerer Überwert des Dichromats über das bezüglich seiner genauen Zusammensetzung unverdächtige Chlornatrium, im Vergleich zu den von J. Wagner 1898 gefundenen Zahlen, die auf heutige Atomgewichte umgerechnet, 0,2—0,3% Abweichung zeigen. Wie ich schon andeutete, erwies sich das Kaliumdichromat (K) als das stärkste sämtlicher von mir untersuchten Dichromatproben. In früheren Jahren habe ich meinen Bedarf durch mehrfaches Umkrystallisieren guter Handelsware selbst hergestellt; die

<sup>1)</sup> Die Versuche wurden 1910 angestellt, als das Atomgewicht des Chroms noch zu 52,1 festgesetzt war.

<sup>2)</sup> Ich unterlasse es, die oben berechnete Verbesserung für Abwägung im leeren Raum anzubringen. Sie würde den Unterschied auf 100:100,16 vergrößern; aber es wäre geradezu verkehrt, sie hier zu berücksichtigen, weil niemand bei der Anwendung der Urstoffe anders als in Luft abwägen wird. Nur muß man sich einmal darüber klar werden, welche Abweichung von den für Massenverhältnisse und nicht für Gewichtsverhältnisse gültigen Atomgewichten man sich damit gestattet. — Will man das Verhältnis theoretisch genau feststellen, so muß auch berücksichtigt werden, daß Permanganat im Überschuß zur Erzeugung der Rötung zugesetzt worden ist. Das Zuviel betrug nach besonderen Versuchen nur etwa 0,02 ccm auf 100 ccm, da zur Lösung der Oxalsäure Leitfähigkeitswasser verwendet und die Schwefelsäure vorgefärbt worden war. Hierdurch erscheint also der Wirkungswert der Oxalsäure um 0,02% zu hoch, und das wirkliche Verhältnis würde richtiger durch die Gleichung

$$100 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (K)} = 100,18 \text{ ccm Oxalsäure (K)}$$

dargestellt werden. Der Zweck meiner Darlegungen ist aber nicht eine theoretische Erörterung, sondern die Ermittlung der Abweichungen unter den Urstoffen bei deren praktischer Anwendung.

#### 94 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Reste davon, welche noch vorhanden waren, als ich auf Wagners Abhandlung aufmerksam wurde, verglich ich mit dem Dichromat (K) in der oben geschilderten Weise und fand z. B. bei dem Dichromat (B1) den großen Unterschied gegen (K) von 0,11 % (Durchschnitt der Gleichungen Ia und IIa). Für das Dichromat (B1) bleibt mithin ein Unterschied im Wirkungswerte von nur 0,08 % gegen Oxalsäure (K) und nur 0,02 % gegen Chlornatrium übrig. So erklärt es sich, daß ich im Jahre 1908<sup>1)</sup> bei der Berichtigung einer irrtümlichen Auffassung Metzls<sup>2)</sup> über die Angaben von Zulkowski für die Genauigkeit der Titerstellung mit Kaliumdichromat eintrat; denn die Unrichtigkeit der Zulkowskischen Berechnungen war mir damals noch nicht aufgefallen, so daß ich die scheinbar von ihm festgestellten Überwerte auf das höhere Atomgewicht des Chroms (52,48) schob, welches er benutzte.

Aus den geschilderten Untersuchungen darf der Schluß gezogen werden, daß es sich bei dem Überwert des Kaliumdichromats nicht um eine gleichmäßige, sondern vielmehr um eine den verschiedenen Proben in erheblich wechselnder Stärke zukommende Eigenschaft handelt. Daher können dieser Erscheinung auch Ursachen nicht zugrunde liegen, die bei gleichzeitiger und gleichmäßiger Behandlung mehrerer Proben für diese in gleichem Maße in Betracht kommen würden. Wagner glaubte bewiesen zu haben<sup>3)</sup>, daß der in den Lösungen enthaltene Sauerstoff sich an der Oxydation des Jodwasserstoffs beteiligt, und vermutete, daß die Chromsäure diesen Vorgang „katalytisch“ beeinflusst. Aber schon bei der Vergleichung seines Dichromats mit reinem und trockenem Kaliumchromat fand er<sup>4)</sup>, daß dieses Monochromat im Wirkungswerte nicht mit dem Dichromat, sondern vielmehr mit den anderen Jod ausscheidenden Urstoffen übereinstimmte, also keinen Überwert zeigte, eher sogar einen auffallend niedrigen Wert, der sich auch nach den heute geltenden Atomgewichten zu 99,56 % berechnet, da das Ver-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 278.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 156.

<sup>3)</sup> A. a. O., S. 67 ff.    <sup>4)</sup> A. a. O., S. 59.

hältnis der Wirkungswerte von Monochromat zu Dichromat sich von

$$\frac{6,4810}{4,9097} = 1,3201 \text{ (1898) zu } \frac{6,4788}{4,9088} = 1,3202 \text{ (1915),}$$

also noch nicht einmal um 0,01 % verschoben hat. Die Lösung des Monochromats enthält nun ebensoviel Chromsäure, wie die des Dichromats, daher muß Wagner, um den Unterschied in der Wirkung zu erklären, zu der Annahme greifen, die Dichromsäure wirke katalytisch, die gewöhnliche Chromsäure aber nicht.

Über diese Fragen und weitere Vergleichen habe ich eine größere Anzahl von Untersuchungen ausgeführt, die ich in einer nachfolgenden Abhandlung zu besprechen gedenke. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse werde ich daher auch erst am Schlusse der ganzen Arbeit bringen.

#### Anhang.

##### A. Unmittelbare Vergleichung von Dichromat- und Permanganatlösung.

Für die Einstellung von Permanganatlösungen bieten sich bekanntlich viele Wege. Der Hüttenchemiker zieht hierbei aus naheliegenden Gründen das Eisen oder dessen Verbindungen der Oxalsäure oder irgend welchen anderen durch Permanganat oxydierbaren Stoffen vor. Mohrsches Salz (Ferroammoniumsulfat) sowie Volhardsches Salz (Ferriammoniumsulfat) haben sich für genaue Einstellungen unbrauchbar gezeigt; Eisendraht ist ebenfalls nicht völlig zuverlässig, desgleichen elektrolytisch niedergeschlagenes Eisen. Heute geht man in Deutschland meistens von reinem geglühtem Eisenoxyd aus; die Vorbereitung der Einstellung ist dabei aber umständlich, also für häufigere Ausführungen unbequem. Kann man anstatt dessen einen Stoff benutzen, der sowohl im festen Zustande wie auch in wäßriger Lösung unveränderlich ist, so liegt darin eine Erleichterung; man braucht seinen Wirkungswert im Verhältnis zu Eisen oder Eisenoxyd nur einmal für eine größere Menge, z. B. 1 kg, festzustellen und gewinnt dadurch für viele Jahre ein zuverlässiges und bequemes Urmaß.

Hierfür eignet sich Kaliumdichromat in hervorragender



96 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Weise, und es lag daher nahe, eine möglichst einfache und allgemein verwendbare, besonders auch mit größeren Flüssigkeitsmengen ausführbare Vergleichung von Dichromat mit Permanganat aufzusuchen. Das bekannte Jodverfahren ist zwar genau (wenn es sorgfältig ausgeführt wird), aber ziemlich kostspielig und daher nicht überall benutzbar.

Nun lassen sich Ferrosalze unmittelbar sowohl mit Dichromat wie mit Permanganat messen, aber die Endanzeige muß im ersten Fall durch Tüpfeln festgestellt werden, und das Verfahren ist daher wenig beliebt, seitdem man durch das Permanganatverfahren verwöhnt worden ist. Auch erscheint es nicht ausgeschlossen, daß durch die verschiedene Grundlage der Endanzeigen eine Abweichung hervorgerufen wird. Um auch hierin Gleichmäßigkeit zu erreichen, benutze ich ein Verfahren, dessen Beschreibung hier folgen mag, da ich in der Literatur nichts darüber zu finden vermochte.

Eine beliebige Ferrosulfatlösung — nur bei der ersten Einstellung des Dichromats hat man die aus abgewogenem Eisenoxyd hergestellte Lösung hierfür nötig — wird zunächst mit Permanganat gemessen, ein zweites Mal mit Dichromatlösung bis nahe zum Endpunkt versetzt und dann mit demselben Permanganat fertig titriert. Nach kurzer Übung stört die grüne Färbung der entstandenen Chromosalzlösung das Auge nicht mehr; ihr lebhafter Glanz wird durch den geringsten Überschuß von Permanganat so herabgesetzt, daß man die Veränderung auch ohne Vergleichslösung bei Tages- oder Lampenlicht erkennt. Sollte dies dennoch nicht gelingen, so kann man das Grün dadurch heller machen, daß man mit Phosphorsäure ansäuert, wie schon Meineke<sup>1)</sup> für die Bestimmung der Chromsäure durch Jodmessung vorgeschlagen hat.

Man kann sich auch noch anderer Mittel bedienen, um den Endpunkt zu erkennen, und ich halte es nicht für überflüssig, zwei weitere Verfahren anzugeben, da die Empfindlichkeit der Augen für Farbumschläge bei verschiedenen Beobachtern wechselt und somit eine Auswahl verschiedenartiger Übergangsfärbungen erwünscht ist, damit jeder die für ihn bequemste heraussuchen kann.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. (1891) 261, 347.

Zunächst versuchte ich mit Erfolg die Ausgleichung der grünen Chromosalzfarbe durch Zusatz einer Lösung von 20 g Kobaltsulfat zu 100 ccm. Fügt man diese allmählich zur Mischung von Ferrosulfat und Dichromat, wenn von der ersteren noch ein kleiner Überschuß vorhanden ist, so läßt sich leicht ein Grau erzeugen, welches frei von Grün- oder Rotstich ist. Permanganat verändert diese Färbung nicht, solange noch Ferrosulfat zugegen ist, aber schon ein ganz geringer Überschuß erzeugt einen deutlich sowohl bei Tage wie bei Lampenlicht wahrnehmbaren Stich ins Rote.

Für blauempfindliche Augen eignet sich ganz besonders ein anderes Verfahren. Setzt man nämlich der Mischung von Ferrosalz und Dichromat oder Permanganat, die noch eine kleine Menge Ferrosalz enthält, eine stark verdünnte Lösung von rotem Blutlaugensalz in geringer Menge zu, so erscheint das satte Blau des bekannten Turnbulschen Farbstoffs, aber kein Niederschlag. Der Zusatz von Permanganat bewirkt nun, sobald das Ferrosalz zu Ende geht, eine schnelle Verminderung der Bläuung, bis schließlich das reine Chromgrün übrig bleibt. Dieser Übergang ist leicht zu verfolgen, gegen Schluß weiß man nach einiger Übung im Voraus, wieviel Permanganat noch zur Erreichung des Endpunktes fehlt. Man vermeide aber einen zu starken Zusatz von Blutlaugensalz, weil sich dadurch ein blauer Niederschlag bildet, auf den das Permanganat zwar auch, aber weit langsamer entfärbend wirkt, so daß leicht ein Mehrverbrauch entsteht. Die Wirkung auf die blaue Lösung erfordert dagegen für jeden Tropfen oder Teil eines Tropfens Permanganat nur wenige Sekunden. Ein Überschuß erzeugt zwar aus dem Chromgrün wieder ein Blau, aber von ganz anderer Art, als das vorhergehende. Die Endanzeige mit rotem Blutlaugensalz wird, wenn man sie bei dem Dichromat anwendet, zweckmäßig auch bei dem mit diesem verglichenen Permanganat benutzt; der Umschlag erfolgt dann natürlich von blau in farblos.

Will man sich einer Vergleichslösung für die grüne Chromsalzfärbung bedienen — was ich aber als unnötig nicht anrate — so weise ich darauf hin, daß zwar eine durch vorläufige Messung gewonnene Mischung sich hierzu eignet, daß sie aber nach einigem Stehen ein wenig bläulich wird. Diese Verände-

98 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

zung hängt nicht mit dem Blutlaugensalz zusammen, denn sie tritt in allen ähnlichen Chromosalzlösungen, auch bei dem vorhin beschriebenen Verfahren ohne Zusätze und bei der Jodmessung, ein, und ich erkläre sie mir durch die Bildung eines Doppelsalzes von Chromosulfat mit Kalium- oder Natriumsulfat. Die Endfärbung muß also dann etwas heller grün sein, als die Vergleichslösung.

Nach diesen Erklärungen werden die folgenden Versuche verständlich sein, die sämtlich ohne Vergleichslösung ausgeführt wurden.

Reihe VII. 0,1 n-Kaliumdichromat mit Permanganat mittels  $\text{FeSO}_4$  verglichen.

Es wurde eine Lösung von Ferrosulfat unter Zusatz von 50 ccm starker Schwefelsäure auf 1000 ccm hergestellt, die etwas stärker als 0,1 n war.

1. Je 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  + 50 ccm  $\text{KMnO}_4$  aus Pipette; dann mit  $\text{KMnO}_4$  aus Bürette auf Rötung titriert. Restverbrauch: 1,92, 1,92 ccm  $\text{KMnO}_4$ .

Mittel: 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  = 51,92 ccm  $\text{KMnO}_4$ .

2. Je 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  + 50 ccm  $\text{KMnO}_4$  + 1 ccm rotes Blutlaugensalz; dann mit  $\text{KMnO}_4$  aus Bürette auf Verschwinden der Bläuung titriert. Restverbrauch: 1,94, 1,95 ccm  $\text{KMnO}_4$ .

Mittel: 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  = 51,945 ccm  $\text{KMnO}_4$ .

3. Je 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  + 50 ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (aus derselben Pipette wie vorhin); dann mit  $\text{KMnO}_4$  aus Bürette auf Verfärbung titriert. Restverbrauch: 1,98, 1,95 ccm  $\text{KMnO}_4$ .

Mittel: 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  = 51,94 ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

4. Je 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  + 50 ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 1 ccm rotes Blutlaugensalz; dann mit  $\text{KMnO}_4$  auf reines Chromgrün titriert. Restverbrauch: 1,98, 1,98 ccm  $\text{KMnO}_4$ .

Mittel: 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  = 51,98 ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

5. Je 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  + 50 ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 3,0 ccm  $\text{CoSO}_4$ -Lösung; dann mit  $\text{KMnO}_4$  aus Bürette bei Lampenlicht auf Rotstich titriert. Restverbrauch: 1,98, 1,96 ccm  $\text{KMnO}_4$ .

Mittel: 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  = 51,945 ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

6. Je 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  + 50 ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; dann ohne Zusätze bei Lampenlicht auf Ausbreitung der Verfärbung titriert. Restverbrauch: 1,92, 1,98 ccm  $\text{KMnO}_4$ .

Mittel: 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  = 51,925 ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 99

7. Je 50 ccm  $\text{FeSO}_4$  + 50 ccm  $\text{KMnO}_4$  usw. wie bei 1. zur Prüfung der Veränderung der  $\text{FeSO}_4$ -Lösung. Restverbrauch: 1,91, 1,89 ccm  $\text{KMnO}_4$ .

Mittel: 50 ccm  $\text{FeSO}_4 \approx 51,90$  ccm  $\text{KMnO}_4$ .

Mittels Jodmessung wurde außerdem festgestellt, daß die hier verwendeten  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - und  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen genau gleich stark waren. Wie man sieht, weichen alle obigen Ergebnisse nur in den Grenzen der unvermeidlichen Versuchsfehler guter Titrierverfahren voneinander ab.

Sind die beiden Lösungen nur wenig verschieden im Werte, so kann man den Restverbrauch an Permanganat einfach der Dichromatlösung zuzählen, wie es auch oben geschehen ist. Bei stärkeren Unterschieden muß die folgende Berechnung eintreten:

Sind 100 ccm  $\text{FeSO}_4 = 100$  ccm  $\text{KMnO}_4 + x$  ccm  $\text{KMnO}_4$   
 $= 100$  ccm  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + y$  ccm  $\text{KMnO}_4$ , so sind

$$100 \text{ ccm } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = (100 + x - y) \text{ ccm } \text{KMnO}_4.$$

Ist nun die Dichromatlösung genau 0,1 n stark, so beträgt der Wirkungswert der Permanganatlösung

$$\frac{100}{100 + x - y} \cdot 0,1 \text{ n.}$$

Dieses Vergleichungsverfahren habe ich namentlich in früheren Jahren vielfach benutzt, als mir der Überwert des Kaliumdichromats noch nicht bekannt war; es erwies sich als sehr bequem, da man die Lösung des Dichromats unbegrenzt lange aufbewahren kann, ohne eine Veränderung ihres Wirkungswertes befürchten zu müssen, nur darf sie nicht im unmittelbaren Sonnenlichte stehen. Zuweilen zeigt sie nach einiger Zeit die Erscheinung der „Fettigkeit“, d. h. sie benetzt die Wandungen der Aufbewahrungsflasche nicht mehr gleichmäßig. Dann wird es nötig, bei der Messung darauf zu achten, daß wenigstens die Pipette keine trockenen Stellen zeigt; gegebenenfalls muß sie vorher mit saurer Permanganatlösung oder besser mit einer Auflösung von Dichromat in etwa 18 n-Schwefelsäure (1 + 1) gereinigt werden. Worin die Fettigkeit (die z. B. auch bei Rhodansalzlösungen häufig in lästiger Weise auftritt) ihren Grund hat, vermochte ich noch nicht sicher festzustellen.

Geht man nun vom Eisenoxyd als Urstoff aus, wie es heute in der Industrie geschieht, so ist der Überwert des



## 100 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Kaliumdichromats nicht mehr hinderlich, da man ihn doch auf Eisenwert einstellt und umrechnet. Ich glaube daher, daß das geschilderte Verfahren — falls es nicht schon längst ohne Veröffentlichung in den Kreisen der Fachleute bekannt ist — sich bei näherer Prüfung Freunde erwerben wird.

Soll die einzustellende Permanganatlösung zur Eisenbestimmung nach Reinhardt (in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür, Quecksilberchlorid und schwefel-phosphorsaurer Mangansulfatlösung) dienen, so wird an Stelle von Ferrosulfat zweckmäßig Ferrichlorid, und zwar das erste Mal aus einer genau gewogenen Menge Eisenoxyd hergestellt, später in beliebiger Lösung, als Hilfsstoff bei der Vergleichung mit Kaliumdichromat verwendet. Dabei trägt die Phosphorsäure zur Aufhellung der Chromofärbung bei.

### B. Aufbewahrung und Abmessung von Permanganatlösungen.

Es ist nicht ganz leicht, Permanganatlösungen so zu behandeln, daß sie vollkommen gleichmäßige Ergebnisse auch bei längerer Aufbewahrung liefern. Daher rührt die verbreitete Annahme, derartige Lösungen unterlägen fortwährenden Änderungen ihres Wirkungswertes, sowie auch die, zuweilen selbst bei erfahrenen Chemikern hervortretende Ansicht, Messungen von großer Genauigkeit seien mit Permanganat überhaupt nicht ausführbar, weil die Wiederholung einer Messung stets mehr oder weniger erhebliche Abweichungen zeige. Über die Gründe dieser, bei nicht genügend vorsichtiger Aufbewahrung und Anwendung der Lösung in der Tat zu beobachtenden Erscheinungen herrscht noch bei vielen Unklarheit, daher sei hier ein Wort darüber angefügt.

Reine Permanganatlösungen sind an sich unbegrenzt lange haltbar, wie schon Volhardt behauptet hat, und wie ich durch jahrelange Versuche mit etwa einem Dutzend verschiedener Proben zu bestätigen vermochte. Sie vertragen starke Sommerwärme und sogar das Gefrieren im Winter ohne Veränderung des Wertes, wie ich früher schon an anderer Stelle<sup>1)</sup> berichtet habe.

<sup>1)</sup> Zentralblatt für die Zuckerindustrie 1906, Nr. 35.

Förderlich ist es für die Haltbarkeit, wenn man sehr reines und kohlenstofffreies destilliertes Wasser, am besten Leitfähigkeitswasser, sowie reinstes Permanganat für die Herstellung verwendet. Mangelhaft krystallisiertes Salz liefert veränderliche Lösungen. Aber auch ein erheblicher Gehalt an Kohlensäure im Wasser wirkt zersetzend ein, wohl dadurch, daß eine kleine Menge Übermangansäure in Freiheit gesetzt und demzufolge einem Zerfall in Mangansuperoxyd und Sauerstoff preisgegeben wird. Das Superoxyd hat nun bekanntlich die Eigenschaft, Alkali zu binden, es scheidet sich als Manganit ab, und die wieder frei werdende Kohlensäure kann ihre zersetzende Wirkung von neuem entfalten. Auch eine Ansäuerung mit Schwefelsäure hilft hiergegen nicht, sie vermehrt im Gegenteil die Zersetzung. Ferner wirken bekanntlich die geringsten Spuren organischer Stoffe auf Permanganat ein, und aus ihrer Anwesenheit im Wasser erklärt sich wohl der anfängliche schnelle Rückgang des Titors, der jedoch meistens nach einigen Tagen zum Stillstand kommt. Daher ist die Lösung auch besonders empfindlich gegen unreine und verstaubte Gefäße, auch gegen staubige Luft und Zigarrenrauch, wenn diese z. B. in die Pipetten und Büretten bei deren Entleerung eindringen. Derartige Störungen machen sich bei genauen Messungen sofort fühlbar. Dagegen kann man ohne Schaden die Pipetten mit dem Munde ansaugen, wenn die Lippen trocken sind, und sogar die obere Öffnung mit der Zunge vorsichtig verschließen, um den Rückstoß der Lösung in die Vorratsflasche zu vermeiden. Nach mancherlei Versuchen mit Ab- und Zuflußvorrichtungen, Hahnpipetten u. dgl. habe ich ein derartiges, höchst einfaches Verfahren als mindestens gleichwertig befunden und wende es auch bei den genauesten Untersuchungen an. Wenn es auf diese Weise gelingt, bei 100 ccm Permanganatlösung nur Abweichungen der einzelnen Messungen bis höchstens 0,03 ccm zu erhalten, so spricht dies wohl genügend für die Zuverlässigkeit.

Sollte eine Einstellung des unteren Flüssigkeitsrandes auf die Marke bei zerstreutem Lichte nicht möglich sein, so wendet man sich dazu gegen eine in mäßiger Entfernung aufgestellte leuchtende Flamme. Dann behalten die Pipetten ihren ausgemessenen Inhalt ohne die Änderung, die eintritt, wenn man

## 102 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

den oberen Rand der Lösung zur Einstellung auf die Marke benutzen würde. Bis zu 200 com Flüssigkeit kann man dieser Art schnell und sicher abmessen und ist somit von dem begrenzteren Inhalt der Büretten unabhängig.

Stärkere Permanganatlösungen als 0,1 n anzuwenden, empfiehlt sich nämlich nicht, weil feine Teile von Superoxyd in ihnen zu lange schweben bleiben. Hiermit komme ich auf einen Punkt, der wohl noch am wenigsten bei der Arbeit mit Permanganat berücksichtigt wird. Man ist bekanntlich genötigt, den Inhalt einer Vorratsflasche vor dem Gebrauch durch Umschütteln gründlich zu mischen, da sich gewöhnlich Schwitzwasser gebildet hat. Enthält nun die Lösung einen Bodensatz oder losen Wandbelag — was ja bei der dunkeln Farbe schwer festzustellen ist — so verteilt sich dieser, und da er Superoxyd enthält, erhöht er die oxydierende Wirkung. Gießt man die Lösung in eine Bürette, so setzt er sich allmählich ab und wird stoßweise entleert, und dies ist offenbar der Hauptgrund, weswegen die Titrierungen aus Büretten bei Permanganat häufig weit weniger gleichmäßig ausfallen, als bei der Abmessung mit Pipetten. Man ist also gezwungen, die Vorratsflasche so lange ruhen zu lassen, bis die aufgeführten Teilchen sich wieder abgesetzt haben, und selbst dann bringt jede Neigung der Flasche beim Ausgießen die Gefahr abermaligen Aufrührens mit sich. Wie lange es aber dauern kann, bis die vollkommene Absetzung stattgefunden hat, davon möchte ich hier ein lehrreiches Beispiel geben.

Zur Vergleichung der drei reinen Oxalsäureproben, über die ich an anderer Stelle berichtet habe<sup>1)</sup>, war in einer 5 Liter fassenden braunen Flasche mit Glasstopfen 0,1 n-Permanganatlösung hergestellt und 14 Tage lang stehen gelassen worden. Die Flasche enthielt noch etwa 4 Liter Flüssigkeit, als sie umgeschwenkt und zur Absetzung 5 Stunden lang der Ruhe überlassen wurde. Dann begann ich mit der Entnahme von je 99,95 com mittels einer sorgfältig gereinigten und mehrmals mit der Lösung ausgespülten Pipette, die kaum bis unter die halbe Höhe der Flasche hinabreichte und nicht einmal so tief

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 1916, S. 27.

Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 103

eingetaucht wurde. Anhängende Flüssigkeit wischte ich sofort mit einem Ledertuch ab. Die Messung der einzeln abgewogenen Mengen von Oxalsäure aber ergab folgendes:

Reihe VIII. Oxalsäure (B1) mit unreiner Permanganatlösung gemessen.

	Oxalsäure gewogen	Permanganatverbrauch	0,68024 g (19151) Oxalsäure erfordern
1.	0,7807 g	$99,95 + 16,24 - 0,02^1) = 116,17$ ccm	100,20 ccm $\text{KMnO}_4$
2.	0,6804 „	$99,95 + 0,58 - 0,06 = 100,45$ „	100,42 „ „
3.	0,6817 „	$99,95 + 0,84 - 0,05 = 100,74$ „	100,51 „ „
4.	0,6831 „	$99,95 + 1,07 - 0,08 = 100,99$ „	100,58 „ „
5.	0,6808 „	$99,95 + 0,74 - 0,03 = 100,66$ „	100,57 „ „
6.	0,6824 „	$99,95 + 1,015 - 0,04 = 100,925$ „	100,58 „ „

Da jede Abwägung nebst Messung usw. etwa eine halbe Stunde in Anspruch nahm, so trat mithin erst nach weiteren 2 Stunden, also im ganzen erst nach 7 Stunden der richtige, von da ab gleich bleibende Wirkungswert der Permanganatlösung hervor. Daß nicht etwa eine Wiederaufwirbelung des Bodensatzes an dem anfänglichen Minderbefund schuldig war, beweist eben die spätere Gleichmäßigkeit sowie auch die regelmäßige Zunahme des Verbrauches, die nur durch fortschreitende Senkung des noch schwebenden Mangansuperoxyds erklärt werden kann.

Leider ist eine Filterung der Permanganatlösung nicht ohne Änderung ihres Wirkungswertes ausführbar; selbst ge- glühter Asbest wirkt derartig auf sie ein, daß von neuem (und sogar in beschleunigtem Maße) Ausscheidungen auftreten. Absetzenlassen und Abgießen oder Abhebern ist somit das einzige Mittel, um den einmal bestimmten Wirkungswert zu bewahren. Es ist behauptet worden (von wem, vermag ich augenblicklich nicht anzugeben), das Mangansuperoxyd wirke fortdauernd auf die Lösung unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzend. Ich vermag dies durch eigene Beobachtungen nicht zu bestätigen, und es dünkt mir auch nicht wahrscheinlich. Träfe es zu, so

<sup>1)</sup> Diese Messungen wurden ohne Erwärmung unter Zusatz von  $\text{MnSO}_4$  ausgeführt und der zur Rötung erforderliche Überschuß an Permanganat mittels Jodkalium, Stärke und 0,01 n-Thiosulfat zurückgemessen.



müßte die Veränderung der Permanganatlösungen je länger desto schneller vor sich gehen, weil dabei stets neue Mengen Superoxyd gebildet würden, folglich die Progression eine geometrische wäre. Die Erfahrung lehrt das Gegenteil: zuerst eine schnelle, dann eine immer langsamer werdende Abnahme des Wertes, wenn nicht völliger Stillstand. Auch kann man große Mengen Kaliummanganit, die vorher längere Zeit in einer Permanganatlösung aufgeschwemmt waren, mit weiteren Mengen der Lösung in Berührung bringen, ohne daß eine Verminderung des Wirkungswertes eintritt. Es handelt sich hier nach nur darum, daß der Niederschlag völlig der Oxydationsstufe des Superoxyds entspricht; enthält er weniger Sauerstoff, so wird er allerdings von der Lösung bis zu dieser Stufe oxydiert.

Für die Behandlung der neutralen Permanganatlösungen ergibt sich also, daß man sie aus reinsten Bestandteilen herstellen und in peinlich sauberen Flaschen aufbewahren muß. Braune Flaschen sind vorzuziehen, wiewohl nur unmittelbares Sonnenlicht eine stärkere Wirkung auf die Lösung ausübt. Braune Büretten sind dagegen nicht zu empfehlen, da sie genaue Ablesungen bei der ohnehin dunklen Flüssigkeit unmöglich machen, sie sind auch überflüssig, denn man wird einen Rest von Lösung zweckmäßig gleich nach Beendigung der Arbeit entfernen und gut nachspülen. Manche Glassorten — und gerade Büretten — werden auch von Permanganat bei langer Berührung angegriffen und zwar hauptsächlich in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche. Braucht man eine größere Menge durchaus gleichmäßige Lösung, so gießt oder hebt man sie aus einer großen Vorratsflasche, in der sie etwa 14 Tage lang seit der Herstellung gestanden, nachdem der durch Umschwenken aufgeführte Bodensatz wenigstens 8 bis 12 Stunden Zeit zum Absetzen gehabt hat, in eine passende kleinere Flasche ab, die man vorher mehrmals mit der Lösung ausspült, auch wenn sie vorher eine ähnliche enthalten hat. Andere Lösungen als Permanganat dürfen in den Flaschen niemals aufbewahrt werden. Die Mündungen und die Glasstopfen sind stets mit einem nicht fasernden reinen Tuch, noch besser mit einem Ledertuch trocken zu wischen; berührt nämlich die Flüssigkeit längere Zeit eine geschliffene Fläche, so

Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 105

entfärbt sie sich. Pipetten, die wiederholt zu Abmessungen dienen sollen, sind inzwischen mit der Spitze nach unten frei aufzuhängen — man steckt sie zweckmäßig in den Hals einer reinen und trockenen Flasche, die so hoch ist, daß die Spitze den Boden nicht berührt — und oben mit einem Probeglas oder dergleichen zu verschließen. Bei staubiger oder dunstiger Luft muß die Pipette vor jeder Füllung mit etwas Permanganatlösung ausgespült werden. Wie merkbar der Unterschied ist, wenn man dies vernachlässigt, zeigt der folgende Versuch einer Abmessung von 0,1 n-Permanganatlösung mit einer 10 ccm-Pipette:

Jedesmal wurde die Pipette nach der Abmessung äußerlich mit einem reinen Lederläppchen abgetrocknet, wagerecht hingelegt und die Saugmündung mit einem engen Röhrchen verschlossen. Jede Bestimmung dauerte etwa 15 Minuten; so lange lag also die Pipette in diesem Zustande. Der in ihrer Spitze befindliche Tropfen wurde unmittelbar vor dem Wiedergebrauch in das Lederläppchen abgestrichen. Bei den Messungen A wurde nun die Pipette einmal oder zweimal, unmittelbar vor der Füllung, mit der Lösung ausgespült, bei den Messungen B wurde dies unterlassen. Das mit Jodkalium und Schwefelsäure unter sonst völlig gleichen Umständen aus 10 ccm ausgeschiedene Jod verbrauchte:

bei A: 19,91, 19,91, 19,90, 19,92, 19,91, 19,91, im Mittel 19,910 ccm;

bei B: 19,89, 19,87, 19,87, 19,86, 19,88, 19,87, im Mittel 19,878 ccm

0,05 n-Thiosulfat. Die kleine Vernachlässigung hatte also einen Fehler von 0,087 auf 19,90 ccm = 0,19 % des Wertes zur Folge.

Charlottenburg, den 20. Januar 1916.

## Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin;

von

C. Paal und Anton Schwarz.

[Aus dem pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

Vor mehr als 6 Jahren berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit Wilh. Hartmann über die „Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium“<sup>1)</sup>, das nach dem Verfahren von Paal und Amberger<sup>2)</sup> unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellt worden war. Die Versuche hatten u. a. ergeben, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Wasserbildung aus Knallgas eine außerordentliche Beschleunigung erfährt, wenn Wasserstoff in großem Überschuß vorhanden ist. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der bei normalem Knallgas (2 Vol. H<sub>2</sub>:1 Vol. O<sub>2</sub>) macht sich schon bei geringem Wasserstoffüberschuß deutlich bemerkbar, erreicht bei einem Mischungsverhältnis von 3,6 Vol. H<sub>2</sub>:1 Vol. O<sub>2</sub> ein Maximum und verläuft dann in unverminderter Stärke bis zum Verhältnis 12,7 Vol. H<sub>2</sub>:1 Vol. O<sub>2</sub>, um dann bei weiterer Zunahme des Wasserstoffgehalts langsam wieder abzunehmen.

Ein Überschuß von Sauerstoff wirkt dagegen nur als Verdünnungsmittel und ruft mit steigendem Sauerstoffgehalt eine stetig zunehmende Reaktionsverzögerung hervor. Im Anschlusse an diese Versuche haben wir schon vor längerer Zeit auch das nach der Paal-Ambergerschen Methode dargestellte kolloidale Platin<sup>3)</sup>, um seine katalytische Wirksamkeit sowohl mit der des analog dargestellten, kolloidalen Palladiums, als auch mit der des Bredigschen Platinsols<sup>4)</sup> vergleichen zu können, auf sein Verhalten gegen Wasserstoff-Sauerstoffgemische geprüft und berichten nach-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. (N. F.) 80, 387 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. 37, 132. (1904); 38, 1398 (1905).

<sup>3)</sup> Das. 37, 126 (1904).

<sup>4)</sup> G. Bredig, Anorgan. Fermente; Leipzig 1901.

stehend über das Ergebnis dieser Versuche, die schon im Sommer 1911 ausgeführt worden waren.

Einige Jahre vor den Versuchen von Paal und Hartmann (a. a. O.) hatte Carl Ernst<sup>1)</sup> eingehende Untersuchungen über die Wasserbildung aus Knallgas unter dem Einflusse des nach der Methode von Bredig durch Elektrodenzerstäubung gewonnenen Platinsols angestellt, das auf diesem Wege nur in großer Verdünnung (stärkste, erreichbare Konzentration 0,2 g im Liter =  $\frac{1}{975}$  normal) darstellbar und gegen Elektrolyte höchst empfindlich ist. Ernsts Versuche hatten, ebenso wie die von Bodenstein<sup>2)</sup>, der Gefäße aus massivem Platin anwandte, ergeben, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit mit normalem Knallgas erreicht wird und jedes der beiden Gase, wenn es im Überschusse vorhanden ist, eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit erzeugt, somit nur als Verdünnungsmittel wirkt, im Gegensatz zum Verhalten überschüssigen Wasserstoffs im Knallgas gegen Palladiumhydrosol (s. o.)

Unsere Versuche mit dem durch protalbinsaures Natrium geschützten Platinsol, das, zum Unterschied von dem empfindlichen Bredig'schen Sol durch außerordentliche Beständigkeit gegen Elektrolyte, Wärme usw. gekennzeichnet ist und sich nicht nur in jeder beliebigen Konzentration, sondern auch in fester, kolloidallöslicher Form erhalten läßt, wurden wie die mit kolloidalem Palladium (a. a. O.) teils in der Gasburette, teils in der mit Gasburette verbundenen Schüttelente<sup>3)</sup> angestellt. Alle Versuche fanden bei Zimmertemperatur zwischen 17° bis 21° und zwar die meisten bei 20°–21° statt. Wie schon Ernst (a. a. O.) nachgewiesen hatte, ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit klein, weil einerseits die mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit der Gase und andererseits die mit dem Ansteigen der Temperatur zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit einander entgegenwirken. Geringe Temperaturunterschiede verursachen daher unter sonst gleichen Versuchsbedingungen keine erheblichen Änderungen im Verlaufe der Katalyse.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Ch. 37, 448 (1901).

<sup>2)</sup> Das. 46, 725 (1908).

<sup>3)</sup> Ber. 41, 818 (1908).

## 108 Paal u. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloid. Platin.

Das Knallgas stellten wir uns durch Mischen der beiden Gase im Volumverhältnis  $2\text{H}_2:1\text{O}_2$  dar. Das Gemisch wurde in einem kleinen Gasometer über Wasser aufbewahrt und stets nach Verlauf von 2—3 Tagen erneuert.

Geringe Schwankungen in der Zusammensetzung des Gasgemenges sind unter diesen Bedingungen nicht ausgeschlossen.

Als Katalysator diente für alle Versuche ein kolloidales Platinpräparat, das in festem, trockenem Zustande 50% Pt enthielt. Da die Versuche bei Zimmertemperatur stattfanden und das Knallgasgemisch mit Wasserdampf gesättigt war, so wurde das katalysierte Knallgas sofort in flüssiges Wasser übergeführt. Die von Zeit zu Zeit an der Bürette abgelesenen Volumabnahmen ergaben daher ohne weiteres die Mengen des in Wasser übergegangenen Knallgases.

Wir haben bei unseren Versuchen, ebenso wie bei den schon erwähnten mit Palladium von Paal und Hartmann (a. a. O.), mit Metallmengen und Konzentrationen gearbeitet, die sich innerhalb sehr weiter Grenzen bewegten, die Platinmengen zwischen 0,1 und 0,0001 g und die Konzentrationen der Platinsole zwischen  $\frac{1}{28}$  und  $\frac{1}{5860}$  normal, auf Platin bezogen.

Noch geringere Platinmengen und weit verdünntere Sole wurden in den meisten Versuchen von C. Ernst verwendet. Die Platinmengen lagen hier zwischen 0,00008 und 0,000006 g und ihre Konzentrationen zwischen  $\frac{1}{5000}$  und  $\frac{1}{64000}$  normal. Unsere überwiegend mit sehr viel größeren Gewichtsmengen und höheren Konzentrationen von kolloidalem Platin angestellten Versuche führten daher auch zu Resultaten, die nach mancher Richtung von den Ernstschen Befunden abwichen (s. u.).

### Versuch in der Gasbürette.

I. 70 ccm des frisch bereiteten Knallgases ( $17^\circ$ , 734 mm) wurden in die Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette eingeführt und 0,08 g des 50prozent., kolloidalen Platinpräparats (= 0,08 g Pt), in 7 ccm Wasser gelöst, in die

Paal u. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloid. Platin. 109

Bürette unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt. Zum Nachspülen dienten 3 ccm Wasser. Das Platinsol war somit  $\frac{1}{65}$  normal. Um die wirksame Oberfläche des Sols zu vergrößern, wurde die Bürette annähernd horizontal gelegt, von Zeit zu Zeit geschüttelt und die Volumabnahme, entsprechend der in Wasser übergeführten Knallgasmenge, abgelesen.

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 25, 45, 70, 135.

Katalys. Gas in ccm: 12, 18, 23,4, 34,4, 45,6, 50, 52.

Nach Verlauf dieser Zeit fand nur mehr eine ganz geringe Volumabnahme statt, die bald vollständig zum Stillstande kam. Von den angewandten 70 ccm des Gasgemisches blieben fast 18 ccm unverändert. Dieselbe Beobachtung wurde auch von Paal und Hartmann (a. a. O. Versuch I) bei der Einwirkung von Palladiumsol auf Knallgas in der Gasbürette gemacht. Von den in diesem Versuche angewandten 60 ccm Knallgas blieben 16 ccm unangegriffen, obwohl dieses Gasgemisch, der Analyse zufolge, einen die Reaktion fördernden geringen Überschuß an Wasserstoff enthielt. Im Gegensatz hierzu geht bei den Versuchen im Schüttelrohr die Reaktion weiter, wenn das verbrauchte Gas ständig ersetzt wird. Dieser Unterschied im Verhalten des Palladium- und Platinsols, je nachdem sich die Katalyse in der Gasbürette oder im Schüttelrohr vollzieht, hängt offenbar damit zusammen, daß in der Gasbürette das Sol in direkter Berührung mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber steht, während es im Schüttelrohr davon getrennt ist. Das Quecksilber vergiftet den Katalysator. Diese antikatalytische Wirkung des Metalls tritt jedoch nur dann ein, wenn das Gasgemisch Sauerstoff enthält, denn bei verschiedenen, ebenfalls in einer Quecksilber enthaltenden Gasbürette ausgeführten Hydrogenisationsversuchen mit Äthylen<sup>1)</sup>, Fumar- und Maleinsäure, Zimtsäure<sup>2)</sup>, Ölsäure, Ricinusöl<sup>3)</sup>, Benzonitril, Benzaloxim<sup>4)</sup> und Pikrinsäure<sup>5)</sup> verlief die Hydrogenisation stets

<sup>1)</sup> Ber. 42, 2269 (1909).

<sup>2)</sup> Das. 41, 2278 (1908).

<sup>3)</sup> Das. 41, 2282 (1908).

<sup>4)</sup> Das. 42, 1558 (1909).

<sup>5)</sup> Das. 43, 248 (1910).

## 110 Paal u. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloid. Platin.

quantitativ, wenn auch die hierfür erforderlichen Zeiten je nach der Natur der zu reduzierenden Verbindungen verschieden waren.

### Versuche im Schüttelgefäß.

Bei den folgenden Versuchen II–V, die alle im gleichen Schüttelgefäß ausgeführt wurden, kamen größere Mengen des Katalysators, — 0,1–0,01 g Platin, — zur Anwendung. Die Katalyse ließen wir teils in Ruhelage des Apparats, teils während des Schüttelns sich vollziehen, so daß, da die Volumina der Hydrosole fast gleich waren, in Nr. III und IV = 10 ccm, in II und V = 12 ccm, dem Gasgemisch annähernd gleich große absorbierende Oberflächen der Hydrosole, einerseits in Ruhelage, andererseits beim Schütteln, dargeboten wurden, gleiche Schüttelgeschwindigkeit vorausgesetzt. Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise.

In der mit ausgekochtem Wasser gefüllten Schüttelente wurde das Wasser durch Knallgas verdrängt und dieses dann noch einige Zeit lang hindurchgeleitet, worauf beide Hähne der Schüttelente geschlossen und diese mit der ebenfalls Knallgas enthaltenden Glasbürette verbunden wurde. Als Sperrflüssigkeit in der Bürette diente Quecksilber, über dem sich ein wenig Wasser befand. Um die Luft im Apparat möglichst auszuschließen, war der die Ente mit der Bürette verbindende Schlauch vorher mit Wasser gefüllt worden, das nach dem Öffnen der Verbindungshähne infolge des in der Ente herrschenden geringen Überdrucks in die Glasbürette gedrängt wurde. Nach Ausgleich des Überdrucks wurde das Gasvolumen an der Bürette abgelesen und ein gemessenes Volumen des Platinhydrosols unter sorgfältiger Vermeidung des Luftzutritts in das Schüttelgefäß eingesaugt, wodurch ein dem Hydrosol gleiches Volumen des Gasgemisches aus der Ente verdrängt wird, das dem Gasvolumen in der Bürette zuzurechnen ist. Da die Knallgaskatalyse schon während des Einsaugens des Hydrosols beginnt, so entspricht die an der Gasbürette abgelesene Volumvermehrung nicht dem Volumen des angewandten Hydrosols, sondern sie ist um die Menge des während des Einsaugens in Wasser übergeführten Knallgases vermindert.

Paal u. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloid. Platin. 111

II. Für den Versuch wurden 0,2 g des 50 prozent. kolloidalen Palladiumpräparats (= 0,1 g Pt) in 10 ccm Wasser gelöst, die Flüssigkeit in die Ente eingesaugt und mit 2 ccm Wasser nachgespült. Die Lösung war somit  $\frac{1}{25}$  normal. Die Katalyse setzte schon während des Einsaugens sehr energisch ein. Die erste Ablesung an der Gasburette erfolgte 2 Minuten vom Beginn des Einsaugens ab gerechnet. Während der ersten 17 Minuten blieb der Apparat in Ruhe (21°, 788 mm).

Zeit in Minuten: 2, 6, 11, 16.  
Katalys. Gas in ccm: 22, 32, 46, 59.

IIa. Nach Verlauf der 16. Minute wurde der Schüttelapparat in Gang gesetzt (21°, 788 mm).

Zeit in Minuten: 16, 21, 26, 28.  
Katalys. Gas in ccm: 59, 78, 89, 98.

III. Bei diesem Versuche wurde die Menge des Katalysators um die Hälfte verringert und 0,1 g des kolloidalen Platins (= 0,05 g Pt) in 8 ccm Wasser gelöst, das Sol eingesaugt und mit 2 ccm Wasser nachgespült. Die Konzentration an Platin war  $\frac{1}{89}$  normal. Während des Versuchs blieb der Apparat in Ruhe (17°, 784 mm).

Zeit in Minuten: 2, 5, 10, 15, 40, 55, 65, 80, 100.  
Katalys. Gas in ccm: 9, 17, 27, 33,4, 48, 54, 61, 67,4, 74.

Nach Verlauf dieser Zeit war der Inhalt der Burette fast verbraucht. Der Versuch wurde abgebrochen.

IV. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ohne Anwendung der Schüttelvorrichtung ausgeführt, jedoch nur mit dem 5. Teil der in Versuch III angewandten Platinsmenge.

0,02 g des kolloidalen Platins (= 0,01 g Pt) wurden in 8 ccm Wasser gelöst und nach dem Einsaugen mit 2 ccm Wasser nachgespült. Die Lösung war somit  $\frac{1}{195}$  normal (17°, 782 mm).

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 22, 29, 39, 50, 114, 174.  
Katalys. Gas. in ccm: 8,4, 18, 19,8, 24, 30,4, 40, 50,4, 72, 92.



## 112 Paal u. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloid. Platin.

V. Um den Einfluß des Schüttelns auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum vorhergehenden, in Ruhelage verlaufenen Versuch kennen zu lernen, wurde das im Versuch IV benutzte Platinsol möglichst verlustlos aus der Schüttelente entfernt und, nachdem es eine Woche lang im lose verschlossenen Proberöhrchen gestanden hatte, für den neuen Versuch verwendet. Das Volumen des in die Schüttelente eingesaugten Hydrosols war durch Nachspülen auf 12 ccm gestiegen, die Konzentration der Platinlösung nunmehr  $\frac{1}{284}$  norm. Die Schüttelvorrichtung wurde sofort nach dem Einsaugen in Gang gebracht (20°, 733 mm).

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45.  
Katalys. Gas in ccm: 6, 16, 26, 35, 45, 56, 67, 78, 86.

In der untenstehenden Fig. 1 ist der Verlauf der Wasserbildung aus Knallgas in den vorstehend angeführten fünf Versuchen durch Kurven veranschaulicht. Kurve I zeigt den

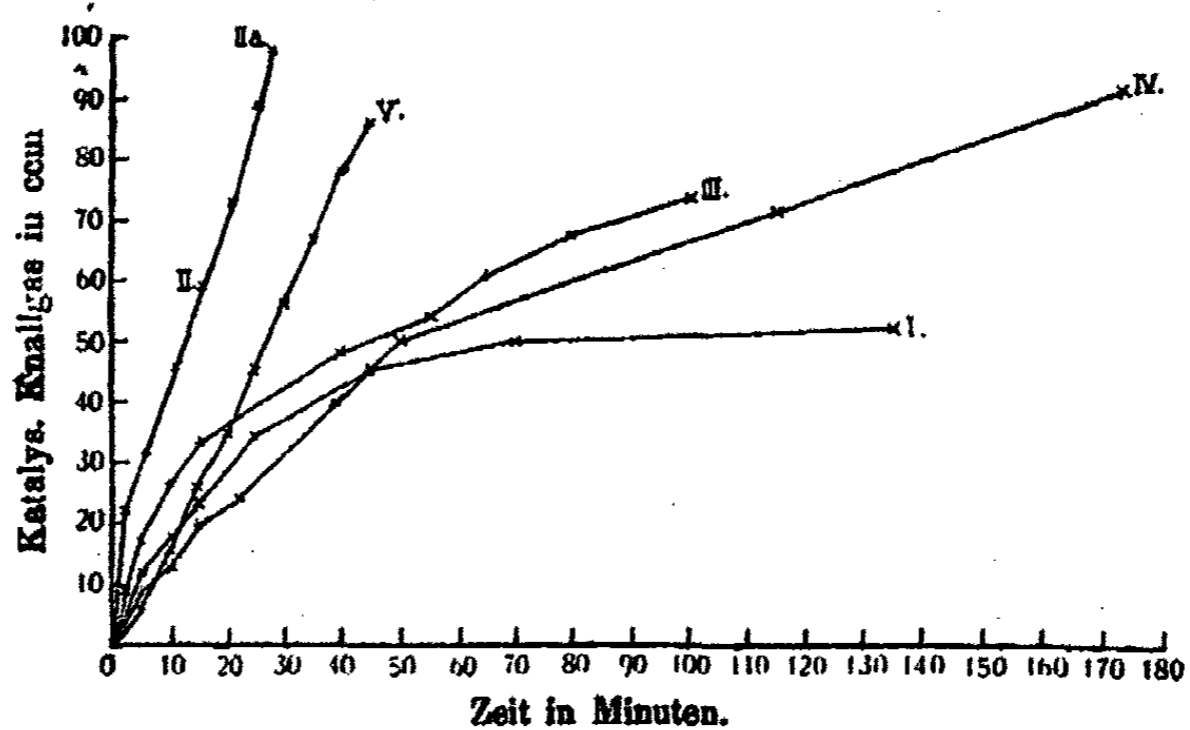


Fig. 1.

Vorgang beim ersten, in der Gasbürette angestellten Versuch. Die stetig zunehmende Katalysatorvergiftung durch das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber kommt in der sich mehr und mehr verflachenden Kurve deutlich zum Ausdruck.

Aus den Versuchen von Ernst (a. a. O.), der, wie schon eingangs erwähnt, mit sehr geringen Mengen des Bredigschen Platinsols in sehr hohen Verdünnungen arbeitete, geht hervor, daß dieses Sol auch in minimaler Menge noch eine recht deutliche katalytische Wirkung auf das Knallgas auszuüben vermag, und daß die in Wasser umgewandelte Knallgasmenge proportional ist sowohl der Menge des Katalysators, als auch, bei konstantem Platinegehalt, der Konzentration des Knallgases.

Vergleicht man damit das Ergebnis unserer Versuche II, III und IV, bei denen 125—16 600fach größere Platinmengen in sehr viel höherer Konzentration wie bei den Ernstschen Versuchen zur Anwendung kamen, so zeigt sich, daß zwar die Menge des in der Zeiteinheit katalysierten Gasgemisches mit der Quantität des Platins zunimmt, daß aber keineswegs direkte Proportionalität besteht. In den drei vorerwähnten Versuchen in Ruhelage stehen die Platinmengen im Verhältnis 10:5:1, die in den ersten zehn Minuten katalysierten Knallgasvolumina dagegen im Verhältnis 8,5:2,1:1. Während in Versuch II die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu konstant bleibt, nimmt sie bei den Versuchen III und IV mit der Zeit ab, um erst nach der 70. Minute wieder gleichmäßig zu werden, erkenntlich am geradlinigen, parallelen Verlauf der Kurven III und IV nach dieser Zeit. (Fig. 1.) Zugleich wird aber das Mißverhältnis zwischen Platinmengen (5:1) und Reaktionsgeschwindigkeiten immer größer, denn während sich die katalysierten Knallgasmengen in den beiden Versuchen nach der 10. Minute noch wie 2,1:1 verhielten, wird das Verhältnis nach der 20. Minute wie 1,5:1 und nach der 80. Minute wie 1,18:1. Dieses Mißverhältnis zwischen Katalysatormengen und Reaktionsgeschwindigkeiten in den Versuchen II, III und IV, in denen annähernd gleiche Volumina (10 und 12 ccm) der Platinsole von verschiedener, aber hoher Konzentration und annähernd gleichen absorbierenden Oberflächen zur Anwendung gelangten, erklärt sich daraus, daß das in die in Ruhelage befindlichen Sole diffundierende Knallgas gar nicht in die tieferen Flüssigkeitsschichten eindringen kann, weil es schon vorher in Wasser umgewandelt wird. Es wird daher, mit steigender Konzentration der Sole ein immer höherer, aber unbekannter Bruch-

#### 114 Paal u. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloid. Platin.

teil des Platins mit dem Knallgas gar nicht in Berührung und daher für die Katalyse in Wegfall kommen.

In Figur 1 zeigt sich ein steilerer Anstieg der Kurven II, III und IV während der ersten Minuten nach Beginn der betreffenden Versuche als Ausdruck erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit, die nach dieser Zeit abnimmt, um dann entweder wie bei II sofort annähernd konstant zu bleiben, oder, wie bei III und IV, diese Konstanz erst nach einiger Zeit anzunehmen. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit während der ersten Minuten ist bedingt durch die beträchtliche Oberflächenvergrößerung, die das Hydrosol beim Einsaugen, während es an den Wänden des Schüttelgefäßes herabfließt, erfährt.

Da die Knallgaskatalyse sich im geschlossenen Schüttelgefäß, also bei konstantem Gasvolumen vollzieht, so verringert sich infolge der Umwandlung des Gases in flüssiges Wasser allmählich die Gaskonzentration. Von Zeit zu Zeit wird aus der mit dem Schüttelgefäß verbundenen Bürette das verbrauchte Gasgemisch ergänzt und gemessen und so die ursprüngliche Konzentration wieder hergestellt. In der Zeit zwischen zwei Ablesungen findet also eine stetige Abnahme der Gaskonzentration und damit auch der Reaktionsgeschwindigkeit statt. Finden die Druckausgleiche in gleichen Zeitabschnitten statt, so werden unter sonst gleichen Bedingungen auch die Mengen des in diesen Intervallen in Wasser umgewandelten Knallgases gleich bleiben, wie dies auch der geradlinige Verlauf der Kurve II von der 2. bis zur 16. Minute anzeigt. Verkürzung oder Verlängerung der Ablesungszeiten werden daher auch Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten verursachen, die in einem Ansteigen oder einer Verflachung der Kurven zum Ausdruck kommen.

Die Schüttelversuche IIa und V bilden die Fortsetzungen der Versuche II und IV in Ruhelage, und zwar IIa die unmittelbare Fortsetzung von Versuch II, während der Katalysator des Versuchs IV erst nach siebentägiger Aufbewahrung zum Schüttelversuch V diente.

In Figur 1 veranschaulicht die Linie von II bis IIa den Verlauf der Katalyse während des Schüttelns und zeigt, daß hierdurch im Vergleich zum Verlauf in der Ruhelage (Linie vom Ordinaten Schnittpunkt bis II) nur eine sehr geringe Erhöhung

der Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wurde, trotz der durch das Schütteln bewirkten starken Oberflächenvergrößerung des Hydrosols. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in den letzten zwei Minuten des Schüttelversuchs IIa, ausgedrückt durch das steilere Ansteigen des Kurvenendes IIa (Figur 1), ist, wie schon oben besprochen, bedingt durch das kürzere Zeitintervall = 2 Minuten, gegen 5 Minuten vorher. Während bei Versuch IIa die Geschwindigkeit der Wasserbildung durch das Schütteln nur wenig erhöht wird, macht sich dieser Einfluß in Versuch V gegenüber dem in Ruhelage des Apparates ausgeführten Versuch IV viel deutlicher bemerkbar (vgl. die Kurven IV und V in Figur 1). Ein Vergleich der beiden Kurven IIa und V zeigt wiederum das Fehlen der direkten Proportionalität zwischen Katalysatormengen 10:1 und Reaktionsgeschwindigkeiten, die sich in der zehnten Minute wie 2:1 verhalten. Die geringen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten, je nachdem die Versuche in Ruhe oder in Bewegung ausgeführt wurden, hängen offenbar wieder mit den verwendeten großen Mengen und hohen Konzentrationen der Platinhydrosole zusammen, von denen ein mit der Menge und Konzentration steigender Anteil gar nicht zur Wirkung gelangt. Ähnliche Beobachtungen wurden übrigens schon von Paal und Hartmann bei den analogen Palladiumversuchen (a. a. O. S. 341) gemacht.

Um auch das Verhalten kleinerer Mengen unseres kolloidalen Platinpräparats in entsprechend geringeren Konzentrationen kennen zu lernen, wurden die folgenden drei Versuche angestellt:

VI. Als Katalysator diente ein Platinsol das aus 0,008 g des kolloidalen Platinpräparats (= 0,008 g Pt) durch Lösen in 5 ccm Wasser dargestellt worden war. Nach dem Einsaugen in das Schüttelgefäß wurde mit 2 ccm Wasser nachgespült. Die Platinkonzentration war demnach  $\frac{1}{455}$  normal. Von der fünften Minute an, von Beginn des Einsaugens ab gerechnet, wurde geschüttelt (20°, 733 mm).

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 52.  
 Katalys. Gas in ccm: 6, 18, 22, 32, 42, 50, 56, 67, 80.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen.

116 Paal u. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloid. Platin.

VII. Von dem im vorhergehenden Versuch verwendeten Platinsol wurden etwas mehr als 2 ccm, entsprechend 0,002 g des Platinpräparats (= 0,001 g Pt) genommen, in die Schüttelente eingesaugt und mit 1,9 ccm Wasser nachgespült. Die Lösung war nun  $\frac{1}{780}$  normal, auf Pt bezogen. Während des Versuchs wurde geschüttelt (20°, 735 mm).

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 75.  
Katalys. Gas in ccm: 14, 28, 29, 35, 41, 46, 55, 66, 72.

VIII. Für diesen Versuch diente das Platinsol des vorhergehenden Versuchs. Es wurde auf 10 ccm verdünnt und davon 1 ccm in die Schüttelente eingesaugt und mit 2 ccm Wasser

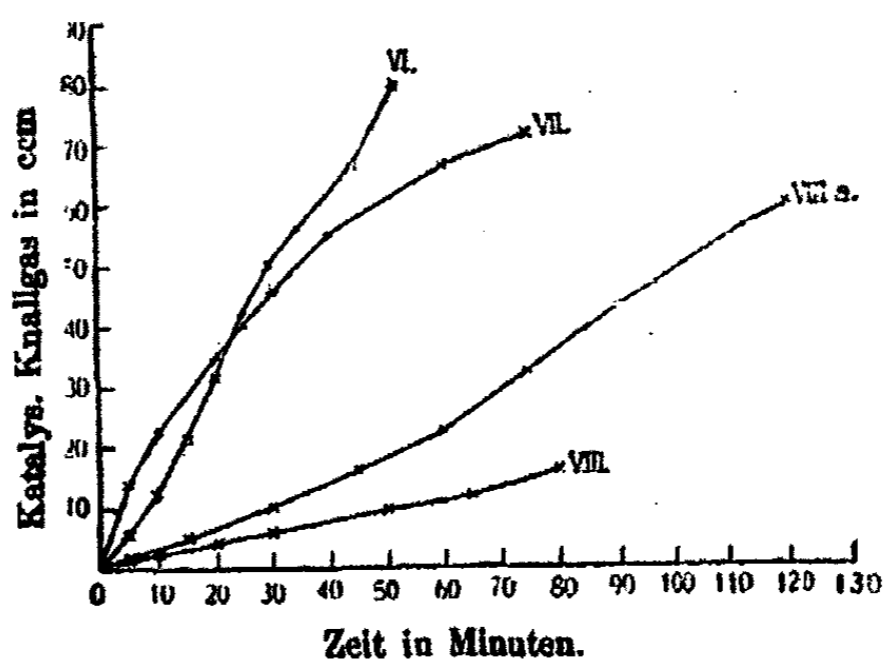


Fig. 2.

nachgespült. Diese 3 ccm Platinsol enthielten 0,0001 g Pt in  $\frac{1}{5860}$  normaler Lösung. Nach dem Einsaugen des Sols wurde sofort die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt (20°, 735 mm.)

Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 30, 50, 65, 80.  
Katalys. Gas in ccm: 2, 3, 4, 6, 10, 12, 16.

VIIIa. Dieser Versuch bildete die unmittelbare Fortsetzung des vorhergehenden. Nach der 80. Minute wurden 2 ccm des Platinsols = 0,0002 g Pt eingesaugt und wieder mit 2 ccm nachgespült. Im Schüttelgefäß befanden sich nun

Paal u. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloid. Platin. 117

7 ccm des Sols, die 0,0008 g Pt enthielten. Platinkonzentration  $= \frac{1}{4550}$  normal. Während des Versuchs wurde geschüttelt (20°, 735 mm).

Zeit in Minuten:	15,	30,	45,	60,	75,	90,	120.
Katalys. Gas in ccm:	5,	10,	16,	23,	33,	43,	60.

In der nebenstehenden Figur 2 ist der Verlauf der Knallgaskatalyse in den vier Versuchen durch die entsprechend bezeichneten Kurven dargestellt. Trotz Anwendung kleiner Platinmengen in relativ starker Verdünnung zeigt sich in den Versuchen VI und VII das Mißverhältnis zwischen Katalysatormenge und Reaktionsgeschwindigkeit in besonders hohem Grade derart, daß zu Beginn der Versuche das weniger Platin enthaltende und verdünntere Sol des Versuchs VII die Wasserbildung stärker beschleunigt wie das konzentriertere, dreimal so viel Platin enthaltende Sol des Versuchs VI. In der 24. Minute (Schnittpunkt der beiden Kurven) ist die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Versuchen gleich. Erst nachher beginnt die Divergenz der beiden Kurven in dem Sinne, daß der größeren Platinmenge auch die größere Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, doch ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten in der 50. Minute nur 1,25:1, während sich die Platinmengen wie 3:1 verhalten.

Wie schon erwähnt, macht sich bei Verwendung größerer Platinmengen in hoher Konzentration der Unterschied in der Schnelligkeit der Wasserbildung, je nachdem sich die Katalyse in Ruhelage des Apparats, oder während des Schüttelns vollzieht (II und IIa in Figur 1) nur wenig bemerkbar, er tritt erst deutlicher hervor bei Verringerung von Platinmenge und Konzentration (IV und V in Figur 1). Der anormale Verlauf der Katalyse in den Versuchen VI und VII ist daher wahrscheinlich auf ungleiche Schüttelgeschwindigkeit zurückzuführen, denn, wie schon die Ernstschen Versuche (a. a. O. S. 461) ergeben hatten, ist die Schüttelgeschwindigkeit bei Verwendung sehr verdünnter Sole von erheblichem Einfluß auf den Verlauf der Katalyse.

Weit regelmäßiger verliefen die Versuche VIII und VIIIa, wenn auch eine direkte Proportionalität zwischen Katalysator-

**118 Paal u. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloid. Platin.**

menge und Reaktionsgeschwindigkeit, trotz starker Verdünnung des Sols, wieder nicht zu beobachten war. In der 60. Minute verhielten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten fast genau wie 2:1, während die Katalysatormengen im Verhältnis von 8:1 standen.

Wie ein Vergleich der Wirksamkeit des nach dem Verfahren von Paal-Amberger unter Zusatz eines Schutzkolloids dargestellten Platinsols mit dem bei den Ernstschen Versuchen verwendeten, kein Schutzkolloid enthaltenden Bredigschen Platinsol ergibt, ruft dieses bei Verwendung sehr kleiner Mengen in starker Verdünnung eine etwas stärkere Beschleunigung der Wasserbildung aus Knallgas hervor wie jenes.

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

CXVI. Umsetzung der Aldehyde und Ketone in  $\alpha$ -Aminonitrile  
und Derivationen der letzteren;

von

R. von Walther und R. Hübner.

Unter den Darstellungsmethoden von  $\alpha$ -Aminosäuren ist neben der Umsetzung von  $\alpha$ -halogenierten Säuren mit Ammoniak und Aminen die Methode der Umsetzung von  $\alpha$ -Oxy-cyaniden mit Ammoniak und primären und sekundären Aminen die bekannteste. Diese  $\alpha$ -Aminonitrile, die jetzt schon in reicher Fülle vorliegen, haben merkwürdigerweise bis jetzt nicht das Interesse zu weiteren Derivationen erregt, die sie verdienen. Man beschränkte sich darauf, die Säureamide und die zu ihnen gehörigen freien Säuren und Ester darzustellen. Es ist aber voranzusehen, daß sie nach der einen oder anderen Richtung hin brauchbare Materialien bilden können. So hat Heller<sup>1)</sup> z. B., allerdings nicht die Aminverbindungen, sondern das *o*-Nitromandelsäurenitril, in interessanter Form durch Reduktion deriviert.

Bei unserem Versuch<sup>2)</sup>, aus Nitrobenzaldehyd, Blausäure und Anilin  $\alpha$ -Phenylamino-*o*-nitrophenylessigsäurenitril,  $C_6H_4OH-NEC_6H_4$ , zu erhalten, stellte sich heraus, daß kein



einzigster der bis jetzt bekannten Wege zum gewünschten Ziel führte. Naturgemäß wurde zuerst daran gedacht, die neueren Methoden auszunutzen. Es wurde demgemäß *o*-Nitrobenzaldehyd mit Anilin zu *o*-Nitrobenzilidenanilin<sup>3)</sup> kondensiert und diese Verbindung in das Na-Salz der entsprechenden Sulfonsäure übergeführt. Bei der nachfolgenden Umsetzung der wäßrigen

<sup>1)</sup> Ber. 37, 948.

<sup>2)</sup> Vgl. Rich. Hübner, Zur Kenntnis der  $\alpha$ -Aminosäuren, Dissertation 1912.

<sup>3)</sup> Ber. 31, 2609.

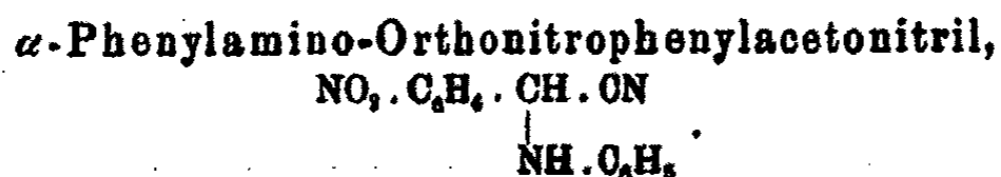


Lösung dieses Salzes mit einer Cyankaliumlösung erfolgte zwar eine Umsetzung, aber es resultierte überraschenderweise nicht das erwartete Produkt, sondern ein Körper von anderer Zusammensetzung, dessen Konstitution noch aufzuklären ist. Die Modifikation, daß man *o*-Nitrobenzaldehyd mit Natriumbisulfidlösung zusammenbrachte und hierzu Anilin fügte, welches ebenfalls in Lösung ging, worauf man nachfolgend Cyankaliumlösung hinzugab, ergab eine ölige Ausfällung, die sich bei der nachfolgenden Reinigung als *o*-Nitromandelsäurenitril erwies. Demnach war auch diese Versuchsanordnung von einem negativen Erfolg begleitet. Man war so gezwungen, auf die ältere Versuchsanordnung zurückzugehen und *o*-Nitromandelsäurenitril mit Anilin für sich zu kondensieren. Beide Komponenten wurden in alkoholischer Lösung im Bombenrohr auf 100° zwei Stunden lang erhitzt; aber auch hier wurde nicht die Kondensation erreicht. Man erhielt nur eine nicht zu reinigende stark verschmierte Substanz.

Demnach war man genötigt, neue Arten der älteren Verfahren auszudenken, die einen günstigen Verlauf der Prozesse erhoffen ließen. Nach vergeblichen Versuchen führte folgender relativ sehr einfacher Versuch zum Ziel und ergab erfreulicherweise das  $\alpha$ -Phenylamino-*o*-nitrophenylessigsäurenitril in bester Ausbeute und zwar direkt nahezu rein. Die Versuchsanordnung war sehr einfach: es wurde der Aldehyd in Eisessig gelöst und Anilin hinzugegeben und darauf pulverisiertes Cyankalium. Unter nachfolgender Zugabe von kleinen Mengen von Wasser in Absätzen wurde die Lösung des Cyankaliums beschleunigt. Nach einigem Stehen in der Kälte fällt das Reaktionsprodukt in Form gelber Nadelchen aus. Dieses an sich so rationelle Verfahren schließt fünf günstige Momente in sich, nämlich es wirkt der Eisessig als Lösungsmittel für die Komponenten, für das Amin und den Aldehyd; zweitens wirkt er als Lösungsmittel für die Blausäure, so daß man durch Blausäure relativ wenig belästigt wird; drittens ist der Eisessig zugleich Zersetzungssäure für das Cyankalium und schließlich wirkt viertens der Eisessig als Kondensationsmittel und fünftens auch als Krystallisationsmittel.

Der günstige Ausfall, der durch die Kombination dieser Umstände herbeigeführt wird und bei der Umsetzung des

*o*-Nitrobenzaldehyds erreicht wurde, gab selbstverständlich die Anregung, diese Methode auch zur Erzielung anderer entsprechender Aminonitrile anzuwenden, und es zeigte sich, daß sie nur versagte, wenn offenbar die totale Reaktionslosigkeit der untersuchten Carbonylverbindungen die Ursache war. Es wurde die Methode in erster Linie zur Erzielung schon bekannter Aminonitrile verwendet und ihre allgemeine Anwendbarkeit zur Erzeugung noch unbekannter Aminonitrile studiert. Ferner wurde an einem der erhaltenen Aminonitrile, nämlich an dem Phenylaminoisobuttersäurenitril, gezeigt, daß die Derivationsmöglichkeit solcher Aminonitrile nach mehrfacher Richtung hin mit Erfolg möglich ist.

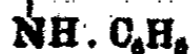


10 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 6,2 g Anilin und darauf mit 20–30 g Eisessig in der Kälte versetzt und durchgeschüttelt. Da beim Zusatz von Eisessig eine Erwärmung eintrat, war Kühlung nötig. Darauf wurden ungefähr 4,5 g Cyankalium fest oder in Lösung mit wenig Wasser hinzugefügt. Beim Zusatz von festem Cyankali mußte periodisch etwas Wasser hinzugefügt werden. Nach kurzer Zeit trat eine reichliche Abscheidung von schönen gelben Nadeln ein, die das Ansatzgefäß ganz erfüllten. Dieselben wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wodurch sie in feinen hellgelben Nadelchen erhalten wurden. Der Schmelzpunkt lag nach dreibis viermaligem Umkrystallisieren bei 132°–133° unter Gasentwicklung. Der Körper war leicht löslich in warmem Benzol, Xylol und Alkohol. Gegen kalte Salzsäure beständig, in heißer löslich. Nach dem wiederholten Umkrystallisieren betrug die Ausbeute an analysenreinem Produkt 5 g.

- I. 0,1769 g gaben 0,4279 g CO<sub>2</sub> und 0,0716 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1844 g gaben 0,3292 g CO<sub>2</sub> und 0,0548 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1558 g gaben 22 ccm N bei 12° und 766 mm.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	I.	II.	III.
C	66,4	65,9	66,8	—%
H	4,8	4,4	4,5	—„
N	16,6	—	—	16,8 „
				9*

$\alpha$ -Phenylamino-o-oxyphenylacetonitril,  
 $C_6H_4(OH)-CH_2-CN$



Knövenagel<sup>1)</sup>, der das  $\alpha$ -Phenylamino-o-oxyphenylacetonitril durch Erwärmen einer Lösung von salicylidenanilinhydro-sulfonsaurem Natrium in verdünntem Alkohol mit Cyankalium auf dem Wasserbade erhielt, beschreibt die beim Erkalten sich abscheidenden gelben Nadeln als sehr zersetzlich und daher nicht umkrystallisierbar. Er gab den Schmp. 113°–114° an und bemerkte, daß dieser Körper auch wahrscheinlich identisch sei mit dem von Haarmann<sup>2)</sup> aus Blausäure, Salicylaldehyd und Anilin erhaltenen, nämlich mit dem cyanwasserstoffsäuren Salicylanilid. Haarmann erhielt durch Zusammenbringen von wasserfreier Blausäure teils mit einem Gemenge von Salicylaldehyd und Anilin, teils mit einer alkoholischen Lösung von Salicylanilid, rein weiße Krystalle, die sich an der Luft hellrot färbten, ohne sich zu zersetzen. Jedoch auf 100° oder höher erhitzt, zersetzten sie sich in Blausäure und einen harzigen Rückstand.

Auch hier bewährte sich die neue Modifikation in der Darstellung auf das Beste. 6,1 g Salicylaldehyd und 4,7 g Anilin wurden in 15–20 g Eisessig zusammen gelöst. Dabei wurde gut gekühlt und darauf die entsprechende Menge Cyankalium (8,3 g) hinzugefügt. Es krystallisierten dunkelbraune Nadelchen aus, welche zunächst den Schmp. 97° zeigten. Die Ausbeute betrug ungefähr 3 g. Die Krystalle wurden aus Benzol umkrystallisiert, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 103° erhöhte, während durch Lösen der Nadelchen in kaltem Alkohol und Ausfällen derselben mit Wasser sich wiederum braune Nadelchen vom Schmp. 119° bildeten. Dieselben lösten sich leicht in verdünnter Natronlauge, in konzentrierter Salzsäure und in heißer verdünnter Salzsäure unter Abgabe von Blausäure.

Es wurde also der Körper bedeutend reiner erhalten, als ihn Knövenagel nach seiner Methode erhielt. Nicht nur der Schmelzpunkt lag um 5° höher, sondern das reine Produkt zeigte auch eine geringere Zersetzlichkeit.

0,109 g gaben 11,9 ccm N bei 14° und 748 mm.

Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O:

N 12,52

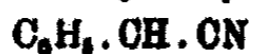
Gefunden:

12,57 %.

<sup>1)</sup> Ber. 37, 4084.

<sup>2)</sup> Ber. 6, 389.

$\alpha$ -Phenylaminophenylacetonitril,



Schneller als nach den älteren Methoden und dabei in guter Ausbeute ging die Darstellung des Körpers nach der neuen Methode vor sich, denn die Umsetzung wurde hierbei fast sofort erzielt, während Tiemann<sup>1)</sup> und Knövenagel<sup>2)</sup> erst 2 Stunden lang erhitzen.

5,8 g Benzaldehyd und 4,7 g Anilin wurden in ungefähr 20 g Eisessig gelöst und die entsprechende Menge von 3,3 g Cyankalium mit etwas Wasser hinzugefügt. Alsbald schieden sich gelblichweiße Nadelchen in reichlicher Menge aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden und den konstanten Schmp. 85° zeigten. Sie waren dabei rein weiß erhalten worden; sie waren leicht löslich in siedendem Alkohol, ferner in Äther, Benzol und Ligroin. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zersetzten sie sich unter Entwicklung von Blausäure.

0,1511 g gaben 16,6 ccm N bei 11° und 767 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2$ :

N 18,4

Gefunden:

18,15 %.

$\alpha$ -Phenylaminopropionsäurenitril.

Während Tiemann und Stephan<sup>3)</sup> den Körper darstellten durch Versetzen einer wäßrigen Lösung von Cyanhydrin mit der dem angewandten Acetaldehyd entsprechenden Menge Anilin und die Umsetzung durch Erhitzen des Gemisches in geschlossenen Selterswasserflaschen bis zur Siedetemperatur unterstützten, wobei sich beim Erkalten schwach gelblichweiße Krystalle ausschieden, verfuhr man hier folgendermaßen:

4,5 g Acetaldehyd wurden mit 9,8 g Anilin und darauf mit ungefähr 15—20 g Eisessig bis zur Lösung versetzt und gut gekühlt. Dann wurden 6,6 g Cyankalium hinzugefügt und etwas Wasser, worauf nach kurzer Zeit die Abscheidung von weißen Nadeln erfolgte, die aus Benzol oder verdünntem Alko-

<sup>1)</sup> Ber. 15, 2081.

<sup>2)</sup> Ber. 37, 4073.

<sup>3)</sup> Ber. 15, 2035.

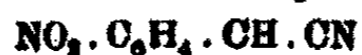
124 v. Walther u. Hübner: Umsetzung d. Aldehyde etc.

hol umkrystallisiert, weiße Nadelchen vom Schmp. 92° bildeten. Der Körper ist eine schwache Base und löst sich in konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

0,0674 g gaben 11 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	19,1	19,01 %.

p-Tolylamino-o-nitrophenylacetonitril,



Es wurden 4,5 g o-Nitrobenzaldehyd und 8,2 g Paratoluidin in ungefähr 20 g Eisessig gelöst. Dazu fügte man 1,9 g Cyankalium und wenig Wasser. Nach einiger Zeit schied sich ein gelbes, wenig krystallinisches Reaktionsprodukt aus, das nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt zeigte, der zwischen 156°—186° lag. Es war unlöslich in Wasser, Benzol, Alkohol und Äther und wurde aus Xylol nach dreimaligem Umkrystallisieren in feinen gelben Blättchen erhalten, die in Aceton löslich waren. Dieselben zersetzten sich bei 185°—187°. In heißer konzentrierter Salzsäure waren sie löslich. Die Ausbeute betrug 2—2,5 g.

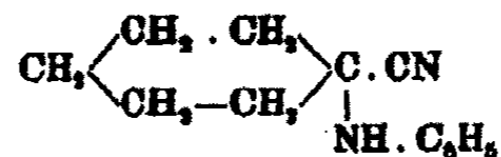
I. 0,1191 g gaben 0,2927 g CO<sub>2</sub> und 0,0408 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1018 g gaben 0,2508 g CO<sub>2</sub> und 0,0402 g H<sub>2</sub>O.

III. 0,1889 g gaben 19,6 ccm N bei 14° und 755 mm.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :	I.	II.	III.
C	67,4	67,04	67,8	— %
H	4,8	4,4	4,8	— „
N	16,7	—	—	16,1 „

α-Phenylaminocyclohexancarbonsäurenitril,



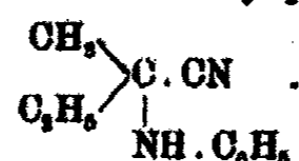
5 g Cyclohexanon wurden mit ungefähr 4,7 g Anilin zusammen in 20—80 g Eisessig gelöst. Unter Kühlung wurde darauf eine Lösung von 3,5 g Cyankalium in wenig Wasser zur ersteren Lösung hinzugefügt, worauf allmählich eine sehr reichliche Ausscheidung von feinen weißen Nadelchen erfolgte. Nach Beendigung derselben zeigte das Rohprodukt, von dem

die Ausbeute nahezu 4 g betrug, den Schmp. 71°—75°. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhielt man schließlich feine glänzendweiße Nadelchen vom Schmp. 76°. Dieselben waren löslich in Benzol, Äther, heißem Alkohol und heißer konzentrierter Salzsäure.<sup>1)</sup>

- I. 0,0898 g gaben 0,1906 g CO<sub>2</sub> und 0,052 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,0714 g gaben 0,2089 g CO<sub>2</sub> und 0,058 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1974 g gaben 19,8 ccm N bei 18° und 746 mm.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> :	I.	II.	III.
C	78	77,4	77,6	—%
H	8	8,8	8,2	—
N	14	—	—	18,6 „

$\alpha$ -Phenylamino- $\alpha$ -Äthylpropionitril,

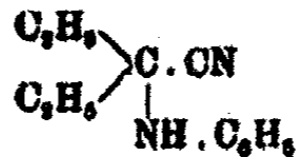


7 g Äthylmethylketon wurden in der Kälte mit 9 g Anilin und ungefähr 60 g Eisessig versetzt. Hierzu wurden 6,5 g Cyankalium in konzentrierter wäßriger Lösung gefügt. Der Ansatz blieb zunächst 24 Stunden lang stehen und wurde darauf mit Wasser versetzt. Es bildete sich zunächst ein Öl, worauf sich dann nach längerem Stehen feine weiße Nadeln ausschieden. Dieselben waren löslich in Alkohol, Benzol, Xylol, Äther und heißem Ligroin. In heißem Wasser gehen sie in öligen Zustand über. In Salzsäure sind sie löslich und daraus durch Ammoniak wieder ausfällbar. Die Reinigung erfolgt durch Lösung in kaltem Alkohol, Schütteln mit Tierkohle, Filtrieren und Ausfällen mit Wasser. Um jedoch ein vollkommen analysenreines Produkt zu erhalten, ist noch ein Umkrystallisieren aus Petroläther notwendig. Der Schmelzpunkt liegt bei 43°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5 g.

- I. 0,088 g gaben 0,2288 g CO<sub>2</sub> und 0,0642 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,078 g gaben 0,2017 g CO<sub>2</sub> und 0,0560 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,0886 g gaben 12,5 ccm N bei 12° und 760 mm.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch die Abhandlung von K. v. Auwers und F. K. Krollpfeiffer, Über hydroaromatische Cyanhydrine und  $\alpha$ -Oxykarbonsäuren. Ber. 1915, 1889 ff.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{11}H_{14}N_2$ :	I.	II.	III.
C	75,8	75,1	75,4	— %
H	8,04	8,6	8,5	— „
N	16,09	—	—	16,4 „

 $\alpha$ -Phenylamino- $\alpha$ -äthyl-n-butyronitril,

6 g Diäthylketon wurden mit 9,5 g Anilin zusammen in ungefähr 60–70 g Eisessig in der Kälte gelöst und zu dieser Lösung eine Lösung von 7 g Cyankalium in wenig Wasser hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen des Ansatzes schied sich ein gelblicher Körper in nadelförmigen Krystallen aus. Derselbe ist löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Xylol und heißem Ligroin. Er ist ebenfalls löslich in kalter Salzsäure und daraus mit Ammoniak wieder ausfällbar. Nachdem aus Petroläther umkrystallisiert worden war, lag der Schmelzpunkt bei 45°. Die Ausbente betrug 5 g.

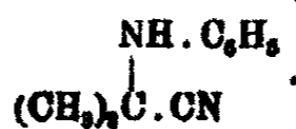
I. 0,0808 g gaben 0,2258 g  $CO_2$  und 0,0658 g  $H_2O$ .

II. 0,1010 g gaben 13,1 ccm N bei 12° und 760 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{11}H_{14}N_2$ :	I.	II.
C	76,5	76,04	— %
H	8,5	8,9	— „
N	14,9	—	15,3 „

Eine Umsetzung zwischen Benzoylacetone, Anilin und Cyankalium herbeizuführen, hatte keinen Erfolg.

Das Benzoylacetone ergab mit Anilin und Cyankalium, in Eisessig und wenig Wasser gelöst, ein Umsetzungsprodukt, welches nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 108°–110° zeigte: Benzoylacetoneanilid.

 $\alpha$ -Phenylaminoisobutyronitril,

5,8 g Aceton und 9,3 g Anilin wurden in ungefähr 30 g Eisessig gelöst und darauf mit einer Lösung von 6,6 g Cyankalium in wenig Wasser versetzt. Bei beiden Operationen

v. Walther u. Hübner: Umsetzung d. Aldehyde etc. 127

wurde gut gekühlt. Nach nicht ganz einstündigem Stehen schied sich eine gelblichweiße feste Masse aus, die mehr und mehr erstarrte und das Ansatzgefäß ganz ausfüllte. Sie bestand aus  $\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäurenitril, welches folgendermaßen gereinigt wurde. Es wurde in Alkohol gelöst, mit etwas Wasser versetzt, bis eine Trübung eintrat, die man durch Zusatz von etwas Alkohol wieder beseitigen konnte. Darauf wurde die Lösung mit Tierkohle kräftig durchgeschüttelt und filtriert. Aus dem Filtrat fällte man dann das  $\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäurenitril mit Wasser in Form von glänzenden weißen Nadelchen aus. Der Schmelzpunkt lag bei  $93^{\circ}$ — $94^{\circ}$ . Die Ausbeute betrug 14 g. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In kalter konzentrierter Salzsäure löst er sich ohne Zersetzung und ist durch Ammoniak oder Alkalien daraus wieder ausfällbar. Durch Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Blausäure.

I. 0,0987 g gaben 0,2729 g  $\text{CO}_2$  und 0,0655 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1205 g gaben 18,2 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 756 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2$ :

C 75,0

H 7,5

N 17,5

Gefunden:

75,4 %

7,48 „

17,59 „

Nach den Angaben von Tiemann<sup>1)</sup>, der den Körper durch Digerieren einer ätherischen Lösung von Acetoncyanhydrin mit Anilin in einer verschlossenen Selterswasserflasche bei  $100^{\circ}$  gewann, sollte derselbe schwer verbrennbar sein. Die Analysenwerte Tiemanns waren sehr ungenau und schwankten zwischen 73,3 und 74,2%. Das nach unserem Verfahren reiner gewonnene Produkt zeigte diese Nachteile nicht, da die Analyse, nach der v. Waltherschen Methode ausgeführt, ganz normal verlief und mit der Berechnung übereinstimmende Werte zeitigte. Die Substanz ist keineswegs schwer verbrennlich.

Sollte der Fall eintreten, daß das Nitril in größeren Mengen gebraucht wird und auf dem eben beschriebenen Wege dargestellt werden soll, so ist es vorteilhaft nach folgender Vorschrift zu arbeiten: z. B. wurden 500 g Anilin mit 1000 g Wasser und 900 g Eisessig in einer Absaugflasche von 6 Litern

<sup>1)</sup> Ber. 15, 2040.



vermischt. Dazu wurden 300 g Aceton gefügt. Um eine starke Erwärmung zu vermeiden, bringt man ungefähr 1 kg Eis in Stücken in die Saugflasche. Letztere ist versehen mit einem Tropftrichter und an eine Vorlage angeschlossen, welche Natronlauge zur Absorption der entstehenden Blausäure enthält. Durch den Tropftrichter wird alsdann eine Lösung von 850 g Cyankalium in 1 kg Wasser einlaufen gelassen. Dieses geschieht unter zeitweiligem Umschütteln in ungefähr 20 Minuten. Das Ganze bleibt darauf eine Zeit lang stehen, worauf das abgeschiedene Produkt abgesaugt wird. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ungefähr 800 g.

Wie bereits bemerkt worden ist, ist das Phenylaminoisobuttersäurenitril früher von Tiemann<sup>1)</sup> und auch später von Bucherer<sup>2)</sup> und Bucherer und Grolée<sup>3)</sup> dargestellt worden. Tiemann hat jedoch nur die Darstellung nach seiner Methode, die Löslichkeitsverhältnisse und die schon erwähnte schwere Verbrennbarkeit des Körpers hervorgehoben. Letztere Angabe beruht auf einem Irrtum, der durch Verunreinigungen des Körpers herbeigeführt wurde. Bei Bucherer findet man auch neben einigen Reaktionen hauptsächlich die verschiedenen Darstellungsweisen. Es seien deshalb im folgenden noch verschiedene neue Reaktionen des Nitrils angeführt.

Versetzt man das Nitril mit wenig Perchlorsäure vom spez. Gewicht 1,1410 und mit wenig Wasser bis zur Lösung und fügt dann noch etwas Perchlorsäure hinzu, so entsteht beim Stehen eine krystallinische Ausscheidung von sehr schönen derben Nadeln des Perchlorats.

Wird das Nitril mit Eisenchloridlösung behandelt im Überschuß und schwach erwärmt, so tritt zunächst eine gelblichbraune Färbung und darauf ein blauer flockiger Niederschlag auf, der vermutlich Berlinerblau ist. Das Nitril mit Quecksilberchloridlösung versetzt, gibt sofort einen flockigen, etwas verharzten Niederschlag, woraus sich nach einiger Zeit krystallinische Blättchen abscheiden. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet das Nitril die entsprechenden

<sup>1)</sup> Ber. 15, 2040.

<sup>2)</sup> Chem. Centr. 1905, I, 415.

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 1906, I, 1340.

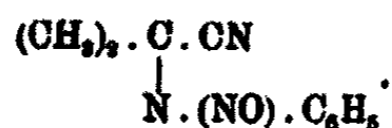
Salze. In konzentrierter Salzsäure löst es sich leicht. Die Lösung erfolgt augenblicklich, worauf das salzsaure Salz des Nitrils aus konzentrierter Lösung in rechtwinkligen Säulen vom Schmp.  $81^{\circ}$  auskristallisiert, die sich beim Zusatz von Wasser wieder lösen. Das schwefelsaure Salz wird erhalten beim Eintragen von Nitril in eine ungefähr 10prozent. Schwefelsäure und schwachem Erwärmen. Beim Abkühlen scheidet es sich in feinen Nadelchen bzw. Prismen aus und ist in Wasser etwas schwerer löslich als das salzsaure Salz. Der Schmelzpunkt liegt bei  $100^{\circ}$ . Das salpetersaure Salz, das ebenso durch Eintragen von Nitril in Salpetersäure erhalten wird, ist sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $75^{\circ}$ .

Es ist bekannt, daß das  $\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäurenitril schon bei kurzem Kochen mit Wasser den Geruch nach Blausäure ergibt.

Beim Erhitzen des Nitrils mit Natronlauge ist bemerkenswert die Beständigkeit des Nitrils, während beim Kochen mit Wasser nur ein kurzes Aufkochen nötig ist, um die Abspaltung der Blausäure einzuleiten.

Bei der Einwirkung einer Schwefelammonlösung (3,5 g Schwefelwasserstoff wurden in 32 g konzentrierten Ammoniak und 18 g Wasser geleitet und darin 3 g gepulverter Schwefel aufgelöst) fand eine Anlagerung von  $H_2S$  nicht statt.

Nitrosophenyliminoisobuttersäurenitril,



Das  $\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäurenitril geht bei der Einwirkung von salpetriger Säure in das entsprechende Nitrosoderivat über.

Zu dem Zweck wurden 6,4 g in wenig 10prozent. Salzsäure gelöst und dann nach Verdünnung mit Wasser 3 g Natriumnitrit hinzugefügt. Es entstand sofort eine Ausfällung von gelblichen Blättchen, die in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin leicht löslich waren. Ebenfalls lösten sie sich in heißem Wasser. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6 g. Beim Umkrystallisieren aus ungefähr 75prozent. Alkohol wurde der Körper in gelblichweißen glänzenden Blättchen vom Schmelz-

180 v. Walther u. Hübner: Umsetzung d. Aldehyde etc.

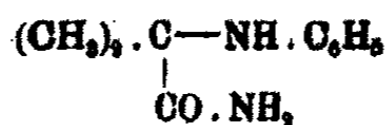
punkt 75° erhalten. Es ist hierbei ein Sieden des Alkohols wegen der dann eintretenden Zersetzlichkeit zu vermeiden. Das reine Produkt dagegen kann unbedenklich mit Wasser aufgeköcht werden, ohne daß Blausäure auftritt. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine vorübergehende Rotfärbung ein, und Natronlauge erzeugt in der Lösung des Nitrosoderivats eine hellgelbe Färbung.

0,0911 g gaben 18 ccm N bei 16° und 744 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O:	Gefunden:
N 22,2	22,4 %.

Der Körper zeigte die Liebermannsche Reaktion.

$\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäureamid,



40 g  $\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäurenitril werden in 200 g konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung aufgelöst. Die Lösung bleibt einige Zeit lang stehen, bis die Verseifung vollkommen eingetreten ist, was man daran erkennt, daß beim Eingießen einer Probe davon in Wasser keine Ausscheidung des Nitrils mehr erfolgt. Darauf verdünnte man die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes mit Wasser und fällte aus der erhaltenen klaren wäßrigen Lösung das Amid mit Ammoniak aus. Zum Unterschied von Tiemann gelang die Ausfällung des Amids besser, indem man zunächst, unter starker Kühlung und Hinzufügen von Eisstücken zum Ansatz, Ammoniumcarbonat und dann Ammoniak hinzufügte.<sup>1)</sup> Das Amid wurde dann in einer Kältemischung ausfrieren gelassen, wodurch sich in reichlicher Menge derbe weißliche Nadeln abschieden, die beim Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 137° zeigten. Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Säuren und aus letzteren durch Ammoniak wieder ausfällbar.

In folgendem seien noch einige neue Reaktionen des  $\alpha$ -Anilidoisobuttersäureamids angegeben: Amid, versetzt mit etwas Perchlorsäure vom spez. Gew. 1,1410, gibt sofort in der Kälte eine orange Färbung, die beim Erwärmen in tief

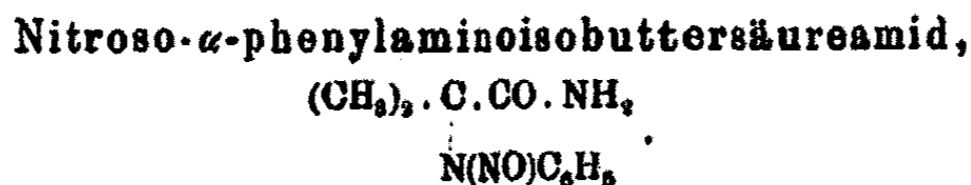
<sup>1)</sup> Noch vorteilhafter ist es, die Schwefelsäure direkt auf Eis zu gießen und dann die Ausfällung vorzunehmen.

Orange übergeht und dann unter Lösung des Amids grünlichgelb wird. Dabei tritt Ozongeruch auf, der sich späterhin dem Chlorgeruch nähert. Beim Abkühlen der Lösung entsteht eine krystallinische Ausscheidung eines leicht in Wasser löslichen Salzes. Auf Zusatz von Natriumcarbonat tritt eine mehr gelbliche Lösung ein, und beim Ausschütteln mit Äther erhält man eine Substanz, die beim Verdunsten des Äthers in kleinkrystallinischer Form hinterbleibt. Die Löslichkeit in Äther ist nicht sehr groß, deshalb muß man wiederholt ausschütteln.

Das Amid mit Eisenchlorid zusammen erhitzt, gibt einen flockigkernigen Niederschlag von schmutziggrüner Farbe.

Wird viel Amid in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, so tritt alsbald eine Ausscheidung des salzsauren Salzes in Form weißer Nadelchen vom Zersetzungsp. 220° ein, die in Wasser löslich sind.

Ebenso wie das Nitril geht auch das  $\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäureamid bei der Einwirkung von salpetriger Säure in das entsprechende Nitrosoderivat<sup>1)</sup> über, und zwar in das



15 g Amid wurden mit 45 ccm Eisessig zur Lösung gebracht und darauf 1200 ccm Wasser hinzugefügt. Unter ständigem Umrühren setzte man zu der Lösung eine Lösung von 6 g Natriumnitrit in 180 ccm Wasser, worauf sofort eine Ausscheidung des Nitrosoderivates erfolgte. Die Ausbeute betrug 14 g. Der Körper ist löslich in heißem Wasser, Benzol, Alkohol und Äther. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet er weiße Nadelchen vom Schmp. 142°.

0,0765 g gaben 18 ccm N bei 18° und 764 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ :

N 20,2

Gefunden:

20,08 %.

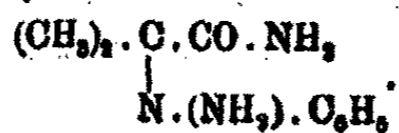
Durch gemäßigte Reduktion lassen sich nun die Nitrosoverbindungen der sekundären aromatischen Amine in die entsprechenden Hydrazinverbindungen überführen. Es wurde

<sup>1)</sup> Mulder, Chem. Centr. 1907, II, 696.

132 v. Walther u. Hübner: Umsetzung d. Aldehyde etc.

deshalb auch hier versucht, das Nitroso- $\alpha$ -phenylaminoisobuttersäureamid zu reduzieren und ein Hydrazinderivat desselben zu gewinnen, was auch gelang.

$\alpha$ -asy-Phenylhydrazinoisobuttersäureamid<sup>1)</sup>,



14 g der Nitrosoverbindung wurden in ungefähr 85prozent. Essigsäure gelöst und darauf unter stetem Umrühren und Kühlung mit Zinkstaub versetzt. Dieses geschah so lange, bis eine Probe der Lösung die Liebermannsche Reaktion nicht mehr zeigte und demnach die Reduktion der Nitrosoverbindung eingetreten war, was auch der beim Erhitzen einer Probe mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entstehende Silber Spiegel bestätigte. Die Lösung wurde dann erwärmt, vom Zinkstaub abfiltriert und letzterer noch mit heißem Wasser ausgewaschen, worauf das Filtrat auf ungefähr 1 Liter aufgefüllt wurde. Zur gänzlichen Entfernung des Zinks leitete man in die Lösung Schwefelwasserstoff ein, filtrierte das ausgeschiedene Zinksulfid ab und verjagte den Schwefelwasserstoff durch mäßiges Erwärmen. Die Isolierung gelang glatt durch Eindampfen der Lösung mit etwas Salzsäure, wodurch sich zunächst das salzsaure Salz der Base bildete, aus dem die Hydrazinbase selbst durch Ammoniak in Freiheit gesetzt werden konnte. Nach dem Eindampfen der Lösung in einer geräumigen Krystallisierschale blieb ein gelblichweißer Rückstand, welcher zunächst zur Reinigung mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde. Nachdem vom unlöslichen Rückstand abfiltriert worden war, wurde das Filtrat in eine Kältemischung gesetzt, wobei sich derbe weiße Nadelchen vom Schmp. 206° ausschieden. Dieselben waren leicht löslich in Wasser und heißem absoluten Alkohol.

0,0884 g gaben 18,2 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Cl}$ :

N 18,3

Gefunden:

18,4 %.

Zur Darstellung der freien Base wurde das salzsaure Salz

<sup>1)</sup> Über einige Phenylhydrazinosäuren vgl. Reissert, Ber. 17, 1451 und Beilstein IV (1899), S. 737ff.

v. Walther u. Hübner: Umsetzung d. Aldehyde etc. 133

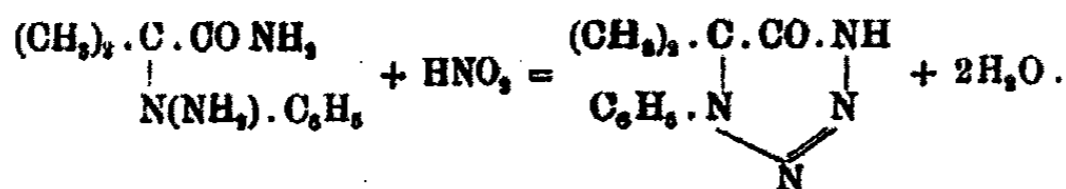
in wenig Wasser gelöst und das Hydrazin mit Ammoniak ausgefällt. Es fielen glänzende weiße Prismen vom Schmp. 105° aus, die löslich waren in heißem Wasser, Alkohol und Benzol und nur wenig löslich in Ligroin. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 118°. Umkrystallisiert wurde aus Benzol, woraus sich glänzend weiße feine Nadelchen abschieden.

0,0551 g gaben 10,4 ccm N bei 18° und 747 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O:	Gefunden:
N            21,7	21,8 %.

Versuch einer Umsetzung des  $\alpha$ -asy-Phenylhydrazinoisobuttersäureamids mit salpetriger Säure.

100 ccm der wäßrigen essigsauren Lösung des Phenylhydrazinoisobuttersäureamids wurden mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt, um eine Umsetzung zu einem Tetrazolinderivat zu erzielen:



Es erfolgte eine Ausscheidung gelblichweißer Prismen, die leicht löslich waren in Alkohol, heißem Benzol, Äther und heißem Wasser. Aus letzterem erhält man weiße Nadelchen vom Schmp. 142°. Aussehen, Schmelzpunkt und Verhalten stimmten überein mit dem Nitrosoderivat des  $\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäureamids, und da auch die Stickstoffanalyse N = 20,6% ergab

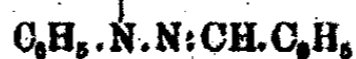
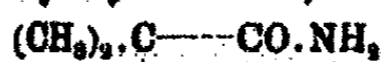
(0,0481 g gaben 7,7 ccm N bei 9° und 785 mm),

während 20,28% theoretisch im Nitrosoderivat enthalten sind und 27,4% N im Körper, der nach obiger Gleichung erwartet wurde, so hat sich also unzweifelhaft wieder das Nitrosoderivat des Säureamids gebildet.

Auch kann ein Nitrosoderivat des Hydrazins nicht vorliegen, hierfür berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 25,2% N.

134 v. Walther u. Hübner: Umsetzung d. Aldehyde etc.

$\alpha$ -(Benzylidenphenylhydrazino)-Isobuttersäureamid,



200 ccm wässrige essigsäure Hydrazinlösung wurden mit 1,5 g Benzaldehyd zusammen erwärmt und darauf mit ungefähr 10 ccm konzentrierter Salzsäure als Lösungs- und Kondensationsmittel versetzt und gekocht. Nach dem Abfiltrieren durch ein feuchtes Faltenfilter und Erkaltenlassen wurde zum Filtrat Natronlauge hinzugefügt, wodurch zunächst eine Trübung eintrat und sich nach längerer Zeit feine bräunliche Nadelchen ausschieden.

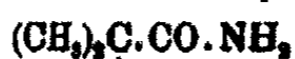
Der Körper ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ergaben sich weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 128°.

I. 0,065 g gaben 0,1456 g CO<sub>2</sub> und 0,0351 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,0678 g gaben 8,8 ccm N bei 9° und 785 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O:	I.	II.
C	72,5	72,2	— %
H	6,7	7,09	— „
N	14,9	—	14,6 „

$\alpha$ -(o-Oxybenzylidenphenylhydrazino)-Isobuttersäureamid,



100 ccm der wässrigen essigsäuren Hydrazinlösung wurden mit der entsprechenden Menge Salicylaldehyd versetzt und mäßig erwärmt. Es trat sofort Umsetzung ein.

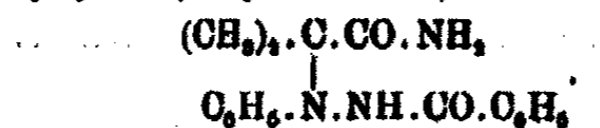
Der sich ausscheidende Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und daraus in gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 153° erhalten. Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol und fast unlöslich in Ligroin und Wasser.<sup>1)</sup>

0,0520 g gaben 6,4 ccm N bei 14° und 760 mm.

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> :	Gefunden:
N	14,1	14,4 %

<sup>1)</sup> Derartige Aldehydderivate sind vielleicht Abkömmlinge des *as*-Triazins.

$\alpha$ -(Benzoylphenylhydrazino)-Isobuttersäureamid,



Der Körper entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das  $\alpha$ -asy-Phenylhydrazinoisobuttersäureamid.

1 g Hydrazinbase wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit der entsprechenden Menge Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Hinzufügen von Natronlauge wurde erwärmt, wobei sich allmählich das zuerst entstandene Öl wieder löste. Der Körper schied sich beim Erkalten in Form weißer Nadelchen ab. Dieselben waren löslich in Alkohol, Äther und Benzol und unlöslich in Wasser. Sie wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden feine weiße Nadelchen vom Schmp. 175° erhalten.

0,0555 g gaben 6,7 ccm N bei 18° und 755 mm.

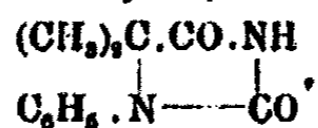
Berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ :

N 14,1

Gefunden:

14,1 %.

8-Phenyl-4-dimethyl-2,5-dioxoglyoxalin,



4 g  $\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäureamid wurden in heißem Toluol gelöst, in die heiße Lösung wurde langsam Phosgen eingeleitet. Nach dem Erkalten der mit Phosgen gesättigten Toluollösung wurde der sich während des Einleitens allmählich bildende Niederschlag abgesaugt und die Toluollösung verdunstet. Das abgesaugte Produkt erwies sich als salzsaures Salz des  $\alpha$ -Phenylaminoisobuttersäureamids. Der bei dem Verdunsten zurückbleibende Rückstand war teils fein, teils derb nadelförmig krystallinisch. Derselbe war leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Ligroin und Benzol, und die feinen Nadelchen sowie auch die derben Nadeln erwiesen sich bei näherer Untersuchung als dasselbe Produkt. Zur Reinigung wurde der an Ausbeute ungefähr 1 g betragende Rückstand in Alkohol gelöst und mit Ligroin wieder ausgefällt, wodurch man feine weiße Prismen erhielt, die unter Gasentwicklung bei 205° schmolzen und in warmer Natronlauge löslich waren.

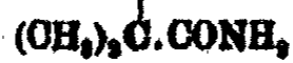


136 v. Walther u. Hübner: Umsetzung d. Aldehyde etc.

0,0878 g gaben 4,5 cem N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_4$ :	Gefunden:
N 19,7	18,7 %.

$\alpha$ -p-Benzolazophenylaminoisobuttersäureamid,



4,5 g Amid wurden in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer dem angewandten Amid entsprechenden, frisch bereiteten Diazobenzolchloridlösung versetzt. Nachdem das Gemisch einige Zeit lang in Eis gestanden hatte, schied sich auf Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumacetat im Überschuß ein orangefarbiger Niederschlag aus, der amorph war. Derselbe war leicht löslich in Alkohol, heißem Äther und Xylol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Zur Reinigung wurde das an Ausbeute 3,5 g betragende Rohprodukt in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt und darauf bis zum konstanten Schmp. 217° aus Xylol umkrystallisiert, wodurch es in feinen goldgelben, verfilzten Nadelchen erhalten wurde. Der Körper löst sich nicht in Alkalien, dagegen leicht in etwa 10prozent. Salzsäure mit intensiv roter Färbung, die einen Stich ins Violette und Orange hat und beim starken Verdünnen mit Wasser immer heller und schließlich gelb wird.

I. 0,0745 g gaben 0,1875 g  $CO_2$  und 0,0480 g  $H_2O$ .

II. 0,0588 g gaben 9,4 cem N bei 18° und 756 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{10}H_{10}N_2O$ :	I.	II.
C	68,09	67,8	— %
H	6,8	7,0	— "
N	19,7	—	20,1 "

Die Verbindung ist beständig beim Kochen mit Säuren; auch bei längerem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge tritt keine Zersetzung ein. Hieraus ist zu schließen, daß sie keine Diazoamidoverbindung, sondern ein Amidoazoderivat ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt werden.

## Wasserstoffsperoxyd als Verseifungsmittel;

von

J. V. Dubsky.

Im Jahre 1885 berichtete Br. Radziszewski<sup>1)</sup> über ein neues, eigenartiges Verfahren, um Nitrile in Säureamide überzuführen. Es besteht in der Umsetzung von Nitrilen mit Wasserstoffsperoxyd im Sinne der folgenden Gleichung:

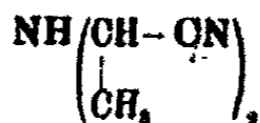


Die Einwirkung erfolgt besonders leicht in schwach alkalischer Lösung und bei einer Temperatur von etwa 40°. Später stellte Deinert<sup>2)</sup> fest, daß diese Methode in einzelnen Fällen im Stich läßt; die Nitrile sollen sich je nach der Konstitution verschieden verhalten. Er benutzte Wasserstoffsperoxyd von 1,8%, 2,5% und 8% Gehalt an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, und fand, daß sich die 2,5prozent. Lösung am besten für die Verseifung von Nitrilen zu Säureamiden eignet. Überraschend war die Tatsache, daß o-Tolunitril und α-Naphtonitril mit Wasserstoffsperoxyd vollkommen unverändert geblieben sind.

Die großen Schwierigkeiten bei der Verseifung einzelner Iminonitrile, z. B. des Iminodiisobutyronitrils



lenkten unsere Aufmerksamkeit auf diese Methode von Radziszewski und veranlaßten uns, die Versuche von Deinert zu wiederholen. Es gelang uns — freilich unter veränderten Arbeitsbedingungen — nämlich unter Anwendung überschüssigen Wasserstoffsperoxyds, sowohl das o-Tolunitril, als auch das α-Naphtonitril glatt zu verseifen zu den entsprechenden Säureamiden. Mit Erfolg konnte diese Methode auch beim Iminodipropionitril

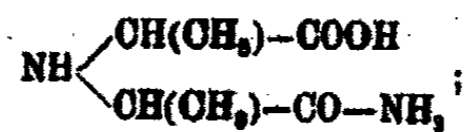


<sup>1)</sup> Ber. 18, 855 (1885).

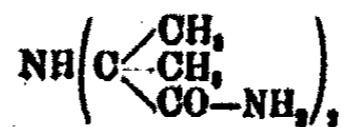
<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 52, 481 (1895).

188 Dubsky: Wasserstoffsperoxyd als Verseifungsmittel.

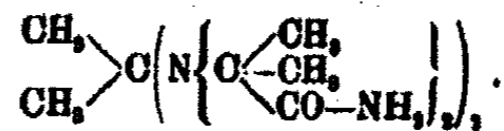
angewendet werden und zwar genügt die basische Reaktion der Iminogruppe, so daß eine Zugabe von Alkali nicht nötig ist. Das Verseifungsprodukt ist das Monoamid



die Ausbeute ist freilich gering. Beim Iminodiisobutyronitril gelang es nur mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein Verseifungsprodukt zu erhalten, während die anderen Verseifungsmittel zur  $\alpha$ -Iminoisobuttersäure führen.<sup>1)</sup> Auch hier war die Ausbeute sehr klein; der größte Anteil der Substanz wird abgebaut zu HCN und Aceton. Das Aceton wirkt auf das in erster Phase entstehende Diamid



unter Bildung einer Verbindung dieser Art:



Es interessierte uns ferner, diese Verseifungsmethode auch bei dimolekularen Nitrilen, z. B. beim Diacetonitril zu versuchen, von dem Deinert berichtet, daß es ihm nicht gelang, es zu verseifen. Auch bei unseren veränderten Arbeitsbedingungen gelang es nicht das Diacetonitril zu verseifen; dagegen erhielten wir als Reaktionsprodukt in 10prozent. Ausbeute einen Körper, der bei  $181^\circ$  schmilzt, und der sich identisch erwies mit dem 2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyanhydroxyridin, das E. v. Meyer als Reaktionsprodukt zwischen Acetodinitril und Acetaldehyd fassen konnte. Bei unserer Arbeitsmethode in alkoholischer Lösung wurde der Acetaldehyd erst während der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet; aus Acetodinitril und Aldehydammoniak erhielten wir glatt dasselbe Produkt mit dem Schmp.  $181^\circ$ . Auch der gemischte Schmelzpunkt bleibt unverändert.

Im Anschluß an diese Versuche wurden einzelne Beobachtungen ausgeführt, betreffs der Einwirkung von Wasserstoff-

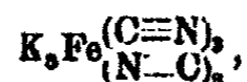
<sup>1)</sup> Vgl. eingehendere Daten Ber. 49, Hoft 8 (1916).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. 78, 510 (1908).

superoxyd auf komplexe Cyanide. Es sei schon hier eine vorläufige Mitteilung gemacht über diesbezügliche Versuche mit rotem Blutlaugensalz; dasselbe in Wasser gelöst und mit reinem Wasserstoffsperoxyd versetzt, zeigt bei der Temperatur von 40° bald einen Farbumschlag von Hellgelb in Tiefbraungelb. Nach mehrstündigem Stehen, die Lösung eingeengt, erhält man schöne Krystalle, deren Analyse auf unverändertes  $K_3Fe(CN)_6$  deutet; zum Unterschied von dem Ausgangsmaterial lösen sich jedoch die Krystalle im Wasser mit intensiv braunroter Farbe. Konzentrierte Lösungen sind undurchsichtig, fast schwarz, während Ferricyankaliumlösungen gleicher Konzentration nur dunkelgelb gefärbt sind. Bekanntlich hat nach J. Locke und G. H. Edwards<sup>1)</sup> das Ferricyankalium die Eigenschaft, in zwei isomeren Formen aufzutreten, die sich durch ihre chemischen Reaktionen unterscheiden. Nach O. Hauser und E. Biesalski<sup>2)</sup> soll das isomere grüne Salz nur durch Berlinerblau verunreinigtes rotes Blutlaugensalz und die Lösung eine kolloidale Lösung von Berlinerblau in der Lösung dieses Salzes sein; H. L. Wells<sup>3)</sup> hatte jedoch mit Recht darauf hingewiesen, daß diese Annahme unhaltbar ist und den chemisch-analytischen Unterschiedsreaktionen keine Rechnung trägt. Die beiden Formen sollen zueinander in dem Verhältnis stehen, wie die Cyanide und Isocyanide:



Es ist nicht ausgeschlossen, daß das milde wirkende Wasserstoffsperoxyd die Bildung eines Zwischenprodukts ermöglicht, etwa



doch wäre es vorzeitig, irgendwelche Vermutungen aufzustellen, und die späteren Untersuchungen sollen diese Frage eingehend studieren; vielleicht gestattet uns diese Beobachtung später einen näheren Einblick in die unaufgeklärten Isomerieerscheinungen dieser Art.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 21, 193 (1899); Chem. Centr. 1911, I, 8. 1282.

<sup>2)</sup> Ber. 45, 3516 (1912).

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 49, 205 (1918).

## 140 Dubsky: Wasserstoffsperoxyd als Verseifungsmittel.

### Experimenteller Teil.

#### 1. o-Tolunitril.

2,5 g o-Tolunitril wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und 200 ccm der 3prozentigen Wasserstoffsperoxydlösung und 10 ccm n/1 NaOH zugefügt, wobei sich ein Teil des Tolunitrils wieder als Öl abschied. Das Reaktionsgemisch wurde so lange im Sandbade bei 40°–60° erhitzt, bis das Öl verschwunden war. Nach Zugabe von 10 ccm n/1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde alles am Wasserbade zur Trockene eingeeengt, der Rückstand<sup>1)</sup> mit Alkohol und Äther ausgezogen und das erhaltene o-Toluamid aus heißem Wasser umkrystallisiert. Prachtvolle, flimmernde, weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 143°. Ausbeute: 2,1 g.

#### 2. α-Naphtonitril.

1,6 g α-Naphtonitril wurden mit 160 ccm Alkohol, 160 ccm der 3prozent. Wasserstoffsperoxydlösung und 20 ccm n/1 NaOH versetzt und das Gemisch im Sandbade bei 40°–60° erhitzt. Schon nach einer Stunde ist alles Nitril in Lösung gegangen; nach mehreren Stunden wurden 20 ccm n/1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt und zur Trockene eingeeengt. Der Trockenrückstand mit 15 ccm Wasser angerührt, läßt das α-Naphtoamid ungelöst als schöne atlasglänzende Blättchen. Schmp. 202°. Ausbeute: 1,7 g.

#### 3. Diacetonitril.

2 g Diacetonitril wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit 200 ccm der 3prozent. Wasserstoffsperoxydlösung und 20 ccm n/1 NaOH versetzt und im Sandbade bei 40°–60° mehrere Stunden lang stehen gelassen. Am zweiten Tage wurde das Reaktionsprodukt nach Zugabe von 20 ccm n/1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etwas eingeeengt, wobei sich prachtvolle, seidenglänzende, lange Fäden abschieden. Diese wurden abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen. Ausbeute: 0,2 g. Im Schmelzpunktröhrchen beobachtet man bei 175° beginnendes Sintern, bei 181° glattes Schmelzen. In kaltem Wasser kaum löslich, läßt sich die Substanz aus wäßrigem Alkohol schön umkrystallisieren und

<sup>1)</sup> 100 ccm des Wasserstoffsperoxyds enthalten 2 g Trockenrückstand, der viel Chlor und Natrium enthält.

Dubsky: Wasserstoffsperoxyd als Verseifungsmittel. 141

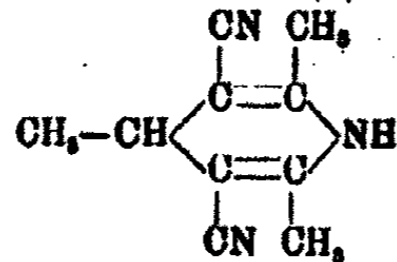
bildet feine, verfilzte Fäden. Schmelzpunkt bleibt unverändert bei 181°.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

I. 8,915 mg gaben 0,889 ccm N bei 19,5° und 726 mm.  
7,480 mg gaben 4,000 mg H<sub>2</sub>O und 19,205 mg CO<sub>2</sub>.

II. Die Analyse der umkristallisierten Substanz: <sup>1)</sup>  
0,1161 g gaben 25,9 ccm N bei 19° und 720 mm.  
0,1086 g gaben 0,0648 g H<sub>2</sub>O und 0,2681 g CO<sub>2</sub>.

Berechnet für das 2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyandihydropyridin



	bzw. C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> :	Gefunden:	
		I.	II.
N	24,28	28,89	24,61 %
C	69,86	70,04	69,28 "
H	6,86	5,99	7,00 "

Ein gemischter Schmelzpunkt mit der frisch dargestellten Substanz aus Acetodinitril und Aldehydammoniak, die selbst bei 181° schmilzt, blieb unverändert.

#### 4. Ferricyankalium.

2,5 g reines, rotes Blutlaugensalz werden in 225 ccm Wasser gelöst und die hellgelbe Lösung mit 25 g Perhydrol versetzt und im Sandbade bei 40°—60° mehrere Stunden lang erhitzt. Schon nach 15 Minuten ist die Lösung tief braungelb geworden. Am zweiten Tage wurde abfiltriert von einer Spur eines braunen, amorphen Körpers und die Lösung im Wasserbade eingeeengt, die schließlich dunkelbraunrot gefärbt ist. Der Trockenrückstand in 15 ccm kaltem Wasser gelöst, gibt eine dunkelschwarzbraunrote, undurchsichtige Lösung (die Lösung von 2,5 g K<sub>3</sub>FeO<sub>6</sub> in 15 ccm Wasser ist gelb gefärbt), aus der beim ruhigen Stehen sich schöne hell braunrote, schmale, lange Platten abscheiden.

0,1062 g gaben 0,0258 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
0,1061 g gaben 0,0263 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,0844 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
0,1082 g gaben 0,0854 g CO<sub>2</sub>.  
0,1228 g gaben 28,0 ccm N bei 18° und 726 mm.

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Hrn. stud. phil. H. Hürlimann.

Berechnet für $K_2FeOy_6$ :		Gefunden:	
K	85,85		85,72 %
Fe	18,96	17,00	17,34 „
C	21,85		21,58 „
N	25,56		25,55 „

Mit salpetersaurer Wismutlösung erhält man einen braun-gelben Niederschlag; Ferricyankalium gibt einen hellgelben Niederschlag. Die Krystalle, in Wasser gelöst, geben wieder die intensiv braunrote Lösung.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium 1916.

## Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung;<sup>1)</sup>

von

J. V. Dubsky.

II. Mitteilung.

(Experimentell ausgeführt von Th. Beer und H. Frank.)

Die Affinitätsabsättigung der Metallsalze der Xanthogensäure ist bisher nicht untersucht worden. Das überraschende Resultat, daß nur das Ferrixanthogenat Pyridin anlagert, das Kobalt- und Chromsalz jedoch nicht, veranlaßte uns, die Metallsalze der Xanthogensäuren eingehender, systematisch auf die Fähigkeit, Pyridin anzulagern, zu prüfen.

Die von S. Vretos<sup>2)</sup> erwähnte Tatsache, daß Kobalt- und Chromxanthogenat, in Pyridin gelöst, bei vorsichtigem Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung kein Anlagerungsprodukt ergeben, konnte auch bei Ausschluß der Wasserzugabe konstatiert werden. Die beiden Salze aus Pyridin umkrystallisiert, hinterlassen gelatinöse Massen, die jedoch vollkommen stickstofffrei sind.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 90, 61 (1914).

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Zürich, S. 57–60 (1914).

<sup>3)</sup> Th. Beer, Inaug.-Diss. Zürich (1915).

Das Äthylxanthogensäure Nickel, das im Gegensatz zu dem Kobaltsalz, der zweiwertigen Valenzstufe entspricht, gibt ein blaßgrünes Anlagerungsprodukt, das zwei Moleküle Pyridin besitzt. Die Versuche, ein dreiwertiges Nickelxanthogenat darzustellen, ausgehend von dem Nickelformoxim-Natrium,  $\text{Ni}(\text{OH}_2\text{---NO}_2)\text{Na}_3$ , ergaben ein negatives Resultat. Äthylxanthogensäures Kupfer gibt ein Anlagerungsprodukt mit einem Molekül Pyridin, das eine hellere Farbnuance aufweist als das Kupferxanthogenat selbst.

Äthylxanthogensäures Barym und Wismut zeigen keine Anlagerung.

Um die Frage zu beantworten, ob die Anlagerung von Pyridin an die Xanthogenate  $\text{RO.OS}_2\text{Me}$  von dem Radikal R abhängig sei, wurden auch die methylxanthogensäuren Metallsalze einer vergleichenden Untersuchung unterzogen.

Das von M. Ragg<sup>1)</sup> beschriebene Kupfermethylxanthogenat ausgenommen, mußten die übrigen Metallsalze zum erstenmal dargestellt und charakterisiert werden. Die Eigenschaften der methylxanthogensäuren Salze entsprechen vollkommen denen der Äthylxanthogensäure; die Pyridinanlagerung erwies sich unbeeinflusst von der Größe, d. h. von dem Volumen des Radikals R. Die Stabilität der Pyridinanlagerungsreihe der Methylxanthogenate ist größer als die der Metallsalze der Äthylxanthogensäure; das methylxanthogensäure Eisen addiert z. B. drei Moleküle Pyridin zu einem viel beständigeren Anlagerungsprodukt als das Ferriäthylxanthogenat. Das Kobalti- und Chromixanthogenat zeigten keine Anlagerung; das methylxanthogensäure Kupfer addiert ein Molekül Pyridin, das methylxanthogensäure Nickel und Zink addieren zwei Moleküle Pyridin, falls man von reinen Metallsalzen ausgeht. Die ersten Anlagerungsversuche wurden mit den rohen, frisch gefällten Metallsalzen ausgeführt und ergaben wechselnde Werte von vier und drei Molekülen Pyridin, je nach der Arbeitsweise und der Dauer der Pyridineinwirkung. Dieselben Versuche, unter verschiedenen Arbeitsbedingungen, an den reinen Metallsalzen ausgeführt, ergaben jedoch die konstante Anlagerung von zwei Molekülen Pyridin. Keine Anlagerung, also eine

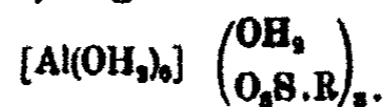
<sup>1)</sup> Chem.-Zeitg. 34, 88 (1910).



vollkommene Absättigung der Affinität, zeigten ferner das Quecksilber-, Wismut- und das Bleixanthogenat.

Das Äthylxanthogensaure Zink addiert wie das Methylxanthogenat zwei Moleküle Pyridin. T. L. Phipson<sup>1)</sup> erwähnt, daß aus der ammoniakalischen Lösung von Nickel- und Zinkxanthogenat sich Krystalle der Ammoniaklagerungsprodukte abscheiden. Das Nickeläthylxanthogenat ergab schöne, blaßblaue Blättchen, die sechs Moleküle NH<sub>3</sub> enthalten und dasselbe sehr leicht abgeben; die Krystalle sind nur in einer trockenen Ammoniakatmosphäre haltbar. Das entsprechende Anlagerungsprodukt des Methylxanthogenats ist so labil, daß es uns nicht gelang, dasselbe in reinem Zustande zu fassen. Auch die Ammoniakadditionsprodukte der Zinkxanthogenate sind so labil, daß die Analysen schwankende Resultate ergaben, zwischen zwei bis drei Molekülen Ammoniak.

Im Anschluß an die Untersuchung der dreiwertigen Metallsalze der Benzolsulfonsäure<sup>2)</sup> wurden die Aluminiumsalze verschiedener Sulfonsäuren dargestellt und analysiert. Alle die bisher näher charakterisierten Aluminiumsalze der Benzylsulfo-, Benzolsulfo-, p-Phenolsulfo-, Naphtalinsulfosäure sind einfache Aquosalze mit neun Molekülen Wasser, deren Konstitution wir nach A. Werner<sup>3)</sup> folgendermaßen zu formulieren haben:



Sechs Wassermoleküle sind in erster Sphäre in bezug auf das Zentralatom eingelagert anzusehen. Die wäßrige Lösung aller dieser Salze reagiert so stark sauer, daß man sie direkt mit Lauge titrieren und so direkt den Säurerest bestimmen kann. Die entsprechenden Eisen- und Chromsalze bei allen den Sulfonsäuren gelang es uns noch nicht chemisch rein zu fassen; die vorläufigen Resultate lassen vermuten, daß Komplexsalze vorliegen.

Sehr leicht zugänglich sind die normalen, wasserfreien Ferrisalze der Sulfonsäuren; das naphtalin- und toluolsulfonsaure Eisen entsprechen der allgemeinen Formel:  $(\text{R}.\text{SO}_2)_3\text{Fe}$ .

<sup>1)</sup> Compt. rend. 84, 1459 (1877).

<sup>2)</sup> J. V. Dubsky, dies. Journ. (2) 90, 61 (1914).

<sup>3)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, S. 312 (1913).

**Experimenteller Teil.**

**A. Methylxanthogensäure Salze  
und deren Pyridinanlagerungsprodukte.<sup>1)</sup>**

**Anlagerung von Pyridin an methylxanthogensäures  
Kupfer,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{Cu} + 1 \text{ Pyridin}$ .**

Das methylxanthogensäure Kupfer wurde analog dem äthylxanthogensäuren Kupfer dargestellt.<sup>2)</sup> 10 g Kupferchlorid wurden in viel Methylalkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von 22,2 g Kaliummethylxanthogenat versetzt. Sofort entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, der nach wenigen Sekunden gelb wird. Die gelbe Farbe besitzt jedoch eine bedeutend tiefere Nuance als die analoge Äthylverbindung. Das Pyridinanlagerungsprodukt indessen zeigt keinen Farbunterschied mit der entsprechenden Äthylverbindung.

Der Niederschlag wurde mehrere Male mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet. Ausbeute: 12,4 g. Das Salz konnte nicht in kristallisiertem Zustande erhalten werden. Trocken erhitzt, schlägt die gelbe Farbe bei 60° ins Dunkelbraun über, und die Substanz verkohlt allmählich.

Das ganz trockene, zu einem feinen Pulver zerriebene Salz wurde in Pyridin gelöst. Die Lösung ist tiefbraun gefärbt. Reibt man die Lösung im Reagensglas mit dem Glasstab, so wird sie bald breiig, indem das Ganze zu einer anscheinend tiefbraunen Masse erstarrt. Auf die Tonplatte gebracht, hellt sich, sobald das Pyridin vom Ton absorbiert ist, die Farbe des Niederschlages auf und die ganz trockene Substanz ist kanariengelb gefärbt.

Das aus Pyridin erhaltene Produkt wurde eine Stunde lang an der Luft liegen gelassen und sodann analysiert. Die Analyse ergab Resultate, die dafür sprechen, daß sich ein Molekül Pyridin angelagert habe.

I. 0,1688 g gaben 9,4 ccm N (713 mm 19°).

0,2810 g gaben 0,0828 g CuO.

II. 0,1875 g gaben 10 ccm N (720 mm 18°).

<sup>1)</sup> Th. Beer, Inaug.-Diss. Zürich 1915.

<sup>2)</sup> M. Ragg, Chem.-Zeitg. 34, 82 (1910).

146 Dubsky: Die Affinitätsabsättigung etc.

Ber. für $(C_5H_5O_2Cu + C_5H_5N)$	M.-G. = 250:	Gefunden:
N	5,61	5,96; 5,83 %
Cu	25,45	25,20 "

Die Pyridinverbindung dieses Salzes verliert bei  $80^\circ$ — $90^\circ$  die gelbe Farbe und verfärbt sich braunschwarz.

Bei  $100^\circ$  ist sie schon ganz schwarz und verkohlt allmählich.

**Methylxanthogensaures Nickel.**

Eine Lösung von 10 g Nickelsulfat in 40 ccm Wasser wurde in der Kälte mit einer Lösung von 18,9 g Kaliummethylxanthogenat in 40 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner, amorpher Niederschlag.

Derselbe wurde mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen gelassen. Ausbeute: 17,5 g.

Die Verbindung ist an der Luft gänzlich unveränderlich. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen gut löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Essigäther, Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen sind alle tiefbraun gefärbt. Es ist zu bemerken; daß die frisch dargestellte Verbindung bedeutend besser löslich ist in den genannten Solventien, als jene, die bereits längere Zeit gestanden ist.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde mehrere Male aus Essigäther umkrystallisiert, wobei man schwarze, ziemlich große, sehr gut ausgebildete Krystallnadeln erhält, welche zerrieben, wieder das gelbbraune Pulver geben.

Bezüglich der Krystallgestalt des aus Essigäther umkrystallisierten Salzes ist es interessant zu bemerken, daß es in kleinen Nadeln auskrystallisiert, während das entsprechende Nickelsalz der Äthylxanthogensäure aus demselben Lösungsmittel in ziemlich großen, quadratischen Tafeln zum Vorschein kommt.

Dieselbe Erscheinung ist auch bei den Wismutxanthogenaten zu beobachten. Das methylxanthogensaure Salz gibt, aus Aceton umkrystallisiert, lange Nadeln; die Verbindung der Äthylxanthogensäure dagegen hat quadratisch-tafeligen Habitus.

Die Analyse des Nickelmethylxanthogenates ergab zweiwertiges Nickel, der Formel  $Ni(S_2C.OCH_3)_2$ , entsprechend.

Die Analyse des aus Essigäther viermal umkrystallisierten, über Schwefelsäure im Exiccator getrockneten Salzes ergab:

0,1170 g gaben 0,0826 g NiO.

0,1518 g gaben 0,6149 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für Ni(S <sub>2</sub> C.OCH <sub>3</sub> ) (Mol.-Gew. = 273):		Gefunden:
Ni	21,49	21,89 %
S	46,99	46,60 „

Bei 158°—160° zersetzt sich die Verbindung ohne zu schmelzen.

#### Anlagerung von Pyridin an das methylxanthogensaure Nickel.

Das methylxanthogensaure Nickel ist in Pyridin mit grasgrüner Farbe löslich. Fügt man zu dieser Lösung so viel Wasser tropfenweise hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht, so erstarrt das Ganze nach kurzem Stehen zu einem blaßgrünen Krystallbrei. Dasselbe Produkt erhält man auch ohne Wasserzusatz, wenn man die Gefäßwand mit einem Glasstab reibt. In diesem Falle muß aber die Lösung sehr konzentriert sein.

Der Krystallbrei wurde in dünner Schicht auf eine Tonplatte gestrichen, und so eine Viertelstunde bis eine Stunde lang offen liegen gelassen. Hierauf wurde er sofort der Analyse unterworfen und auf Stickstoff geprüft.

Die Verbindung ist an der Luft unbeständig. Sie behält wohl ihre Farbe einige Wochen lang bei, selbst an der Luft offen liegen gelassen, das Pyridin wird jedoch allmählich abgegeben, und die braune Farbe des Muttersalzes tritt wieder auf.

Die Resultate für Stickstoff variieren sehr stark, je nachdem man vom rohen oder vom reinen, mehrmals umkrystallisierten Salz ausgeht. Je nachdem wurden Zahlen erhalten, die für 4-, 3-, 2-Pyridin sprechen. Letztere Zahl wurde stets dann erhalten, wenn man von ganz reinem Salz ausging.

Es ist übrigens auch nicht unwahrscheinlich, daß sich verschiedene Stufen der Anlagerung bilden, indem sowohl die Dauer der Pyridineinwirkung, wie die Konzentration der Lösung von Einfluß sein können. Ebenso ist es nicht gleichgültig, wie lange man das Salz trocknen läßt, bevor man es

der Analyse unterwirft. Bei allen diesen Pyridinanlagerungsprodukten ist nämlich eine konstante Abgabe von Pyridin zu beobachten.

Im Exsiccator über Pyridin ist das Salz mit 2 Mol. beständig.

1. Das Anlagerungsprodukt wurde aus rohem Nickelsalz bereitet, eine Viertelstunde lang an der Luft trocknen gelassen und analysiert.

0,1076 g gaben 9,4 ccm N bei 19° und 722 mm.

Ber. für $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{OCH}_3)_2 + 4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ M.-G. = 589:	Gefunden:
N 9,51	9,49 %

2. Das Anlagerungsprodukt wurde drei Viertelstunden lang an der Luft getrocknet.

0,1912 g gaben 14,6 ccm N bei 20° und 701 mm.

Ber. für $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{OCH}_3)_2 + 8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ M.-G. = 510:	Gefunden:
N 8,28	8,00 %

3. Das Anlagerungsprodukt wurde aus ganz reinem Nickelsalz dargestellt und eine Stunde lang an der Luft getrocknet.

0,0872 g gaben 5,5 ccm N bei 19° und 725 mm.

Ber. für $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{OCH}_3)_2 + 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ M.-G. = 481:	Gefunden:
N 6,49	6,87 %

Beim Erhitzen auf 101° verliert die Verbindung ihre grüne Farbe; bei 107°—108° schmilzt sie unter Zersetzung.

#### Methylxanthogensaures Zink.

Dieses Salz ist sehr leicht darzustellen beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Zinkchlorid und Kaliummethylxanthogenat in wäßriger, neutraler Lösung. Eine Lösung von 10 g Zinkchlorid in 100 ccm Wasser wurde in der Kälte mit einer Lösung von 21,5 g Kaliummethylxanthogenat in 30 ccm Wasser zusammengebracht. Momentan entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Ausbeute 20,5 g.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol, ziemlich gut löslich in heißem Benzol, Aceton und Pyridin.

Löst man das getrocknete, amorphe Pulver in heißem Benzol, so krystallisieren daraus beim Abkühlen weiße, körnige, ziemlich große Krystalle aus, die an der Luft gänzlich unveränderlich sind.

Beim Erhitzen verliert das Salz nach und nach die Farbe und verkohlt.

Für die Analyse wurde das Salz aus heißem Benzol dreimal umkrystallisiert, einen Tag lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

0,1879 g gaben 0,6221 g BaSO<sub>4</sub>.

0,2100 g gaben 0,0624 g ZnO.

Ber. für Zn(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> M.-G. = 280:

S 45,86

Zn 23,87

Gefunden:

45,48 %

23,87 „

#### Anlagerung von Pyridin an das methylxanthogensaure Zink.

Das reine Zinksalz gibt mit Pyridin eine gelblichweiße Lösung. Gibt man zu dieser Lösung einige Tropfen Wasser hinzu, bis die auftretende weiße Trübung gerade noch verschwindet, so krystallisiert in zwei Stunden ein Salz in Form von gelblichweißen Blättchen und Nadeln aus, welche sternförmig zueinander gelagert sind und die bei günstigen Arbeitsbedingungen relativ ziemlich groß werden können.

Dieses Produkt schmilzt bei 80,5°.

Die Analyse ergab auch hier verschiedene Resultate, je nach dem Zeitintervall zwischen Darstellung und Analyse.

1. Die Substanz wurde dargestellt und eine halbe Stunde lang auf der Tonplatte an der Luft getrocknet und analysiert.

0,2170 g gaben 17,6 ccm N bei 18° und 714 mm.

Ber. für Zn(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) M.-G. = 517:

N 8,18

Gefunden:

8,74 %.

2. Dasselbe Salz wurde 20 Stunden später analysiert.

0,2882 g gaben 17,0 ccm N bei 18° und 726 mm.

Ber. für Zn(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) M.-G. = 488:

N 6,40

Gefunden:

6,47 %.

Es wurde noch eine Probe des Salzes dargestellt, eine halbe Stunde lang getrocknet und gewogen und dann in verschiedenen Zeitintervallen wieder gewogen, um die konstante, gleichmäßige Pyridinabgabe zu kontrollieren.

Eine halbe Stunde nach der Darstellung wurden 0,7684 g Substanz abgewogen.

Nach 14 Stunden wiegt die Substanz nur	0,7645 g
"   28   "   "   "   "   "   "	0,7624 "
"   88   "   "   "   "   "   "	0,7588 "
"   61   "   "   "   "   "   "	0,7582 "
"   109   "   "   "   "   "   "	0,7422 "
"   157   "   "   "   "   "   "	0,7306 "
"   181   "   "   "   "   "   "	0,7244 "
"   205   "   "   "   "   "   "	0,7240 "
"   445   "   "   "   "   "   "	0,7116 "
"   925   "   "   "   "   "   "	0,7010 "
"   1021   "   "   "   "   "   "	0,7000 "

Der Übergang der gelblichweißen Farbe der pyridinhaltigen Verbindung in die ganz weiße des reinen Zinksalzes ist sehr gut zu beobachten. Gleichzeitig tritt ein Zerfall, ein Verwittern des Krystallhabitus ein. Es dauert ziemlich lang, bis sämtliches Pyridin verschwunden ist.

Im Exsiccator über Pyridin ist das Salz beständig und enthält 2 Mol. Pyridin.

#### Methylxanthogensaures Quecksilber.

14 g Sublimat wurden in 50 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 15 g methylxanthogensaurem Kalium in 50 g Wasser versetzt.

Es entsteht sofort ein schmutziggrauer, sandiger Niederschlag, der gut filtriert werden kann. Derselbe wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser klar durchging. Darauf wurde die Substanz an der Luft auf einer Tonplatte getrocknet.

Lange offen gelegen, besonders wenn es verunreinigt ist, zersetzt sich das Salz unter Entwicklung knoblauchartig riechender Gase.

Ausbeute 20 g.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Nur im Pyridin ist sie sehr gut löslich, und auch relativ gut in heißem Aceton, aus dem das Salz in gelblichweißen, langen Nadeln auskrystallisiert.

Aus Pyridin erhält man bei langsamer Krystallisation graulichweiße, perlmutterglänzende Schuppen, bei schnellem Ausfällen mittels Wasserzusatz dagegen einen krystallinischen, grauen, glänzenden, feinkörnigen Niederschlag.

Die Verbindung gibt kein Anlagerungsprodukt mit Pyridin.  
Das zur Analyse verwendete Salz wurde aus heißem Aceton umkrystallisiert und einen Tag lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

0,2126 g gaben 0,1206 g HgS.

0,1025 g gaben 0,2828 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für Hg(S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Mol.-Gew.=415:		Gefunden:
Hg	48,85	48,91 %
S	30,92	31,20 „

Beim Erhitzen auf 90°–100° bräunt sich das Salz, bei 184° wird es schwarz und bei 185°–187° schmilzt es unter Gasentwicklung.

#### Methylxanthogensaures Eisen.

18 g methylxanthogensaures Kalium, in 50 g Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 6,7 g Eisenchlorid in 20 g Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein schwarzer, zusammenhängender Niederschlag, der nach öfterem Waschen mit kaltem Wasser und nachherigem Trocknen sandige Struktur besitzt.

Ausbeute 10 g.

Das Salz ist in Wasser unlöslich, gut löslich dagegen in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol.

In diesen Mitteln gelöst, ist die Farbe rotbraun. Die Pyridinlösung dagegen ist gelbbraun.

Aus Benzol öfters umkrystallisiert, erhält man ziemlich große, sehr gut ausgebildete, schwarze Krystalle.

Versucht man das Salz aus Aceton umzukrystallisieren, so erhält man unter Zersetzung Eisenhydroxyd und es entwickeln sich Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und andere schwer zu kontrollierende Gase.

Auch das krystallisierte Salz ist nicht beständig. Mit der Zeit zerfallen die Krystalle, ziehen Wasser an, werden rotbraun, und es tritt der Geruch nach Schwefelkohlenstoff auf.

Die krystallisierte Verbindung zerfällt beim Erhitzen.

Analyse des zwei Tage lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes:

0,114 g gaben 0,0286 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0,1704 g gaben 0,6374 g BaSO<sub>4</sub>.



152 Dubsky: Die Affinitätsabsättigung etc.

Ber. für $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_7\text{OCH}_3)_2$ Mol.-Gew. = 377:		Gefunden:
Fe	14,80	14,48 %
S	51,00	51,89 „

Anlagerung von Pyridin.

Wie schon erwähnt, löst sich das methylxanthogensaure Eisen in Pyridin mit gelbbrauner Farbe auf. Es wurde so viel Wasser tropfenweise zugegeben, bis eine bleibende, gelbe Trübung entstanden ist. Nach kurzem Stehen sieht man prächtige, goldgelbe Blättchen sich in der Lösung ausscheiden, indem das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach ca. fünf Minuten wird derselbe abgesaugt, auf Tonplatten gepreßt und sofort kurze Zeit lang im leeren Exsiccator evakuiert.

Beim Erhitzen werden die Blättchen bei  $70^\circ$ — $80^\circ$  schwarz und schmelzen bei  $88^\circ$ — $90^\circ$ .

Die Verbindung kann mehrere Tage lang an der Luft aufbewahrt werden, ohne daß merkliche Zersetzung eintritt. Sie ist demnach viel beständiger als das analoge Anlagerungsprodukt des äthylxanthogensauren Eisens:

0,1664 g gaben 10,70 ccm N bei  $19^\circ$  und 725 mm.  
 0,1500 g gaben 0,0187 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
 0,1612 g gaben 0,8889 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. für $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_7\text{OCH}_3)_2 + 3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ M.-G. = 614:		Gefunden:
N	6,87	7,00 %
Fe	9,09	8,72 „
S	51,32	51,44 „

Methylxanthogensaures Kobalt.

5,4 krystallisiertes Kobaltchlorid wurden in 40 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 g methylxanthogensaurem Kalium in 25 g Wasser versetzt. Der in kurzer Zeit entstandene schwarze, körnige Niederschlag wurde abfiltriert und in Benzol gelöst. Aus der Lösung krystallisieren schöne, große, stark glänzende, schwarze Krystalle aus, welche nochmals aus Benzol umkrystallisiert wurden. Die Krystalle besitzen rhombischen Habitus.

Ausbeute 6,0 g.

Das Salz ist auch ziemlich gut löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Alkohol. In Wasser, Essigäther, Ligroin und

Xylol ist es unlöslich. Die Lösungen besitzen alle eine tiefgrüne Farbe. Die Verbindung ist an der Luft unveränderlich.

0,1854 g gaben 0,0570 g  $\text{CoSO}_4$ .

0,1742 g gaben 0,6798 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. für $\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , Mol.-Gew. = 280:		Gefunden:
Co	15,50	16,01 %
S	50,78	50,60 „

Die Analyse spricht also dafür, daß ein Salz des dreiwertigen Kobalts vorliegt.

Die Verbindung verkohlt beim Erhitzen.

In Pyridin ist sie zwar sehr gut löslich, gibt aber trotzdem keine Anlagerungsprodukte. Zur Konstatierung dieser Tatsache wurde folgender Versuch ausgeführt.

Zu einer konzentrierten Pyridinlösung wurde so lange Wasser tropfenweise zugegeben, bis eine bleibende Trübung entstand. Innerhalb fünf Minuten schieden sich kleine, glänzende, grünliche Krystallblättchen aus, die ziemlich hart sind. Die Stickstoffbestimmung ergab keinen Stickstoff. Es ist wichtig, sowohl bei diesem, wie auch bei den anderen Salzen von einem ganz reinen Produkt auszugehen.

Auch aus Pyridin ohne Wasserzusatz erhält man kein Anlagerungsprodukt.

#### Methylxanthogensaures Chrom.

18 g methylxanthogensaures Kalium wurden in 80 g Wasser in der Kälte gelöst und mit einer Lösung von 15 g Kaliumchromalaun in 60 g Wasser versetzt. Langsam scheidet sich ein Niederschlag ab. Um eine annehmbare Ausbeute zu erzielen, ist langes Reiben der Gefäßwand und 24stündiges Stehenlassen erforderlich. Bei längerem Stehen ist dem blauschwarzen Niederschlag ein grünes, anorganisches Chromsalz beigemischt.

Bei der Reaktion tritt ziemlich starke Gasentwicklung und ein unangenehmer Geruch auf.

Fein zerrieben, ist das Salz violett.

Ausbeute 6 g.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich gut löslich in Pyridin, Benzol und Aceton. An der Luft verändert es sich nicht.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde dreimal aus Benzol umkrystallisiert, wobei man ziemlich große, schwarze Krystalle erhält. Diese wurden nach 24 Stunden über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Die Verbindung schmilzt bei 150°—152° unter Zersetzung und Gasentwicklung.

Die Lösungen des Salzes sind alle tief blauviolett gefärbt.

0,1896 g gaben 0,0286 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0,1805 g gaben 0,4980 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für Cr(S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mol.-Gew. = 878:		Gefunden:
Cr	18,92	14,02%
S	51,52	51,90 „

In Pyridin ist die Verbindung zwar gut löslich, liefert aber kein Additionsprodukt. Dies wurde in den folgenden Versuchen festgestellt:

Eine konzentrierte Pyridinlösung des Salzes wurde so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung entstand. Hierbei fällt ein fein krystallinisches, blauviolettes Pulver aus. Dieses wurde eine halbe Stunde lang auf einer Tonplatte an der Luft getrocknet und analysiert. Das Salz ist stickstofffrei.

Eine Pyridinlösung wurde im Vakuum eingedunstet, bis eine ganz harte, schwarze, gelatinöse Masse zurückblieb. Diese wurde pulverisiert und auf Stickstoff geprüft. Sie enthielt keinen Stickstoff.

#### Methylxanthogensaures Wismut.

Zu einer Lösung von 22 g Wismutchlorid in 50 g Wasser und 18 ccm konzentrierter Salzsäure wird eine Lösung von 81 g methylxanthogensaurem Kalium in 50 g Wasser zugegeben. Sofort fällt ein hellgelber, amorpher Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gibt.

Ausbeute 85 g.

Diese Verbindung ist an der Luft unveränderlich. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen gut löslich in Aceton und Pyridin.

Die Acetonlösung ist dunkelgelb. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim Erkalten tiefgelbe, lange Nadeln aus.

Beim Erhitzen verkohlt die Verbindung.

Die analysierte Probe wurde zwei Tage lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

0,1638 g gaben 0,0718 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

0,1186 g gaben 0,8117 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. für  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{C}_2\text{OCH}_3)_2$ , Mol.-Gew. = 529:

Bi	39,28
S	36,84

Gefunden:

39,40 %
36,11 „

Die Feststellung, ob dieses Salz mit Pyridin eine Additionsverbindung eingehe oder nicht, bereitete viele Schwierigkeiten.

Die ersten Versuche hierin ließen zwar auf Vorhandensein von Pyridin schließen. Auch die äußerlichen Anzeichen ließen Pyridinanlagerung vermuten, indem sowohl die Lösung wie das abgeschiedene Produkt eine ganz andere Farbe besitzen als das Muttersalz.

Eine spätere, sorgfältige Wiederholung der Versuche ließ einwandfrei erkennen, daß Pyridin sich nicht angelagert hat, sondern daß eine Zersetzung der Substanz eingetreten ist, wobei sich wahrscheinlich  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  gebildet hat.

Die diesbezüglichen Versuche sind folgende:

Das rohe, nach beschriebener Methode dargestellte Salz wurde in Pyridin gelöst. Die Lösung ist zuerst gelb. Läßt man sofort Wasser zutropfen, bis die auftretende Trübung gerade noch verschwindet, so erhält man im Verlaufe von zehn Minuten einen gelben, amorphen Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt und eine halbe Stunde lang auf Ton im leeren Exsiccator getrocknet. Die darauffolgende Analyse ergab keinen Stickstoff.

Läßt man aber dieselbe Lösung, wie oben, längere Zeit, etwa 24 Stunden lang, an der Luft liegen, sei es mit oder ohne Wasserzusatz, so bräunt sich die Lösung allmählich, sie nimmt immer tiefere Nuancen an, bis sie zuletzt ganz schwarz wird.

Dabei fällt ein anscheinend amorpher, braunschwarzer Niederschlag aus, der aber auf Ton getrocknet, als ein feines, glänzendes, krystallinisches Pulver sich darstellt, gelblichbraun, mit einem Stich ins Grünliche.

Nach einer halben Stunde wurde es auf Stickstoff geprüft; es ist stickstofffrei.

Derselbe Versuch wurde mit dem reinen, aus Aceton mehrere Male umkrystallisierten Salz ausgeführt. Die gelbe Farbe der Pyridinlösung dieses Salzes hält zwar länger an, schlägt mit der Zeit aber auch ins Braunschwarze um. Nach 3—4 Tagen ist das Ganze zu einer klebrigen, gelatinösen Masse erstarrt, die zuletzt sehr hart wird. Diese Masse wurde pulverisiert und auf Stickstoff geprüft. Hierbei konnte keine Spur Stickstoff nachgewiesen werden.

Es scheint somit, daß die Verbindung, in Pyridin gelöst, mit der Zeit sich zersetzt, und daß wahrscheinlich ein Sulfid des Wismuts sich bildet.

#### Methylxanthogensaures Blei.

28 g Bleinitrat wurden in 50 g Wasser gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 20 g methylxanthogensaurem Kalium in 50 g Wasser versetzt. Nach und nach tritt ein käsiger, weißlichgelber Niederschlag auf, bis zuletzt, nach ca. fünf Minuten, das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt ist. Dieser wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis keine Salpetersäure mehr im Waschwasser nachgewiesen werden konnte.

Ausbeute 26 g.

Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; einzig siedender Essigäther zeigt relativ gute Löslichkeit für das Salz. Auch Pyridin löst es auf, es entsteht jedoch kein Anlagerungsprodukt.

Aus heißem Essigäther krystallisieren feine Nadeln aus, von gelblichweißer Farbe.

Die zur Analyse verwendete Probe wurde zehn Stunden lang im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1285 g gaben 0,0887 g  $PbSO_4$ .

0,1211 g gaben 0,2871 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $Pb(S_2C_2OCH_3)_2$ , Mol.-Gew. = 421:

Pb 49,12

S 30,45

Gefunden:

49,04 %

30,30 „

Beim Erhitzen verkohlt die Verbindung.

**B. Versuche zur Anlagerung von Pyridin an die Salze der Äthylxanthogensäure.**

**Anlagerung von Pyridin an äthylxanthogensaures Kupfer.**

Das Kupferxanthogenat wurde nach der Methode von Hlasiwetz dargestellt.

5 g Kupferchlorid wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 11,9 g Kaliumxanthogenat in 150 ccm Alkohol versetzt. Es entsteht zuerst ein schwarzbrauner Niederschlag, der aber bald gelb wird. Dieser wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 6,5 g.

Die Pyridinlösung des Salzes ist tiefbraun gefärbt. Reibt man die Gefäßwand mit einem Glasstab, so erstarrt die ganze Lösung zu einer anscheinend braunen Masse. Auf eine Tonplatte gepreßt, hellt sich die Farbe auf, und wenn das Lösungsmittel vom Ton absorbiert ist, so ist die Substanz kanariengelb gefärbt.

Die Analyse wurde mit einer Probe ausgeführt, die eine Stunde lang im leeren Exsiccator trocknen gelassen wurde. Das Pyridin scheint hier ziemlich fest zu haften. Indessen ist auch hier eine ständige, langsame Abgabe von Pyridin zu beobachten, was schon am allmählichen Umschlag der Farbennuance zu beobachten ist.

0,2848 g gaben 12,80 ccm N bei 18° und 720 mm.

0,2891 g gaben 0,0800 g CuO.

Ber. für  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 1(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$  M.-G. = 264: Gefunden:

N	5,81	5,70 %
Cu	24,10	23,75 "

Das Anlagerungsprodukt verkohlt bei 120°—126°, das Muttersalz bei 180°—200°.

**Anlagerung von Pyridin an das äthylxanthogensaure Nickel.**

Da das Nickelsalz der Methylxanthogensäure mit Pyridin ein Anlagerungsprodukt lieferte, so wurde auch die entsprechende Verbindung der Äthylxanthogensäure auf die Addition geprüft.

Das Nickeläthylxanthogenat wurde analog der methylxanthogensauren Verbindung dargestellt.

158 Dubsky: Die Affinitätsabsättigung etc.

5 g Nickelsulfat wurden in 80 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10,85 g Kaliumäthylxanthogenat in 80 g Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein brauner Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Ausbeute 9 g.

In bezug auf Farbe, Beständigkeit, Löslichkeit, Additionsfähigkeit von Pyridin verhält sich diese Verbindung wie das Nickelsalz der Methylxanthogensäure. Auch die Darstellung des Pyridinanlagerungsproduktes ist ganz analog. Hier wurde aber ausschließlich nur reines, umkrystallisiertes Salz verwendet für die Pyridinlösung, und dem entsprechend wurde auch ein Resultat gezeitigt, welches dafür spricht, daß nur zwei Pyridin sich angelagert haben.

0,1483 g gaben 8,5 ccm N bei 19° und 724 mm.

Ber. für  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_3)_2 + 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$  M.-G. = 400: Gefunden:

N 6,10 6,48 %.

Das pyridinfreie Salz schmilzt bei 187°, das pyridinhaltige bei 124° unter Gasentwicklung.

Versuch mit äthylxanthogensaurem Baryum und Pyridin.

Das Baryumsalz wurde in Pyridin gelöst. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator auf einem Uhrglas eingeengt, bis eine Krystallkruste sich gebildet hatte. Diese wurde eine Stunde lang auf Ton getrocknet und analysiert. Die Substanz ist stickstofffrei.

Versuch mit äthylxanthogensaurem Wismut und Pyridin.

Eine Lösung von 5 g Wismutchlorid in 40 g Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure wurde mit einer Lösung von 7,6 g Kaliumäthylxanthogenat in 30 g Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag. Dieser wird abgesaugt und so lange in kaltem Wasser gewaschen, bis kein Chlor mehr im Waschwasser nachgewiesen werden kann.

Ausbeute 8,5 g.

Aus Essigäther umkrystallisiert, erhält man prächtige, quadratische, gelbe Tafeln, die bei 106° schmelzen.

Von dieser krystallisierten Verbindung wurde eine Probe

in Pyridin gelöst; die Lösung wurde fünf Tage lang an der Luft liegen gelassen, wobei mit der Zeit die gelbe, ursprüngliche Lösung ins Braunschwarze überging. Dabei blieb eine klebrige, schwarze Masse zurück, die mit der Zeit sehr hart wurde. Diese wurde pulverisiert und auf Pyridin untersucht. Es konnte kein Pyridin nachgewiesen werden.

**Anlagerung von Pyridin an das äthylxanthogensaure Zink.**

3 g des Zinksalzes wurden in 4 ccm Pyridin gelöst; die filtrierte Lösung beginnt bald zu krystallisieren. Der Krystallbrei wurde am Ton abgepresst und die schönen, glänzenden, gelben Prismen und Nadeln in Pyridinatmosphäre stehen gelassen.

0,8840 g benötigen 8,8 ccm  $H_2SO_4 = 0,800$  g Pyridin = 89,95 %.

Berechnet für  $(C_2H_5O.CS_2)_2Zn + 2$  Pyridin = 84,0 % Pyridin.

Analog dem methylxanthogensauren Zink addiert demnach auch dieses Salz 2 Mol. Pyridin.

**C. Ablagerung von Ammoniak an die Xanthogenate.**

**Anlagerung von  $NH_3$  an äthylxanthogensaures Nickel.**

Frisch dargestelltes Nickeläthylxanthogenat wird durch Schütteln mit der zwanzigfachen Gewichtsmenge konz. Ammoniak gelöst, die filtrierte blaßblaue Lösung im Eis abgekühlt. Sehr bald scheiden sich schöne, blaß graublaue Blättchen aus; dieselben werden schnell abgesaugt und sofort auf einer Tonplatte in trockener Ammoniakatmosphäre (in einem mit KOH und  $NH_4Cl$  gefüllten Exsiccator) aufbewahrt. An der Luft verfärben sich die Krystalle in einer Minute grünlich und dann kupferrot.

0,2064 g an der Luft stehen gelassen, geben alles  $NH_3$  ab; nach 24 Stunden beträgt der Gewichtsverlust 0,0520 g = 25,19 %.

0,7871 g benötigen zur Neutralisation des übertriebenen Ammoniaks 11,5 ccm n- $H_2SO_4 = 0,1955$  g  $NH_3$  d. s. 24,9 %.

0,1522 g des obigen Rückstandes enthalten 0,0377 g NiO = 19,47 %.

Berechnet für  $(C_2H_5OCS_2)_2Ni$ : 19,51 % Ni.

Berechnet für  $(C_2H_5OCS_2)_2Ni + 6NH_3$ : 25,8 %  $NH_3$ .

Auch das methylxanthogensaure Nickel addiert, wohl 6  $NH_3$ , zu schönen blaß graublauen Kryställchen; diese scheinen



jedoch so labil zu sein, daß wir keine übereinstimmenden Analysen erhalten haben.

#### Anlagerung von $\text{NH}_3$ an Äthylxanthogensaures Zink.

8 g frisch dargestelltes Zinkxanthogenat wurden in 25 ccm konz. Ammoniak gelöst, die filtrierte Lösung im Eis abgekühlt. Fast sofort schieden sich schöne, glänzende, breite Nadeln und Blättchen ab; trotz schnellem Absaugen und Aufbewahren in einer trockenen Ammoniakatmosphäre, werden die Krystalle etwas matt.

0,2377 g gaben nach einer Woche 0,0257 g Gewichtsverlust = 12,05 %.

0,8861 g benötigen 6,1 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 0,1085 g  $\text{NH}_3$  = 11,69 %  $\text{NH}_3$ .

Berechnet für  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CS}_2)_2\text{Zn} + 2\text{NH}_3$ : 9,97 %  $\text{NH}_3$ .

Berechnet für  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CS}_2)_2\text{Zn} + 8\text{NH}_3$ : 14,22 %  $\text{NH}_3$ .

Das Ammoniaklagerungsprodukt des methylxanthogensauren Zinks ergab bei der Analyse ebenfalls schwankende Resultate; bei Zimmertemperatur und in trockener Ammoniakatmosphäre werden 3 Mol. Ammoniak addiert.

0,8955 g benötigen 8,5 ccm n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 0,1445 g  $\text{NH}_3$ : 16,1 %  $\text{NH}_3$ .

Berechnet für  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CS}_2)_2\text{Zn} + 8\text{NH}_3$ : 15,45 %  $\text{NH}_3$ .

#### D. Dreiwertige Metallsalze der Sulfonsäuren.<sup>1)</sup>

##### 1. Benzolsulfosaures Aluminium.

14 g des Baryumsalzes wurden in 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einer solchen von 6,7 g kristallisiertem Aluminiumsulfat in 80 ccm Wasser versetzt und am Wasserbade erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Baryumsulfats und Einengen des Filtrats erhält man eine dickflüssige Lösung, die allmählich zu einem Krystallbrei erstarrt. Die stark abgesaugten und unter hohem Druck abgepreßten, schneeweißen, stark hygroskopischen Krystalle wurden analysiert.

0,1242 g ergaben 0,0096 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

0,2918 g benötigen 13,8 ccm  $\frac{1}{10}$  n-KOH.

0,2918 g bei  $100^\circ$ – $110^\circ$  getrocknet, ergaben 0,0742 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $[\text{Al}(\text{OH})_3]_3(\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3)_3 + 8\text{aq}$ :		Gefunden:
Al	4,10	4,19 %
S	14,57	14,63 „
$\text{H}_2\text{O}$	25,12	25,45 „

<sup>1)</sup> Experimentell ausgeführt von H. Frank.

2. Benzylsulfosaures Aluminium.

7,7 g des Baryumsalzes und 8,8 g kryst. Aluminiumsulfat wurden in wäßriger Lösung umgesetzt, das Filtrat stark eingeeengt und krystallisieren gelassen. Die erstarrte Krystallmasse wurde scharf abgesaugt, abgepreßt und lufttrocken analysiert. Schneeweiße, feine Kryställchen.

0,1188 g gaben 0,0092 g  $Al_2O_3$ .  
 0,1816 g benötigen 5,58 ccm 1/10 n-KOH.  
 0,1878 g gaben 0,0918 g  $H_2O$ .

Ber. für $[Al(OH)_2](C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3)_2 + 8 aq$ :		Gefunden:
Al	3,86	4,10 %
S	13,70	18,78 „
$H_2O$	23,09	23,18 „

3. p-Phenolsulfosaures Aluminium.

Durch Umsatz des Baryumsalzes mit Aluminiumsulfat dargestellt, erhält man das Aluminiumsalz in schönen dicken Tafeln.

0,1480 g gaben 0,0105 g  $Al_2O_3$ .  
 0,1806 g benötigen 5,65 ccm 1/10 n-KOH.

Berechnet für $[Al(H_2O)_6](C_6H_4(OH)SO_3)_2 + 8 aq$ :		Gefunden:
Al	3,82	3,76 %
S	13,58	13,64 „

4.  $\alpha$ -Naphthalinsulfosaures Aluminium.

Das Aluminiumsalz, analog dargestellt, wurde als feines, weißes Krystallpulver erhalten.

0,1048 g benötigen 3,85 ccm 1/10 n-KOH.  
 0,1185 g benötigen 4,20 ccm 1/10 n-KOH.  
 0,1621 g gaben 0,0108 g  $Al_2O_3$ .

Berechnet für $[Al(OH)_2](C_{10}H_7 \cdot SO_3)_2 + 8 aq$ :		Gefunden:
Al	3,34	3,57 %
S	11,87	11,78, 12,13 „

5.  $\beta$ -Naphthalinsulfosaures Aluminium.

Dieses Salz wurde in schönen, glänzenden Blättchen erhalten.

0,1169 g gaben 0,0086 g  $Al_2O_3$ .  
 0,1047 g benötigten 3,85 ccm 1/10 n-KOH.

Berechnet für $[Al(OH)_2](C_{10}H_7 \cdot SO_3)_2 + 8 aq$ :		Gefunden:
Al	3,34	3,13 %
S	11,87	11,79 „

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium 1916.

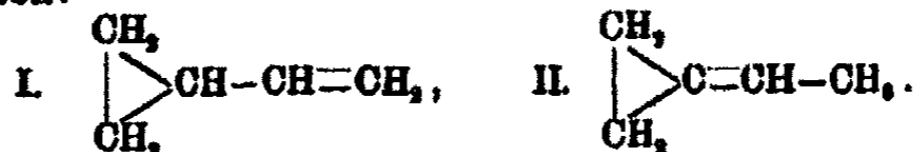
**Die Konstitution  
der Kohlenwasserstoffe Gustavsons:  
Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen;**

von

**O. Philipow.**

[Aus dem Laboratorium der Artillerie-Akademie St. Petersburg.]

Diese Frage ist zuerst von G. Gustavson<sup>1)</sup> aufgeworfen worden. Derselbe erhielt aus dem Bromür,  $C(CH_3Br)_2$ , durch Behandlung mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Lösung einen Kohlenwasserstoff, dem er die Konstitution des Äthyltrimethylens (I) beilegte; durch Addition und nachfolgende Abspaltung von  $HJ$  stellte er aus diesem einen anderen Kohlenwasserstoff dar, den er für Äthylidentrimethylen (II) ansprach:



E. Wagner<sup>2)</sup> erklärte den ersteren Kohlenwasserstoff für ein Gemenge von Methylencyklobutan und Cyklopenten. Späterhin haben H. Fiecht<sup>3)</sup> und Zelinsky<sup>4)</sup> ihm eine bicyclische Konstitutionsformel, nämlich die des Spiropentans zugeschrieben. W. Ipatiew<sup>5)</sup> und N. Demjanow<sup>6)</sup> endlich, die auch diesen Kohlenwasserstoff studierten, enthielten sich eines abschließenden Urteils über seine Konstitution. Auf den Vorschlag W. Ipatiew's unternahm ich den Versuch zur Klärung dieser Frage.

Eine Zusammenstellung der möglichen Konstitutionsformeln für diese beiden isomeren Kohlenwasserstoffe führt zu folgenden drei Formelpaaren:

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 54, 98, 105 (1896); 56, 98, 95 (1897).

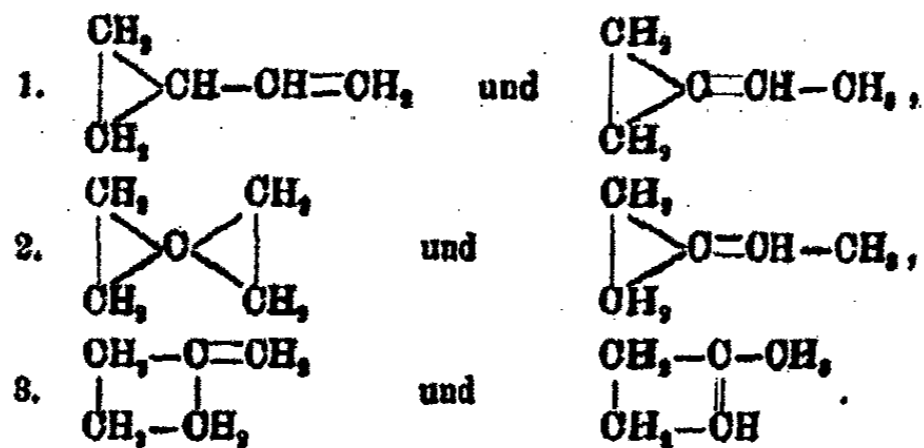
<sup>2)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, 265 (1898).

<sup>3)</sup> Ber. 40, 3883 (1907).

<sup>4)</sup> Ber. 45, 160 (1913).

<sup>5)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. 36, 760 (1904).

<sup>6)</sup> Ber. 41, 915 (1908).



In vorliegender Abhandlung wird gezeigt, daß den Kohlenwasserstoffen Gustavsons das dritte Formelpaar entspricht.

### 1. Zerlegung des Gustavsonschen Kohlenwasserstoffes in zwei Komponenten.

Beim Fraktionieren des Kohlenwasserstoffes fielen mir zunächst die weiten Grenzen auf, innerhalb deren er überging; Gustavson selbst hat die Siedetemperatur zu 40°–42° angegeben und auf die Gegenwart von Isopentan (ca. 80°) hingewiesen. Je besser nun der von mir benutzte Diphlegmator war und je größere Mengen Kohlenwasserstoff in Arbeit genommen wurden, desto weiter gingen die Siedegrenzen auseinander. Als ich nun 120 g des nach Gustavson hergestellten und über CaCl<sub>2</sub> getrockneten Kohlenwasserstoffes und einen Dephlegmator mit 15 Kugeln (Höhe 140 cm) verwendete, gelang es, den Kohlenwasserstoff in zwei nahezu reine Komponenten zu zerlegen (I resp. IV Fraktionen).

Fraktion I	86,5°–89°	(744 mm)	35 g	} Thermo- meter im Dampfe
„ II	89°–40°	„	16,5 g	
„ III	40°–41°	„	24,3 g	
„ IV	41°–41,5°	„	14,2 g	
Rückstand			80 g	

Der Rückstand und ebenso Fraktion I wurden nochmals über metallischem Na mit gewöhnlichem Dephlegmator überdestilliert. Der Rückstand ging hierbei genau bei 42° über. Von Fraktion I wurde der bei 87°–89° übergehende Anteil gesondert aufgefangen.

Die Konstanten dieser beiden Destillationsprodukte sind folgende:

1. Niedersiedende Fraktion (87°–89°):  $d_4^{23} = 0,7075$ ;  $n_D^{23} = 1,40335$ ,
2. Hochsiedende Fraktion (42° 749 mm):  $d_4^{23} = 0,7860$ ;  $n_D^{23} = 1,41738$ .

## 164 Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidenc-trimethylen.

Da die Konstanten des zweiten Kohlenwasserstoffes Gustavsons:

$$Kp^{\circ} = 87,5^{\circ}; d_4 = 0,7285; d_4^{15} = 0,7052; n_D^{15} = 1,40255,$$

denen der niedrigsiedenden Fraktion stets nahe kommen (auch der Geruch ist der gleiche), so ließ sich seine Identität mit dieser Fraktion mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen. Die etwas zu hohen Zahlenwerte der Konstanten dieser Fraktion ließen sich durch ungenügende Fraktionierung, also durch Beimengung der höhersiedenden Fraktion erklären.

Es wurden nun noch 310 g Kohlenwasserstoff hergestellt und auch der Dephlegmator verbessert (Höhe 185 cm, 30 Kugeln). Da aber bei der Herstellungsweise nach Gustavson nicht mehr als 100 g Bromür gleichzeitig verarbeitet werden können wegen zu stürmischen Reaktionsverlaufes, so führte ich die Reaktion bei Anwesenheit von nur Spuren Alkohol aus. Diese Abänderung ermöglicht die gleichzeitige Verarbeitung von bis zu 500 g Bromür. Die Ausbeute ist in beiden Fällen die gleiche und beträgt nicht unter 75%. Es stellte sich heraus, daß unter diesen Bedingungen der höhersiedende Kohlenwasserstoff rein und ohne Beimengung des niedriger siedenden erhalten wird;  $Kp^{\circ} = 41,5^{\circ}$  (wenn das Thermometer in den Dämpfen =  $42^{\circ}$ ).

### 2. Oxydation der Kohlenwasserstoffe.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, daß der Gustavsonsche Kohlenwasserstoff ein Gemenge zweier verschiedener Kohlenwasserstoffe sei, mußte jede der beiden Komponenten einer gesonderten weiteren Untersuchung unterworfen werden. Hierzu wurde in erster Linie die Oxydationsmethode herangezogen. Die Oxydation wurde mittels Permanganat in wäßriger Acetonlösung [Sachs<sup>1)</sup>] vorgenommen. Das Aceton war über  $KMnO_4$  destilliert und sowohl die Acetonlösung des Kohlenwasserstoffes als auch die wäßrig-acetonige Permanganatlösung wurden auf  $0^{\circ}$  abgekühlt, worauf die letztere portionsweise unter Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser zu ersterer hinzugegeben wurde.

<sup>1)</sup> Ber. 34, 497 (1901).

Oxydation der höher siedenden Fraktionen.

20 g Kohlenwasserstoff ( $Kp^{\circ} = 40,5^{\circ} - 41,5^{\circ}$ ) wurden in 100 ccm Aceton gelöst. 31 g  $KMnO_4$  wurden in 1260 ccm Aceton und 70 ccm  $H_2O$  gelöst. Die Oxydation dauerte  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Ein großer Teil des Kohlenwasserstoffes war unverändert geblieben. Unter diesen Bedingungen geht also die Oxydation weiter und führt zur Bildung von Säuren. Die Acetonlösung wurde von den ausgeschiedenen Mn-Oxyden abfiltriert, zur Neutralisation des KOH-Überschusses mit  $CO_2$  gesättigt und auf dem Wasserbade mit Dephlegmator (4 Kugeln) destilliert. Der glykolhaltige wäßrige Destillationsrückstand wurde mit den vom Auswaschen der Manganoxyde mit heißem  $H_2O$  herrührenden Waschwässern vereinigt und mit einer Lösung von 40 g  $K_2Cr_2O_7$  + 70 g  $H_2SO_4$  in 500 ccm  $H_2O$  während 5 Stunden, bis alles  $K_2Cr_2O_7$  reduziert war, auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen. Die abgekühlte Lösung wurde 5mal mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit gesättigter  $Na_2CO_3$ -Lösung geschüttelt und abgetrennt. Die Sodälösung wurde mit überschüssiger  $H_2SO_4$  angesäuert und wiederum 5mal mit Äther ausgeschüttelt. Beide ätherischen Lösungen wurden mit  $Na_2SO_4$  entwässert.

Es wurden also zwei Ätherauszüge erhalten:

- A. Ätherauszug der sauren Oxydationsprodukte,
- B. Ätherauszug der neutralen Oxydationsprodukte.

Schließlich noch:

- C. Der wäßrige Extraktionsrückstand.

A. Untersuchung der sauren Oxydationsprodukte.

Der Äther wurde mit Dephlegmator abdestilliert. Der flüssige Destillationsrückstand krystallisierte teilweise. Die Säuren wurden je zweimal mit  $CHCl_3$  und mit Äther behandelt. Es wurden erhalten:

- a) Säuren, unlöslich in  $CHCl_3$ , wenig löslich in Äther;
- b) ätherische Lösung der in  $CHCl_3$  unlöslichen Säuren;
- c) Lösung von Säuren in  $CHCl_3$ .

a) Untersuchung der in  $CHCl_3$  unlöslichen, in Äther wenig löslichen Säuren.

Die Säuren wurden in einer Benzol +  $CHCl_3$ -Lösung auf-

166 Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen.

gelöst und diese langsam verdunstet. Nachdem ein Teil auskristallisiert war, wurde die Mutterlauge in ein anderes Schälchen abgegossen.

Beide Krystallfraktionen schmolzen bei  $182,5^{\circ}$ , d. i. der Schmelzpunkt der Bernsteinsäure. Der Menge nach ist diese Säure unter den sauren Produkten am stärksten vertreten.

0,1962 g gaben 0,2921 g  $\text{CO}_2$  und 0,0892 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ :		Gefunden:
C	40,00	40,60 %
H	5,08	5,05 "

Zum Zwecke der weiteren Identifizierung wurde die Säure mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  in ein Rohr eingeschmolzen und durch ständiges Erhitzen auf dem Wasserbade in ihr Anhydrid übergeführt. Nach Entfernung des Überschusses an  $\text{CH}_3\text{COCl}$  und der Essigsäure im Vakuumexsiccator wurde die krystallinische Masse aus  $\text{CHCl}_3$  + Toluol umkrystallisiert, auf poröser Platte abgepreßt und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Schmp.  $120^{\circ}$ , was der Schmelztemperatur des Bernsteinsäureanhydrids entspricht.

b) Untersuchung der ätherlöslichen, in  $\text{CHCl}_3$  unlöslichen Säuren.

Der nach Behandlung mit  $\text{CHCl}_3$  hinterbliebene feste Rückstand wurde zweimal mit wasserfreiem Äther gewaschen, die Lösung filtriert und der Äther abgedunstet. Der Rückstand wurde nochmals mit wenig Äther behandelt. Der größte Teil des Rückstandes blieb hierbei ungelöst, es war demnach in der Lösung die in Äther wenig lösliche Bernsteinsäure enthalten; auf poröser Platte abgepreßt, zeigte sie den Schmp.  $182,5^{\circ}$ — $183^{\circ}$ .

c) Untersuchung der in  $\text{CHCl}_3$  löslichen Säuren.

Es waren hier sowohl feste als flüssige Säuren vertreten. Das  $\text{CHCl}_3$  wurde bei niedriger Temperatur verdunsten gelassen, um ein eventuelles Entweichen flüchtiger Säuren zu vermeiden. Aus dem Rückstand wurden die flüssigen Säuren mit Wasserdampf abgeblasen. Sie erwiesen sich als Ameisensäure (Reduktion von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) und Essigsäure. Die festen Säuren wurden aus der wäßrigen Lösung durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther extrahiert und der Äther zuerst an freier Luft, hernach im Vakuumexsiccator verdunsten gelassen.

Die im Rückstand hinterbliebenen Säuren wurden auf poröser Platte abgepreßt und hierauf zweimal mit viel überschüssigem Benzol behandelt. Ein Teil der Säuren blieb ungelöst. Dieser Rückstand wurde abfiltriert und aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 92°—94°. Nach einige Minuten langer Überhitzung bis auf 120° wurde die Kapillare geöffnet und in ein Vakuum gebracht. Eine erneute Schmelzpunktbestimmung ergab 93° bis 94°; der Schmelzpunkt hatte sich somit nicht verändert. Dies zeigte, daß hier Glutarsäure und nicht Oxyglutarsäure vorlag.

#### B. Untersuchung der neutralen Oxydationsprodukte.

Nach Abdestillieren des Äthers mit Dephlegmator wurde der Destillationsrückstand mit Wasserdampf abgeblasen.

Untersuchung des Destillates. Das Destillat wurde mit  $K_2CO_3$  gesättigt und dreimal mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit  $Na_2SO_4$  entwässert, und mit einem 6-Kugel-Dephlegmator vorsichtig destilliert. Der Rückstand wurde mit essigsauerm Semicarbazid ausgeschüttelt. Das ausgeschiedene Semicarbazon zeigte umkrystallisiert den Schmp. 201°.

0,1828 g gaben 0,8161 g  $CO_2$  und 0,1165 g  $H_2O$ .

Berechnet für  $C_6H_8ON_2$ :

C 47,24  
H 7,09

Gefunden:

47,18 %  
7,01 „

Es liegt hier also das Semicarbazon des Cyklobutanons vor, für das Kishner<sup>1)</sup> den Schmp. 201° angibt. Die nichtflüchtigen neutralen Produkte ergaben eine äußerst geringe Menge eines dickflüssigen Öles, welches augenscheinlich Glykol war.

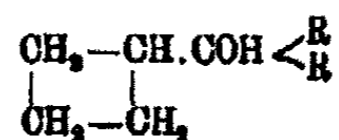
#### C. Die Untersuchung der wäßrigen Lösung ergab Spuren von Oxalsäure.

Die Oxydation der höher siedenden (42°) Fraktion lieferte dieselben Produkte. Bei sehr geringer Konzentration des  $KMnO_4$  (<0,5%) erhält man viel flüssige Säuren neben wenig festen.

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 925 (1907).



Die Ca-Salze dieser Säuren sind alle in  $H_2O$  leicht löslich. Es gelang jedoch nicht, dieselben zu identifizieren, da das Trocknen und die Trennung derselben voneinander, ohne daß Wasserabspaltung eintrat, eine äußerst heikle Sache war. Deshalb wurde das Säuregemisch mit Chromsäure weiter oxydiert und hierbei dieselben Produkte wie vorher, nämlich hauptsächlich Bernsteinsäure, in geringerer Menge Glutarsäure und wenig Cyklobutanon erhalten. Es erwies somit die Oxydation, daß die höher siedenden Fraktionen ( $40,5^{\circ}-42^{\circ}$ ) der Hauptsache nach aus Methylencyklobutan und Cyklopenten bestehen; das steht, sofern man hier von einer Isomerisation absieht, mit der Ansicht Wagners<sup>1)</sup> im Einklang. Es ist jedoch, wie aus dem vorhergegangenen ersichtlich, das Cyklopenten zu streichen und die Bildung der Glutarsäure durch Eintreten von Isomerisation zu erklären. Diese Deutung finden wir bei Gustavson, nach dem die Isomerisation über den Aldehydalkohol mit 3- bzw. 4gliedrigem Cyklus verläuft. Die Annahme einer 3gliedrigen Ringbildung fällt weg, wie schon im vorhergegangenen gezeigt worden ist; außerdem finden sich nirgends in der Literatur Hinweise auf die Möglichkeit eines direkten Überganges von 3gliedriger Ringbildung zu 5gliedriger; auch ist die Glutarsäure niemals unter den Oxydationsprodukten von Trimethylenverbindungen beobachtet worden. Gustavson konnte für seine Annahme keine faktischen Belege aufbringen, gegenwärtig verfügen wir aber über solche. Daß sich Tetramethylencyklene leicht zu Pentamethylencyklenen isomerisieren, haben die Untersuchungen von Demjanow und anderen erwiesen. So hat Kishner<sup>2)</sup> den Übergang tertiärer Alkohole vom Typus

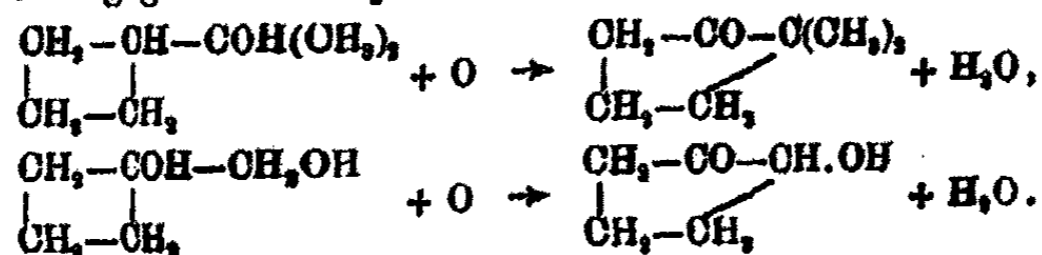


in 5 gliedrige cyclische Verbindungen in saurer Lösung (Chromsäuremischung, Oxalsäure, halogensubstituierte Säuren) beobachtet.

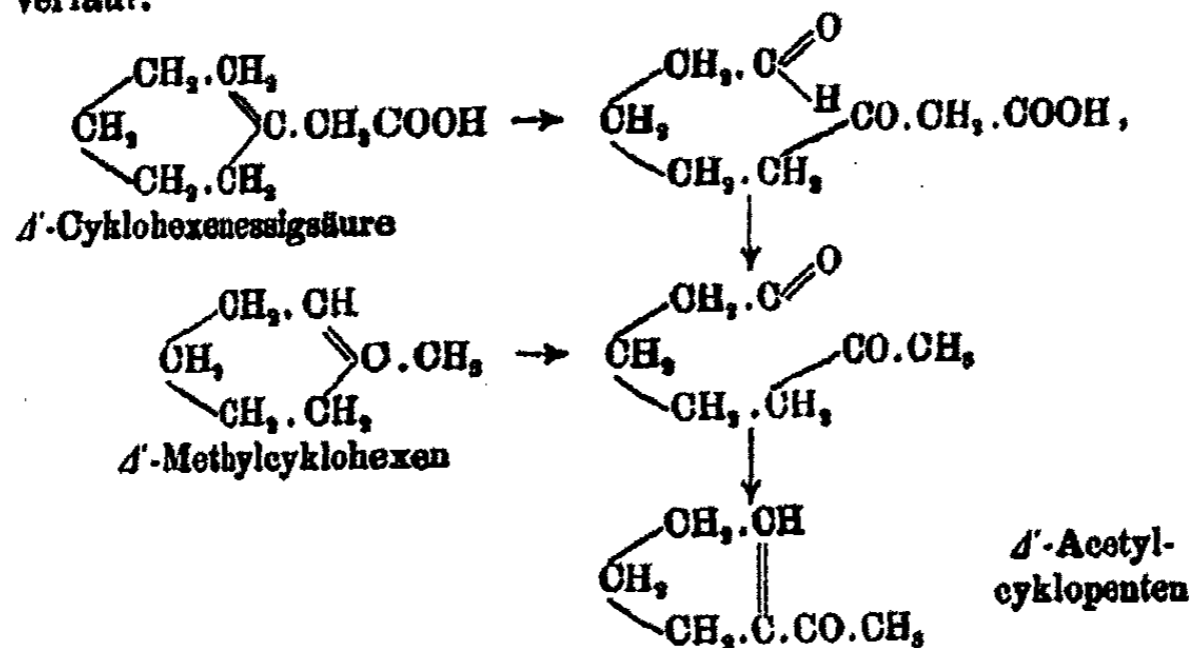
<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 285 (1898).

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 517 (1905); 40, 681 (1908); 41, 1135 (1909); 43, 1149 (1911).

Da ich die weitere Oxydation (nach Behandlung mit  $\text{KMnO}_4$ ) wie auch Kishner mit Chromsäuremischung ausführte, nur daß dieser die Oxydation sich in der Hitze vollziehen ließ, so läßt sich der Oxydationsverlauf des Glykols aus der höher siedenden Fraktion folgendermaßen mit dem von ihm gegebenen Oxydationsschema in Parallele bringen:



Es findet jedoch auch in alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung teilweise Bildung von Glutarsäure statt, während das obige Schema sich bloß auf die Oxydation in saurer Lösung bezieht. Es wäre demnach höchst erwünscht, über Tatsachen zu verfügen, die die Glutarsäurebildung auch in alkalischer Lösung erklären könnten. Sehr interessant ist in dieser Hinsicht eine Arbeit von Perkin und Wallach.<sup>1)</sup> Diese erhielten bei der Oxydation von  $\Delta'$ -Cyklohexenessäure mit verdünnter  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bei  $0^\circ$  statt der erwarteten Bioxysäure und Ketobicarbonensäure nur  $\delta$ -Acetylvaleriansäure nebst  $\Delta'$ -Acetylcyklopenten. Da dieses letztere sich aber auch unter denselben Bedingungen aus  $\Delta'$ -Methylcyklohexen<sup>2)</sup> bildet, so geben die genannten Autoren folgendes Schema für den Oxydationsverlauf:

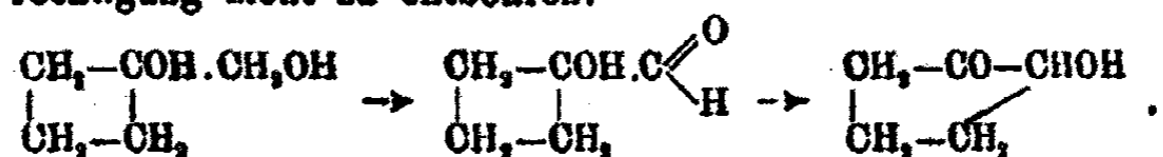


<sup>1)</sup> Ber. 42, 145 (1909).

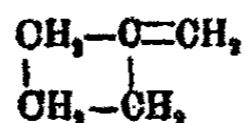
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 359, 298 (1908).

170 Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen.

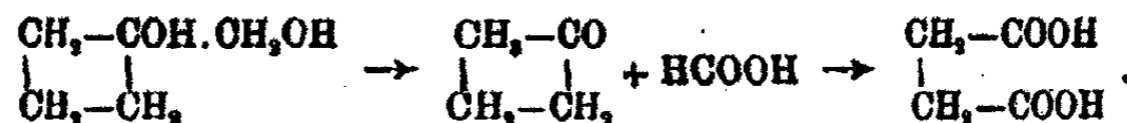
und erklären diese Isomerisation durch die Bildung des Aldehydes mit offener Kette, aus dem sich in alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung eine Verbindung mit 5gliedrigem Ringkomplex bildet.<sup>1)</sup> Lassen wir nun auch in unserem Falle eine solche Isomerisation über den Aldehyd zu, um so mehr, als es hier ja keiner Ringaufspaltung bedarf und die Reaktionsbedingungen die gleichen sind, so erscheint das folgende Schema der Berechtigung nicht zu entbehren:



So kann dann folglich, wenn man die Bildung der Glutarsäure durch Isomerisation erklärt, der höher siedenden Fraktion die Konstitution



zugeschrieben und ihr normaler Oxydationsverlauf durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Oxydation der niedrig siedenden Fraktionen.

Es kamen 20 g Kohlenwasserstoff der Fraktion  $37^\circ-39^\circ$  zur Verwendung. Die Oxydation und die Untersuchung der Oxydationsprodukte wurde genau in der schon beschriebenen Weise ausgeführt.

Bei der Untersuchung der sauren Produkte schied sich dieses Mal nach Verjagen des Äthers nur eine sehr geringe Menge fester Säuren aus, während umgekehrt bei der Oxydation der hoch siedenden Fraktionen die Menge der flüssigen Säuren geringer war. Nach Stehenlassen über Nacht hatte sich kein neuer Niederschlag abgeschieden; es bestanden demnach die sauren Produkte hauptsächlich aus flüssigen Säuren. Beim Abblasen mit Wasserdampf destillierte die Hauptmenge der Säuren über.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 359, 298 (1908).

Untersuchung der nichtflüchtigen Säuren.

Nach Abdestillieren des Äthers aus der Lösung wurde die kleine Menge fester Säuren aus Benzol + Aceton umkrystallisiert; Schmp. 182° (Bernsteinsäure).

Untersuchung der flüchtigen Säuren. Das neutralisierte Destillat wurde auf dem Wasserbade eingeengt, sodann mit  $H_2SO_4$  angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb bloß flüssige Säure ohne jede Spur von Krystallen. Die Säure wurde unter 15 mm Druck destilliert; sie ging, abgesehen von einer kleinen Menge, die niedriger siedete, vollständig (ca. 7 g) bei 146° über. Beim Abkühlen erstarrte sie zu strahligen Krystallen vom Schmp. 32°. Daraus wurde ein Semicarbazon hergestellt, welches nach Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 187° schmolz (unter Zersetzung); mit essigsauerm Phenylhydrazin in wäßriger Lösung wurde ein Phenylhydrazon erhalten, das, aus Benzol umkrystallisiert, bei 108° schmolz. Durch Titrieren wurde festgestellt, daß es sich um eine einbasische Säure handelte.

0,2080 g gaben 0,8847 g  $CO_2$  und 0,1277 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_8H_8O_6$ :		Gefunden:
C	51,72	51,68 %
H	6,90	6,99 „

Analyse des Semicarbazons.

0,2804 g gaben 47,63 ccm  $N_2$  bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_8N_{11}O_8N_3$ :		Gefunden:
N	24,28	24,41 %

Analyse des Ca-Salzes.

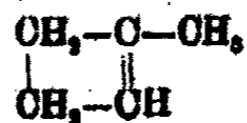
0,0561 g gaben 0,0117 g CaO.

Berechnet für $(C_8H_7O_6)_2Ca$ :		Gefunden:
Ca	14,81	14,90 %

Demnach haben wir es hier mit Lävulinsäure zu tun, die sich fast ausschließlich bei der Oxydation der niedrigsiedenden Fraktion bildet. Die geringe Beimengung von Bernsteinsäure läßt sich durch Verunreinigung mit Methylencyklobutan, oder aber noch einfacher durch weitere Oxydation der Lävulinsäure zu Bernsteinsäure erklären. Es stellt folg-

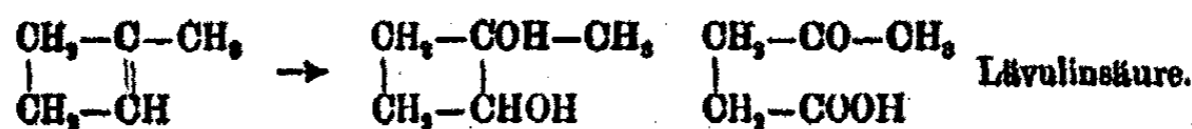
172 Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen.

lich die niedrigsiedende Fraktion Methylcyklobutan vor, dessen Konstitution durch die Formel



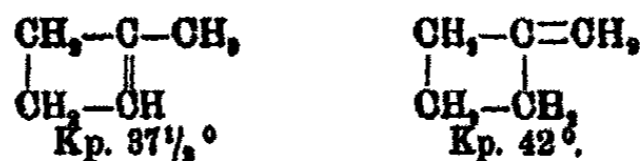
ausgedrückt wird.

Den Verlauf der Oxydation kann man durch folgendes Schema ausdrücken:



Da aber der zweite Kohlenwasserstoff Gustavsons mit der niedrigsiedenden Fraktion identisch ist, so ist auch er als Methylcyklobutan anzusprechen.

Demnach besteht das Kohlenwasserstoffgemisch Gustavsons, wie solches die Oxydation dartut, aus dem mit dem zweiten, von Gustavson Äthylidentrimethylen genannten Kohlenwasserstoff identischen Methylcyklobutan und Methylencyklobutan (im Verhältnis 1:2):



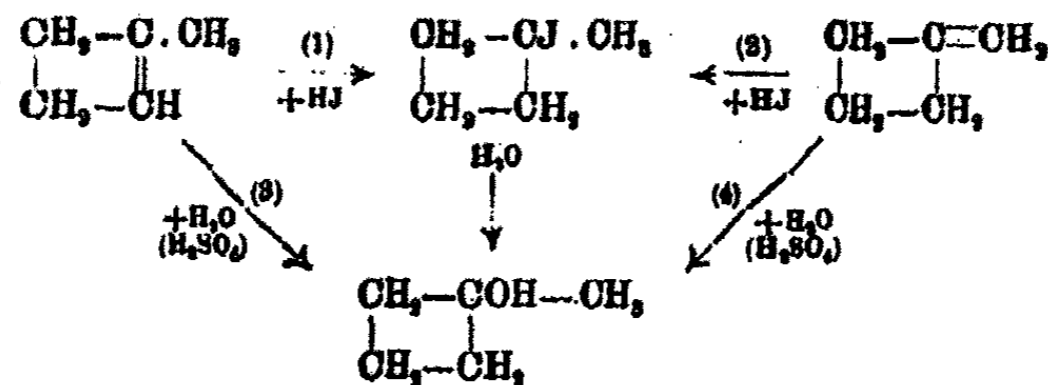
### 3. Oxydation des tertiären Alkohols.

Zuerst ist dieser Alkohol von Gustavson, später auch von Demjanow dargestellt und untersucht worden. Schon Gustavson hatte für ihn vier verschiedene Darstellungsweisen aus demselben Kohlenwasserstoff gefunden. Daraus ist ersichtlich, daß bei seiner Darstellung keinerlei Isomerisationserscheinungen im Spiele sind, es sei denn, daß man in allen vier Fällen Isomerisation annähme, was unwahrscheinlich ist. Somit müßte sich aus der Konstitution dieses Alkohols auch diejenige der Kohlenwasserstoffe bestimmen lassen. Es haben denn auch Gustavson und späterhin Demjanow<sup>1)</sup> ihn der Oxydation unterworfen; doch gelang es keinem von beiden, hierbei irgendwelche Zwischenprodukte oder Säuren zu fassen, die einen Schluß auf seine Konstitution erlaubt hätten.

Nachdem es mir gelungen war, die Konstitution der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe durch Oxydation fest-

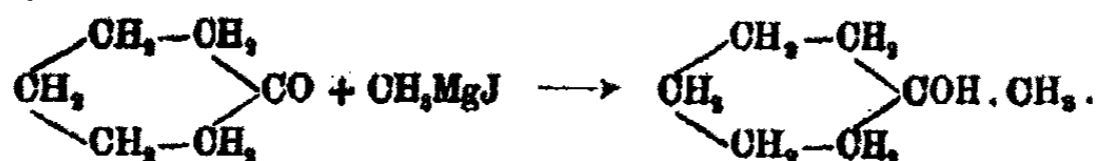
<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 509 (1911); 45, 176 (1913).

zustellen, war ich zu dem Schlusse gekommen, daß die Konstitution des Alkohols sich aus dem Schema seiner Darstellung erklären ließe:



Um in seinen Oxydationsprodukten wenigstens Hinweise auf eine derartige Konstitution zu finden, wurde der Oxydationsverlauf aufs Tunlichste gemäßigt.

Da mir der Oxydationsverlauf derartig konstituierter Alkohole nicht bekannt war, so studierte ich vorläufig die Oxydation eines Alkohols von analoger Konstitution, nur aber mit sechsgliedrigem Ring; der Alkohol wurde in folgender Weise dargestellt:

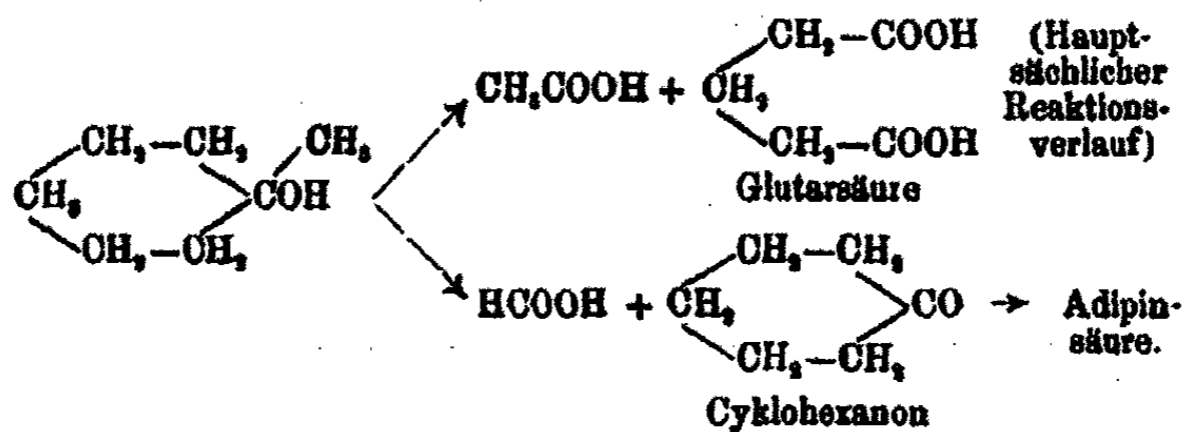


Es wurden 22 g Methylcyklohexanol [Kp. 154°—156° (759 mm)] und 72,16 g  $\text{KMnO}_4$ , gelöst in 1804 g  $\text{H}_2\text{O}$  (4%), verwendet. Die Oxydation wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt und dauerte, unter häufigem Umschütteln, über 2 Wochen (aller Alkohol befand sich in Lösung). Die Mn-Oxyde wurden hierauf abgenutscht und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde, um unangegriffenen Alkohol und flüchtige Oxydationsprodukte zu entfernen, mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gesättigt, die hierbei erhaltene obere Flüssigkeitsschicht abgehoben und mit Semicarbazid geschüttelt, wodurch ein sehr geringer Niederschlag vom Semicarbazon des Cyklohexanons, Schmp. 166°, entstand. Die Pottaschelösung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und nochmals mit Wasserdampf abgeblasen; im Destillat wurde gefunden: Ameisensäure (Schwärzung von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) und Essigsäure, deren Salz, aus heißem Wasser umkrystallisiert, 64,57% Ag lieferte; berechnet 64,64%.

174 Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen.

An nichtflüchtigen Säuren wurden im Ätherauszug gefunden: Adipinsäure (wenig), Schmp. 149°, und Glutarsäure (Schmp. 93°—94°). Der wäßrige Extraktionsrückstand wurde neutralisiert und mit  $\text{CaCl}_2$  gefällt, der Niederschlag mit verdünnter  $\text{HCl}$  ausgewaschen; hierbei ging das  $\text{Ca}$ -Salz der Oxalsäure in Lösung. Diese wurde mit  $\text{KOH}$  neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und nochmals mit  $\text{CaCl}_2$  gefällt.

Aus dem obigen ist zu ersehen, daß die Oxydation dieses Alkohols den folgenden Verlauf nimmt:



Oxydation des aus dem Gustavsonschen Kohlenwasserstoff dargestellten tertiären Alkohols.

19 g Alkohol (Frakt. 116°—119°) wurden wie oben, jedoch mit verdünnterer (2,6%)  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (26,26 g  $\text{KMnO}_4$ ), der Oxydation unterworfen. Dieselbe dauerte 2 $\frac{1}{2}$  Wochen. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde die unfiltrierte Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gesättigt und mit Äther erschöpft. Der Äther wurde vorsichtig abdestilliert und der Destillationsrückstand, der viel unveränderten Alkohol enthielt, mit essigsauerm Semicarbazid behandelt. Nach langem Schütteln fiel ein weißer Niederschlag aus, der umkrystallisiert den Schmp. 201° zeigte, folglich das Semicarbazon des Cyklobutanons war. Die nach dem Abblasen hinterbliebene Flüssigkeit wurde filtriert, eingeengt, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und im Extraktionsapparat mit Äther erschöpft. In der wäßrigen Lösung wurde Oxalsäure gefunden.

Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther verjagt, der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat wurden Ameisensäure (Schwärzung von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) und Essigsäure gefunden.

Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen. 175

Analyse des Silberacetates.

0,1004 g gaben 0,0648 g Ag.

Berechnet für C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Ag:

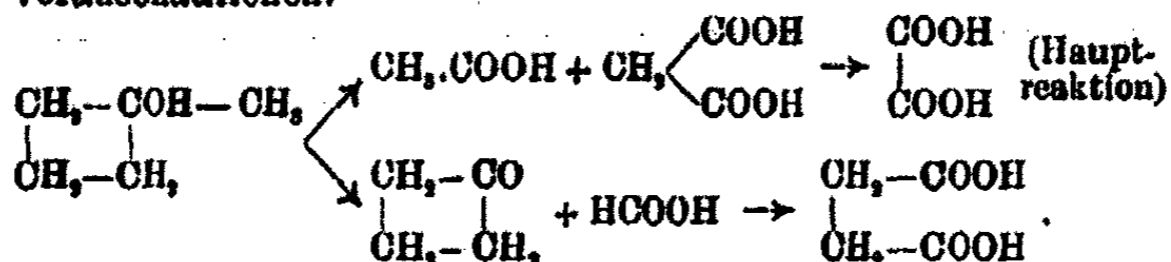
Ag 64,66

Gefunden:

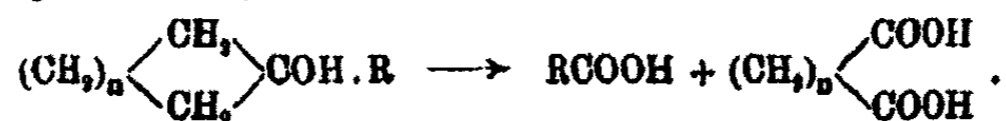
64,54 %.

Die wäßrige Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dann der Äther abdestilliert. Der krystallinische Destillationsrückstand wurde zweimal mit CHCl<sub>3</sub> behandelt, wobei er teilweise in Lösung ging. Das Ungelöste erwies sich nach dem Schmp. 182° und dem durch Erhitzen mit CH<sub>3</sub>COCl erhaltenen Anhydrid, Schmp. 118°, als Bernsteinsäure. Im chloroformlöslichen Anteil wurde nach dem Umkrystallisieren Malonsäure erkannt (Schmp. 182°, Verwandlung in Essigsäure beim Erhitzen).

Die Bildung dieser Produkte läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:



So verläuft denn die Oxydation beider tertiären Alkohole in durchaus analoger Weise und es ist anzunehmen, daß die Oxydation solcher Alkohole in zwei Richtungen, hauptsächlich aber in der Weise verläuft, daß das Ringsystem gleichzeitig zu beiden Seiten des tertiären Kohlenstoffatoms aufgespalten wird, nämlich:



Der Tetramethylenring in den Kohlenwasserstoffen Gustavsons findet also auch, trotz der geringen Menge Cyclobutanon, durch die Oxydation dieses Alkohols seine Bestätigung.

4. Darstellung von Äthylcyclopropan und Methylcyclobutan.

Nachdem die Konstitution der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe durch die Oxydation festgestellt war, erschien es von Wichtigkeit, das Äthylcyclopropan und das Methylcyclo-



176 Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen.

butan synthetisch darzustellen, um sie mit dem Hydrierungsprodukt der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe vergleichen zu können.

Das Äthylcyclopropan stellte ich nach Kishner<sup>1)</sup> dar aus Acetyltrimethylen, welches seinerseits nach Lipp<sup>2)</sup> aus Acetylpropylalkohol hergestellt wurde. Die Konstanten dieses Alkohols sind nach meinen Untersuchungen die folgenden:

Kp. 116°—118° (88 mm). Bestimmung des spez. Gewichts:

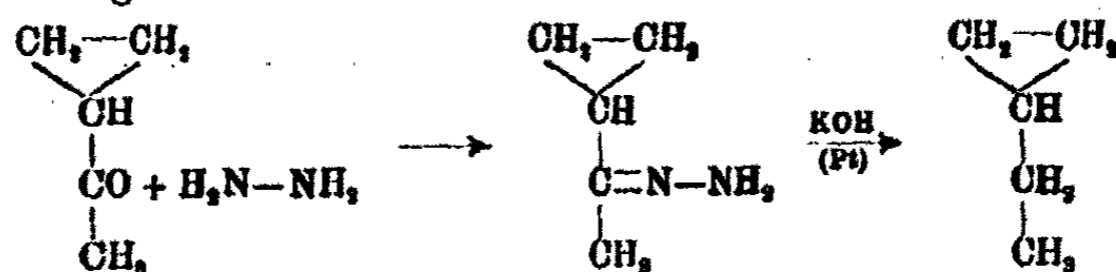
Gewicht H<sub>2</sub>O bei 4° = 1,0026 g.

„ des Alkohols bei 20° = 1,0097 g;  $d_4^{20} = 1,0071$ .

„ „ „ „ 16° = 1,0158 g;  $d_4^{16} = 1,0126$ ;  $n_D^{16} = 1,44146$ .

„ „ „ „ 0° = 1,0267 g;  $d_4^0 = 1,0240$ ; nach Lipp  $d_4^0 = 1,01586$ .

Der Reaktionsverlauf nach Kishner ist in diesem Falle der folgende:



Über die Konstitution des Acetyltrimethylens bestehen keinerlei Zweifel, seit dieselbe durch Wagner<sup>3)</sup> vollkommen sicher bewiesen worden ist.

Da nun auch die Kishnersche Reaktion, nämlich der Übergang vom Azin zum Kohlenwasserstoff, eine normal verlaufende Reaktion ist, so muß der aus dem Acetyltrimethylen erhaltene Kohlenwasserstoff als Äthyltrimethylen angesprochen werden.

Seine physikalischen Konstanten sind, nach zweimaliger Destillation über Na, die folgenden; Kp. 86 $\frac{1}{2}$ °—87° (755 mm).

Gewicht (in g) des Kohlenwasserstoffs bei 0° = 0,7069;  $d_4^0 = 0,7055$ .

„ „ „ „ 18,25° = 0,6884;  $d_4^{18,25} = 0,6866$ ;  
 $n_D^{18,25} = 1,37973$ .

„ H<sub>2</sub>O bei 4° = 1,0026; Ber. MR<sup>2</sup> = 23,02; Gef. MR<sup>2</sup> = 23,61.

Analyse:

0,1072 g gaben 0,3360 g CO<sub>2</sub> und 0,1370 g H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. in einer Reihe von Abhandlungen in den Jahren 1911 und 1912.

<sup>2)</sup> Ber. 22, 1207 (1889).

<sup>3)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 261 (1898).

Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen. 177

Berechnet für $C_5H_{10}$ :		Gefunden:
C	85,71	85,48 %
H	14,29	14,20 „

Die Gewinnung des Methylcyklobutans ist, im Gegensatz zu der des Äthylcyklopropan, vielfach versucht worden; einige Autoren glaubten es auch dargestellt zu haben.

Die erste hierauf bezügliche Arbeit erschien 1882. Perkin und Colman<sup>1)</sup> haben einen Kohlenwasserstoff hergestellt, indem sie auf das in Toluol gelöste Dibromid,  $OH_2 \cdot CHBr \cdot OH_2 \cdot CH_2Br$ , fein zerteiltes metallisches Na einwirken ließen. Doch haben sie nur seinen Kp.  $39^\circ$ — $42^\circ$  angegeben. Ferner nahm Aschan<sup>2)</sup> an, daß er bei der Einwirkung von  $AlO_3$  auf die Amylene des Fuselöles entstehe. Engler und Routala<sup>3)</sup>, die die Untersuchung Aschans wiederholten, mit Amylenen, die nach Wurtz-Eltekoff dargestellt waren, fanden in der entsprechenden Fraktion nur normales Pentan. Desgleichen konnten Engler und Halmai<sup>4)</sup> bei der Zersetzung von Zylinderöl unter dem Einfluß von hohem Druck und hoher Temperatur in der zwischen  $30^\circ$ — $40^\circ$  siedenden Fraktion keinen cyklischen Kohlenwasserstoff finden. Ebenso konnten in den Arbeiten Ipatiew<sup>5)</sup> über Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe keinerlei Cyklobutanderivate in den niedrigsiedenden Fraktionen konstatiert werden. Zelinsky und derselbe in Gemeinschaft mit Lisitzin<sup>6)</sup> wollen diesen Kohlenwasserstoff in Händen gehabt haben. Endlich versuchte Demjanow<sup>7)</sup> die Darstellung von Methylcyklobutan aus Cyklobutylcarbinol.

Ich habe die Arbeit von Perkin und Colman unter Einhalten der angegebenen Bedingungen wiederholt, nur daß ich an Stelle von Toluol Xylol verwendete. Die Hauptfraktion siedete bei  $38^\circ$ — $39,5^\circ$  (die äußeren Temperaturgrenzen der Destillation  $35,5^\circ$ — $40,5^\circ$ );  $d_4^{20} = 0,6637$ ; reagiert energisch mit  $HNO_3$  und mit  $Br_2$ ;  $C(NO_2)_4$  gibt dunkelgelbe Färbung, was auf eine doppelte Bindung hinweist. Es erwies sich, daß dieser Kohlenwasserstoff ein Gemisch von n-Penten, Piperylen (durch

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 53, 201 (1889).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 324, 26 (1909).

<sup>3)</sup> Ber. 42, 4616 (1909).

<sup>4)</sup> Ber. 43, 401 (1910).

<sup>5)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 1420, 1486 (1911).

<sup>6)</sup> Ebenda 41, 324 (1909).

<sup>7)</sup> Ebenda 42, 842 (1910).

178 Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen.

das Tetrabromid identifiziert) und Penten, welches letztere durch das Dibromid und die Bildung von Bernsteinsteinsäure bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  identifiziert wurde. Das Dibromid für diese und die folgende Arbeit stellte ich aus  $\gamma$ -Pentylenglykol her.

Das  $\gamma$ -Pentylenglykol wurde durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrigen Acetylpropylalkohol im  $\text{CO}_2$ -Strome erhalten.<sup>1)</sup> Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gesättigt; da das Glykol dadurch nur sehr unvollständig abgeschieden wird und auch in Äther nur sehr wenig löslich ist, so wurde dasselbe mit Alkohol aus der Pottaschelösung angezogen. Das Glykol, destilliert bei 20 mm Druck, zeigt folgende Eigenschaften:

Kp.  $183\frac{1}{2}$ — $184^\circ$  (30—32 mm).  
 $d_4^{20} = 1,0021$ ; Gewicht des Glykols bei  $0^\circ = 2,0809$  g.  
 $d_4^{16,8} = 0,9980$ ; " " " "  $16,8^\circ = 2,0165$  g.  
" "  $\text{H}_2\text{O}$  "  $4^\circ = 2,0246$  g.  
 $n_D^{16,8} = 1,44898$ .  $\text{MR}^2 = 28,45$ ; ber.  $\text{MR}^2 = 28,34$ .

Das 1,4-Dibrompentan,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ , wurde erhalten durch vierstündiges Erhitzen eines Gemisches des Glykols mit der vierfachen Menge bei  $0^\circ$  gesättigten  $\text{HBr}$  auf  $125^\circ$ — $130^\circ$  im zugeschmolzenen Glasrohre. Ausbeute 77—80% Dibromid. Langes Erhitzen ist nach Lipp<sup>2)</sup> unnötig. Es siedet unter 20 mm Druck sehr konstant bei  $91^\circ$ — $93^\circ$  (mit minimaler Zersetzung). Seine Konstanten sind folgende:

$d_4^{20} = 1,8983$ ; Gewicht des Dibromids bei  $0^\circ = 1,7027$  g.  
 $d_4^{17,2} = 1,8731$ ; " " " "  $17,2^\circ = 1,6775$  g.  
" "  $\text{H}_2\text{O}$  "  $4^\circ = 1,0026$  g.  
 $n_D^{17,2} = 1,50911$ .  $\text{MR}^2 = 41,036$ ; ber.  $\text{MR}^2 = 40,82$ .

Die Einwirkung von Zn-Staub auf 1,4-Dibrompentan (85 g), in 75prozent. Alkohol gelöst, lieferte statt Methylcyclobutan reines n-Pentan (7 g), welches mit Eiswasser gewaschen und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet gleich bei der ersten Destillation über metallisches Na vollkommen konstant bei  $35,3^\circ$  (745 mm) übergang. Der Reaktionsverlauf war ein sehr langsamer gewesen (12 Stunden bei  $80^\circ$ — $85^\circ$ ); dieses stimmt ganz mit den

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 51, 836 und Ber. 22, 2567 (1889).

<sup>2)</sup> Ber. 22, 2570 (1889).

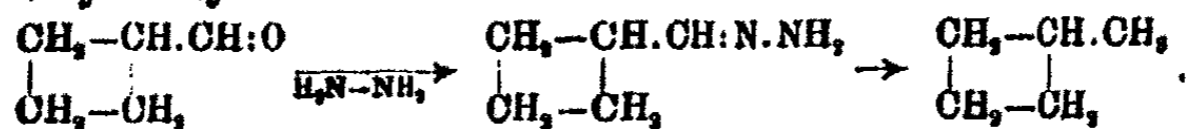
Beobachtungen Gustavsons und Demjanows<sup>1)</sup> überein, nach denen die Reaktionsenergie in dem Maße abnimmt, als die Br-Atome weiter voneinander entfernt sind.

Brom wird durch den Kohlenwasserstoff nicht sofort entfärbt. Reduktion von  $\text{KMnO}_4$  kann nach Ablauf einer Viertelstunde beobachtet werden, doch ist dieselbe auch nach zwölf Stunden noch nicht beendet. Mit  $\text{O}(\text{NO}_2)_4$  wird keine Färbung erhalten. Die physikalischen Konstanten sind die folgenden:

$$\begin{aligned} d_4^{20} &= 0,8478; \text{ Gewicht des Kohlenwasserstoffs bei } 0^\circ = 3,2310 \text{ g.} \\ d_4^{18} &= 0,8302; \quad \text{ " " " " } 18^\circ = 3,1457 \text{ g.} \\ &\quad \text{ " " H}_2\text{O " " } 4^\circ = 4,9909 \text{ g.} \\ n_D^{18} &= 1,36007. \text{ MR}^2 = 25,225; \text{ für C}_6\text{H}_{12} \text{ ber. MR}^2 = 25,29. \end{aligned}$$

Die Einwirkung von Zinkstaub auf eine Xylol-lösung des Dibromids verlief ebenso langsam, obgleich die Lösung fast bis zum Sieden erhitzt wurde (7 Stunden bei  $132^\circ$  bis  $137^\circ$ ). Erhalten wurde ganz wenig Kohlenwasserstoff, der innerhalb sehr weiter Grenzen übergang ( $30^\circ$  bis über  $70^\circ$ ). Er erwies sich als ein Gemisch eines gesättigten mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff.

Darstellung des Methylcyklobutans nach Kishner. Diese Methode erwies sich auch hier, wie schon beim Äthylcyklopropan, als sehr brauchbar und ergab bedeutend höhere Ausbeuten. Es wurde aber statt des Ketons der Cyclobutylaldehyd verwendet:



Aus dem Aldehyd wurden nach Kishner unter denselben Bedingungen, wie sie beim Äthylcyklopropan angegeben sind, ca.  $1\frac{1}{2}$  g Methylcyklobutan erhalten. Kp.  $36^\circ-36\frac{1}{2}^\circ$  (755 mm).

$$\begin{aligned} d_4^{20} &= 0,7118; \text{ Gewicht des Methylcyklobutans bei } 0^\circ = 0,3571 \text{ g.} \\ d_4^{18} &= 0,6950; \quad \text{ " " " " } 18^\circ = 0,3487 \text{ g.} \\ &\quad \text{ " " H}_2\text{O " " } 4^\circ = 0,5017 \text{ g.} \\ n_D^{18} &= 1,38473. \text{ MR}^2 = 23,588; \text{ ber. MR}^2 = 23,02. \end{aligned}$$

Inkrement 0,57. Nach Angaben von S. W. Lebedew<sup>2)</sup> für viergliedrigen Cyklus im Mittel 0,60.

Bestimmung der Dampfdichte.

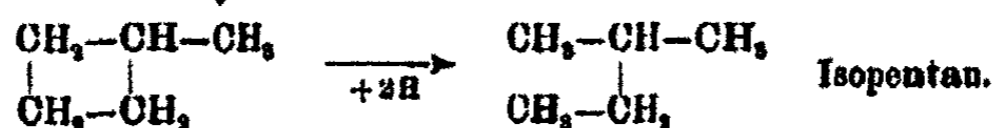
0,0350 g Substanz. Volum der verdrängten Luft 12,0 ccm bei  $18^\circ$  und 750 mm. Für  $\text{C}_4\text{H}_8$  berechnet  $M = 70,08$ ; gefunden  $M = 70,63$ .

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 21, 344 (1889).

<sup>2)</sup> Ebenda 45, 1988 (1913).

$\text{KMnO}_4$ -Lösung und Brom werden durch Methylcyklobutan nicht entfarbt; es reagiert nicht mit  $\text{HJ}$  und gibt mit  $\text{O}(\text{NO}_2)_4$  keine Gelbfärbung. Sein Geruch gleicht dem des Chloroforms ohne Beimischung von Benzingeruch. Beim Durchleiten mit überschüssigem  $\text{H}_2$  durch ein Röhrchen, in dem sich mit Ni gepudertes Asbest befand, das vorher hier reduziert worden war, ging das Methylcyklobutan bei  $205^\circ$  in Isopentan über; dieses siedete bei  $30^\circ\text{--}33^\circ$ ;  $d_4^{19} = 0,6819$  und roch benzinartig; der Chloroformgeruch war verschwunden.

Es erfolgt also die  $\text{H}_2$ -Anlagerung an das Methylcyklobutan, sowie auch bei den Trimethylenverbindungen (Kishner<sup>1)</sup>), an die höchst hydrierten Kohlenstoffatome.



##### 5. Reduktion der Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe.

Die ersten hierauf bezüglichen Versuche führte Gustavson selbst aus, indem er auf verschiedene Weise das Jodür derselben der Reduktion unterwarf. Später versuchte Demjanow<sup>2)</sup> die Einwirkung von Zn und Eisessig gleicherweise auf das Jodür, welches aus dem tertiären Alkohol hergestellt war. In beiden Fällen waren die Ausbeuten nur gering. Beide Autoren sahen den hierbei erhaltenen Kohlenwasserstoff für ein Trimethylderivat an. Zelinsky<sup>3)</sup> hat dann als Erster die katalytische Reduktion des Kohlenwasserstoffes selbst versucht. Hierauf hatte ich<sup>4)</sup> und gleichfalls Demjanow<sup>5)</sup> ihn durch Hydrierung in den cyclischen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  übergeführt, mit Ausbeuten, die sich den theoretischen näherten. Als Katalysator benutzte Demjanow Pt, welches nach Loew bereitet war. Endlich haben Zelinsky und Schtscherbak<sup>6)</sup> bei Anwendung von Pd und Ni denselben Kohlenwasserstoff in der Kälte und bei gewöhnlichem Druck erhalten.

Wie die anderen Autoren benutzte ich ursprünglich zur Reduktion das „Gustavsonsche Gemisch“, da die Zerlegung desselben in zwei Kohlenwasserstoffe in eine spätere Zeit fiel. Die Reduktion führte ich im Ipatiewschen Apparat aus bei  $\text{H}_2$ -Druck von 30–40 Atm. in Gegenwart von  $\text{PdCl}_2$  (Skita und Ritter<sup>7)</sup>) unter Kühlung mit Eiswasser.

Im folgenden sind die von mir erhaltenen Daten für das durch Anlagerung von  $2\text{H}$  an das Gustavsonsche Kohlen-

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 44, 174 und 855 (1912).

<sup>2)</sup> Ebenda 43 (1911); 45, 180 (1913).

<sup>3)</sup> Ebenda 41, 719 (1909); 44, 275, 1871, 1880 (1912).

<sup>4)</sup> Ebenda 44, 469 (1912).

<sup>5)</sup> Ebenda 45, 182 (1913).

<sup>6)</sup> Ebenda 44, 275, 1881 (1912).

<sup>7)</sup> Ber. 43, 3592 (1910).

Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen. 181

wasserstoffgemisch mit denen anderer Autoren zusammengestellt und die Zahlen für Methylcyklobutan und Äthylcyklopropan hinzugefügt. Die Reihenfolge der verschiedenen Angaben in der Tabelle entspricht ihrer Annäherung an die für Methylcyklobutan gefundenen Zahlen.

	Kp.	Volumgewicht	Refraktionskoeffizient	MR <sup>o</sup> gef.
Gustavson	34°-36°			
Demjanow (aus dem Jodür)	34°-35° (758 mm)	$d_4^0 = 0,6978$ $d_4^0 = 0,6971$ $d_4^{17} = 0,6805$	$n_D^{17} = 1,8814$	23,91
Zelinsky (Pd)	34°-35° (korr.)	$d_4^0 = 0,6975$ $d_4^{20} = 0,6784$	$n_D^{20} = 1,8780$	23,79
(Ni)	34,5°-35,5°	$d_4^0 = 0,6969$	$n_D^{20} = 1,8780$	
Philipow (PdCl <sub>2</sub> )	36°-36,5° (760 mm)	$d_4^0 = 0,7122$ $d_4^{18} = 0,6956$	$n_D^{18} = 1,8849$	23,60
Demjanow (Pt)	35°-36° (753 mm)	$d_4^0 = 0,7135$ $d_4^{18} = 0,6976$ $d_4^{18} = 0,6950$ $d_4^{20} = 0,6981$	$n_D^{18} = 1,886$ $n_D^{18} = 1,8846$ $n_D^{20} = 1,8886$	23,58
Methylcyklobutan	36°-36,5° (755 mm)	$d_4^0 = 0,7117$ $d_4^{18} = 0,6950$	$n_D^{18} = 1,8847$	23,59
Äthylcyklopropan	36,5°-37° (755 mm)	$d_4^0 = 0,7055$ $d_4^{18\frac{1}{2}} = 0,6866$	$n_D^{18\frac{1}{2}} = 1,8797$	23,61

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß der fragliche Kohlenwasserstoff nicht Äthylcyklopropan sein kann; seine Konstanten fallen dagegen in auffälliger Weise mit denen des Methylcyklobutans zusammen. Die niedrigen Zahlenwerte, die Zelinsky erhalten hatte, erklären sich durch Beimengung erheblicher Mengen Isopentan, als weiteren Reduktionsproduktes.

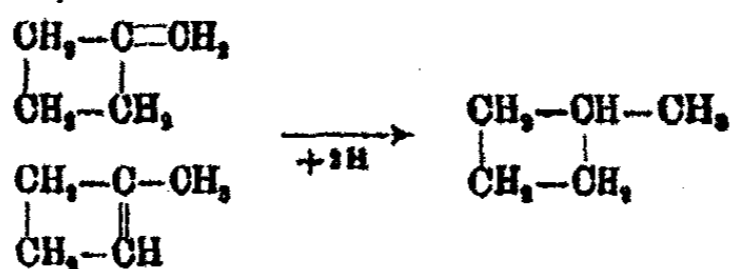
Den ersten Anstoß zur Annahme eines Tetramethylenringes im Gustavsonschen Kohlenwasserstoff gab mir der folgende Versuch. Das Reduktionsprodukt leitete ich bei 326° über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wäre im Molekül ein Trimethylenring vorhanden, so sollte man nach den Versuchen von Ipatiew und Huhn<sup>1)</sup>, nach denen beim Trimethylen und beim 1,1-Dimethyltrimethylen

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 603 (1903).

182 Philipow: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen.

leicht Ringspaltung eintritt, wobei Propylen, bzw. Trimethyl-äthylen entsteht, erwarten, daß auch in diesem Fall das gleiche eintreten würde unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Dagegen blieb der Kohlenwasserstoff gesättigt, trotzdem die Durchleitung eine überaus langsame war (10 g in 8 Stunden) und behielt auch alle seine Eigenschaften, wie Kp., Volumgewicht und Refraktionskoeffizient bei. Es ist klar, daß ein Trimethylenring solchen Isomerisationsbedingungen nicht standgehalten hätte.

Da der Gustavsonsche Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Methylencyklobutan und Methylcyklobuten vorstellt, das Hydrierungsprodukt dieses Gemisches aber ein einheitlicher Kohlenwasserstoff, nämlich Methylcyklobutan ist, wie solches aus dem Obigen ersichtlich, so ergeben augenscheinlich beide Komponenten des Gemisches bei der Hydrierung ein und dasselbe Produkt, nämlich



Hierdurch wird es auch erklärlich, wie ein in weiten Grenzen (7°) siedendes Gemisch ein in sehr engen Grenzen siedendes Reduktionsprodukt ergeben konnte.

So geben denn alle in dieser Abhandlung enthaltenen Beobachtungen eine eindeutige Lösung der Frage in dem Sinne, daß die Gustavsonschen Kohlenwasserstoffe zwei Isomere, nämlich Methylencyklobutan und Methylcyklobuten vorstellen.

Diese Untersuchung ist im Laboratorium des Herrn Prof. W. Ipatiew ausgeführt worden. Die endgültige Lösung der behandelten Frage habe ich schon am 12. September 1913 (a. St.) der Russischen physiko-chemischen Gesellschaft vorgelegt, und ein Bericht darüber ist in den Sitzungsprotokollen dieser Gesellschaft abgedruckt.<sup>1)</sup> Trotzdem ist in den „Berichten“ eine Arbeit (vom 1. Mai 1914) von A. Faworsky und W. Batalin<sup>2)</sup> erschienen, in welcher dieselbe Frage bloß auf Grund der Oxydationsergebnisse entschieden wird; hierbei erwähnen die genannten Autoren nicht, daß die Frage schon vor ihnen von mir gelöst worden ist.

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1464 (1913). Ebenda 44, 464 (1912); 45, 864, 1868 (1913); 46, 174 (1914).

<sup>2)</sup> Ber. 47, 1648 (1914). „Über das Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen von Gustavson.“

**Am 11. April 1916 starb**

**Ernst von Meyer**

**Professor an der Technischen Hochschule  
in Dresden**

**der verdienstvolle Herausgeber  
dieses Journals seit 1885**

**Ein Nachruf wird folgen**



Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des  
Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

XI. Über neue Derivate des Benzothiazols und seiner  
Homologen;

von

Berthold Rassow, Wilhelm Döhle<sup>1)</sup> und  
Edwin Reim†.<sup>2)</sup>

Einleitung.

Werner Hoffmann<sup>3)</sup> hat in einer Arbeit, die er in der technologischen Abteilung des chemischen Laboratoriums ausführte, festgestellt, daß Phenylthioglykolcarbonsäure beim Behandeln mit Schwefelsesquioxyd in rote Farbstoffe der Thioindigogruppe übergeht.

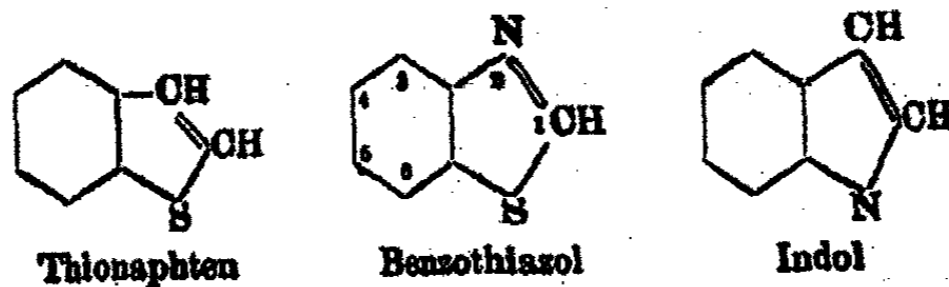
Ich legte mir die Frage vor, ob das Benzothiazol, das man sich vom Thionaphten, der Muttersubstanz des Thioindigorots, durch Ersatz der  $\beta$ -ständigen Methingruppe durch Stickstoff oder auch vom Indol durch Ersatz eines Methins durch Schwefel ableiten kann:

<sup>1)</sup> Vgl. die Inaugural-Dissertation von W. Döhle, Leipzig 1912.

<sup>2)</sup> Die Dissertation von Edwin Reim war eben vollendet, als der Ausbruch des Weltkrieges den Verfasser unter die Waffen rief; als Unteroffizier der Reserve im Infanterie-Regiment Nr. 106 fiel er am 16. Januar 1915. Es ist mir eine wehmütige Freude, dem ungewöhnlich begabten und tüchtigen Fachgenossen durch Veröffentlichung seiner wissenschaftlichen Arbeit ein literarisches Denkmal zu setzen. Einige Ergänzungen dieser Arbeit wurden von Dr. Wilhelm Döhle durchgeführt, als er im Sommer 1915 mit längerem Erholungsurlaub aus dem Felde nach Leipzig heimgkehrte war. Die betreffenden Abschnitte sind im experimentellen Teil der zweiten Arbeit durch (D.) gekennzeichnet. Auch für seine eifrige und erfolgreiche Mitarbeit bei der Bearbeitung des von E. Reim hinterlassenen Manuskriptes für den Druck schulde ich Dr. Döhle großen Dank.  
Rassow.

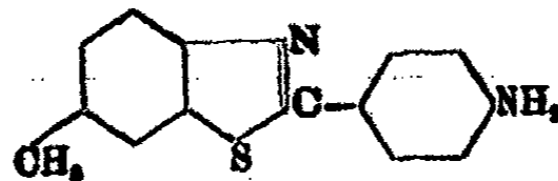
<sup>3)</sup> Vgl. die Inaugural-Dissertation, Leipzig 1912.

184 Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.



gleichfalls durch Schwefelsesquioxid zu Farbstoffen kondensiert würde.

Versuche in dieser Richtung wurden auch dadurch nahe gelegt, daß ich beobachtet hatte, daß ein anderer Körper der Thiazolreihe mit Schwefelsesquioxid einen gelben Schwefelfarbstoff zu bilden vermag. Es ist das das Dehydrothio-toluidin, von dem wir wissen, daß es  $\mu$ -p-Aminophenyl-p-toluthiazol



ist. Dieses Thiazolderivat liefert mit Schwefelsesquioxid einen Farbstoff, der dem Primulin zwar ähnlich, aber durch seine Verküpfbarkeit doch als Schwefelfarbstoff charakterisiert ist.

Die Ergebnisse der Untersuchung des Benzothiazols, ferner des o- und des p-Toluthiazols sind in den folgenden Mitteilungen niedergelegt. Weitere Arbeiten werden sich anschließen, sobald wieder Zeit für friedliche Arbeiten ist.

Rassow.

1. Über neue Derivate des Benzothiazols;

von

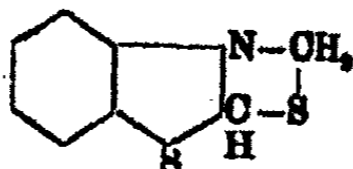
B. Rassow und W. Döhle.

Die Erwartung, Benzothiazol würde mit Schwefelsesquioxid einen Farbstoff liefern, ist nur bedingt eingetroffen. Zwar erhält man bei der Reaktion gelbe unlösliche Substanzen; diese lassen sich aber nicht verküpfen und haben daher nicht den Charakter von Farbstoffen der genannten Gruppen. Sie sind amorph, in allen in Betracht kommenden Mitteln unlöslich, von beigemengtem Schwefel kaum zu trennen und wurden daher nicht weiter untersucht. Zugleich zeigte sich aber, daß das Benzothiazol zum großen Teil in Sulfosäuren überging. Da nun im Benzol substituierte Benzothiazolderivate

Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols. 185

nur in sehr geringer Zahl bekannt sind und Sulfonsäuren dieser Art überhaupt noch nicht beschrieben wurden, haben wir sie genauer untersucht.

Als wir die Arbeit begannen, waren hauptsächlich drei Wege zur Darstellung des Benzothiazols bekannt. A. W. Hofmann<sup>1)</sup> hat es aus o-Aminothiophenol und Ameisensäure sowie aus Formanilid und Schwefel gewonnen. Da die Darstellung des o-Aminothiophenols sehr umständlich ist, und die zweitgenannte Reaktion schlechte Ausbeuten gibt, benutzten wir eine dritte Methode, die Möhlau und Krohn<sup>2)</sup> beschrieben haben. Sie erhitzen Dimethylanilin mit Schwefel und bekamen dabei Benzothiazol in leidlicher Ausbeute. Besonders interessant war uns aber ein zweites Produkt, das Möhlau und Krohn bei der gleichen Reaktion gewonnen haben; es hat die empirische Formel  $C_8H_7NS_2$  und Möhlau hat ihm die Formel



gegeben. Möhlau hat diese Substanz unbenannt gelassen. Wir nennen sie Benzothiazolmethensulfid, sind uns aber darüber klar, daß der Name sich nicht vollkommen mit der angenommenen Konstitution deckt.

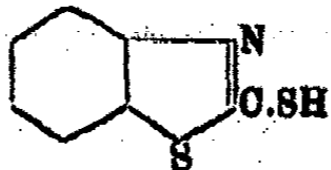
Es schien uns denkbar, daß durch die Sulfonierung dieses Produktes und den Abbau ihrer Sulfosäure neues Licht auf die Konstitution der immerhin merkwürdig zusammengesetzten Substanz geworfen würde. Da sie nun ausschließlich bei der Möhlausehen Thiazoldarstellung erhalten wird, haben wir uns dieser ausschließlich bedient. Bei häufiger Wiederholung gelang es uns, die von Möhlau angegebenen Ausbeuten zu verbessern; auch beobachteten wir drei weitere Produkte der Reaktion zwischen Dimethylanilin und Schwefel, die Möhlau nicht erwähnt. Zwei davon entstehen in so großer Menge, daß wir sie leicht identifizieren konnten. Es sind das 1-Anilidobenzothiazol:



<sup>1)</sup> Ber. 18, 18 (1880).

<sup>2)</sup> Ber. 21, 60 (1888).

186 Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.  
und 1-Mercaptobenzothiazol:



Die Entstehung des Anilinderivates ist so zu erklären, daß durch den Schwefel das Dimethylanilin zum Teil zu Monomethylanilin und Anilin abgebaut wird; das letztere wirkt dann auf Benzothiazol substituierend ein. Die Bildung der Mercaptoverbindung ist ein wichtiger Beweis dafür, daß bei der Reaktion zwischen Dimethylanilin und Schwefel eines der beiden Methylkohlenstoffatome mit zwei Schwefelatomen zu reagieren vermag. Diese Beobachtung bildet eine wichtige Stütze für die Konstitutionsformel, die Möhlau dem Benzothiazolmethensulfid (vgl. oben) gab. Setzt doch diese Formel gleichfalls voraus, daß zwei Schwefelatome in ein Methyl substituierend eintreten.

Die dritte neue Verbindung, die wir beim Kochen von Dimethylanilin mit Schwefel erhielten, entsteht in so geringer Menge, daß wir sie nicht genauer untersuchen konnten.

Wir haben nicht unterlassen festzustellen, ob die Möhlau'sche Reaktion nicht durch den Zusatz von Katalysatoren, wie Jod oder Aluminiumchlorid, beschleunigt und in bezug auf die Ausbeuten verbessert werden könnte. Kann man doch die Reaktion zwischen Diphenylamin und Schwefel durch Hinzufügen von etwas Jod annähernd quantitativ gestalten.<sup>1)</sup> Eine erhebliche Beschleunigung trat bei unseren Versuchen zwar ein; aber die Schwefelung geht unter diesen Umständen viel zu weit; es entstehen fast nur hochmolekulare asphaltähnliche Produkte und die Ausbeute an Benzothiazol wird verschwindend gering.

Wenn man auch in neuerer Zeit die Herstellung von o-Aminothiophenol durch Clasz<sup>2)</sup> sehr vereinfacht und verbilligt worden ist und damit die alte Hofmann'sche Methode zur Gewinnung des Benzothiazols aussichtsvoller wurde, so behielten wir doch die Möhlau'sche, eben wegen der interessanten Nebenprodukte, bei.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> D.R.P. Nr. 222878.

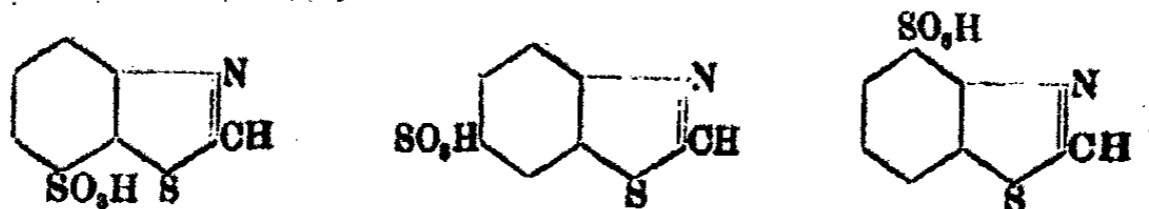
<sup>2)</sup> Ber. 45, 1029.

<sup>3)</sup> Die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. hatten die große Freundlichkeit, die recht übelriechende Operation in größerem Maßstabe für uns auszuführen.

Wir geben im folgenden zuerst eine kurze Zusammenstellung der Resultate, die wir bei der Sulfonierung des Benzothiazols und dem Abbau der Sulfosäuren bekamen und schließen die Untersuchung des Benzothiazolmethensulfids, seiner Sulfosäure und Abbauprodukte an.

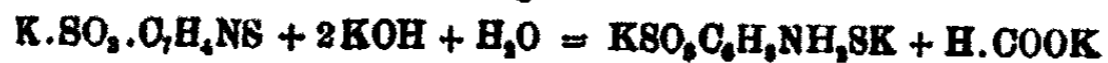
#### Die Benzothiazolsulfosäuren.

Benzothiazol läßt sich in der üblichen Weise leicht sulfonieren und liefert dabei drei Sulfosäuren, deren Trennung nicht ohne Schwierigkeiten war. Die Analysen zeigten, daß alle drei Säuren der Zusammensetzung  $C_7H_4NS \cdot SO_3H$  entsprachen. Sie haben ganz den Charakter aromatischer Sulfosäuren, besitzen keinen Schmelzpunkt, krystallisieren gut und sind starke Säuren, deren Salze durch Essigsäure nicht zerlegt werden.

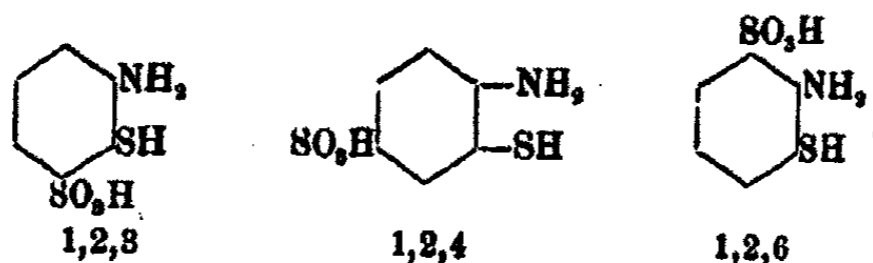


Der systematische Abbau ergab, daß die Sulfosäuregruppe in die 6-, 5- und 3-Stellung eintritt.

Von alkoholischem Kali werden die Benzothiazolsulfosäuren in die Aminothiophenolsulfosäure und Ameisensäure gespalten, nach der Gleichung:



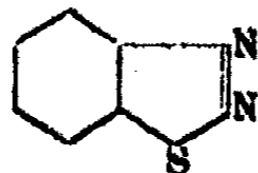
Bemerkenswert ist, daß die 5-Sulfosäure schon beim Kochen der neutralen Lösung des Baryumsalzes zum Teil gespalten wird. Es wurden durch Aufspaltung der Thiazolsulfosäuren dargestellt die folgenden drei Aminothiophenolsulfosäuren:



Sie verhalten sich alle drei wie aromatische Sulfosäuren; sie sind ziemlich starke Säuren, deren Alkalisalze neutral reagieren. Die meisten ihrer Salze sind leicht zersetzlich, nur einige der 1,2,6-Aminothiophenolsulfosäure sind gut krystalli-

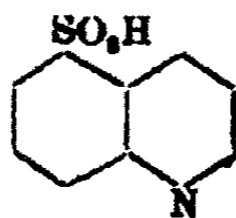
188 Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

sierbar. Die Säuren sind infolge der SH-Gruppe und der Aminogruppe leicht zu oxydieren; die dabei entstehenden Produkte sind aber sehr schwer zu fassen. Aus der 1,2,3-Säure erhielten wir zwar ein Disulfid, jedoch nicht in der erforderlichen Reinheit und Menge, um es analysieren zu können. Während das Aminothiophenol und seine bis jetzt bekannten Derivate (es sind einige Homologe, eine Nitro- und eine Amino-Verbindung, sowie eine Carbonsäure bekannt) nach den Untersuchungen von P. Jacobson<sup>1)</sup> sehr leicht in die gut krystallisierenden und schwer zersetzlichen Diazosulfide vom Typus

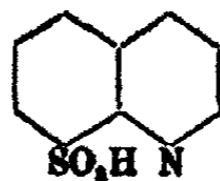


übergehen, ist dies bei den Sulfosäuren nicht der Fall. Sie lieferten vielmehr äußerst leichtzersetzliche echte Diazoverbindungen, die nur bei tiefer Temperatur in konzentrierter Schwefelsäure haltbar sind. Mit  $\beta$ -Naphthol kuppeln sie zu Azofarbstoffen, die Wolle in neutralem Bade rot anfärben.

Von Jodwasserstoff und Phosphor werden die Aminothiophenolsulfosäuren, zum Teil schon bei Atmosphärendruck, zu Anilinsulfosäuren reduziert. Aus der 1,2,3-Säure erhielten wir Metanilsäure, die allerdings aus der 1,2,5-Säure auch entstehen könnte. Wir nehmen aber die 1,2,3-Stellung als die richtige an, ebenso wie die 6-Stellung der zugehörigen Benzothiazol-sulfosäure, weil beim Chinolin, dessen große Ähnlichkeit mit dem Benzothiazol bekannt ist, die Sulfosäuregruppen ebenfalls in o-Stellung zum Ring eintreten:



5-Säure



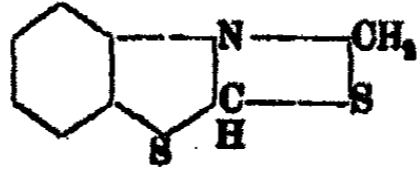
8-Säure

Die Konstitution der beiden anderen Säuren konnte eindeutig festgestellt werden, da aus ihnen bei der Reduktion p- und o-Anilinsulfosäuren entstanden.

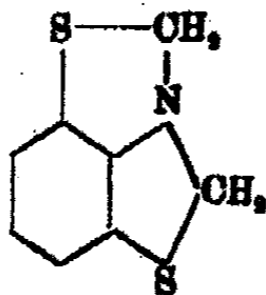
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 209.

Das Benzothiazolmethensulfid.

Für die aus Schwefel und Dimethylanilin entstehende Verbindung  $C_8H_9NS_2$ , haben Möhlau und Krohn die Konstitutionsformel

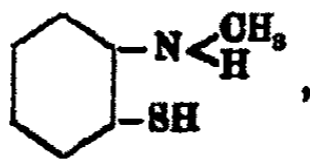


gewählt, auf Grund der Analysen und des Molekulargewichts. Die an sich auch denkbare symmetrische Formel



läßt sich nicht aufrecht erhalten, da eins der beiden Schwefelatome sehr locker gebunden ist, während die symmetrische Formel die Gleichwertigkeit beider Schwefelatome voraussetzt.

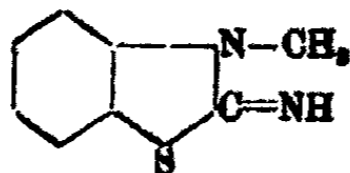
Im Verlaufe der Arbeit gelangten wir zu Resultaten, die mit der von Möhlau angegebenen Konstitution in Einklang zu bringen sind. Durch Schmelzen mit Kali erhielten wir daraus das Monomethylaminothiophenol,



das schon auf andere Weise erhalten wurde, und zwar von C. D. Harries und E. Loewenstein<sup>1)</sup> aus Phenylmethylthiocarbizin,



eine Verbindung, der nach Ansicht von A. Hegershoff<sup>2)</sup> die Formel:



zukommt.

<sup>1)</sup> Ber. 37, 861.

<sup>2)</sup> Ber. 36, 8138.

## 190 Rasso w, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

Daneben erhielten wir Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, deren Entstehung besonders leicht beim Kochen von Benzothiazolmethensulfid mit konzentrierter Baryumhydroxydlösung nachgewiesen werden konnte. Die Zersetzung durch Kali verläuft also nach der Gleichung:



In Analogie zu der Methode zur Bestimmung des bleischwärenden Schwefels in Eiweißstoffen<sup>1)</sup> wurde das Benzothiazolmethensulfid längere Zeit mit n/1-Natronlauge und Bleiacetat gekocht und das ausgeschiedene Schwefelblei bestimmt. Dabei wurde ein Atom Schwefel abgespalten. Einen Rückschluß auf die Bindung dieses Schwefels läßt diese Bestimmung jedoch nicht zu, da die Nähe des gegen Alkali so unbeständigen Thiazolringes sicher von Einfluß ist. Krüger<sup>2)</sup> fand, daß wäßrige Alkalien Verbindungen der Form  $\text{=C=S}$  unter Bildung von Schwefelalkali zersetzen, während diejenigen Verbindungen, in denen der Schwefel zwei Kohlenstoffatome verbindet:  $\text{=C-S-C=}$ , niemals Schwefelalkali liefern. Diese Beobachtungen beziehen sich jedoch nur auf Eiweißstoffe, bei denen ein Thiazolring noch nicht beobachtet wurde.

### Benzothiazolmethensulfidsulfosäure.

Benzothiazolmethensulfid läßt sich viel schwerer sulfonieren als Benzothiazol. Statt der vierfachen mußte die zehnfache Menge rauchender Schwefelsäure genommen werden, und auch dann blieb ein Teil der Base noch unangegriffen. Außerdem bildete sich nur eine Sulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NS}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ , ein Resultat, an dem auch die Anwendung höherer Temperatur nichts änderte. Die Sulfosäure tritt in Parastellung zum Stickstoffatom. Die Sulfosäure ist einbasisch, löst sich äußerst leicht in Wasser und ist stark hygroskopisch; sie ist unlöslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Säuren besitzt sie einen Schmelzpunkt. Ihre Salze sind beständig und krystallisieren gut.

<sup>1)</sup> Mörner, Z. physiol. Chem. 34, 201; Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung, 2. Aufl., S. 245.

<sup>2)</sup> Pflüg. 43, 244.



Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet das Quecksilbersalz. Bei seiner Darstellung aus Quecksilberchlorid und dem Kaliumsalz der betreffenden Säure entsteht nämlich eine steife Gallerte, auch wenn die Lösungen recht verdünnt sind. Die nähere Untersuchung der Gallerte ergab auffallende Analogien mit rein organischen Gallerten, wie Gelatine und Agar-Agar, so daß wir auf Veranlassung von W. Ostwald, dem wir für diesen Teil der Arbeit wertvolle Anregungen verdanken, die weitere Untersuchung besonders hinsichtlich des kolloidchemischen Verhaltens durchführten. Diese speziellen kolloidchemischen Studien sind in der Kolloidzeitschrift Bd. 12, Heft 2, S. 71 veröffentlicht.

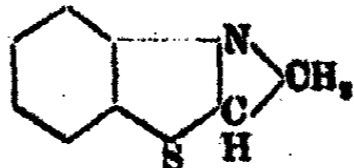
Durch konzentrierte Baryumhydroxydlösung wird die Säure glatt aufgespalten, während schmelzendes Alkali zu schwarzen, öligen Produkten führt. Durch Baryt wird Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, der als Schwefelblei quantitativ bestimmt werden konnte, herausgelöst. Es wurde  $\frac{1}{3}$  des Schwefelgehalts, also ein Atom, abgespalten. Als drittes Produkt der Spaltung entsteht in befriedigender Ausbeute Methylamino-2-thiophenol-4-sulfosäure, die sich ganz ähnlich wie die Amino-thiophenolsulfosäure verhält. Das Disulfid der Säure wurde verhältnismäßig leicht erhalten und durch seine Säurezahl gekennzeichnet.

Jodwasserstoff und Phosphor reduzieren die Säure schon beim Kochen unter gewöhnlichem Druck unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Die Säure, die dabei entsteht, ergab bei der Analyse Werte, die auf eine Monomethylanilinsulfosäure stimmten. In den Eigenschaften stimmt sie aber mit keiner der 4 (I) in der Literatur verzeichneten Säuren überein. Mit der von M. M. Richter als isomere Monomethylanilin-3-sulfosäure<sup>1)</sup> bezeichneten Säure hat sie zwar die Krystallform und den Zersetzungspunkt gemein, aber nicht die Löslichkeit. Da sie beim Oxydieren mit Chromsäure p-Chinon bildet, ist die bei der Reduktion entstandene Säure sicher eine p-Sulfosäure.

<sup>1)</sup> Die von M. M. Richter gewählte Bezeichnung „isom. 1,3-Sulfosäure“ ist nicht gerechtfertigt. Gnehm und Scheutz lassen die Frage der Konstitution dieser Säure offen. *Dis. Journ.* [2] 63, 408.

**Oxydation von Benzothiazolmethensulfid  
mit Salpetersäure.**

Möhlau, Krohn und Klopfer<sup>1)</sup> beschrieben als Produkt der Oxydation des Benzothiazolmethensulfids mit Salpetersäure eine Base vom Schmp. 202°, die in geringer Ausbeute entstand und von ihnen als Iso- $\mu$ -methylbenzothiazol



bezeichnet wurde. Sie erhielten zuerst das Sulfat, das sie mit alkoholischer Kalilauge zersetzten. Wir fanden, daß sich das Sulfat direkt abscheidet, wenn man das Methensulfid unter starker Kühlung und kräftigem Rühren in starke Salpetersäure (D. 1,8) einträgt. Dieses Sulfat lösten wir in wenig heißem Wasser und zerlegten es mit konz. Ammoniak; dabei schied sich ein rotbraunes Öl ab, das, mit heißem Alkohol verrieben, sofort krystallisierte, und nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 202° schmolz.<sup>2)</sup> Aus dem ammoniakalischen Filtrat schieden sich im Verlaufe einiger Tage mit dem zunehmenden Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks reichlich Krystalle aus, die in Alkohol, besonders in der Hitze, sehr leicht löslich waren und beim Erkalten der Lösung so langsam auskrystallisierten, daß geringe Mengen des Iso- $\mu$ -methylbenzothiazols, die zuerst anschossen, leicht entfernt werden konnten; sodann fiel beim Impfen und Reiben eine zweite Base, wenn auch erst nach mehreren Wochen vollständig, aus. Die Ausbeute hiervon war etwas größer als die des Iso- $\mu$ -methylbenzothiazols. Die neue Verbindung schmilzt bei 107°—108°, löst sich leicht in allen organischen Mitteln, wurde aber von 20 Prozent. Salzsäure auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht gelöst. 35 Prozent. kalte Salzsäure nimmt sie glatt auf. Die basischen Eigenschaften sind also sehr wenig ausgeprägt. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab Werte, die auf eine Verdoppelung

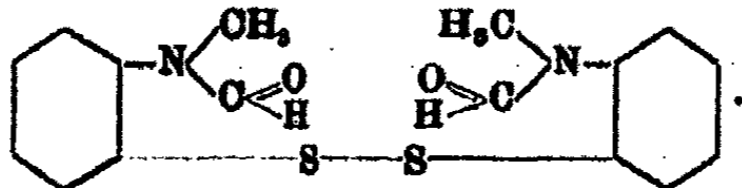
<sup>1)</sup> Ber. 21, 65; 31, 8166.

<sup>2)</sup> In Alkohol lösen sich die Krystalle vom Schmp. 202° auch in der Hitze nur schwer. Die Bemerkung Möhlau's: „wurden aus wenig Alkohol umkrystallisiert“ trifft also nicht ganz zu.

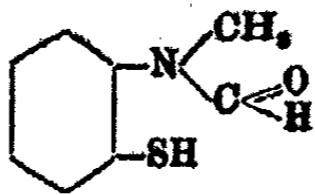
Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols. 198

des Moleküls hinwiesen. Die Bestimmungen waren mit Schwierigkeiten verknüpft, da die Basis in Lösung mit der Zeit sich polymerisierte, so daß die zweiten Bestimmungen im selben Lösungsmittel stets viel höhere Werte ergeben, als die ersten. Daran änderte die Variierung des Lösungsmittels nichts.

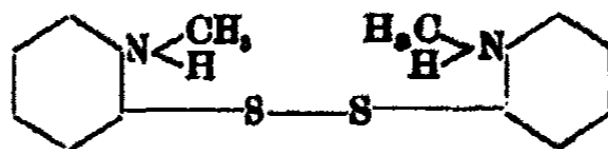
Die Analysen ergeben Werte, die einer Formel  $C_{16}H_{18}O_2N_2S_2$  entsprechen. Diese Zusammensetzung hat die Verbindung



Es wäre also ein Disulfid, das durch Oxydation durch den Luftsauerstoff aus dem Ammoniumsalz des Formylmethylaminothiophenols



entstanden wäre. Dieses Thiophenol selbst ist natürlich bei der Oxydation mit Salpetersäure nicht entstanden, sondern wahrscheinlich bildet sich erst ein Benzothiazolderivat, das sehr unbeständig gegen Alkalien ist. Beim Neutralisieren mit Ammoniak wird es gespalten und durch den Luftsauerstoff zum Disulfid oxydiert. Das Iso- $\mu$ -methylbenzothiazol ist beständig gegen Alkalien, kann also das betreffende Benzothiazolderivat nicht sein. Nicht mit der Formel in Einklang zu bringen ist die Beständigkeit der Base  $C_{16}H_{18}O_2N_2S_2$  gegen Jodwasserstoff. Verdünnte Säuren lösen die Basis beim Kochen und spalten Ameisensäure ab, jedoch nicht quantitativ. Natronlauge fällt aus diesen Lösungen ein zähes gelbes Öl, das auch bei langem Stehen nicht krystallisiert. Das so gut krystallisierende Disulfid des Methylaminothiophenols

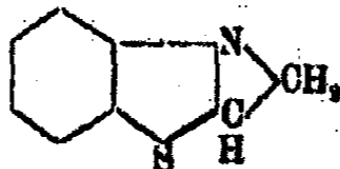


läßt sich nicht nachweisen.

Bemerkenswert ist noch das Perjodid, das neue die Base liefert. Ein Jodmethylat konnte nicht erhalten werden.

Iso- $\mu$ -methylbenzothiazol.

Das Iso- $\mu$ -methylbenzothiazol, dem Möhlau die Formel



zuspricht, untersuchten wir besonders im Hinblick auf die merkwürdigen Resultate, die wir bei der unten beschriebenen Oxydation der Methensulfidsulfosäure erhielten.

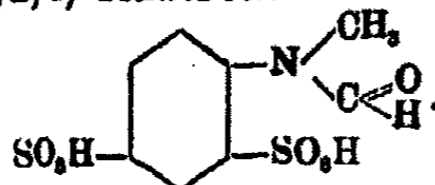
Beim Schmelzen mit Kali entstand Monomethylaminothiophenol und Ameisensäure. Konzentrierte Baryumhydroxydlösung lieferte dieselben Spaltprodukte, wenn auch nur bei langem Kochen. Die Möhlausche Formel ist mit diesem Verhalten ganz gut in Einklang zu bringen. Das Monomethylaminothiophenol reagiert jedoch nicht mit konzentrierter Ameisensäure, wie man vielleicht erwarten könnte; der Eintritt der Methylgruppe hat also die Fähigkeit des Aminophenols, Thiazolderivate zu bilden, aufgehoben.

Das Iso- $\mu$ -benzothiazol liefert ein Jodmethylat, das recht zersetzlich ist. Jodwasserstoff und Phosphor haben jedoch keine Einwirkung. Permanganat in sodaalkalischer Lösung wirkt nur sehr langsam ein, weil die Aufspaltung zu leicht oxydablen Produkten sehr langsam vonstatten geht.

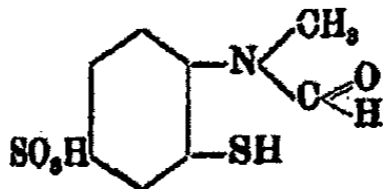
Oxydation der Benzothiazolmethensulfidsulfosäure.

Ebenso wie das Benzothiazolmethensulfid ist auch seine Sulfosäure höchst unbeständig bei der Behandlung mit Salpetersäure. Es bilden sich nitrose Gase und es wird auch in diesem Falle genau ein Atom Schwefel aboxydiert, wie aus der Menge der gebildeten Schwefelsäure hervorgeht. Das Oxydationsprodukt kristallisiert sofort aus der sauren Lösung. Dieses Rohprodukt war aber nicht einheitlich. Es bestand, wie die mikroskopische Betrachtung zeigte, aus zwei Arten von Krystallen, längeren Nadeln und kurzen Prismen, die durch warmes Wasser getrennt werden konnten. Eine vollständige Trennung war unmöglich, da sich die eine Substanz leicht in die andere umwandelte. Die naheliegende Annahme,

es lägen einfach zwei Modifikationen desselben Stoffes vor, mußte bald fallen gelassen werden, da die Analysen keine Übereinstimmung zeigten. Die Nadeln ergaben Resultate, die zu der Formel einer normalen Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure paßten. Die Analyse der Prismen dagegen stimmte auf eine um 1 Mol Wasser ärmere Verbindung. Die Nadeln verbrauchen beim Titrieren mehr Alkali, als man nach der Konstitution als Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure erwarten sollte. Während die Säurezahl bei einbasischer Säure 244,7 wäre, wurde eine Säurezahl von 432,8 gefunden; es wurde also etwa das 1,75fache an Lauge verbraucht. In alkalischer Lösung reduziert die Säure Kaliumpermanganat, und zwar werden ziemlich genau 8 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Säure verbraucht. (In saurer Lösung wird Permanganat nicht reduziert, wie man ja auch nach der Darstellung erwarten mußte.) Das Reaktionsprodukt ließ sich nur in Form eines unreinen Silbersalzes fassen. Seine Analyse ließ auf die Formel einer Formylmethyl-anilindisulfosäure (1,2,4) schließen:

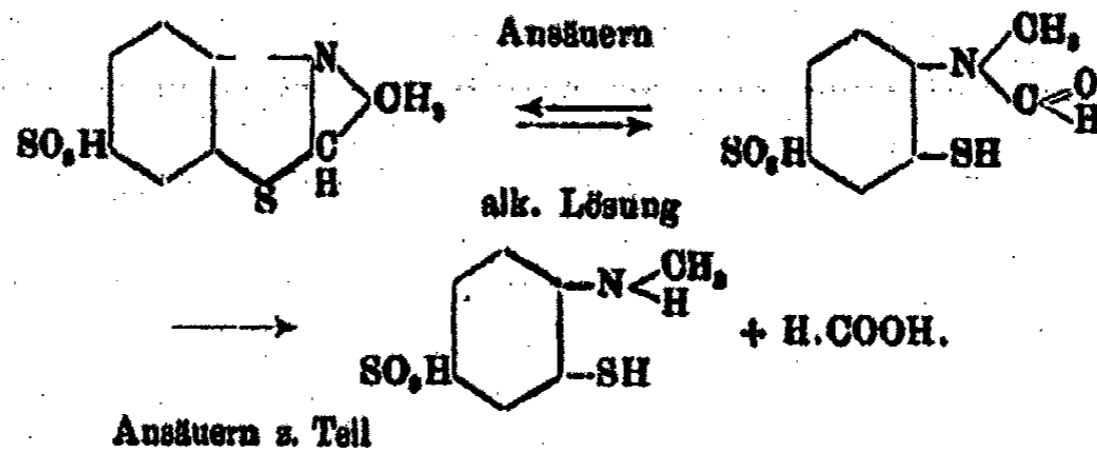


Die Entstehung einer Substanz dieser Formel ist aber nur dann möglich, wenn vor der Oxydation der Thiazolkern der Iso- $\mu$ -methylbenzolsulfosäure durch Wasseraufnahme gespalten ist, so daß in der alkalischen Lösung eine Formylmethylaminthiophenolsulfosäure



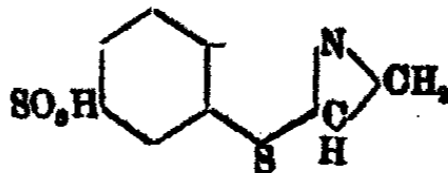
enthalten ist, also eine zweibasische Säure. Diese Reaktion ist aber unvollständig, 25% der Säure sind nicht gespalten. Die Formylverbindung ist nur in alkalischer Lösung beständig, beim Ansäuern bildet sich durch Wasserabspaltung die Benzothiazolverbindung wieder. Ein kleiner Teil aber, etwa 3%, wird in Ameisensäure und Methylaminthiophenolsulfosäure gespalten, wie durch Messen der entstandenen Ameisensäure festgestellt wurde. Folgende Formeln versinnbildlichen dies Verhalten:

196 Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

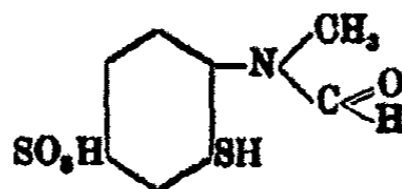


Die Säure völlig zu spalten, gelingt mit konzentriertem Barytwasser bei längerem Kochen und zwar erhält man Ameisensäure und dieselbe Methylaminothiophenolsulfosäure in guter Ausbeute, wie sie die Benzothiazolmethensulfidsulfosäure liefert.

Schwieriger ist die Anhydridbildung zu erklären. In der Formel



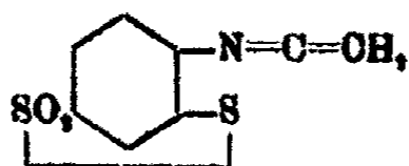
ist eine Wasserabspaltung nicht auszudenken, und bei der Formel



muß man 2 Moleküle Wasser abspalten, um auf die Bruttoformel des Anhydrids zu kommen. Man könnte vielleicht von einer tautomeren Form



ausgehen, um auf die Anhydridformel:



zu kommen. Diese Anhydrierung wäre allerdings ohne Präzedenzfall.

**Experimentelles.**

**Einwirkung von Schwefel auf Dimethylanilin.**

1000 g Dimethylanilin wurden mit 1500 g Schwefel in einer Retorte am schwach aufsteigenden Luftkühler erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Merkaptanen aufhörte (12–18 Stunden). Die entweichenden Gase wurden verbrannt. Dann wurde die Retorte geneigt und der Inhalt bis zur beginnenden Zersetzung rasch abdestilliert. Das Destillat wurde bei etwa 40° mit dem gleichen Volum Salzsäure(1,2) und dem doppelten Volum Wasser versetzt. Unter Rühren wurde abgekühlt und die ausfallenden Krystalle von dem sauren Filtrat durch Filtrieren getrennt: Benzothiazolmethensulfid (roh). Aus dem Filtrat wurde mit Wasserdampf die Hauptmenge der stark riechenden Nebenprodukte übergetrieben und durch Oxydation mit Salpetersäure unschädlich gemacht. Dann wurde alkalisch weiter mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat klar ablief. Daraus wurde durch Ausäthern das rohe Benzothiazol isoliert. Im Kolben hinterblieb das rohe Anilidobenzothiazol als gelbbraune zusammengebackene Masse.

Das alkalische Filtrat vom Anilidobenzothiazol wurde mit Salzsäure angesäuert und nach einigem Stehen das abgeschiedene Merkaptobenzothiazol auf einem Filter gesammelt.

**Reinigung der rohen Produkte.**

Das rohe Benzothiazolmethensulfid wurde in siedendem Alkohol gelöst, vom Ungelösten durch Filtrieren getrennt, mit Tierkohle gekocht und rasch abgekühlt. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren war der Schmp. 88°–89°, wie von Möhlau beobachtet. Ausbeute ca. 100 g.

Das Ungelöste bestand aus tafelförmigen Krystallen, die sich nur aus Tetrachloräthan umkrystallisieren ließen und bei 265° schmolzen. Ihre Menge war zu gering (0,4 g), als daß eine Konstitutionsbestimmung hätte ausgeführt werden können. Die Analyse ergab:

0,1597 g gaben 0,01717 g H<sub>2</sub>O, 0,3681 g CO<sub>2</sub> und 0,2489 g BaSO<sub>4</sub>.  
0,1089 g gaben 10,7 ccm N bei 21,5° und 756 mm.

Gef.: 5,02 % H; 62,8 % C; 24,40 % S; 11,54 % N.

198 Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

Das Rohöl enthält neben Benzothiazol und unverändertem Dimethylanilin dessen Spaltungsprodukte Monomethylanilin und Anilin; es wurde in alkoholisch-salzsaurer Lösung bei 50° mit konzentrierter überschüssiger Ferricyankaliumlösung versetzt; dann wurde sofort filtriert und die Krystallmasse durch Digerieren mit warmem Alkohol von den Ferrocyaniden des Anilins, Mono- und Dimethylanilins, sowie mit warmem Wasser vom Chlorkalium befreit. Das hinterbleibende Ferrocyanid wurde mit Natronlauge zerlegt, das Benzothiazol mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen und destilliert. Siedep. 227°—233°. Ausbeute ca. 150 g.

Das rohe Anilidobenzothiazol wurde in Alkohol gelöst, von geringen Mengen unlöslicher Substanz getrennt und dann mit Wasser ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Methylalkohol und Benzol schmolz die Substanz bei 157°—158°. Ausbeute 25 g.

0,3960 g gaben 0,9302 g CO<sub>2</sub> und 0,1564 g H<sub>2</sub>O.  
 0,3419 g gaben 0,8599 g CO<sub>2</sub> und 0,1405 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2140 g gaben 23,8 ccm N bei 21° und 750 mm.  
 0,2197 g gaben 24,7 ccm N bei 21° und 749 mm.  
 0,2251 g gaben 0,2216 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0,2799 g gaben 0,2726 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S:		Gefunden:	
C	68,96	68,75	68,59 %
H	4,46	4,74	4,60 „
N	12,41	12,64	12,86 „
S	14,17	13,52	13,87 „

Die Eigenschaften stimmen mit den von A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> und von Jacobson<sup>2)</sup> angegebenen völlig überein. Schmp. des Pikrats 222° (wie Hofmann).

Analyse des Platinsalzes:

0,2510 g gaben 0,0530 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden
Pt	22,6	21,12 %.

Das rohe Mercaptobenzothiazol ließ sich aus verdünntem Alkohol, 50 prozent. Essigsäure und Ligroin gut umkrystallisieren und schmolz bei 179°, entsprechend den Angaben von A. W. v. Hofmann.<sup>3)</sup> Das Disulfid, in eisessigsaurer

<sup>1)</sup> Ber. 13, 11; 20, 1796.

<sup>2)</sup> Ber. 24, 1410.

<sup>3)</sup> Ber. 20, 1789; dies. Journ. [2] 42, 447.



Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols. 199

Lösung mit Kaliumbichromat dargestellt, schmolz bei  $180^{\circ}$ , analog den Angaben desselben Forschers.<sup>1)</sup> Eine Schwefelbestimmung des Merkaptans ergab:

0,1662 g gaben 0,4611 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}_2$ :

S 38,35

Gefunden:

38,10 %.

Die Sulfosäuren des Benzothiazols.

100 g Benzothiazol wurden mit 400 g rauchender Schwefelsäure von 25 % Anhydrid 4 Stunden lang im Wasserbade auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Es trat eine geringe Entwicklung von schwefeliger Säure ein. Nach dem Erkalten stellte das Reaktionsgemisch eine braune dickliche Masse dar, die nur noch schwach rauchte. Das auf  $10^{\circ}$  abgekühlte Sulfonierungsgemisch wurde auf 600 g Eis gegossen, die Krystallisation durch Impfen oder Reiben mit einem Glasstabe eingeleitet und dann die Lösung 12 Stunden lang im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die ganze Flüssigkeit von körnigen Krystallen durchsetzt, die auf gehärtetem Filter abgesaugt wurden: 6-Benzothiazolsulfosäure. Sie wurden mit wenig Wasser, dessen Menge gemessen wurde, gewaschen; die Waschwässer und so viel Wasser, daß die gesamte zugesetzte Menge 150 ccm betrug, wurden dann zum Filtrat gegeben und dieses 36 Stunden lang bei  $0^{\circ}$  aufbewahrt. Nach dieser Zeit waren geringe Mengen von Krystallen ausgefallen, die auf einem Filter gesammelt und gewaschen wurden: 3-Sulfosäure. Das Filtrat wurde mit 1 l Wasser verdünnt, mit heißer gesättigter Lösung von Baryumhydroxyd bis fast zur alkalischen Reaktion versetzt, dann durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze vollständig mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Von dem massenhaft ausgeschiedenen Baryumsulfat wurde sofort heiß abfiltriert und der Rückstand mit viel kochendem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate wurden stark eingeengt, bis eine auftretende, nicht sehr erhebliche Abscheidung von weißen Krystallnadeln sich nicht mehr vermehrte. Die Krystalle wurden von der heißen Mutterlauge getrennt und er-

<sup>1)</sup> Die von Jakobson und Frankenbacher (Ber. 24, 1403) angegebenen Schmelzpunkte,  $174^{\circ}$  für das Merkaptan,  $186^{\circ}$  für das Disulfid, konnten wir nicht bestätigen.

200 Rasso, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

wiesen sich als ein Gemenge der Baryumsalze der 6-Säure und der 8-Säure. Sie wurden bei 105° getrocknet, in kochendem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge n/1-Schwefelsäure zersetzt. Vom Baryumsulfat wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und die Krystallisation zu der rohen 8-Sulfosäure gegeben.

Das von den Baryumsalzen ablaufende Filtrat gab beim Abkühlen eine Krystallisation von kleinen, schwach gelblich oder grünlich gefärbten Nadeln, die so eng verfilzt waren, daß die ganze Flüssigkeit erstarrte. Das noch feuchte, schwach gefärbte Salz wurde in Wasser gelöst und in der Siedehitze so viel 2n/1-Schwefelsäure zugegeben, bis ein weiterer Zusatz keine Trübung mehr erzeugte; dann wurde heiß abfiltriert, eingedampft und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Beim Abkühlen schied sich dann die 5-Sulfosäure in Krystallen aus.

Bei der Reindarstellung der Säure waren besondere Schwierigkeiten nur bei der zweiten Säure zu verzeichnen. Sie wurde über das schwerlösliche, gut krystallisierende Cadmiumsalz von der 8-Säure getrennt. Die 8-Säure und die 5-Säure wurden nur durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Ausbeuten:

8-Säure . . . . .	45—50 g
6-Säure . . . . .	4,8 g
5-Säure . . . . .	20 g.

Analysen:

6-Benzothiazolsulfosäure, flache Prismen.

1,5069 g (lufttrocken) verloren bei 105° 0,0689 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> · 1/2 H <sub>2</sub> O:		Gefunden:
H <sub>2</sub> O	4,02	4,57 %.

Bei 105° getrocknet:

0,2028 g gaben 0,2901 g CO<sub>2</sub> und 0,0527 g H<sub>2</sub>O.

0,1658 g gaben 9,7 ccm N bei 21° und 764 mm.

0,2017 g gaben 0,4353 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	39,03	39,11 %
H	2,34	2,91 "
N	6,52	6,85 "
S	29,80	29,64 " .

0,2318 g verbrauchten 2,08 ccm n/2-NaOH.

Berechnet: 2,16 ccm n/2-NaOH.

Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols. 201

Silbersalz:

0,2088 g verloren bei 105° 0,0064 g H<sub>2</sub>O.  
0,2088 g gaben 0,0677 g Ag.

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> Ag · ½ H <sub>2</sub> O:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O            2,72	3,07 %
Ag              82,60	82,50 „

8-Benzothiazolsulfosäure, stark lichtbrechende Prismen.

0,1971 g gaben 0,2881 g CO<sub>2</sub> und 0,0506 g H<sub>2</sub>O.  
0,1971 g gaben 11,4 ccm N bei 17° und 752 mm.  
0,2080 g gaben 0,4258 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> :	Gefunden:
C              39,08	39,17 %
H              2,34	2,87 „
N              6,52	6,74 „
S              29,80	28,77 „

0,2481 g verbrauchten 2,34 ccm n/2-NaOH.

Berechnet: 2,80 ccm n/2-NaOH.

Baryumsalz:

0,1966 g gaben 0,0808 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba:	Gefunden:
Ba              24,29	24,13 %

5-Benzothiazolsulfosäure, flache Prismen.

0,1957 g gaben 0,2865 g CO<sub>2</sub> und 0,418 g H<sub>2</sub>O.  
0,2044 g gaben 12,7 ccm N bei 21° und 757 mm.  
0,2001 g gaben 0,4384 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> :	Gefunden:
C              39,08	39,92 %
H              2,34	2,89 „
N              6,52	7,19 „
S              29,80	30,08 „

0,2357 g verbrauchten 2,20 ccm n/2-NaOH.

Berechnet: 2,20 ccm n/2-NaOH.

Baryumsalz:

0,9711 g verloren bei 105° 0,0842 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba · 3 H <sub>2</sub> O:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O            8,72	8,67 %

0,3920 g (wasserfrei) gaben 0,1600 g BaSO<sub>4</sub>.  
0,2889 g (wasserfrei) gaben 0,1180 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba:	Gefunden:
Ba              24,29	24,02 24,47 %
	14*

## Spaltung der Benzothiazolsulfosäuren.

20 g Kaliumhydroxyd wurden auf dem Wasserbade in 200 ccm Alkohol von 99,5% gelöst. In die siedende Lösung wurden auf einmal 10 g fein zerriebenes benzothiazolsulfosaures Kalium gegeben und das Sieden 2 Stunden lang unterhalten. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der Filterinhalt mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Säuren wurden dann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert.

## Analysen:

1,2,3-Aminothiophenolsulfosäure, lange feine Nadeln.

1,0678 g verloren bei 105° 0,0669 g H<sub>2</sub>O.

0,2555 g verloren bei 105° 0,0189 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O:		Gefunden:	
H <sub>2</sub> O	8,07	8,14	7,40 %.

0,2298 g gaben 0,2919 g CO<sub>2</sub> und 0,0714 g H<sub>2</sub>O.

0,2201 g gaben 0,2853 g CO<sub>2</sub> und 0,0708 g H<sub>2</sub>O.

0,1424 g gaben 8,6 ccm N bei 20° und 750 mm.

0,2169 g gaben 18,0 ccm N bei 21° und 749 mm.

0,1723 g gaben 0,8851 g BaSO<sub>4</sub>.

0,2022 g gaben 0,4566 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> :		Gefunden:	
C	85,9	84,67	85,85 %
H	3,44	3,48	3,59 „
N	6,84	6,86	6,94 „
S	31,24	30,69	31,01 „

1,2,6-Aminothiophenolsulfosäure, kurze Prismen.

Der geringen Menge wegen wurde nur eine Schwefelbestimmung ausgeführt:

0,1406 g gaben 0,3867 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> :		Gefunden:	
S	31,24	30,90	30,90 %.

1,2,4-Aminothiophenolsulfosäure, sehr kleine, schwer lösliche Nadeln.

0,1492 g gaben 0,1920 g CO<sub>2</sub> und 0,0475 g H<sub>2</sub>O.

0,1501 g gaben 0,1937 g CO<sub>2</sub> und 0,0410 g H<sub>2</sub>O.

0,1298 g gaben 8,0 ccm N bei 24° und 753 mm.

0,1511 g gaben 9,7 ccm N bei 24° und 753 mm.

0,1509 g gaben 0,3985 g BaSO<sub>4</sub>.

0,1570 g gaben 0,3545 g BaSO<sub>4</sub>.

Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols. 203

Berechnet für $C_6H_5O_2NS_2$ :		Gefunden:	
O	85,09	85,10	85,19 %
H	8,44	8,56	8,10 "
N	6,84	7,18	7,81 "
S	81,24	80,80	81,00 "

Reduktion der Aminothiophenolsulfosäuren.

Je 2 g Aminothiophenolsulfosäure wurden mit 4 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 0,8 g Phosphor 6 Stunden lang im Bombenrohr auf  $110^{\circ}$ — $120^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen stellte der Rohrinhalt eine weiße Krystallmasse dar, die nur noch mit wenig Phosphor vermenget war. Gleichzeitig machte sich ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar; mit Bleipapier trat eine deutliche Reaktion ein. Der Rohrinhalt wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und filtriert. Der Filterinhalt wurde mit wenig Wasser gewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert.

Analysen:

1,8-Aminobenzolsulfosäure aus 1,2,3-Aminothiophenolsulfosäure.

0,1451 g gaben 0,2240 g  $CO_2$  und 0,0479 g  $H_2O$ .  
 0,1820 g gaben 0,2777 g  $CO_2$  und 0,0678 g  $H_2O$ .  
 0,1501 g gaben 0,2021 g  $BaSO_4$ .  
 0,1446 g gaben 0,1970 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für $C_6H_5O_2NS$ :		Gefunden:	
O	41,58	42,10	41,61 %
H	4,07	3,69	4,14 "
S	18,58	18,49	18,71 "

100 ccm Lösung hielten bei  $17^{\circ}$  2,05 g wasserfreie Säure.

100 ccm Lösung hielten bei  $17^{\circ}$  2,39 g wasserfreie Säure.

Kreis<sup>1)</sup> fand bei  $9^{\circ}$  1,96 g.

1,4-Aminobenzolsulfosäure aus 1,2,4-Aminothiophenolsulfosäure.

0,1580 g gaben 0,2098 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
S	18,52		18,78 %

Mit Bromwasser fällt Tribromanilin, Schmp.  $118^{\circ}$ .

100 ccm hielten bei  $8^{\circ}$  0,646 g Säure.

100 ccm hielten bei  $8^{\circ}$  6,698 g Bleisalz.

Für Sulfanilsäure lauten die gleichen Werte: 0,592 g und 5,89 g.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 286, 379 (1895).

## Derivate und Abbau des Benzothiazolmethensulfids.

## 1. Jodalkylate der Base.

5 g Benzothiazolmethensulfid wurden mit 4 g Jodmethyl (oder 4 g Jodäthyl) auf dem Wasserbade erhitzt. Kurze Zeit nach der völligen Lösung erstarrte der ganze Kolbeninhalt. Er wurde aus Alkohol umkrystallisiert und mit Benzol ausgekocht. Schmp. des Jodmethylats 139°, des Jodäthylats 132°.

1.	0,1906 g gaben 0,1387 g AgJ.		
	0,8096 g gaben 0,2254 g AgJ.		
	Berechnet für $C_6H_7NS_2 \cdot CH_2J$ :	Gefunden:	
	J 89,28	89,88	89,85 %.
2.	0,1990 g gaben 0,1874 g AgJ.		
	0,1695 g gaben 0,1180 g AgJ.		
	Berechnet für $C_6H_7NS_2 \cdot C_2H_5J$ :	Gefunden:	
	J 87,95	87,32	87,68 %.

## 2. Spaltung des Benzothiazolmethensulfids.

10 g Benzothiazolmethensulfid wurden bei 200°—230° mit Kaliumhydroxyd verschmolzen. Nach Ablauf der heftigen Reaktion wurde die Schmelze in Wasser gelöst, schwach angesäuert und darauf sodaalkalisch gemacht. Das aufschwimmende Öl von Monomethylaminothiophenol wurde in Äther aufgenommen, mit Wasserstoffsuperoxyd zum Disulfid oxydiert und dieses aus Ligroin (Siedep. 70°) umkrystallisiert. Schmp. 68°. Analyse des Disulfids:

0,1813 g gaben 0,4088 g $CO_2$ und 0,0985 g $H_2O$ .		
Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S_2$ :	Gefunden:	
C 60,80	60,74 %	
H 5,83	5,77 %	

## 3. Bestimmung des bleischwärenden Schwefels.

10 g Bleiacetat wurden in 200 ccm n/1-Natronlauge gelöst und in die siedende Lösung 0,3741 g Benzothiazolmethensulfid gegeben. Die Lösung färbte sich rasch schwarz unter Abscheidung von Schwefelblei. Nach 8 stündigem Kochen wurde von diesem abfiltriert, das Schwefelblei in Bleisulfat übergeführt und als solches gewogen.

Erhalten 0,6578 g $PbSO_4$ .	
Berechnet: 17,7 %	Gefunden: 18,6 % S.

4. Oxydation des Benzothiazolmethensulfids mit Salpetersäure.

50 g Benzothiazolmethensulfid wurden langsam unter Rühren bei 0°—10° in 100 ccm Salpetersäure und 50 ccm Wasser eingetragen. Gegen Ende der heftigen Reaktion schied sich eine dichte Salzmasse ab, die auf einem Filter gesammelt wurde. Der Filterinhalt wurde dann in wenig heißem Wasser gelöst und mit starkem Ammoniak versetzt. Das sich abscheidende Öl wurde von der wäßrigen Lösung getrennt und mit heißem Alkohol zum Krystallisieren gebracht. Nach Umkrystallisieren aus Benzol zeigten sie den Schmp. 202° des von Mühlau<sup>1)</sup> beschriebenen Iso- $\mu$ -methylbenzothiazols. Ausbeute: 15 g. Die wäßrige Lösung schied beim Stehen während mehrerer Wochen Krystalle ab, die aus sehr wenig Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Eigenschaft dieser Verbindung  $C_{16}H_{16}O_3N_2S_2$ , sich aus heiß gesättigter Lösung nur sehr langsam abzuscheiden, gestattete eine leichte Trennung vom mitgerissenen Iso- $\mu$ -benzothiazol, da dieses beim Abkühlen sofort ausfiel, während die neue Base erst nach Impfen und Reiben auskrystallisierte. Schmp. 107°—108°, Tafeln in Form von Parallelogrammen. Ausbeute: 20 g. Leicht löslich in allen organischen Mitteln, außer in Äther, unlöslich in 20 Prozent. Salzsäure, in der sich das Iso- $\mu$ -benzothiazol sehr leicht löst, und in Alkalien.

0,1846 g gaben 0,2891 g  $CO_2$  und 0,0628 g  $H_2O$ .  
 0,2584 g gaben 0,5509 g  $CO_2$  und 0,1128 g  $H_2O$ .  
 0,2162 g gaben 16,0 ccm N bei 21° und 749 mm.  
 0,2141 g gaben 0,2746 g  $BaSO_4$ .  
 0,2095 g gaben 0,2681 g  $BaSO_4$ .  
 0,1281 g gaben 0,1776 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2S_2$ :		Gefunden:		Mol.-Gew.
C	57,78	58,58	58,14 %	ber. 382
H	4,86	5,22	4,86 "	gef. 380
N	8,45		8,46 %	gef. 384
S	19,29	17,68	17,57	19,81 %

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

1. Lösungsmittel Benzol, molekulare Erniedrigung 51.

Lösungsmittel	Substanz	$\Delta$	Mol.-Gew.
7,7648	0,1876	0,280	380
	0,2583	0,490	370

<sup>1)</sup> Ber. 21, 65.

206 Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

2. Lösungsmittel Naphtalin, molekulare Erniedrigung 69.

Lösungsmittel	Substanz	d	Mol.-Gew.
16,9260	0,0949	0,111	884
	0,1842	0,211	858

Beim Schmelzen mit Kali entstand Monomethylanilin (identifiziert nach Behrens<sup>1)</sup> mikrochemisch), Methylaminothiophenol (gab das Disulfid vom Schmp. 68°) und Ameisensäure (nachgewiesen mit Quecksilberoxyd).

Jodjodwasserstoff führt die Base in ein braungrünes Hyperjodid über, das ölig ausfällt, wenn man die Base mit dem Reagens erwärmt. Es krystallisiert aus Alkohol in konzentrischen Nadeln vom Schmp. 150°—151°.

Die Jodbestimmung wurde ausgeführt, indem die Substanz mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde.<sup>2)</sup> Sie ergab:

0,1628 g gaben 0,1822 g AgJ.

0,1794 g gaben 0,2014 g AgJ.

Berechnet für  $C_{10}H_{14}O_2N_2S_2J_4$ :

J 60,61

Gefunden:

60,56 60,68 %.

Jodwasserstoff und Phosphor spalten aus der Basis keinen Schwefel als Schwefelwasserstoff ab; verdünnte Säuren lösen sie langsam beim Kochen, indem Ameisensäure frei wird.

Sulfurierung des Benzothiazolmethensulfids.

50 g Benzothiazolmethensulfid wurden langsam und unter Kühlung in 500 g rauchende Schwefelsäure von 25% Anhydrid eingetragen und das Gemisch 8 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde auf 600 g Eis gegossen und die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle über Filz abfiltriert. Diese wurden dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und Chlorwasserstoff in der Wärme eingeleitet. Beim Abkühlen schieden sich die flachen Nadeln der Sulfosäure eng verfilzt ab. Schmp. 134°. Ausbeute 46 g.

0,2222 g gaben 0,2908 g CO<sub>2</sub> und 0,0485 g H<sub>2</sub>O.

0,2187 g gaben 0,2856 g CO<sub>2</sub> und 0,0488 g H<sub>2</sub>O.

0,2100 g gaben 9,9 ccm N bei 19° und 746 mm.

0,2191 g gaben 10,5 ccm N bei 19° und 750 mm.

<sup>1)</sup> Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse III. S. 6.

<sup>2)</sup> Skraup u. Schubert, Monatsh. 12, 680.



Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols. 207

0,2570 g gaben 0,6960 g BaSO<sub>4</sub>.

0,1918 g gaben 0,5160 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>:

	Berechnet	Gefunden:	
C	86,74	85,69	85,60 %
H	2,69	2,19	2,24 „
N	5,87	5,41	5,58 „
S	36,81	37,18	36,94 „

0,2900 g verbrauchten 2,12 ccm n/2-NaOH. Ber. 2,22 ccm.

0,2278 g verbrauchten 2,88 ccm n/2-NaOH. Ber. 2,50 ccm.

Die Benzothiazolmethensulfidsulfosäure bildet farblose Nadeln, unlöslich in organischen Mitteln, sehr leicht in Wasser.

Die Alkalisalze sind verhältnismäßig schwer löslich; sie krystallisieren in großen Tafeln aus Wasser. Das Baryumsalz löst sich sehr schwer, auch in heißem Wasser, und krystallisiert in feinen Schuppen.

Eine Baryumbestimmung ergab:

0,1744 g gaben 0,0599 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Ba:

	Berechnet	Gefunden:	
Ba	20,89	20,22	21,18 %

Das Silbersalz bildet weiße Nadeln, die sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisieren lassen, beim Trocknen sich aber ein wenig färben.

0,2038 g gaben 0,0648 g Ag.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>.Ag:

	Berechnet	Gefunden:
Ag	29,92	31,80 %

Das Mercurisalz ist stark visköse (vgl. S. 191).

Spaltung der Benzothiazolmethensulfidsulfosäure.

1. Bestimmung des bleischwärenden Schwefels, vgl. S. 204.

0,8957 g Kaliumsalz gaben 1,0403 g PbSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
S	10,71	13,10 %

2. Darstellung der Methylaminothiophenolsulfosäure. 25 g Baryumsalz wurden mit 100 g Ba(OH)<sub>2</sub> + 8H<sub>2</sub>O und 300 g Wasser 6 Stunden lang gekocht. Nachher wurde vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat heiß abfiltriert und das Filtrat rasch abgekühlt, wodurch die Hauptmenge des Baryts sich abschied. Das Filtrat vom Baryt wurde mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt, vom Baryum-

## 208 Rasso, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

sulfat befreit und rasch eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich lange Nadeln ab, die aus konzentrierter Salzsäure, dann aus sauerstofffreiem Wasser umkrystallisiert wurden.

Farblose Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich, zersetzen sich bei 237°.

0,3995 g gaben 0,5628 g CO<sub>2</sub> und 0,1469 g H<sub>2</sub>O.

0,3949 g gaben 0,5628 g CO<sub>2</sub> und 0,1467 g H<sub>2</sub>O.

0,2092 g gaben 11,4 ccm N bei 28° und 754 mm.

0,1890 g gaben 0,3498 g BaSO<sub>4</sub>.

0,2856 g gaben 0,5919 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>:

C 88,31

H 4,14

N 8,40

S 29,25

Gefunden:

88,61 88,78 %

4,11 4,15 "

8,25 " "

28,46 28,41 "

0,3822 g verbrauchten 15,14 ccm n/5-Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 15,15 ccm.

0,2200 g verbrauchten 9,98 ccm n/5-Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 10,03 ccm.

Salze: Die Alkalisalze sind leicht löslich.

Baryumsalz: leicht löslich.

Kobalt: tiefgrüne Färbung, durch Einleiten von Sauerstoff entfärbt.

Nickel: rotbraune Färbung.

Quecksilbersalz: stark viskös.

### 3. Disulfid der Methylaminothiophenolsulfosäure.

Das Disulfid wurde dargestellt, indem eine wäßrige Lösung der Methylaminothiophenolsulfosäure 10—15 mal zur Trockne verdampft wurde. Es schieden sich kurze, gelbe Nadeln ab, die aus wenig Wasser umkrystallisiert wurden. Die Identität wurde, da die Elementaranalyse wegen des geringen Unterschiedes zwischen der Zusammensetzung des Thiophenols und des Disulfids nicht beweiskräftig gewesen wäre, durch eine Titration festgestellt.

0,1806 g verbrauchten 3,10 ccm n/5-Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 2,99 ccm.

0,2442 g verbrauchten 5,68 ccm n/5-Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 5,60 ccm.

Die Disulfidsulfosäure bildet ein sehr schwer lösliches Baryumsalz, das in kleinen Nadeln krystallisiert. Auch die Alkalisalze, das Aluminium- und Magnesiumsalz sind bedeutend schwerer löslich als die Salze der Thiophenolsulfosäure. Das Kobaltsalz zeigt keine so auffallende Färbung, wie das der Thiophenolsulfosäure.

4. Reduktion der Methylaminothiophenolsulfosäure.

6 g Methylaminothiophenolsulfosäure wurden mit 10 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 1 g Phosphor am Rückflußkühler gekocht, bis die anfangs sehr lebhaft entwickelte Schwefelwasserstoffentwicklung mit Bleipapier nicht mehr nachzuweisen war (4 Stunden). Dann wurde vom überschüssigen Phosphor getrennt und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Dabei schied sich ein Brei von flachen Tafeln ab, die durch Filtrieren von dem Alkohol getrennt und dann aus wenig Wasser umkristallisiert wurden. p-Methylaminobenzolsulfosäure vom Zersetzungs-Punkt 244°.

0,2718 g gaben 0,4966 g CO<sub>2</sub> und 0,1170 g H<sub>2</sub>O.

0,1962 g gaben 0,3208 g CO<sub>2</sub> und 0,0848 g H<sub>2</sub>O.

0,2001 g gaben 0,2415 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS:

C	44,9
H	4,8
S	17,1

Gefunden:

48,85	44,69 %
4,86	4,70 "
16,57	"

Löslichkeitsbestimmung bei 18°:

100 ccm hielten 11,58 g Säure

100 ccm hielten 12,19 g Säure.

Beim Erwärmen mit wässriger Chromsäurelösung färbt sich die Flüssigkeit dunkel; es tritt ein Geruch nach Chinon auf, das mit Äther ausgezogen werden konnte und mikrochemisch<sup>1)</sup> durch Überführung in die Chinhydrone mit Resorcin und mit β-Naphtol nachgewiesen wurde.

Einwirkung von Salpetersäure auf Benzothiazolmethansulfidsulfosäure:

Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure.

20 g Benzothiazolmethansulfidsulfosäure wurden in einem hohen Becherglase in wenig Wasser gelöst und dann tropfenweise Salpetersäure (1,4) hinzugegeben. Beim Zusatz der ersten Tropfen erfolgte die Reaktion unter Entwicklung von Stickoxyden und Braunfärbung der Flüssigkeit, bisweilen von selbst, meist erst nach schwachem Erwärmen. Es wurde nun so lange Salpetersäure zugetropft, bis auf Zusatz eines weiteren Tropfens die Flüssigkeit nicht mehr aufbraute. Die Färbung war zur

<sup>1)</sup> Behrens, Anleitung I, S. 51.

210 Rasso, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

gleichen Zeit wasserhell geworden. Dann wurde abgekühlt und eventuell geimpft oder mit einem Glasstabe gerieben. Sofort erstarrte die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei. Unter dem Mikroskop zeigten sich lange Nadeln, vermischt mit dicken, kurzen, stark lichtbrechenden Krystallen. Im Filtrat ließ sich Schwefelsäure nachweisen, die in zwei Fällen mit Chlorbaryum ausgefällt und gewogen wurde:

0,7166 g gaben 0,7088 g BaSO<sub>4</sub>.  
0,5462 g gaben 0,5887 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
S	12,28	13,57 13,40 %

Die abfiltrierten Krystalle wurden aus viel Wasser von 50° umkrystallisiert, wobei nur Nadeln erhalten wurden.

0,1697 g gaben 0,2417 g CO<sub>2</sub>, 0,0546 g H<sub>2</sub>O und 0,3804 g BaSO<sub>4</sub> (Dennstedt).

0,3321 g gaben 0,5072 g CO<sub>2</sub> und 0,1027 g H<sub>2</sub>O.

0,1542 g gaben 0,2846 g CO<sub>2</sub> und 0,0468 g H<sub>2</sub>O.

0,1789 g gaben 10,0 ccm N bei 17° und 748 mm.

0,1784 g gaben 9,9 ccm N bei 17° und 751 mm.

0,1168 g gaben 0,2314 g BaSO<sub>4</sub> (Bombenrohr).

0,1688 g gaben 0,3348 g BaSO<sub>4</sub> (Bombenrohr).

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S:	Gefunden:
C	41,88	40,27 41,65 41,47 %
H	3,08	3,73 3,46 3,40 „
N	6,18	6,48 6,46 „
S	27,97	27,71 27,92 27,23 „

Seltsamerweise titriert sich die Säure ganz abnorm.

0,7588 g verbrauchten 29,27 ccm n/5-Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 16,55 ccm.

0,7085 g verbrauchten 27,54 ccm n/5-Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 15,46 ccm.

0,4735 g verbrauchten 18,40 ccm n/5-Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 10,83 ccm.

Schon beim Titrieren wird die Säure zum Teil durch Wasseraufnahme in Formylmethylaminothiophenylsulfosäure verwandelt. Beim Ansäuern wird die Iso- $\mu$ -methylbenzothiazol-sulfosäure größtenteils zurückgebildet, während sich ein geringer Teil der Formylverbindung unter Ameisensäurebildung zersetzt. Die Ameisensäure wurde bestimmt, indem 0,7588 g Säure, die zur Neutralisierung 29,27 ccm n/5-Ba(OH)<sub>2</sub> (statt 16,55 ccm) verbrauchten, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden lang im Wasserdampfströme destilliert wurden. Das Destillat verbrauchte 2,25 ccm n/5-Ba(OH)<sub>2</sub>.

Die Alkalisalze sind leicht löslich und zersetzlich, da sie sich schnell in Ameisensäure und Methylaminothiophenolsulfosäure spalten. Deshalb geben sie auch mit Kobaltsalzen die tiefgrüne Färbung des Kobaltsalzes dieser Säure; nach dem Ausfällen dieses Kobaltsalzes oder nach Oxydation der Thiophenolsulfosäure mit Sauerstoff macht die grüne der roten Farbe des Kobaltsalzes der unveränderten Säure Platz.

Wurde die Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure mit wenig Wasser auf 100° erwärmt, so wandelte sie sich in kurze, stark lichtbrechende Prismen um. Sie wurden rasch auf einem Filter gesammelt und mit warmem und dann mit kaltem Wasser, darauf mit Alkohol und Äther gewaschen. Sie lösen sich in viel heißem Wasser und fallen je nach den Konzentrations- und Temperaturbedingungen als Nadeln (Hydrat) oder Prismen (Anhydrid) aus (vgl. S. 196); in organischen Mitteln sind sie unlöslich. Die Analysen erwiesen, daß diese Verbindung ein Anhydrid der Iso- $\mu$ -methylthiazolsulfosäure ist.

0,1974 g gaben 0,8204 g CO<sub>2</sub>, 0,0515 g H<sub>2</sub>O und 0,4241 g BaSO<sub>4</sub> (nach Dennstedt).

0,1429 g gaben 0,2872 g CO<sub>2</sub> und 0,0374 g H<sub>2</sub>O (nach Dennstedt).

0,2871 g gaben 0,8948 g CO<sub>2</sub> und 0,0682 g H<sub>2</sub>O.

0,2885 g gaben 0,8957 g CO<sub>2</sub> und 0,0586 g H<sub>2</sub>O.

0,1497 g gaben 8,8 ccm N bei 19° und 758 mm.

0,1414 g gaben 8,8 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> :		Gefunden:	
C	45,45	44,27	45,86 45,25 %
H	2,89	2,92	3,22 2,75 "
N	6,65	6,65	6,78 %
S	30,86	29,50	"

#### Spaltung der Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure mit Baryumhydroxyd.

20 g Säure wurden mit 100 g Ba(OH)<sub>2</sub> + 8H<sub>2</sub>O und 150 g Wasser 6 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde vom ausgeschiedenen Baryumhydroxyd abgesaugt, das Filtrat mit Schwefelsäure vom Baryum befreit, und die schwach schwefelsaure Lösung rasch eingeengt. Es schieden sich dann beim Abkühlen lange Nadeln ab, die aus ausgekochtem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie erwiesen sich durch den Zers.-Punkt 287°, durch die Salze und durch das Reduktionsprodukt mit Jodwasserstoff und Phosphor als identisch mit der aus dem Benzothiazolmethensulfid erhaltenen Säure. Ausbeute 6 g.

**Oxydation der Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung.**

Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung wird durch die Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure sofort in der Kälte reduziert. Dabei tritt eine Erwärmung auch der ziemlich schwachen Lösung um mehrere Grade auf. Dies Verhalten einer aus stark saurer Lösung durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Substanz ist sehr auffallend.

0,2272 g verbrauchten 9,35 ccm n/1-KMnO<sub>4</sub>.  
 0,2485 g verbrauchten 10,08 ccm n/1-KMnO<sub>4</sub>.  
 1,0298 g verbrauchten 47,19 ccm n/1-KMnO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> + 3O:	Gefunden:
Sauerstoff 0,0476 0,0509 0,2157 g	0,0449 0,0484 0,2265 g.
Gefundene Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Säure:	2,88 2,85, 8,15.

Um festzustellen, ob dieser Sauerstoff die Methylengruppe wegoxydiert, wurde folgendermaßen verfahren: 1,0298 g Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure wurden genau neutralisiert und mit 25 ccm Natriumcarbonatlösung versetzt, die 0,5152 g Natriumcarbonat enthielt. Dann wurde in einem 250 ccm-Meßkolben mit n/1-Permanganat in der Kälte titriert, bis bleibende Rötung der Flüssigkeit das Ende der Reaktion anzeigte. Es wurden 47,19 ccm n/1-KMnO<sub>4</sub> verbraucht. Durch gelindes Erwärmen wurde die Rötung zum Verschwinden gebracht, bis zur Marke aufgefüllt und nun nach Absitzenlassen des Mangansuperoxyds einmal 50 und einmal 100 ccm mit der Pipette herausgenommen und nach A. Classen durch Austreiben der Kohlensäure mit verdünnter Salzsäure und Wägen derselben der Gehalt an Kohlensäure bestimmt.

50 ccm Lösung lieferten 0,0506 g CO<sub>2</sub>.  
 Gehalt an CO<sub>2</sub> vor der Oxydation: 0,0584 g CO<sub>2</sub>.  
 100 ccm Lösung lieferten 0,1050 g CO<sub>2</sub>.  
 Gehalt an CO<sub>2</sub> vor der Oxydation: 0,1068 g CO<sub>2</sub>.

Es war also kein Kohlenstoffatom abgespalten worden.

Ebensowenig ließ sich Schwefelsäure oder schweflige Säure in der Lösung nachweisen. Um das Oxydationsprodukt selbst zu erhalten, wurde das Baryumsalz in verdünnt-wäßriger Lösung mit Baryumpermanganat in ganz geringem Überschuß versetzt. Nach einigem Stehen war auch diese Rötung verschwunden.

Von dem Manganschlamm wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein zäher, farbloser Sirup, der trotz langen Stehens nicht krystallisierte, auch nicht nach Zusatz von Alkohol oder anderen Lösungsmitteln. Wir lösten deshalb den Rückstand in Wasser und fällten das Baryum mit Schwefelsäure aus. Das Filtrat vom Baryumsulfat färbte sich beim Eindampfen langsam rot, bis schließlich eine dickliche, dunkelrote Masse entstand, aus der sich nach wochenlangem Stehen wenige lange, farblose Nadeln abschieden. Nun wurde mit Alkohol verdünnt, in dem die Nadeln nicht löslich waren, dann abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Nadeln reagierten stark sauer, lösten sich sehr leicht in Wasser und waren unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Da die ohnehin schon sehr geringe Menge durch Umkrystallisieren nicht zu reinigen war, mußte von einer Analyse und von weiteren Untersuchungen der Säure selbst abgesehen werden. Silbernitrat erzeugte in Lösungen des Natriumsalzes der Säure dunkelrote, schmierige Niederschläge, in Lösungen der Säure einen grauen, amorphen Niederschlag, den wir ebenfalls nicht weiter reinigen konnten. Er wurde nach dem Trocknen analysiert.

0,1336 g gaben 0,0976 g  $\text{CO}_2$ , 0,0258 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,0804 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}_2\text{Ag}$ :		Gefunden:
C	18,86	19,92 %
H	1,39	2,12 "
Ag	42,39	45,80 "

#### Iso- $\mu$ -methylbenzothiazol und Kaliumhydroxyd.

2 g Iso- $\mu$ -methylbenzothiazol wurden ganz ebenso wie das Benzothiazolmethensulfid mit 10 g Kaliumhydroxyd geschmolzen. Der Reaktionsverlauf war durchaus ähnlich, das Produkt wurde auf dieselbe Art und Weise isoliert und erwies sich als dasselbe Disulfid des Monomethylaminothiophenols vom Schmelzpunkt  $68^\circ$  und vom Erweichungspunkt  $64^\circ$ . Daneben entstand Ameisensäure. Eine kochende Lösung von 50 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  in 100 g Wasser spaltete 5 g Base erst nach 96 stündigem Kochen zu denselben Produkten.

2. Neue Derivate des o- und p-Toluthiazols;

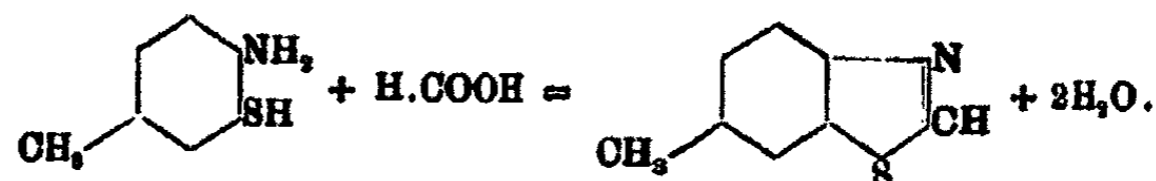
von

Berthold Rassow und Edwin Reim †.

Die in der vorbergehenden Arbeit von Rassow und Döhle beschriebenen Untersuchungen des Benzothiazols und seiner Derivate hatten zum Teil so überraschende Ergebnisse gehabt, daß es nötig erschien, durch die Prüfung des Verhaltens von im Benzolkern substituierten Derivaten des Benzothiazols unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet zu erweitern und zugleich manche Zweifel zu klären.

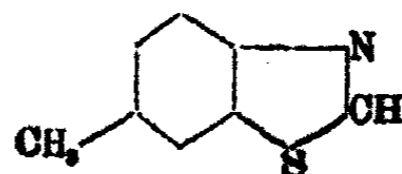
Wir unternahmen daher das Studium der Einwirkung von Schwefel auf die Dimethyltoluidine, um zu den Homologen des Benzothiazols, des Benzothiazolmethensulfids und des Iso- $\mu$ -methylbenzothiazols zu gelangen.

Von im Benzolkern substituierten Homologen des Benzothiazols war bisher nur das p-Toluthiazol dargestellt. Hess<sup>1)</sup> erhielt die Base durch Kondensation von 1-Amido-2-thio-4-kresol mit Ameisensäure:



Das von uns gewonnene Produkt der Einwirkung von Schwefel auf Dimethyl-o-toluidin erwies sich als o-Toluthiazol.

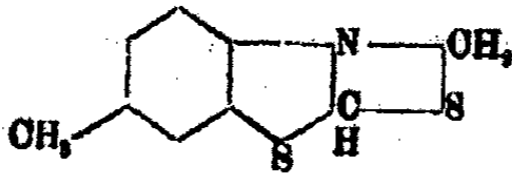
Die Einwirkung von Schwefel auf p-Dimethyltoluidin verläuft ganz so wie beim Dimethylanilin. Die Reaktionsprodukte bestehen in der Hauptsache aus Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, p-Toluidin und nur zum kleineren Teil aus den gesuchten Homologen des Benzothiazols und des Benzothiazolmethensulfids, dem p-Toluthiazol:



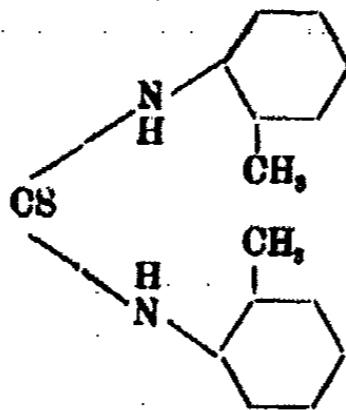
<sup>1)</sup> Ber. 14, 492 (1881).



Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols. 215  
 und dem p-Toluthiazolmethensulfid:



Das Dimethyl-o-toluidin reagiert aber mit Schwefel in mancher Beziehung anders. Es zeigte sich, daß das zum Stickstoff orthoständige Methyl in dieser Base den Eintritt des Schwefels in den Benzolring beträchtlich erschwert. Unter den organischen Reaktionsprodukten findet sich o-Toluidin in verhältnismäßig großer Ausbeute, o-Toluthiazol in sehr geringer Menge (höchstens 3% des Dimethyltoluidins) und o-Toluthiazolmethensulfid konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Statt dessen ließ sich eine kleine Menge s-Di-o-tolylsulfonharnstoff:



aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Bedenkt man, daß bei der Schwefelung dimethylierter Arylamine neben der Thiazolbildung stets ein Ersatz der beiden Methylgruppen durch Wasserstoff stattfindet und Schwefelkohlenstoff gebildet wird, so sind die Bedingungen für die Entstehung des Harnstoffs<sup>1)</sup> gegeben.

Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des o- und des p-Dimethyltoluidins stimmt gut zu den Ergebnissen der Untersuchungen Friedländers<sup>2)</sup> und Reuters<sup>3)</sup>, die die geringe Reaktionsfähigkeit des o-Dimethyltoluidins dartun. Sterische Hinderung durch die orthoständige Methylgruppe zeigte sich ferner, als wir von o- und von p-Toluthiazol unter gleichen Bedingungen die Jodmethylate darstellten. Dabei entstand das

<sup>1)</sup> Ber. 12, 1854 (1879); 33, 2727 (1900).

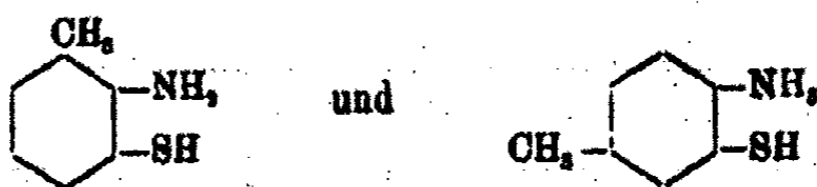
<sup>2)</sup> Wien. Mon. 19, 628 (1898).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 85, 489 (1912).

216 Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

Jodmethylat des p-Toluthiazols in theoretischer Ausbeute, das des o-Toluthiazols aber nur in sehr geringer.

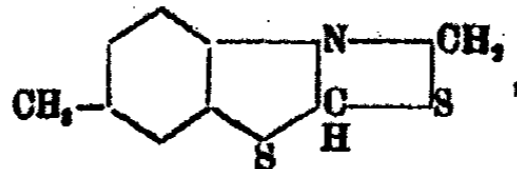
Bei der Kalischmelze werden die Toluthiazole leicht in Ameisensäure und die entsprechenden Aminothiophenole



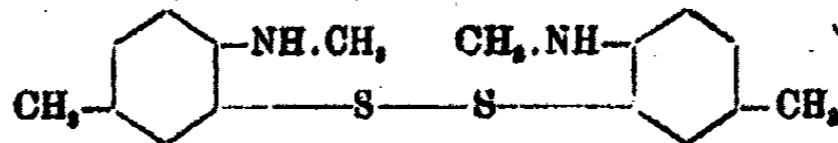
gespalten. Diese wurden in Form ihrer gut krystallisierenden Disulfide isoliert. Das Di-5-methyl-6-aminophenyldisulfid war bisher nicht beschrieben; die p-Verbindung zeigte die von Jacobson und Ney<sup>1)</sup> beschriebenen Eigenschaften.

Die Sulfonierung der beiden Toluthiazole erfolgt so leicht, daß ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit nicht nachgewiesen werden konnte; man erhält schon nach wenigen Minuten die Monosulfosäuren, von denen sich aber im Gegensatz zum Benzothiazol nur je eine als Reaktionsprodukt nachweisen ließ.

Das p-Toluthiazolmethensulfid,  $C_6H_9ONS$ ,



ist gerade wie die entsprechende Benzolverbindung eine so schwache Base, daß es nicht gelang, Salze in festem Zustand darzustellen. Sogar das Jodmethylat ist, im Unterschied zu dem Benzolderivat, leicht zersetzlich. Es wird aber wie dieses durch Kochen mit Baryumhydroxyd langsam, in der Kalischmelze sehr glatt gespalten in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Methylaminothiokresol. Dieses ließ sich in Form eines Disulfids



isolieren.

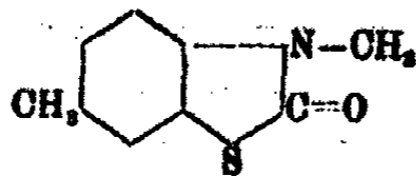
p-Toluthiazolmethensulfid reagiert im Gegensatz zu der Benzolverbindung sehr leicht mit rauchender Schwefelsäure. Die entstehende Monosulfosäure läßt sich aber nur schwierig

<sup>1)</sup> Ber. 22, 908.

und unter großen Substanzverlusten rein darstellen. Die Sulfo-  
gruppe ist, wie wir später nachweisen werden, in Nachbarschaft  
zur Methylgruppe eingetreten und steht wahrscheinlich in  
Orthostellung zum Thiazolschwefel.

Bei der Behandlung von p-Toluthiazolmethensulfid mit  
Bromwasser wird ein Atom Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert  
und es entsteht unter Sauerstoffaufnahme eine Base  $C_9H_9ONS$ .  
Diese unterscheidet sich also von dem Ausgangsmaterial da-  
durch, daß ein Atom Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist;  
sie vermag noch Brom zu einem unbeständigen, ziegelroten  
Perbromid zu addieren.

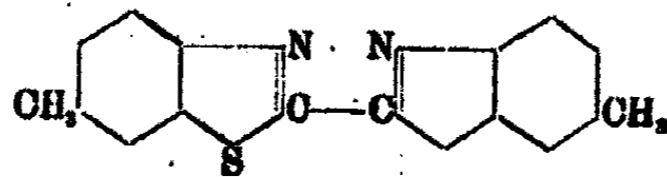
Die Konstitution dieser Basis aufzuklären, ist uns nicht  
gelingen. Jodwasserstoff greift sie nicht an; die Thiazolgruppe  
ist also noch vorhanden. Ein Körper von der Konstitution:



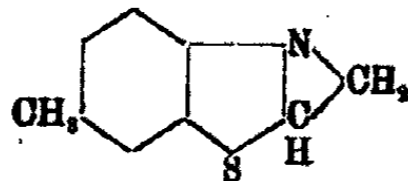
scheint nicht entstanden zu sein. Denn die Carbonylgruppe  
ließ sich nicht nachweisen; die Kalischmelze ergab keine faß-  
baren Produkte.

#### Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazol.

Durch Oxydation des Methensulfids mit Salpetersäure ent-  
steht, außer einer sehr geringen Menge Di-p-toluthiazol,



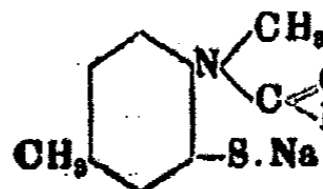
das Parahomologe des Iso- $\mu$ -methylbenzothiazols in Form des  
sauren Sulfats. In Anlehnung an Möhlaus Formel für das  
entsprechende Benzolderivat wurde die Formel



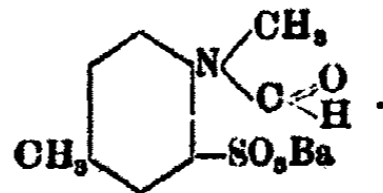
aufgestellt. Die Isolierung der freien Basis gestaltete sich sehr  
schwierig, da sie sehr leicht oxydierbar und schwer zum Kry-  
stallisieren zu bringen ist. Es gelang nicht, die für eine

218 Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

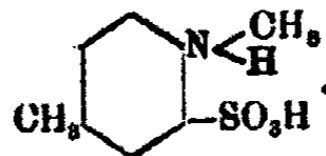
Analyse nötige Menge reiner Substanz darzustellen. Bei der Titration des sauren Sulfats oder des Chlorhydrats, die beide gut krystallisierende, beständige Salze sind, wurde mit Phenolphthalein als Indikator ein Äquivalent Alkali mehr verbraucht, als der Theorie entspricht. Daraus geht hervor, daß in der Base ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden ist. In der Tat gelang es, ein Natriumsalz von der Formel  $C_6H_7NSNa + 2H_2O$  darzustellen, dessen Krystallwasser jedoch nur zum Teil ohne Zersetzung des Salzes auszutreiben war. Wir betrachten dieses Salz als Formylmethylaminothiokresol-Natrium,



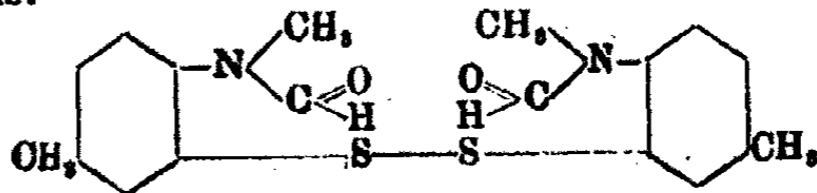
Für die Formel sprechen dieselben Gründe, wie für die der Salze der Iso- $\mu$ -methyl-benzothiazolsulfosäure (vgl. S. 195). In der Tat läßt sich die Basis zum Unterschied ihres Homologen aus der Benzolreihe in alkalischer Lösung mit Permanganat glatt oxydieren. Das Oxydationsprodukt konnte in Form seines Baryumsalzes isoliert und analysiert werden:



Beim Ansäuern in der Hitze wird die Ameisensäure abgespalten und man erhält Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1,4,2):



Die Lösungen des Natriumsalzes des Formylmethylaminothiokresols oxydieren sich an der Luft unter Abscheidung weißer Krystalle zu dem Disulfid des Formylmethylaminothiokresols:



Natriumamalgam führt das Disulfid wieder in die Thiokresolverbindung zurück. Jodwasserstoff dagegen reduziert in

der Siedehitze zu Schwefelwasserstoff und Formylmethyltoluidin. Auch hier bestätigt sich, was schon in der vorhergehenden Arbeit erwähnt wurde, die leichte Spaltbarkeit des Thiazolringes durch Alkalien, wenn das zum Stickstoff paraständige Wasserstoffatom besetzt ist.

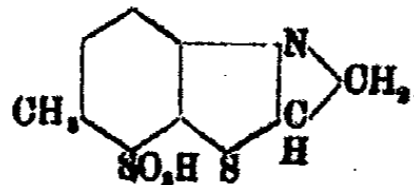
Das Silbersalz der Formylform ließ sich mit Jodmethyl umsetzen; der entstandene Äther ist jedoch so leicht zersetzlich, daß er nicht analysenrein dargestellt werden konnte. Immerhin ergaben die Analysen, auch der unreinen Substanz, annähernde Werte für einen Thioäther.

#### Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure.

Oxydiert man die p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure mit Salpetersäure, so entsteht Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure. In weit besserer Ausbeute erhält man sie, wenn man das Methensulfid zum Sulfat des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols oxydiert und dieses sulfoniert. Sie entsteht auch bei der Sulfonierung des Natriumsalzes der Säureform des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols.

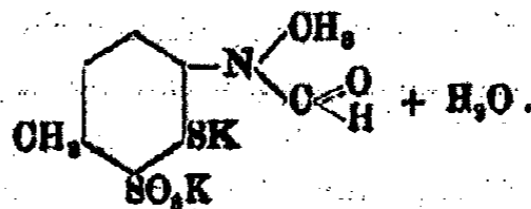
Die Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure löst sich in Säuren und Alkalien, reagiert aber gegen Lackmus und Methylorange neutral und läßt sich im Gegensatz zu der zweibasischen Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure überhaupt nicht titrieren. Die Sulfogruppe ist der paraständigen Methylgruppe im Benzolkern benachbart, wie wir weiter unten nachweisen werden.

Die Analysen stimmen auf die Formel  $C_9H_9O_3NS_2$ , so daß die Formel einer normalen Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure:

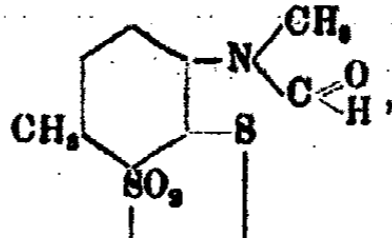


angenommen werden sollte. Damit stimmt aber nicht die Tatsache, daß sie neutral reagiert, und die Zusammensetzung ihres leicht zersetzlichen und nur durch konz. Kali darstellbaren Kaliumsalzes:  $C_9H_7O_3NS_2K_2 + 2H_2O$ ; das Krystallwasser war bei  $160^\circ$  noch nicht auszutreiben und bei höherer Temperatur zersetzte sich das Salz. Es hat also höchstwahrscheinlich die Formel:

220 Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

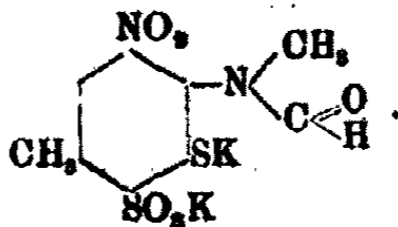


Wasser zersetzt das Salz in seine Bestandteile, Kalilauge und Säure. Die neutrale Reaktion der Säure kommt nun höchstwahrscheinlich durch eine Anhydrierung derart zustande, daß sie eine Verbindung von folgender Formel ist:



eine Formel, die noch wahrscheinlicher wird durch die unten beschriebene Entdeckung, daß die Sulfosäuregruppe der Methylgruppe benachbart ist. Der Grund, weshalb die Säure nicht noch ein zweites Molekül Wasser abspaltet, wie die Sulfosäure der Benzothiazolreihe, ist mit dieser Formel nicht aufgeklärt.

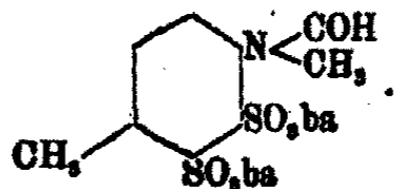
Die Einführung einer zweiten negativen Gruppe in das Molekül ließ die Säurenatur der Verbindung nicht stärker hervortreten. Durch Nitrierung erhielten wir eine Nitroverbindung  $C_9H_8O_3NS_2 \cdot NO_2$ , deren tiefrotes Kaliumsalz von der Formel  $C_9H_8O_3N_2S_2K_2$  auch erst durch konz. Kali entstand:



Die Stellung der Nitrogruppe ist nicht bestimmt.

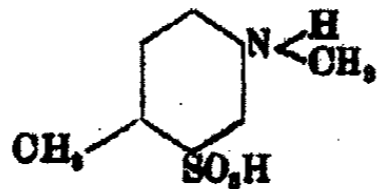
Oxydation der Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure.

Durch Oxydation der Säure mit Baryumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit erhält man das Baryumsalz einer Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure (1,4,2,3):

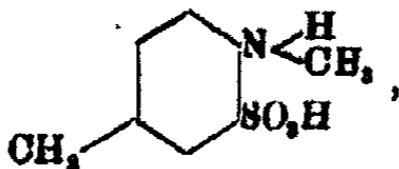


Die freie Säure ist nicht beständig, sondern spaltet bei der Behandlung mit Wasserdampf außer der Formylgruppe eine

Sulfogruppe ab. Die dabei entstehende Monomethyl-p-toluidin-sulfosäure (1, 4, 8):



ist mit der durch Oxydation des Baryumsalzes der Säureform des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols gewonnenen Sulfosäure



deren Sulfogruppe zweifellos in Orthostellung zum Stickstoff steht, nicht identisch. Demnach ist in der Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure (1, 4, 2, 8) durch Wasserdampf die zum Stickstoff orthoständige Sulfogruppe abgespalten worden und die nicht abgespaltene Sulfogruppe der Monomethyl-p-toluidin-sulfosäure (1, 4, 8) steht in Orthostellung zur Methylgruppe. Somit ist in der Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure und in der p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure die Sulfogruppe der Methylgruppe benachbart.

#### Experimenteller Teil.

##### 1. Einwirkung von Schwefel auf Dimethyl-o-toluidin.

In zwei gewogene Jenaer 1 Liter-Retorten werden je 800 g Dimethyl-o-toluidin<sup>1)</sup> und 980 g Schwefel eingefüllt und zum ruhigen Sieden erhitzt. Die in Mengen entweichenden stinkenden Gase werden zur Verbrennung von unten in einen Bunsenbrenner geleitet, der mit der Mündung des Retortenhalses verbunden ist. Nach etwa 24 stündigem Erhitzen wird die bisher durch verbrennende Schwefelverbindungen blau erscheinende Bunsenflamme leuchtend, ein Zeichen, daß die Reaktion beendet ist.

<sup>1)</sup> Das Dimethyl-o-toluidin wurde uns in lebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt, wofür wir der Firma auch an dieser Stelle danken. Das technische Produkt wurde mit Pottasche getrocknet und einmal destilliert.

## 222 Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

Durch ein 1,20 m langes Luftkühlrohr wird der Retorteninhalt in eine gewogene Vorlage destilliert. Diese ist mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr die entweichenden übelriechenden Gase einem Bunsenbrenner zuführt. Aus 1600 g o-Dimethyltoluidin und 1920 g Schwefel gewannen wir 960 g eines übelriechenden Destillats und 440 g Harz, das beim Erkalten zu einem spröden Asphalt erstarrte.

### Untersuchung von 860 g Rohöl.

Da das Öl nach längerem Stehen in einer Kältemischung keinen festen Stoff abschied, wurden 860 g Rohöl in einem 10 Liter-Standgefäß mit etwa der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Bis auf eine kleine Menge fein verteilter Öltröpfchen ging alles in Lösung. Unter Nichtbeachtung der öligen Suspension versetzten wir die salzsaure Lösung mit etwa 10 l Wasser. Nach eintägigem Stehen wird die klare Flüssigkeit von dem am Boden liegenden zähen Öl abgehebert, das Öl mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit Äther ausgeschüttelt. Die stinkende saure Flüssigkeit, die die Basen enthält, deren Chlorhydrate durch Wasser nicht hydrolysiert wurden, scheidet auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge ein übelriechendes Öl ab. Nach Ablassen der wäßrigen Flüssigkeit wird das Öl gewaschen, mit Pottasche getrocknet und destilliert. Die Hauptfraktion siedet bei 202° bis 205°, die mittlere bei 205°–220°, der Rest von 220° ab. Die Destillate (470 g) riechen nach o-Toluidin.

### Nachweis von o-Toluidin in der Hauptfraktion.

Die Hauptfraktion wird mit verdünnter Salpetersäure geschüttelt. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Nitrat wird die freie Base durch Wasserdampfdestillation aus alkalischer Flüssigkeit und Ausschütteln gewonnen. Die quantitative Diazotierung der Amidogruppe des o-Toluidins ergab:

0,5786 g verbrauchten 41,80 cem  $\text{NaNO}_2$ .

Berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{.NH}_2$ :  
 $\text{NH}_2$  14,9

Gefunden:  
14,6% .



Eine weitere Probe wird durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsperoxyd in s-Di-o-tolylsulfoharnstoff<sup>1)</sup> übergeführt, der nach wiederholtem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 165° zeigte.

Die ätherische Lösung des zähen Öles wird mit Pottasche getrocknet, der Äther aus einem großen Kolben abdestilliert und das Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Es geht sehr langsam ein zu Tränen reizendes, übelriechendes Öl über. Nach langem Stehen in der Kälte klärt sich das trübe Destillat. Das am Boden liegende Öl wird im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, in Äther gelöst und mit Pottasche getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird das Öl mit Petroläther versetzt und durch Kratzen die Abscheidung weißer Krystalle eingeleitet. Von den über Nacht ausgeschiedenen Krystallen, s-Di-o-tolylsulfoharnstoff, wird abfiltriert; sie werden mit Petroläther, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 4 g.

Das von dem Harnstoff befreite Öl siedet zwischen 140° bis 270° und wird zur weiteren Reinigung in dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gelöst. Unter Kühlung eingeleiteter Chlorwasserstoff fällt einen rötlichen Brei von langen Nadeln. Er wird abgesaugt, mit wenig gekühltem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 30 g rosa gefärbtes, geruchloses o-Toluthiazolchlorhydrat = 24 g o-Toluthiazol.

Das rotbraune, alkoholisch-salzsaurer Filtrat des o-Toluthiazolchlorhydrats gibt mit Äther noch etwas rötlich gefärbtes Salz. Das Filtrat hinterläßt nach dem Verdunsten des Alkohols eine kleine Menge rotes, übelriechendes Öl, das mit Wasserdampf überdestilliert wird. Das übergehende, eigenartig riechende Öl erstarrt in dem wäßrigen Destillat beim Stehen und ist mit dem früher abgeschiedenen Harnstoff identisch.

Aus dem Chlorhydrat gewinnt man die freie Base, o-Toluthiazol, durch Wasserdampfdestillation aus alkalischer Flüssigkeit als ein farbloses schweres chinolinartig riechendes Öl, das bei 252°—258° (unkorr.) siedet.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2727 (1900).

224 Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

0,2250 g gaben 0,5828 g CO<sub>2</sub> und 0,0961 g H<sub>2</sub>O.

0,1985 g gaben 15,2 ccm N bei 18° und 764 mm.

0,1218 g gaben 0,1929 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS:

C 64,89

H 4,78

N 9,40

S 21,51

Gefunden:

64,62 %

4,78 „

9,42 „

21,76 „

**Eigenschaften des o-Toluthiazols.**

o-Toluthiazol ist eine in verdünnten (2/n) Säuren lösliche schwache tertiäre Base, deren Salze schon an feuchter Luft hydrolysiert werden. Schwerlösliche Verbindungen:

Chlorhydrat: lange Nadeln, aus Alkohol unter teilweiser Abspaltung von Chlorwasserstoff umkrystallisierbar, in Äther schwerlöslich.

Pikrat: rhombische Blättchen.

Chloroplatinat: gelbe lange Nadeln.

Chloraurat: Nadeln.

Ferrocyanat: aus Alkohol hellgrüne rechteckige Blättchen, in Äther unlöslich, ohne Schmelzpunkt.

Zinnchlorürdoppelsalz: rhombische Prismen.

Quecksilberchloriddoppelsalz: sechseckige Blättchen, in Alkohol und Äther ziemlich löslich.

Jodmethylat: aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. ca. 201°—208°. Bildet sich zum Unterschied von p-Toluthiazol unter gleichen Bedingungen nur in sehr kleiner Menge (s. S. 215).

**Kalischmelze des o-Toluthiazols (D.).**

In einem Jenenser Reagenzglas werden 10 g Kaliumhydroxyd mit einigen Tropfen Wasser aufgeschmolzen und langsam 2 g o-Toluthiazol zugegeben. Es entsteht eine heftige Reaktion; nach dem Erkalten läßt sich das Aminothiokresolkalium leicht von dem Überschuß des Kaliumhydroxyds trennen, in dem Ameisensäure nachgewiesen werden kann. Die wäßrige Lösung des Aminothiokresolkaliums gibt beim Versetzen mit Wasserstoffsperoxyd direkt das Disulfid, das aus Alkohol von 60% in langen, schwach gelbgrün gefärbten Nadeln krystallisiert. Schmelzp. 68°.

**Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf o-Toluthiazol bei 100°.**

Die freie Base oder ihr Chlorhydrat wird unter Schütteln langsam in die achtfache Menge rauchender Schwefelsäure

(ca. 25% Anhydrid) eingetragen und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine mit Natronlauge erwärmte Probe nicht mehr nach der Base riecht. Nach Abkühlen wird auf Eis (für 1 Teil rauchende Schwefelsäure 1 Teil Eis) gegossen und der Krystallbrei nach längerem Stehen abgesaugt. Die Sulfosäure wird einmal aus Wasser umkrystallisiert, mit wenig kaltem 96 prozent. Alkohol und Äther gewaschen und bei 50° getrocknet. Zur Untersuchung auf Isomere wurde die Mutterlauge mit überschüssigem Baryumcarbonat erwärmt, heiß filtriert, das Baryumsulfat gewaschen und das Filtrat eingengt. Eine geringe Menge Baryumsalz schied sich aus; es hat die gleiche Krystallform wie das aus der ersten Fraktion der Säure dargestellte. Durch Schwefelsäure wurde aus dem Baryumsalz die freie Säure gewonnen, die sich in nichts von der Hauptmenge unterscheidet. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Titration der o-Toluthiazolsulfosäure.

0,1791 g verbrauchten 7,24 ccm n/10-NaOH.

$C_7H_7O_2NS_2 + H_2O$ . Berechnet 7,15 ccm n/10-NaOH.

0,2389 (0,1886) g verbrauchten 10,50 (8,20) ccm n/10-NaOH.

$C_7H_7O_2NS_2$ . Berechnet 10,42 (8,28) ccm n/10-NaOH.

Eigenschaften der Säure.

Die o-Toluthiazolsulfosäure ist eine starke einbasische Säure, die aus heißer wässriger Lösung in prismatischen Nadeln mit 1 Mol. Wasser krystallisiert, das sie bei 105° verliert. Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich; schwer löslich ist das Silbersalz (lange Nadeln) und das Baryumsalz (sechseckige Blättchen). Beim Erhitzen verkohlt sie.

s-Di-o-tolyl-Sulfoharnstoff.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schmilzt die Substanz konstant bei 165°.

0,0321 g gaben 0,2112 g  $CO_2$  und 0,0453 g  $H_2O$ .

0,0919 g gaben 9,0 ccm N bei 23° und 745 mm.

0,1288 g gaben 12,5 ccm N bei 23° und 746 mm.

0,2096 g gaben 0,1916 g  $BaSO_4$ .

0,2638 g gaben 0,2408 g  $BaSO_4$ .

226 Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2S_2$		Gefunden:	
C	70,26	70,16	%
H	6,80	6,17	„
N	10,94	11,07	11,03 %
S	12,52	12,56	12,54 „

Der s-Di-o-tolyl-Sulfoharnstoff zeigte sämtliche in der Literatur angegebene Eigenschaften. Zur Ergänzung sei noch angeführt, daß er mit Wasserdampf flüchtig ist. Beim Erhitzen schmilzt und verdampft er und kondensiert sich in Nadeln. Der Dampf riecht fenchelartig.

2. Einwirkung von Schwefel auf Dimethyl-p-toluidin.

Dimethyl-p-toluidin<sup>1)</sup> wird mit Schwefel in der gleichen Weise und in gleichem Mengenverhältnis wie Dimethyl-o-toluidin erhitzt. Die Ausbeute an Rohöl ist ungefähr die gleiche. Sie ändert sich, wie es scheint, etwas mit der Stärke des Erhitzens. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich aus dem Rohöl Krystalle ab. Da die Ausscheidung unvollständig und das Absaugen des dicklichen stinkenden Öles sehr unangenehm ist, wird das Rohöl im Freien allmählich unter Rühren und Kühlen mit etwa dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich, scheidet einen gelben Brei ab und läßt merkaptanartig riechende Gase entweichen. Nach eintägigem Stehen wird der gelbe Brei durch eine große Nutsche mit Hartfilter abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen.

Der gelbe klebrige Niederschlag wird mehrmals nacheinander mit konzentrierter Salzsäure, verdünnter heißer Salzsäure, mit verdünntem und 98prozent. Alkohol verrieben und ausgewaschen, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 190 g Toluthiazolmethensulfid vom Schmp. 132°. Durch Umkrystallisieren unter Verwendung von Tierkohle erhält man schließlich ein farbloses, analysenreines Produkt vom Schmp. 134°.

Das salzsaure Filtrat vom Methensulfid enthält etwas Öl

<sup>1)</sup> Das p-Dimethyltoluidin wurde uns in lebenswürdiger Weise von den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. zur Verfügung gestellt, wofür wir der Firma auch an dieser Stelle danken. Das technische Produkt wurde mit Pottasche getrocknet und einmal destilliert.

suspendiert, das in einem Vorversuch mit Äther ausgeschüttelt und isoliert wurde. Die geringe Menge und der merkaptanartige, durchdringende Geruch erlaubten wie bei der entsprechenden o-Verbindung keine weitere Untersuchung. Unter Außerachtlassung des suspendierten Öles wurde das Filtrat mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Nach mehrtägigem Stehen des ca. 15 l betragenden Destillats sammelt sich ein Öl auf dem Boden des Standgefäßes. Es wird nach Abhebern der Hauptmenge des Wassers mit Äther ausgeschüttelt und in der üblichen Weise isoliert. Ausbeute: 320 g „Thiazolöl“.

Das trockne Thiazolöl wird in einem Batterieglas mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols versetzt. In diese Lösung läßt man unter Benutzung eines Rührwerks etwa 400 ccm gesättigte alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid allmählich einfließen. Alsbald erstarrt das Gemisch zu einem Brei von Nadeln. Nach Absitzen der Krystalle gibt eine Probe der überstehenden Flüssigkeit mit Sublimatlösung keine Fällung mehr. Der Niederschlag wird alsbald abgesaugt und mit wenig gekühltem Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird zunächst nicht weiter untersucht. Der Niederschlag wird in einer Schale mit absolutem Alkohol verrührt, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 220 g rohes Quecksilberchlorid-Doppelsalz = 80 g p-Toluthiazol.

Das rohe Doppelsalz wird noch einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Gepulvert suspendiert man es in einem Batterieglas in ca.  $\frac{1}{2}$  l absoluten Alkohols, sorgt durch einen rasch laufenden Rührer für feine Verteilung und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Absitzen des Quecksilbersulfids wird die Hauptmenge der Lösung abgehebert, der schlecht filtrierbare Sulfidschlamm abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Das nach Merkaptan riechende alkoholische Filtrat wird durch Abdestillieren konzentriert, der Rest in einer Schale zur Krystallisation an die Luft gestellt. Das auskrystallisierte p-Toluthiazolchlorhydrat wird auf dem Filter gesammelt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Titration des Chlorhydrats.

0,3748 (0,2606) g verbrauchten 19,60 (13,60) ccm n/10-NaOH.

$C_6H_7NS \cdot HCl$ . Berechnet 20,18 (14,05) ccm n/10-NaOH.

## 228 Rasso u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

Durch Wasserdampfdestillation aus alkalischer Flüssigkeit gewinnt man die freie Base. Sie wird durch Ausschütteln mit Äther isoliert und ist nach zweimaligem Destillieren ein schweres, angenehm riechendes, farbloses Öl vom Sdp. 255°.

### Analyse von p-Toluthiazol.

0,2080 g gaben 0,4804 g CO<sub>2</sub> und 0,0948 g H<sub>2</sub>O.

0,1912 g gaben 14,7 ccm N bei 12° und 764 mm.

0,1292 g gaben 0,2005 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS:		Gefunden:
C	64,39	64,80 %
H	4,78	5,10 „
N	9,40	9,26 „
S	21,51	21,32 „

**Eigenschaften.** p-Toluthiazol ist eine schwache, mit Wasserdampf flüchtige Base, deren Salze durch Wasser und Wärme leicht in die Komponenten gespalten werden. Es löst sich in verdünnten (2/n)-Säuren. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische oder ätherische Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in langen weißen Nadeln aus, die in Äther schwer löslich, in Alkohol ziemlich löslich, aus Alkohol unter geringer Spaltung umkrystallisierbar sind.

**Ferrocyanat:** aus Alkohol in prismatischen Säulen krystallisierendes hellgrünes Salz ohne Schmelzpunkt.

**Chloraurat:** gelbe Nadeln.

**Chloroplatinat:** prismatische Nadeln.

**Oxalat:** rhombische Prismen, in Äther schwer löslich.

**Zinnchlorürdoppelsalz:** Nadeln.

**Quecksilberchloriddoppelsalz:** Nadeln, aus Alkohol oder Benzol umkrystallisierbar; wird durch kochendes Wasser in die Komponenten gespalten.

**Jodmethylat:** schwere, gelbe, rechteckige Blättchen.

**Jodäthylat:** zersetliches Produkt, in schlechter Ausbente erhalten.

### Darstellung und Analyse des Quecksilberchlorid-doppelsalzes.

Das beim Zusammengießen einer alkoholischen Lösung der Base und einer gesättigten alkoholischen Sublimatlösung ausfallende Salz wird einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 193°—194° (unter Zersetzung). Durch

Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung des reinen Salzes wird Quecksilbersulfid in gut filtrierbarer Form gefällt.

0,8868 g gaben 0,2146 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NS.HgCl<sub>2</sub>:

Hg 47,82

Gefunden:

47,81 %.

#### Darstellung und Analyse des Jodmethylats.

1 g p-Toluthiazol wird im Reagenzglas unter Rückfluß mit 6 g Jodmethyl auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung trübt sich; nach ca. 1 stündigem Erwärmen wird der Krystallbrei mit Äther verdünnt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man Blättchen vom Schmp. ca. 198°—204°. Die Vermutung, daß beim Schmelzen Spaltung in die Komponenten einträte, wird dadurch bestätigt, daß in einem Schiffchen befindliches Jodmethylat beim Erhitzen auf 200° im Wasserstoffstrom p-Toluthiazol hinterläßt.

0,1886 g gaben 0,1528 g AgJ.

Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NS.CH<sub>2</sub>J:

J 48,60

Gefunden:

48,79 %.

#### Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei 100°.

Die Sulfonierung des freien p-Toluthiazols oder seines Chlorhydrats verläuft ebenso glatt und einheitlich, wie bei der o-Verbindung. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die reine Sulfosäure in langen, rhombischen Prismen.

#### Titration der Sulfosäure.

0,2744 g (0,2406 g) verbrauchten 12,00 (10,80) ccm n/10-NaOH.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>. Berechnet 11,97 (10,50) ccm n/10-NaOH.

Eigenschaften. Die p-Toluthiazolsulfosäure ist eine starke einbasische Säure, die beim Erhitzen verkohlt. Sie bildet in Wasser schwer lösliche Salze bei der doppelten Umsetzung ihres Natriumsalzes mit

Kupfersulfat: hellblaue, prismatische Säulen,

Cadmiumchlorid: rechteckige Blätter,

Zinnchlorür: rhombische Tafeln,

Silbernitrat: lange Nadeln.

230 Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

**Silbersalz.** Zu der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Säure wird konzentrierte Silbernitratlösung gegeben. Als bald scheiden sich zu Garben geordnete Bündel weißer Nadeln aus; sie werden aus Wasser umkrystallisiert.

0,1898 g verloren bei 180° 0,0070 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> Ag + H <sub>2</sub> O:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O 5,09	5,01 %

0,1828 g gaben 0,0428 g Ag.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> Ag:	Gefunden:
Ag 32,12	32,23 %

**Nachweis von p-Toluidin im Thiazolöl.**

p-Toluidin bildet in ätherischer Lösung ein schwer lösliches saures Oxalat, p-Toluthiazol nicht. Eine Probe Thiazolöl wird in dem doppelten Volumen Äther gelöst und ätherische Oxalsäure zugegeben, bis nichts mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet. Eine orientierende Titration ergab:

0,6495 g verbrauchten 62,45 ccm n/10-NaOH.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Berechnet 63,06 ccm n/10-NaOH.

Aus dem Oxalat wird durch Wasserdampfdestillation die freie Base gewonnen. Das in der Vorlage erstarrte p-Toluidin bildete nach einmaligem Umkrystallisieren aus 50 proz. Alkohol glänzende Blättchen, die bei 45° schmolzen.

**p-Toluthiazolmethensulfid. Analyse:**

0,2270 g gaben 0,4615 g CO<sub>2</sub> und 0,0964 g H<sub>2</sub>O.

0,2798 g gaben 17,8 ccm N bei 23° und 760 mm.

0,2411 g gaben 0,5729 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> :	Gefunden:
C 55,83	55,45 %
H 4,64	4,75 „
N 7,17	7,13 „
S 32,86	32,64 „

**Eigenschaften.** Die Verbindung löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Äther ist sie unlöslich; aus heißer, alkoholischer Lösung krystallisiert sie beim Abkühlen in farblosen Prismen, die bei 134° schmelzen. Sie ist ohne Zersetzung destillierbar. In verdünnten Säuren und konzen-



trierter Salzsäure ist sie unlöslich; in rauchender Salzsäure löst sie sich wenig unter Gelbfärbung der Lösung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und fällt bei Zusatz von Wasser in weißen Flocken wieder aus. Naszierender Wasserstoff wirkt auf die Verbindung kaum ein. Versetzt man eine heiße alkoholische Lösung der Verbindung mit einer heißen, verdünnten alkoholischen Sublimatlösung, so fällt ein in allen Lösungsmitteln schwer lösliches Quecksilberchloriddoppelsalz aus.

#### Kalischmelze des Methensulfids (D).

Bei der Kalischmelze analog der des o-Toluthiazols entstehen Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Methylamidothio-kresol, das als Disulfid isoliert wurde. Reingelbe Nadeln vom Schmp. 86°.

#### Darstellung und Analyse des Jodmethylats.

Das Methensulfid wird in Jodmethyl eingetragen, bis sich nichts mehr löst, und die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Bald scheidet sich ein Niederschlag aus. Da dieser zum Teil am Glase festsetzt, wird Alkohol zugegeben und bis zur Lösung erwärmt. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle werden zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen. Das Reaktionsprodukt bildet schwach gelbe, lange Prismen ohne scharfen Schmelzpunkt, die nicht gut ausgebildet sind. Der beim Umkrystallisieren auftretende üble Geruch deutet auf Zersetzung hin.

0,2015 g gaben 0,1870 g AgJ.

0,1848 g gaben 0,1252 g AgJ.

Berechnet für  $C_7H_7NS_2 \cdot CH_3J$ :

J 87,64

Gefunden:

86,75 85,88 %.

Die Beschaffenheit der Verbindung findet also auch in den Analysenzahlen ihren Ausdruck. Immerhin genügen sie zum Nachweis, daß p-Toluthiazolmethensulfid eine tertiäre Base ist. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 150° spaltet sich das Jodmethylat in die Komponenten.

#### Einwirkung von Schwefel auf Methensulfid.

Ein Gemenge von Methensulfid und gepulvertem Schwefel wird im Schiffchen im Luftbad erhitzt. Es entweicht etwas

232 Rasso u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

H<sub>2</sub>S; p-Toluthiazol bildete sich aber bei dieser Versuchsanordnung nur wenig.

#### Oxydation von p-Toluthiazolmethensulfid durch Bromwasser.

Das fein gepulverte Methensulfid wird in eine mit Bromwasser halb gefüllte Stöpselflasche eingetragen und gut durchgeschüttelt. Das verbrauchte Brom wird ersetzt, so daß die Flüssigkeit stets freies Brom enthält. Der orangefarbene Bodensatz muß öfters zerdrückt werden. Nun wird durch ein Hartfilter abgesaugt. Der Filterinhalt läßt sich nicht analysieren, da er sich beim Reinigen und Trocknen unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff zersetzt. Er wird deshalb in Wasser suspendiert und Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung eingeleitet. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und aus 50 Prozent Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 78°.

0,1788 g gaben 0,8849 g CO<sub>2</sub> und 0,0794 g H<sub>2</sub>O.

0,1701 g gaben 11,8 ccm N bei 17° und 748 mm.

0,1692 g gaben 0,2222 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NSO:

	Berechnet	Gefunden:
C	60,30	60,40 %
H	5,06	5,11 „
O	8,98	8,60 „
N	7,82	7,85 „
S	17,91	18,04 „

Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in verdünnten Säuren unlöslich, wenig löslich in konzentrierten. Jodmethyl, Jodwasserstoff, saure und alkalische Reduktionsmittel greifen nicht an. Die bei der Darstellung gebildete Schwefelsäure wurde in einem Falle gemessen:

0,1852 g Methensulfid ergaben 0,2244 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für ein Atom S: 16,42 %. Gefunden: 16,63 %.

#### Darstellung des Perjodids.

Das Methensulfid wird in heißem Alkohol gelöst und die Lösung mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt. Der rotbraune Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2033 g gaben 0,2115 g AgJ.

Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NS<sub>2</sub>J<sub>2</sub>:

	Berechnet	Gefunden:
J	56,53	56,28 %

**Eigenschaften.** Das Perjodid kristallisiert in rechteckigen, rotbraunen Blättchen. Es ist beständig gegen heißes Wasser; Natriumthiosulfat und Natronlauge entfärben es unter Bildung von Methensulfid.

**Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf p-Toluthiazolmethensulfid bei 100°.**

30 g Methensulfid werden unter Schütteln allmählich in die siebenfache Menge rauchender Schwefelsäure (25% Anhydrid) eingetragen. Die Sulfonierungsflüssigkeit erwärmt sich und Schwefeldioxyd entweicht. Nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist kein Methensulfid mehr nachweisbar: Eine Probe der Flüssigkeit löst sich in Alkohol auf. Die braune Masse wird nach dem Erkalten auf 200 g Eis gegossen und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Der gelbe Brei von Nadeln wird über Filz scharf abgesaugt.

Die Reinigung der Sulfosäure macht erhebliche Schwierigkeiten und führte nur zu einer geringen Menge analysereinen Stoffes. Die feuchte rohe Säure wird in Wasser unter Erwärmen gelöst und die gelbe Lösung durch Filtrieren vom Schwefel befreit. Durch Behandeln mit Tierkohle wird die Lösung nur langsam heller. Leitet man Chlorwasserstoff in die Lösung bis zur Sättigung und kühlt man die heiß gewordene Flüssigkeit ab, so scheiden sich gelbe Nadeln aus. Diese werden auf einem Hartfilter abgesaugt, mit rauchender Salzsäure gewaschen, und die Reinigung mit Tierkohle und Salzsäure so oft wiederholt, bis die Säure ziemlich weiß aussieht. Der Fortschritt der Reinigung wird durch Titration festgestellt. Die anhaftende Salzsäure wird im Vakuumexsikkator über Natronkalk entfernt.

0,1181 g verloren bei 105° 0,0188 g H<sub>2</sub>O.  
 Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O:      Gefunden:  
           H<sub>2</sub>O                    11,68                    11,68 %.

0,1142 g gebrauchten 3,70 ccm n/10-NaOH.

0,1216 g gebrauchten 3,90 ccm n/10-NaOH.

0,1440 g gebrauchten 4,60 ccm n/10-NaOH.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>H + 2H<sub>2</sub>O. Ber. n/10-NaOH: 3,67 3,91 4,63  
 Gef. n/10-NaOH: 3,70 3,90 4,60.

Die stark schwefelsaure Mutterlauge wird mit Baryumcarbonat neutralisiert. Das dadurch gewonnene Baryumsalz

284 Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

krystallisiert aus Wasser in Nadeln und gibt bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure und Einleiten von Chlorwasserstoff in das Filtrat vom Baryumsulfat eine Säure, die der eben beschriebenen gleich ist.

**Eigenschaften.** Die p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure ist eine starke einbasische Säure, die in Wasser und wasserhaltigen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Schwer löslich ist sie in konzentrierter Salzsäure und ca. 50 Prozent Schwefelsäure, unlöslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen verkohlt sie. Das Kalium- und das Natriumsalz krystallisieren aus konzentrierter wäßriger Lösung in schlecht ausgebildeten Nadeln. In Wasser schwer lösliche Salze:

Baryumsalz: lange Nadeln, aus wenig Wasser umkrystallisierbar.

Silbersalz: weiße Gallerte.

Quecksilbersalz: weiße Gallerte.

Kupfersalz: grüne Flocken.

Mangansalz: lange Nadeln.

Nickelsalz: hellgrüne Büschel von Nadeln.

Kobaltsalz: lange Nadeln.

Zinksalz: Bündel von Nadeln.

Bleisalz: feinkrystallinischer Niederschlag.

Oxydation der p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure mit Salpetersäure.

Die feuchte rohe Säure wird in einer Schale in wenig Wasser unter Erwärmen gelöst und in ein Becherglas filtriert. In die warme konzentrierte Lösung läßt man auf dem Wasserbade konzentrierte Salpetersäure (D. 1,4) unter Schütteln so lange eintropfen, bis keine Oxydation mehr erfolgt. Beim Verdünnen mit Wasser und Reiben fällt alsbald das Oxydationsprodukt aus, das nach längerem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit wenig Eiswasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Oxydationsprodukt: Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure farblos. Die in einem besonderen Versuch ermittelte Ausbeute bei der Oxydation wasserfreier, roher, gewogener p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure ergab eine Ausbeute an reiner Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure von 75% der Theorie.

0,1839 g gaben 0,3009 g CO<sub>2</sub> und 0,0848 g H<sub>2</sub>O.

0,2641 g gaben 13,9 ccm N bei 24° und 765 mm.

0,1637 g gaben 0,3180 g BaSO<sub>4</sub>.

Bassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols. 235

Berechnet für $C_9H_9O_2NS_2$ :		Gefunden:
C	44,41	44,62 %
H	8,78	8,94 "
O	19,74	19,24 "
N	5,76	5,88 "
S	26,37	26,37 "

0,5586 g verloren bei 115° 0,0888 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_9H_9O_2NS_2 + H_2O$ :		Gefunden:
$H_2O$	6,89	6,95 %

Die Eigenschaften der Verbindung, eines Homologen der von Döhle dargestellten Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure (vgl. die vorstehende Arbeit), werden später beschrieben.

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf p-Toluthiazolmethensulfid; Darstellung von Iso- $\mu$ -methyltoluthiazol.

In 60 ccm Salpetersäure (30 ccm Salpetersäure D. 1,4 und 30 ccm Wasser) werden unter Erwärmen auf dem Wasserbad und gutem Umschütteln 30 g Methensulfid langsam eingetragen. Unter Entwicklung von Stickoxyden geht der größte Teil in Lösung, ein kleiner Teil bildet einen flockigen Schaum. Nach dem Erkalten wird die Oxydationsflüssigkeit durch einen Gooch-tiegel in eine große Saugflasche filtriert, der Niederschlag mit warmem Alkohol gewaschen und das Filtrat mit etwa  $\frac{1}{2}$  l Alkohol versetzt. Nach Reiben beginnt die Ausscheidung schwach grünlicher Krystalle. Nach eintägigem Stehen in der Kälte wird der Niederschlag abgesaugt und mit gekühltem Alkohol und mit Äther gewaschen. Ausbeute 29 g. Das schwach gelbe Produkt, das saure Sulfat des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols, schmilzt bei 202°—203° (rein: 203°—204°). Eine Titration ergab:

0,3068 g verbrauchten 85,40 ccm n/10-NaOH.

Berechnet 85,49 ccm n/10-NaOH.

Das Rohprodukt ist also analysenrein. Aus der gelben Mutterlauge erhält man durch Zusatz von Äther nach mehrtägigem Stehen in der Kälte noch 7,5 g eines gelblich getriebenen Produkts, das mit dem oben beschriebenen identisch ist. Gesamtausbeute 90% der Theorie.

## Di-p-toluthiazol.

Der auf dem Goochtiiegel in kleiner Menge zurückgebliebene gelbe Körper wurde zunächst nicht näher untersucht. Bei wiederholten Operationen bekamen wir aber genug Material, um einige Versuche anzustellen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man ein analysenreines Produkt vom Schmp. 270°.

0,1287 g gaben 0,8089 g CO<sub>2</sub> und 0,0448 g H<sub>2</sub>O.

0,1415 g gaben 11,4 ccm N bei 15° und 768 mm.

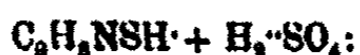
0,1102 g gaben 0,1744 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	64,80	65,04 %
H	4,08	3,90 "
N	9,46	9,59 "
S	21,65	21,74 "

**Eigenschaften.** Der Körper ist in verdünnten Alkalien und Säuren unlöslich, ebenso in Alkohol und Äther. In konzentrierter Salzsäure ist er mit gelber Farbe etwas löslich. Aus Benzol krystallisiert er in rechteckigen, glänzenden, schwach gelben Blättchen. In konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure bildet er gelbgrüne Lösungen und fällt beim Verdünnen mit Wasser in Flocken wieder aus, die nach Abfiltrieren und Umkrystallisieren den Körper krystallisiert zurückliefern. Er ist also eine schwache Base. Beim Erwärmen der Base mit Alkohol bekommt der Alkohol einen schwach bitteren Geschmack. Durch Schmelzen mit Kali erhält man u. a. Oxalsäure, die als Calciumoxalat nachgewiesen wird. Alle diese Eigenschaften erinnern an das Dibenzothiazol, von dem hier also ein Homologes vorliegt.

## Sulfat des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols.

Das nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unverändert bei 203°–204° schmelzende, farblose, saure Sulfat titriert sich nicht zwei-, sondern dreibasisch.



0,2747 g verbrauchten 31,45 ccm n/10-NaOH (ber. 31,56).

0,2587 g verbrauchten 29,60 ccm n/10-NaOH (ber. 29,73).

0,8458 g verbrauchten 39,50 ccm n/10-NaOH (ber. 39,72).

0,8679 g verbrauchten 42,10 ccm n/10-NaOH (ber. 42,27).

Bestimmung der Schwefelsäure.

0,8438 g gaben 0,8050 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 37,57

Gefunden:  
37,28 %.

Eigenschaften des Sulfats.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich; die Lösung reagiert stark sauer. In Äther ist es unlöslich, aus Alkohol kristallisiert es in Prismen, die bei 203°—204° schmelzen. Gegen kochende Salpetersäure ist es beständig.

Darstellung des Chlorhydrats des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols.

Das saure Sulfat ließ infolge seiner stark sauren Reaktion keinen Schluß auf die Stärke der zugehörigen Base zu. Deshalb wurde durch doppelte Umsetzung mit Baryumchlorid das Chlorhydrat hergestellt. Lange Tafeln aus Alkohol (ohne Schmelzpunkt). Titration:

0,8156 g verbrauchten 31,50 ccm n/10-NaOH.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NSH·H·Cl. Berechnet 31,62 ccm n/10-NaOH.

Das Salz titriert sich also nicht ein-, sondern zweibasisch.

Analyse:

0,5039 g verloren bei 110° 0,0428 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS.HCl + H<sub>2</sub>O:

H<sub>2</sub>O 8,28

Gefunden:  
8,49 %.

0,2264 g gaben 0,1483 g AgCl.

Berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS.HCl + H<sub>2</sub>O:

Cl 16,80

Gefunden:  
16,20 %.

0,1331 g verbrauchten 13,80 ccm n/10-NaOH.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NSH·H·Cl. Berechnet 13,34 ccm n/10-NaOH.

0,1474 g verbrauchten 13,60 ccm n/10-NaOH.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NSH·H·Cl + H<sub>2</sub>O. Berechnet 13,56 n/10-NaOH.

Eigenschaften des Chlorhydrats.

In Wasser ist das Salz leicht löslich. Die Lösung reagiert gegen Lackmus und Methylorange neutral. Demnach liegt hier das Salz einer starken Base vor. Es kristallisiert aus wenig Alkohol in prismatischen Säulen und gibt mit:

238 Rasso u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

Quecksilberchlorid: Nadeln.

Platinchlorwasserstoffsäure: feinkristallinischen Niederschlag.

Kaliumdichromat: gelbe, in heißem Wasser lösliche Nadeln.

Kaliumferrocyanid: in heißem Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche, sechseckige Blättchen.

Pikrinsäure: kleine gelbe Prismen.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verdampft es ohne Rückstand; der Dampf riecht nach p-Toluthiazol.

Trockene Destillation von Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolchlorhydrat.

Das Salz wird in einem Schiffschen im Wasserstoffstrom auf 240° erhitzt. Die Destillationsprodukte waren:

p-Toluthiazol und sein Chlorhydrat, sowie Di-p-toluthiazol (sublimierte Nadeln vom Schmp. 270°), während ein brauner Rückstand im Schiffschen hinterblieb.

Isolierung des Natriumsalzes des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols (Formylform).

Eine wäßrige Lösung des sauren Sulfats wird mit 3 Äquivalenten Natronlauge versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, ein Gemenge von Natriumsulfat und dem Natriumsalz, wird mit Alkohol ausgezogen und der Auszug bis zur Ausscheidung von Krystallen eingeengt. Der beim Abkühlen entstehende Brei wird abgesaugt und mit wenig gekühltem Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Bei 50° wird getrocknet.

0,1284 g gaben 0,0410 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONSNa} + \text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:	
Na	10,41	10,84 %.

Die Krystallwasserbestimmung machte Schwierigkeiten, da sich das Salz beim Erhitzen zersetzte.

Eigenschaften des Natriumsalzes.

Die frisch bereitete wäßrige Lösung des Salzes reagiert schwach alkalisch. Es liegt also das Salz einer schwachen Säure vor. Aus wenig Alkohol krystallisiert das Salz in rhombischen Blättern, in Äther ist es unlöslich. Beim Entwässern unter 130° zersetzt es sich nicht.



Isolierung des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols.

a) Da die Base beim Versetzen ihrer wäßrigen Sulfatlösung mit Alkali sich nicht abscheidet, wurde die zur Neutralisation der Säure im Sulfat oder Chlorhydrat berechnete Menge Alkali zugegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird im Vakuum abdestilliert. Es hinterließ ein rotes Öl, das aus Alkohol wenige rhombische Blättchen abscheidet.

b) Eine alkoholische Suspension des Sulfats, mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge versetzt, scheidet Kaliumsulfat in schleimiger Form aus. Beim Eindampfen einer klaren abgegossenen Probe erhält man auch hier ein rotes Zersetzungsprodukt.

c) 2 g Sulfat werden mit 2 Äquivalenten Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die Base geht nur langsam über.

Die Destillation wird unterbrochen, wenn einige Tropfen des Destillats mit Quecksilberchlorid oder Platinchlorwasserstoffsäure keine Fällung mehr geben. Das neutral reagierende Destillat (etwa 2,5 l) wurde in einem Falle mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Das aus dem Ätherauszug gewonnene Öl zeigte dieselben Eigenschaften wie das Öl, das man durch Alkalisierung einer konzentrierten Lösung von Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfat oder Ansäuern einer konzentrierten Lösung des Natriumsalzes der Säureform des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols erhält. Im anderen Falle wurde das Destillat mit etwa 2 Äquivalenten Schwefelsäure bis zur Trockne eingedampft. Der aus Alkohol umkrystallisierte Rückstand zeigt alle Eigenschaften des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfats.

Disulfid des Formylmethyl-1-amino-2-toluthio-phenols.

Eine wäßrige Lösung des Sulfats oder Chlorhydrats des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols wird mit Natronlauge neutralisiert und die Flüssigkeit an einem staubfreien Orte in einer Schale an die Luft gestellt. Nach einem Tage beginnt an der Oberfläche die Ausscheidung weißer Krystalle, die sich langsam vermehren und zu Boden sinken. Etwa alle drei Tage wird

240 Rasso u. Rein: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Nach einigen Wochen ist die Ausscheidung beendet. Die Krystalle werden auf Ton gestrichen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

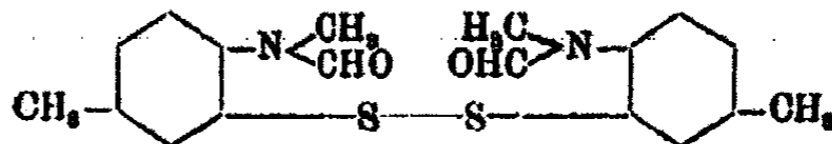
0,2103 g gaben 0,4652 g CO<sub>2</sub> und 0,1050 g H<sub>2</sub>O.

0,2027 g gaben 18,7 ccm N bei 19° und 753 mm.

0,1571 g gaben 0,2041 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:	
C	59,98	60,88	%
H	5,59	5,59	„
O	8,98	8,52	„
N	7,78	7,95	7,71 %
S	17,80	17,95	%

Im allgemeinen Teil haben wir ausgeführt, daß diese Verbindung höchstwahrscheinlich das Disulfid des Formylmethyl-1-aminothiokresols



ist.

**Eigenschaften.** In verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich, in konz. Säuren sowie in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther löslich. Durch Umfällen mit Wasser aus ihrer Lösung fällt die Base stets als Öl aus, das erst nach längerem Stehen zu einer festen Masse erstarrt. Die Lösungen hinterlassen nach Verdunsten des Lösungsmittels stets ein klebriges Öl, das beim Stehen über Nacht zum Teil krystallinisch erstarrt.

**Reduktion des Oxydationsproduktes.**

Der Körper wird in Wasser suspendiert und mit 2,5proz. Natriumamalgam geschüttelt. Es tritt allmählich Lösung ein. Die Lösung wird mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Aus dem Trockenrückstand erhält man durch Alkohol das Chlorhydrat des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols.

**Silbersalz der Formylform des Iso- $\mu$ -methyl-toluthiazols.**

Im Gegensatz zu den gut krystallisierenden Alkalisalzen sind die schwer löslichen Schwermetallsalze der Säureform amorph. Das Silbersalz wird durch doppelte Umsetzung mit

dem Natriumsalz gewonnen. Eine Lösung von 6 g Sulfat in  $\frac{1}{4}$  Liter Wasser wird mit Natronlauge neutralisiert und dazu unter Umrühren eine Lösung von 4,5 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser gegeben. Man läßt den gelben flockigen Niederschlag einige Stunden lang absitzen, saugt auf einer großen Nutsche das schlecht filtrierbare Silbersalz ab und wäscht mit Wasser nach. Man streicht auf Ton ab und trocknet über Schwefelsäure einige Tage lang bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute gut. Zur weiteren Reinigung wird der Niederschlag in kaltem Alkohol aufgelöst und die filtrierte Lösung durch Wasser gefällt. Der Beschaffenheit des Salzes entsprechen die nicht genau zur Theorie stimmenden Analysenergebnisse:

0,0550 g gaben 0,0217 g Ag.

0,1850 g gaben 0,0729 g Ag.

0,2071 g gaben 0,0814 g Ag.

Berechnet für  $C_6H_6ONSAg$ :

Ag 87,46

Gefunden:

89,45 89,40 89,80 %.

#### Eigenschaften des Silbersalzes.

Das Silbersalz ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von p-Toluthiazol.

#### Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl.

16 g des Salzes werden in 250 ccm Methylalkohol gelöst und dazu eine Lösung von 8,41 g Jodmethyl und 100 ccm Methylalkohol gegeben. Die Lösung trübt sich nach einiger Zeit durch Ausscheidung von gelbem Jodsilber. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird das in schlecht filtrierbarer Form ausgeschiedene Jodsilber abgesaugt. Das Filtrat ist trübe, wird aber durch wiederholtes Zurückgießen klar. Nach dem Auswaschen des sich allmählich schwärzlich färbenden Jodsilbers mit Methylalkohol wird das gelbe Filtrat konzentriert, der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbad von dem Rest des Methylalkohols befreit. Es bleibt ein zähes Öl zurück, das durch schwarze Flocken verunreinigt ist. Es wurde deshalb in Methylalkohol wieder aufgelöst, vom Ungelösten filtriert und aus dem Filtrat nach dem Trocknen mit Glaubersalz und Behandeln mit Tierkohle das

242 Bassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

gereinigtes Öl isoliert. Ausbeute 70% der Theorie. Bei der Destillation einer Probe im Vakuum trat vollständige Zersetzung ein. Nach wochenlangem Stehen in der Kälte schied das Öl einige Nadeln aus, die durch ihre Unlöslichkeit in Äther von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie ließen sich aus Alkohol umkrystallisieren, reichten aber zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

Durch seine Löslichkeit in sehr konzentrierten Säuren und Wiederabscheidung durch Wasser ist das Öl als schwache Base gekennzeichnet; alle Versuche jedoch, es in eine schwerlösliche Verbindung überzuführen und es zu reinigen, scheiterten an seiner Indifferenz.

0,2176 g gaben 0,4782 g CO<sub>2</sub> und 0,1288 g H<sub>2</sub>O.

0,1177 g gaben 0,2616 g CO<sub>2</sub> und 0,0680 g H<sub>2</sub>O.

0,3557 g gaben 0,4099 g BaSO<sub>4</sub>.

0,2408 g gaben 15,5 g N bei 15° und 759 mm.

0,1580 g gaben 9,9 g N bei 16° und 746 mm.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ONS:

C	61,48
H	6,71
N	7,18
S	16,43

Gefunden:

60,61	59,93 %
6,46	6,84 „
7,26	7,62 „
15,88	15,88 %.

Oxydation des Baryumsalzes der Formylform des Iso- $\mu$ -methyltoluthiazols zu Formylmethyl-p-toluid-o-sulfosäure.

In eine in einem Batterieglass befindliche Lösung von 5 g Sulfat gießt man unter lebhaftem Rühren eine heiße Lösung von 12 g Baryumhydroxyd in 100 ccm Wasser. In dieses Gemisch von Baryumsulfat, Baryumsalz der Säureform und Baryumhydroxyd läßt man unter Benutzung des Rührwerkes langsam eine 5prozent. Lösung von Baryumpermanganat so lange zutropfen, bis eine filtrierte Probe dauernd rot bleibt. Nach Beendigung der Oxydation (ca. 12 Stunden) wird die Flüssigkeit in einer Schale erhitzt und abgesaugt. Der Manganschlamm wird gut ausgekocht und das Filtrat nebst Waschwasser eingedampft. Das anfangs neutrale gelbliche Filtrat wird einmal mit Tierkohle aufgekocht. Dabei findet geringe Zersetzung statt: die Flüssigkeit wird sauer und riecht nach Ameisensäure. Die eingedampfte Flüssigkeit scheidet beim Stehen

über Nacht weißes Baryumsalz ab. Dieses wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Das Salz wurde bei 110° im Trockenschrank vom Rest des Wassers befreit und blieb auch bei 180° gewichtskonstant. Dann trat Zersetzung ein.

0,2420 g gaben 0,0945 g BaSO<sub>4</sub>.  
0,3223 g gaben 0,1255 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSba:  
Ba . . . . . 23,18

Gefunden:  
22,95 22,91 %.

**Abspaltung der Formylgruppe.** Aus dem soeben beschriebenen Baryumsalz läßt sich die freie Formylmethyl-p-toluidinsulfosäure wegen der Unbeständigkeit ihrer Formylgruppe nicht gewinnen. Die wäßrige Lösung des Baryumsalzes wurde daher auf dem Wasserbade mit verd. Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt; nach Absitzen des Baryumsulfats wurde abgesaugt und etwa 1/2 Stunde lang in einem Becherglas zur Vervollständigung der Abspaltung der Ameisensäure gekocht. Dabei entweicht reichlich Ameisensäure. Dann wird mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und auf dem Wasserbad eingeeengt. Die stark nach Ameisensäure riechende Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen mit Alkohol versetzt. Beim Reiben scheiden sich weiße Prismen aus, die auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute an reiner, einmal aus Wasser umkrystallisierter Säure: 55% der Theorie.

0,0983 (0,1841) g verbrauchten 4,75 (6,45) ccm n/10-NaOH.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSH. Berechnet 4,89 (6,77) ccm n/10-NaOH.

0,1049 g gaben 0,1827 g CO<sub>2</sub> und 0,0504 g H<sub>2</sub>O.

0,1865 g gaben 11,1 ccm N bei 16° und 747 mm.

0,1410 g gaben 0,1823 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS:

C . . . . . 47,71  
H . . . . . 5,51  
O . . . . . 23,86  
N . . . . . 6,96  
S . . . . . 15,94

Gefunden:

47,50 %  
5,33 "  
24,24 "  
6,91 "  
15,97 "

**Eigenschaften der Säure.**

Die Monomethyl-p-toluidinsulfosäure(1,4,2) ist eine starke einbasische Säure, die aus Wasser in Prismen krystallisiert.

#### 244 Rasso u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

Bei einer Löslichkeitsbestimmung zeigte sich, daß sich die Säure beim Eindampfen zur Trockne zersetzt. Die gelöste Säuremenge wurde deshalb titrimetrisch bestimmt:

100 g Wasser lösen bei 0° . . .	0,888 g Säure
100 g " " " 7° . . .	0,761 g "
100 g " " " 18° . . .	1,159 g "

Alle Salze sind in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure.

#### Darstellung der Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure aus Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfat.

2 g Sulfat (oder Chlorhydrat oder Natriumsalz der Formylform) des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols werden unter Schütteln in 6 g rauchende Schwefelsäure eingetragen und die Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die braune Lösung wird dann auf Eis gegossen und über Nacht in der Kälte der Krystallisation überlassen. Die Sulfosäure wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 105° getrocknet. Ausbeute 1,7 g = 90% der Theorie an fast weißer Säure. Die Mutterlauge gibt nach Alkalisierung noch eine kleine Menge unreinere Säure.

#### Eigenschaften der Iso- $\mu$ -methyl-p-Toluthiazol-sulfosäure.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich. 100 g Wasser lösen bei 0° 0,088 g, bei 21° 0,198 g wasserfreie Säure. Aus der heißen wäßrigen, neutral reagierenden Lösung krystallisiert sie in rhombischen Prismen. In organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. In Alkalien löst sie sich; ihre Salze sind aber völlig hydrolysiert. Sie ist also eine sehr schwache Säure. Basische Eigenschaften zeigt sie durch ihre Löslichkeit in konzentrierten Säuren; durch Verdünnen mit Wasser und Reiben erhält man aus den Lösungen die Säure wieder. Sie läßt sich unzersetzt auf 250° erhitzen. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Bildung von Di-p-toluthiazol, p-Toluthiazol und kohligter Masse.

Quecksilberchloriddoppelsalz der Iso- $\mu$ -methyl-  
p-toluthiazolsulfosäure.

Man löst die Sulfosäure unter Erwärmen in wäßriger Sublimatlösung. Beim Abkühlen krystallisieren aus der Lösung spitze Nadeln. Sie werden abgesaugt, mit Sublimatlösung gewaschen und aus Sublimatlösung umkrystallisiert. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther werden sie getrocknet. Beim Erwärmen mit Wasser spaltet sich das Doppelsalz in die Komponenten.

0,8233 g gaben 0,1455 g HgS.	
Berechnet für $C_6H_4O_2NS_2 \cdot HgCl_2$ :	Gefunden:
Hg 88,90	88,78 %.

Ein Analogon zu dem von Rassow und Döhle in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Anhydrid der Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure gibt es nicht. Leitet man einen Chlorwasserstoffstrom über die in einem Schiffchen befindliche Säure, so nimmt weder in der Wärme noch in der Kälte das Gewicht zu; das Vermögen der Substanz, mit Säuren Salze zu bilden, ist also sehr gering. Auch andere Salze, z. B. ein Chloroplatinat, bildet die Base nicht. Gegen Erhitzen mit Säuren unter Druck ist die Säure sehr beständig, dagegen spaltet Jodwasserstoff schon beim Kochen bei gewöhnlichem Druck Schwefelwasserstoff ab. Versuche, die Sulfogruppe zu methylieren, chlorieren oder abzuspalten, waren ergebnislos.

Darstellung des Kaliumsalzes der Iso- $\mu$ -methyl-  
p-toluthiazolsulfosäure.

In reine konzentrierte Kalilauge trägt man unter Schütteln die Säure allmählich ein, bis die Lösung nur noch schwierig erfolgt. Man gießt Alkohol zu, schüttelt um und läßt den feinkrystallinischen Niederschlag unter Luftabschluß absitzen. Dann wird abgesaugt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Kaliumsalz ist sehr hygroskopisch und spaltet sich mit Wasser in die freie Sulfosäure und Kalilauge. Diese läßt sich titrieren.

0,1508 (0,2520) g verbrauchten 8,50 (14,15) ccm n/10-Oxalsäure.	
Berechnet für $C_6H_4O_2NS_2 \cdot K_2 + H_2O$ :	Gefunden:
K 22,00	22,10 21,96 %.

246 Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

0,1668 g gaben 0,1876 g CO<sub>2</sub> und 0,0488 g H<sub>2</sub>O.

0,2186 g gaben 7,8 ccm N bei 14° und 758 mm.

0,1887 g gaben 0,2476 g BaSO<sub>4</sub>.

0,1781 g gaben 0,0872 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> K <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O:		Gefunden:
O	30,89	30,77 %
H	3,12	3,28 "
O	22,51	21,92 "
N	8,94	4,03 "
S	18,05	18,08 "
K	22,08	21,97 "

Beim Erhitzen an der Luft über 100° nimmt das Kaliumsalz Kohlendioxyd auf. Das Krystallwasser war bei 160° noch nicht auszutreiben, bei höherer Temperatur zersetzt sich das Salz. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung wird die Sulfosäure abgeschieden.

Einführung einer zweiten negativen Gruppe in die Sulfosäure.

Nitrierung. 6 g wasserfreie Säure werden in ein Gemisch von 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 12 ccm konzentrierter Salpetersäure (D. 1,4) eingetragen und 1 1/2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Die in spitzen Nadeln ausgeschiedene Nitroverbindung wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5,5 g gelbliche Iso- $\mu$ -methyl-nitro-p-toluthiazolsulfosäure.

0,2975 g gaben 0,4061 g CO<sub>2</sub> und 0,0860 g H<sub>2</sub>O.

0,1541 g gaben 12,7 ccm N bei 18° und 757 mm.

0,1989 g gaben 0,3172 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	37,47	37,28 %
H	2,80	3,23 "
O	27,76	28,00 "
N	9,72	9,68 "
S	22,25	21,91 "

Eigenschaften der Nitrosulfosäure.

Die Nitrosulfosäure ist nur in sehr viel kochendem Wasser etwas löslich. Die Lösung reagiert neutral. In konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich und fällt beim



Rassow u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols. 247

Verdünnen mit Wasser wieder aus, ist also eine sehr schwache Base. In allen organischen Lösungsmitteln und in rauchender Salzsäure ist sie unlöslich. Mit Alkalien bildet sie rote Lösungen, aus denen sie durch Kohlensäure oder Wasser gelblich gefällt wird. Sie ist also auch nur eine sehr schwache Säure.

Ihr Kaliumsalz stellten wir in derselben Weise dar, wie das der Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure. Es hat ähnliche Eigenschaften wie letzteres, ist aber tiefrot. Nur läßt sich die hydrolytisch entstandene Kalilauge nicht titrieren, weil die rote Lösung beim Zusatz von Säure nicht entfärbt wird, sondern allmählich unter Abscheidung der Nitroverbindung in Gelbbraun übergeht.

Analyse des Salzes.

0,4327 g verloren bei 180° 0,0271 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>K<sub>2</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O: Gefunden:  
H<sub>2</sub>O 6,60 6,26 %.

0,2109 g gaben 0,2142 g CO<sub>2</sub> und 0,0451 g H<sub>2</sub>O.

0,2228 g gaben 18,2 ccm N bei 16° und 736 mm.

0,2054 g gaben 0,2484 g BaSO<sub>4</sub>.

0,1946 g gaben 0,0890 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> K <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	28,24	27,70 %
H	2,11	2,39 "
O	25,10	26,00 "
N	7,88	6,78 "
S	16,77	16,61 "
K	20,45	20,52 "

Oxydation des Baryumsalzes der Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazolsulfosäure.

In saurer Flüssigkeit wird die Sulfosäure nur sehr schwer von Kaliumpermanganat oxydiert, leicht dagegen in alkalischer. 7 g fein gepulverte Sulfosäure werden in einem Liter Wasser suspendiert und dazu 10 g fein gepulvertes Baryumcarbonat gegeben. Unter lebhaftem Rühren läßt man 5 Prozent Baryumpermanganatlösung (ca. 270 ccm) so lange (etwa 24 Stunden) langsam eintropfen, bis kein Baryumpermanganat mehr verbraucht wird. Das Oxydationsprodukt wird in derselben Weise gewonnen, wie das früher beschriebene Oxydationsprodukt des

248. Rasso u. Reim: Derivate des o- u. p-Toluthiazols.

Baryumsalzes der Säureform des Iso- $\mu$ -methyl-p-toluthiazols. Die aus dem eingeeengten Filtrat durch Abkühlen gewonnene erste Fraktion des Oxydationsproduktes wird zur Reinigung in heißem Wasser aufgelöst und im Becherglase bis zur Krystallausscheidung eingeeengt. Die weißen prismatischen Nadeln, das Baryumsalz der Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure (1,4,2,3), werden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0,8382 g verloren bei 190° 0,0475 g H<sub>2</sub>O.

0,8966 g gaben 0,1908 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O:

H<sub>2</sub>O 7,49

Ba 28,58

Gefunden:

7,44 %

28,81 „

0,8277 g gaben 0,1716 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>Ba:

Ba 80,90

Gefunden:

80,81 %

Um die freie Säure zu gewinnen, wird das Baryumsalz vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis keine Fällung von Baryumsulfat mehr erfolgt, das Baryumsulfat abgesaugt und das Filtrat mit Wasserdampf so lange destilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert. Das Destillat gibt die Reaktionen auf Ameisensäure. Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure ergab zu hohe Werte. Die Gelbfärbung des Kolbeninhaltes deutete auf Zersetzung (Abspaltung einer Sulfogruppe) hin, und die Prüfung des mit Salpetersäure eingedampften Destillats ergab, wie zu vermuten, Schwefelsäure. Der Kolbeninhalt wird bis zum Sirup eingedampft und mit Alkohol versetzt. Beim Reiben scheiden sich gelbe Krystalle aus. Diese geben nach der Isolierung die freie Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1,4,3). Ein Teil der Säure wurde in das Natriumsalz übergeführt. Dazu wurde die wäßrige Lösung der gelben unreinen Säure mit Natronlauge neutralisiert. Durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockne und zweimaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus absolutem Alkohol gewannen wir das Natriumsalz der Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1,4,3) in Form farbloser, sechseckiger Blättchen.

0,1592 g gaben 0,0473 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NSNa + H<sub>2</sub>O:

Na 9,54

Gefunden:

9,82 %

0,1212 g. gaben 0,0884 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NSNa}$ :  
Na 10,81

Gefunden:  
10,26 %.

Die ersten Versuche, die Säure durch längeres Kochen und starkes Einengen der schwefelsauren Lösung zu gewinnen, lieferten eine kohlige Masse, aus der wir nach vieler Mühe eine kleine Menge ziemlich weißer Säure (sechseckige Blättchen) isolieren konnten. Titration:

0,1118 (0,2651) g verbrauchten 5,50 (18,00) ccm n/10-NaOH.

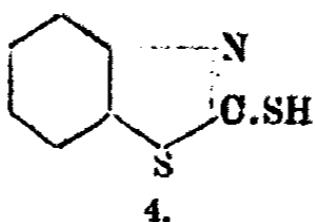
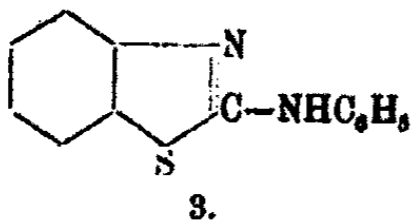
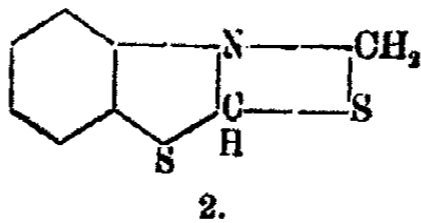
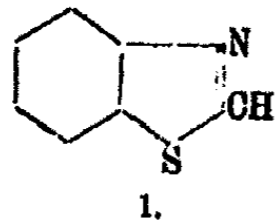
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NS.H}$ . Berechnet 5,53 (18,18) ccm n/10-NaOH.

#### Eigenschaften der Säure.

Die Monomethyl-p-toluidinsulfosäure (1,4,3) ist eine starke einbasische Säure. Sie löst sich wie ihre Salze leicht in Wasser und ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen und beim Eindampfen der wäßrigen Lösung zur Trockne findet Zersetzung statt. Löslichkeit und Krystallform unterscheiden die Säure von der oben beschriebenen isomeren Säure (1,4,2). Daraus folgt, daß die Sulfogruppe in Orthostellung zur Methylgruppe steht.

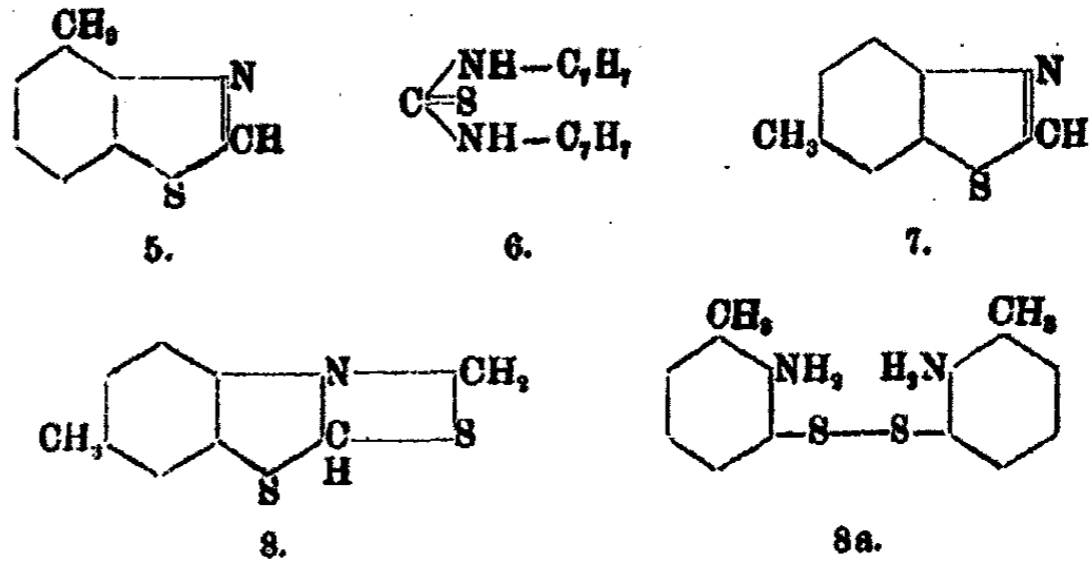
#### Zusammenfassung der Ergebnisse der beiden vorstehenden Arbeiten.

Es wurde die Einwirkung von Schwefel auf Dimethylanilin, o- und p-Dimethyltoluidin untersucht. Dimethylanilin liefert Benzothiazol (1), Benzothiazolmethensulfid (2), 1-Anilidobenzothiazol (3) und 1-Mercaptobenzothiazol (4). o-Dimethyl-

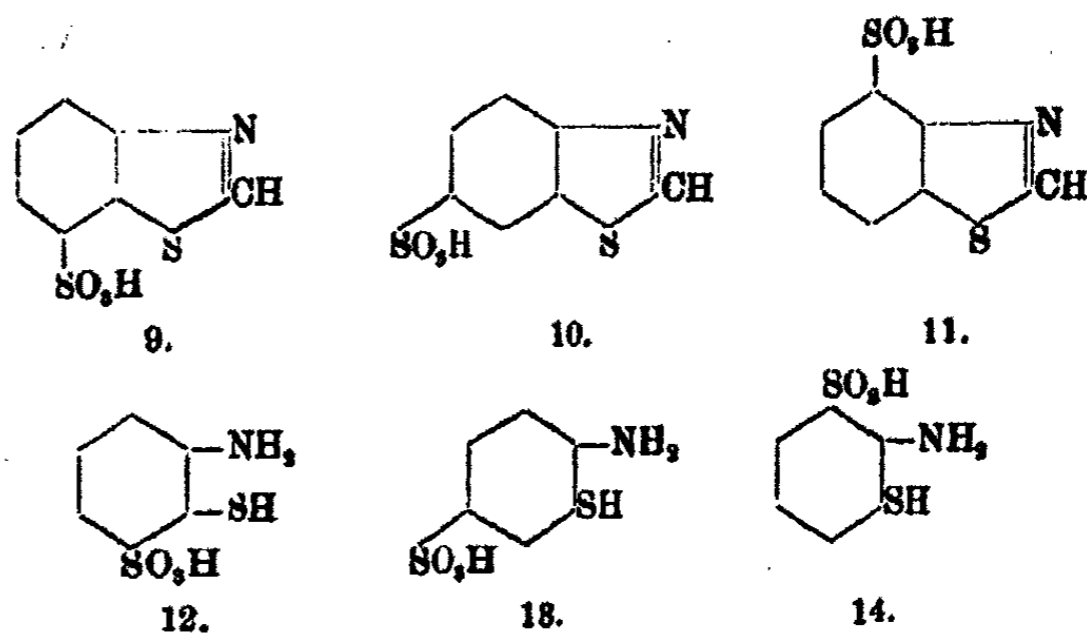


250 Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

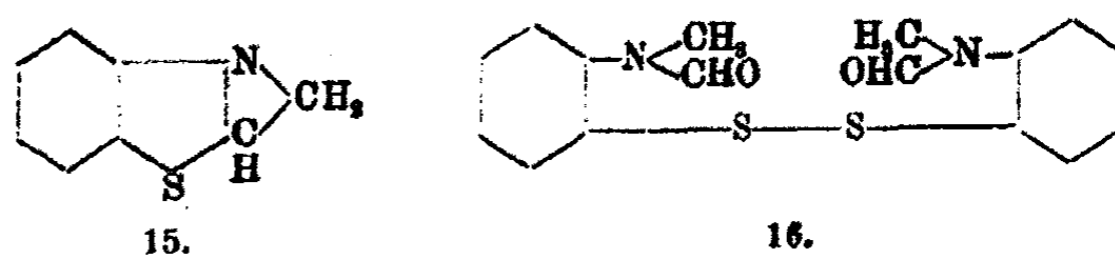
toluidin liefert *o*-Toluthiazol (5) und *s*-Di-*o*-tolylsulfharnstoff (6).  
*p*-Dimethyltoluidin: *p*-Toluthiazol (7) und *p*-Toluthiazolmethen-  
 sulfid (8). Die Kalischmelze führt *o*-Toluthiazol in 1,2,6-Amino-  
 thiokresol über, dessen Disulfid (8a) dargestellt wurde.



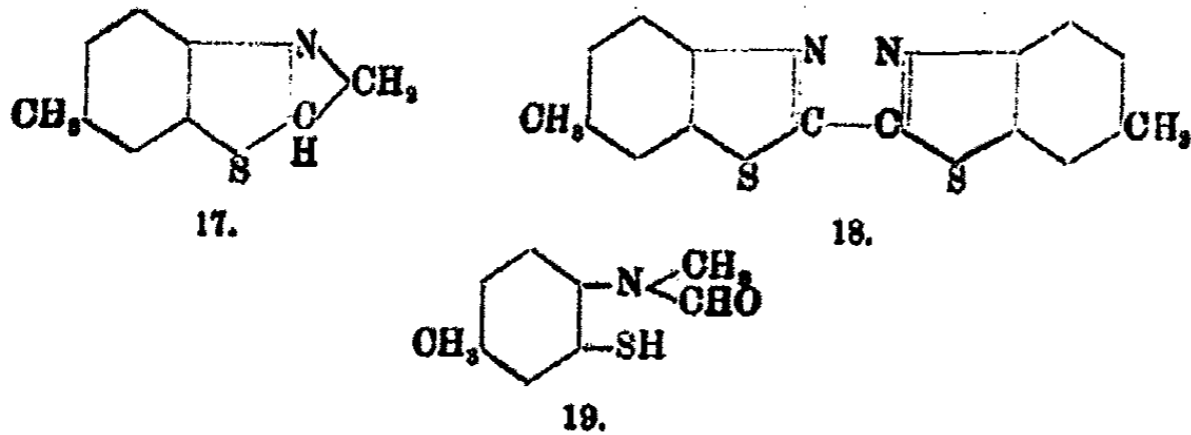
Es wurden drei Sulfosäuren des Benzothiazols (9–11) und  
 je eine des *o*- und des *p*-Toluthiazols dargestellt, ferner die  
 Aminothiophenolsulfosäuren 1,2,3 (12), 1,2,4 (13) und 1,2,6 (14).



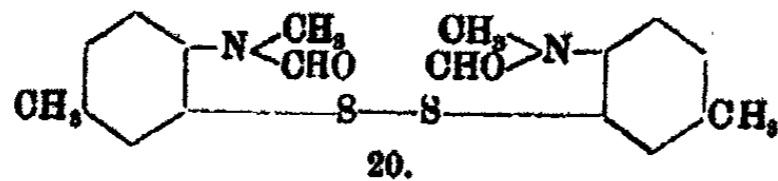
Die beiden Methensulfide werden von Salpetersäure sehr  
 leicht oxydiert, das Benzoderivat zu Iso- $\mu$ -methylbenzothiazol (15)  
 und Di[formylmethylanilin]disulfid (16), das Toluderivat zu Iso-



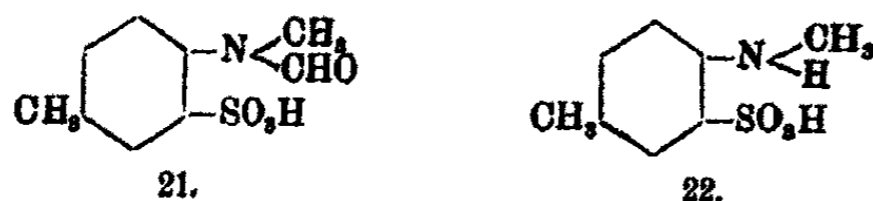
$\mu$ -methyltoluthiazol (17) und Di-p-toluthiazol (18). Das erstere reagiert in Gegenwart von Alkalien als Formylmethylaminothiophenol (19), bildet Alkalisalze und oxydiert sich an der



Luft zu Di[formylmethyl-p-toluidin]disulfid (20). Permanganat oxydiert die alkalische Lösung zu Formylmethyl-p-toluidin-



sulfosäure (21), die nur in alkalischer Lösung beständig ist und beim Ansäuern Ameisensäure und Methyl-p-toluidin-o-sulfosäure (22) liefert.



Alkalien spalten die Methensulfide in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Methylaminothiophenol (23) bzw. Methylaminothiokresol (24). Die Jodmethylate des Benzothiazolmethen-

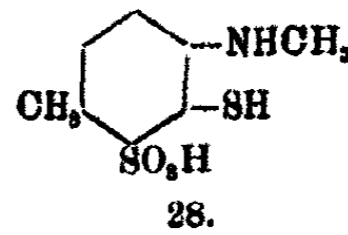
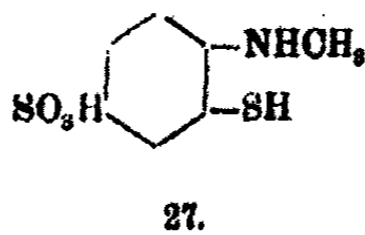
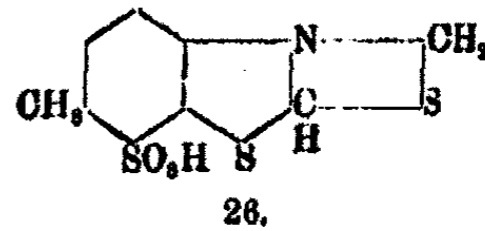
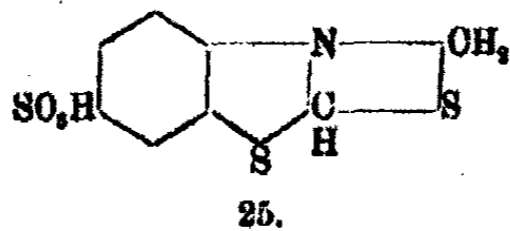


sulfids, des Toluthiazolmethensulfids und des Iso- $\mu$ -methylbenzothiazols wurden dargestellt.

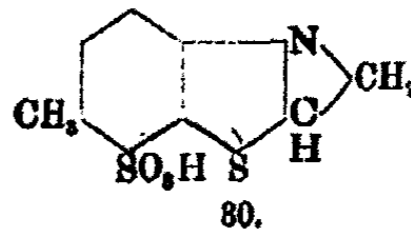
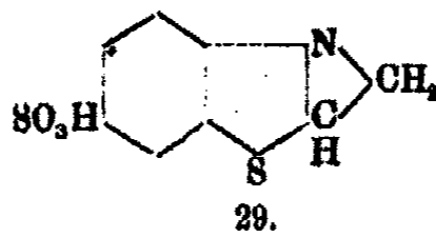
Bromwasser oxydiert das Iso- $\mu$ -methylbenzothiazol zu einer Verbindung  $C_9H_9ONS$ , deren Konstitution noch nicht festgestellt wurde.

252 Rassow, Döhle u. Reim: Derivate des Benzothiazols.

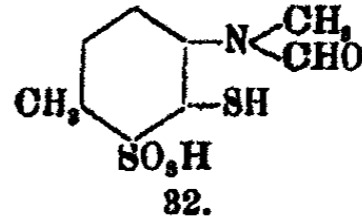
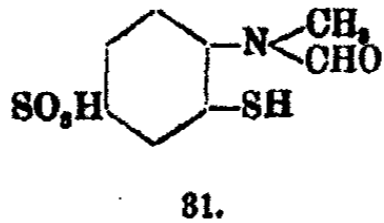
Rauchende Schwefelsäure führt die beiden Methensulfide in je eine Sulfosäure (25. 26) über. Alkalien spalten diese in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Methylaminothiophenol-sulfosäure (27), bzw. Methylaminothiokresolsulfosäure (28).



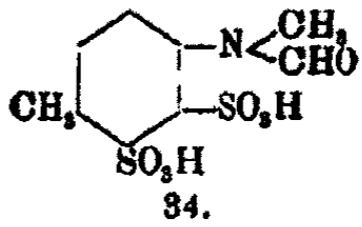
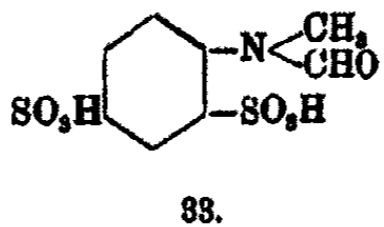
Salpetersäure führt die Methensulfidsulfosäuren über in Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure (29) bzw. Iso-μ-methyltoluylthiazolsulfosäure (30). Diese beiden Säuren sind aber in alka-



lischer Lösung als Formylverbindungen (31. 32) konstituiert, die zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffe haben und sich mit



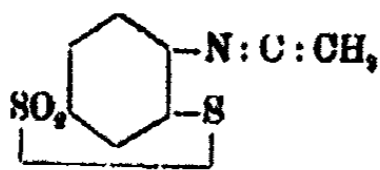
Permanganat zu den entsprechenden Sulfosäuren (33. 34) oxydieren lassen. Die Formylmethyltoluidindisulfosäure (34) spaltet



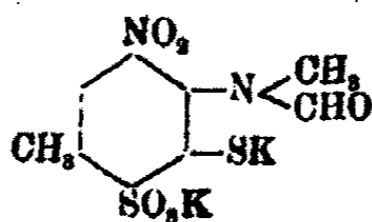
beim Ansäuern Ameisensäure und schweflige Säure ab und bildet eine Methyltoluidinsulfosäure (35).

Die Iso- $\mu$ -methylbenzothiazolsulfosäure bildet ein Anhydrid, dessen Entstehung sehr schwierig zu erklären ist; vielleicht kommt ihm die durch die Formel 36 dargestellte Konstitution zu. Wegen der leichten Aufspaltbarkeit des Thiazolringes zu der Formylverbindung (31) titriert sich die Säure annähernd zweibasisch.

Um so merkwürdiger ist, daß die Iso- $\mu$ -methyltoluthiazolsulfosäure neutral reagiert, und daß ihre Alkalisalze durch Wasser vollkommen hydrolysiert werden. Ein Versuch zur Erklärung dieser Reaktion findet sich auf S. 220. Es erscheint sicher, daß in der verschiedenen Stellung des Sulfosäurerestes der Grund für das abweichende Verhalten der beiden Homologen liegt.



36.



37.

Mit Salpetersäure bildet die Iso- $\mu$ -methyltoluthiazolsulfosäure eine Nitroverbindung von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die Muttersubstanz; sie liefert ein rotes Kaliumsalz,  $C_9H_8O_6N_2S_2K_2$  (37).

**Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer  
charakteristischen Bestandteile;**

von

**O. Hesse.**

(Vierzehnte Mitteilung.)

**Die Verwendung der Flechten als Nahrungs- und  
Futtermittel.**

In einer Reihe seit 1861 gemachten Mitteilungen habe ich eine große Anzahl von Stoffen behandelt, welche die zum Teil recht unscheinbaren Flechten produzieren, und welche von mehr oder weniger großem wissenschaftlichen und technischen Interesse sind, während die Kohlenhydrate, welche diese Pflanzen enthalten und in hervorragender Weise an dem Aufbau derselben beteiligt sind, unberücksichtigt blieben. Letztere Stoffe haben aber außer jenem Interesse insofern eine große Bedeutung, als sie es möglich machen, daß die Flechten den Menschen als Nahrungsmittel dienen können, und zwar sowohl direkt, wie auch indirekt, als sie, wenn an Tiere verfüttert, in Fleisch, Fett, Milch usw. umgesetzt werden.

Die ungenügende Kenntnis über die Verwendung der Flechten zu diesen Zwecken in Deutschland dürfte in erster Linie die Ursache sein, daß man diese Pflanzen hier unbeachtet ließ, ein weiterer aber nicht minder wichtiger Grund der, daß in Deutschland der Anbau von Kartoffeln, Getreide usw. ganz besonders entwickelt ist, daß die damit erzielten Ernten dem vorhandenen Bedürfnis nahezu entsprachen und das Fehlende leicht aus dem Auslande hergeschafft werden konnte, so daß eigentlich keine Veranlassung war, hier auf die Flechten zurückzugreifen. Gleichwohl ist man im Norden von Europa und Asien, sowie im arktischen Nordamerika, wo es an Getreide oder an Futterstoffen ganz oder auch nur zeitweise mangelt



und eine Zufuhr derselben ausgeschlossen erscheint, längst mit der Verwendung von Flechten als Nahrungs- oder Futtermittel vertraut.

Auch im fernen Osten, in Japan, werden in einigen Distrikten desselben, wenn es an den üblichen Nahrungsmitteln mangelt, einige Flechten gegessen. Insbesondere wendet man sich dort nach Miyoshi der *Alectoria sulcata* Nyl. zu. Dagegen gilt in Japan eine Flechte, die *Gyrophora esculenta*, *Miyoshi*, als Delikatesse, die leider wegen ihres hohen Preises als Massenernährung nicht in Betracht kommen kann.<sup>1)</sup>

In der tartarischen Wüste und in den Kirgisensteppen wächst ferner eine Lagerflechte, die *Aspicilia esculenta*, welche ebenfalls als Nahrung für den Menschen dient. Diese Flechte wird von den eintretenden Wüstenstürmen vom Boden losgelöst, zu kleinen Kugeln zusammengerollt und nun auf weite Entfernungen fortgetragen. Windstille und Feuchtigkeit bedingen dann das Niederfallen dieser Flechte, welche schließlich wie ehemals die biblische Manna den Boden mit einer Schicht bedeckt. Vor mehreren Jahren fiel diese Flechte in solcher Menge nieder, daß fragliche Schicht die Höhe von mehreren Centimetern erreichte. Diese Flechte enthält gegen 60% Kalkoxalat und im weiteren fast nur Kohlenhydrate. Die Kirgisen sammeln diese Flechte zu Nahrungszwecken und machen davon reichlich Gebrauch zur Bereitung von Brot.

Im arktischen Nordamerika dient als Nahrungsmittel für die Bevölkerung des aus Gyrophoraarten bestehende *Tripe de Roche*. Neben diesem Tripe kommt dort auch die *Cetraria islandica* vor, welche ebenfalls als Nahrungsmittel Verwendung findet. Es ist bekannt, daß Kapitän Franklin auf einer Polarreise mit seinen Begleitern dort längere Zeit auf den Genuß dieser Flechte angewiesen war.

Wie schon deren Name andeutet, kommt diese Flechte ganz besonders auf Island vor; sie wird dort allgemein als Nahrungsmittel verwendet, namentlich gemischt mit Getreidemehl. Auch in den gebirgigen Teilen Norwegens, wo diese

<sup>1)</sup> Senft, Über einige in Japan verwendete vegetabilische Nahrungsmittel. Sonderabdruck aus „Pharmazeutische Praxis“ 1906, Heft 12; 1907, Heft 1 und folgende.

Flechte häufig vorkommt, dient dieselbe als Nahrungsmittel, von welchen 2 Teile als gleichwertig 1 Teil Getreidemehl geschätzt werden. In Deutschland machte Bayrhammer<sup>1)</sup> anlässlich der 1817 stattgefundenen Mißernte in mehreren Vorschriften auf die Verwendung dieser Flechte als Nahrungsmittel aufmerksam.

Seine Anweisungen scheinen zur Darstellung mehrerer Nährpräparate geführt zu haben; es schreibt darüber Herr Prof. Jakob<sup>2)</sup>, „wie ich mich selbst überzeugt habe, finden die Isländisch-Moos-Gelätinen z. B. in Form von Schokolade, Apfelsinen- usw. Gelées allgemein Anklang und sind in nichts von einem mit Sago oder Agar-Agar hergestellten Gelée zu unterscheiden.“ Mir sind diese Präparate unbekannt; als Volksnahrungsmittel werden dieselben wohl nicht angesehen werden können. Unbekannt ist mir auch, ob nach der Empfehlung von Bayrhammer diese Flechte als Volksnahrungsmittel in Anwendung gekommen ist, dagegen bekannt, daß das aus dieser Flechte dargestellte Brot, das in einer Sitzung eines naturwissenschaftlichen Vereins vorgelegt wurde, bei den Anwesenden keinen Beifall fand, wenn deren Still-schweigen so aufgefaßt werden darf.

Übrigens ist die fragliche Flechte officinell und damit sowohl für sich als in Verbindung mit anderen Pflanzen in Form von Tee als Linderungsmittel bei Brustkatarrhen bekannt. Auch die Isländisch-Moospaste verdient hier erwähnt zu werden, die nach dem Darsteller allerdings nur zu 10% aus Isländisch-Moos besteht.

Hansteen<sup>3)</sup> hat diese Flechte, sowie die damit verwandte *Cetraria nivalis* als billiges, vortreffliches und nach gehöriger Zubereitung auch wohlschmeckendes Volksnahrungsmittel empfohlen. Davon enthalte die erstere Flechte 2,81%

<sup>1)</sup> Praktische Anwendung zum Gebrauche der isländischen Flechte als Ergänzungsmittel des Brotkorns und zur Vermehrung nährender Speisen und Getränke, nebst einem Anhang über die Erhebung der Kartoffel zum Werte des Brotes durch diese nämlichen Flechten. Freiberg 1818.

<sup>2)</sup> Die Lager von Rentierflechte und ihre Verwertung als Futter. Tübingen 1915.

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 1906, II, S. 901.

stickstoffhaltige Stoffe, 0,4% Rohfett, 4,61% Rohfaser, 6,99% Asche, 6,0% Wasser und 79,2% stickstofffreie Extraktivstoffe, die *Cetraria nivalis* (wasserfrei) nach Entfernung der Usninsäure durch verdünnte Sodaköslung 2,35% stickstoffhaltige Stoffe, 3,99% Rohfett, 2,07% Rohfaser, 1,39% Asche und 90,2% stickstofffreie Extraktivstoffe.

Auch Poulsson<sup>1)</sup> hat sich mit diesen beiden Flechten beschäftigt. Nach Poulsson besteht die *Cetraria islandica* fast zur Hälfte aus Lichenin, welches bei der Hydrolyse durch Säuren neben amorphen Produkten nur d-Glucose liefert. Die in Wasser unlöslichen Kohlenhydrate gehören der Gruppe der Hemicellulose an, von welchen Dextran, Mannan und Galaktan nachweisbar waren. Pentosane seien in einer Menge von etwa 3%, echte Cellulose sei in noch geringerer Menge vorhanden. Die lufttrockene Flechte enthalte 18–14% Wasser und gegen 80% Kohlenhydrate. Versuche mit dem aus der Flechte dargestellten Brot ergaben, daß gegen 50% der Flechtenkohlenhydrate resorbiert und verbrannt werden. Zur Darstellung von gewöhnlichem Brot wird das Flechtenmehl mit gleichen Teilen gewöhnlichem Mehl vermischt und der Teig in üblicher Weise behandelt. Dazu ist aber erforderlich, daß die ganze Flechte mit  $\frac{1}{2}$  Prozent, besser mit 1 Prozent. Potaschelöslung gut entbittert werde, weil die Cetrarsäure (womit die Fumarprotocetrarsäure gemeint ist) nicht nur unangenehm schmeckt, sondern auch Übelkeit verursachen kann. Für Diabetiker stellt Poulsson noch aus dem entbitterten Flechtenmehl unter Zusatz von Öl, Mandeln und Nüssen sowie Backpulver ein bei mäßiger Temperatur gebackenes Brot dar, das aber wohl, weil die Flechte sehr leicht erhebliche Mengen Glucose bilden läßt, seinem Zweck nicht entsprechen dürfte.

Nach Ulander<sup>2)</sup> geht das aus dieser Flechte erhaltene Lichenin bei der Säurehydrolyse in Glucose über, während das noch Lichenin enthaltende Flechtenskelett unter den gleichen Verhältnissen neben Glucose Galaktose und wenig Mannose liefert. Die Flechte selbst ergab einen Gehalt von

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1906, II, S. 1–11.

<sup>2)</sup> Ulander, Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten. Dissertation 1905.

8,5% Pentosan und Spuren von Methylpentosan, jedoch gelang es Ulander nicht, aus dem betreffenden Sirup die Pentosen und Methylpentosen abzuscheiden.

Wie Murray 1790 berichtet, wird in Krain die *Cetraria islandica* als Futter für Schweine, Pferde und Ochsen verwendet und daselbst geradezu als ideales Mastfutter für die Schweine betrachtet. Auch Stitzenberger sprach sich vor wenigen Jahrzehnten in gleichem Sinne aus.

Weit mehr als diese Flechte als Futtermittel kommt jedoch die Rentierflechte in Betracht, welche nach Th. Fries in den Lappmarken (Schweden) weite Flächen mit einem weißen Teppich überzieht und dort bekanntlich den Rentieren zu gewissen Zeiten als einzige Nahrung dient. Auch an vielen Orten in Norwegen, besonders aber in den norwegischen Alpen, werden alljährlich riesige Mengen von dieser Flechte gesammelt und zusammen mit Heu an das Rindvieh verfüttert. Nach Oerstedt sammelt man auch in den Heiden Jütlands die Rentierflechte, um im Winter die Schafe damit zu füttern.

Überhaupt macht man in Schweden, Norwegen und Finnland von den Flechten als Nähr- und Futtermittel reichlich Gebrauch. In bezug der Flechten als Nahrungsmittel liegt mir eine Brochüre vor, welche betitelt ist: *Våra bästa Mat-lafvar* (Unsere besten Speiseflechten)<sup>1)</sup> und die anscheinend an die Bevölkerung Schwedens als Merkschrift verteilt wurde. In dieser Schrift werden zu menschlicher Nahrung sechs Flechten angeführt, nämlich *Ramatina calicaris*, *Bryopogon jubatum*, *Usnea plicata*, *Cetraria islandica*, *Cetraria nivalis* und *Cladonia rangiferina*, welche durch Belegexemplare gleichzeitig zur Anschauung gebracht werden. Es wird darin angeführt, daß Renlafven (*Cladonia rangiferina*) 1% Stärkemehl enthalte, die *Usnea plicata* aber 4—5%, das *Bryopogon jubatum* 29—33%, die *Cetraria islandica* 27—31% Stärkemehl. Es wird darin das Reinigen der Flechten von Holz, Moos, Erde usw. näher beschrieben und insbesondere hervorgehoben, daß, wenn die Flechten zur Brothbereitung dienen sollen, diese so sorgfältig

<sup>1)</sup> Auf Veranlassung der kongl. Patriotiska Sällskaps, Stockholm, von Andersson, Sekretär dieser Gesellschaft, verfaßt und vom Vorstand dieser Gesellschaft 1868 herausgegeben.

als nur möglich eingesammelt und für die Brotbereitung vorbereitet werden müßten.

Zur Entfernung der Flechte von Bitterstoff, womit offenbar nur die *Cetraria islandica* gemeint ist, wird sie in zerkleinerter Form kalt mit Potaschelösung ausgezogen (auf 1 Pfund Flechte 4—6 Lot Potasche), wobei die Flechte mit dieser Lösung bedeckt sein muß und dann nach 24 Stunden nach Entfernung der Lösung mit Wasser ausgewaschen, welche Waschung in einer Dauer von je 24 Stunden zweimal zu wiederholen ist. Ist die Flechte gereinigt, zerkleinert, ausgelaut und ausgewaschen, so wird dieselbe  $\frac{3}{4}$  Stunde lang mit genügender Menge Wasser unter Verrühren zu einem Brei gekocht; man mischt dann hierzu zum vierten Teil oder mehr Roggen- oder Gerstenmehl nebst etwas Salz und Brotwürze und schließlich noch so viel Milch, je nachdem man die Masse dünner oder dicker haben will.

Durch weiteres Einkochen der Masse kann man dieselbe noch dicker und nach weiterem Zusatz von Getreidemehl zu einem Teig machen, aus welchem man dann das Brot formen und dieses nun backen kann.

Der Verfasser dieser Schrift erwähnt auch, daß Stenberg die Rentierflechte zur Spiritusbereitung verwendet habe. In der Tat wurde im Jahre 1869 nach dem Verfahren von Stenberg in 17 Fabriken aus 2 721 900 kg Rentierflechte 1 120 800 Liter 50 prozent. Alkohol gewonnen. Indes hat diese Spiritusgewinnung heute nur ein historisches Interesse; sie ist längst aufgegeben, offenbar, weil der so bereitete Mooschnaps einen unangenehmen Beigeschmack hatte, weil die Herbeischaffung von Flechte, da dieselbe aus immer weiterer Entfernung erfolgen mußte, auf unüberwindliche Schwierigkeiten stieß und weil die Ausbeute an Alkohol (19,8% gegen berechnete ca. 35%) nicht genügte. Nach Stenberg soll die bei 100° getrocknete Rentierflechte 70% Traubenzucker geben. Selbst wenn man annehmen wollte, daß die abgelieferte Rentierflechte nicht wasserfrei, sondern lufttrocken gewesen wäre und einen Wassergehalt von etwa 12,5% gehabt hätte, so würde gleichwohl die Ausbeute an Alkohol gegen die Berechnung um etwa 11% zurückbleiben. Was den Beigeschmack des fraglichen Mooschnapses betrifft, so dürfte derselbe wohl

auf ungenügende Reinigung des Materials von Kiefernadeln, Fichtennadeln und anderem zurückzuführen sein.

Zwar berichtet E. M. Holmes<sup>1)</sup>, die Rentierflechte enthalte ein in Sodalösung lösliches Öl, das Lychenöl, welches dem Öl des Thymians und anderen damit verwandten Pflanzen vollständig gleichkommt; allein von diesem Öl habe ich in wiederholten Untersuchungen der Rentierflechte nichts bemerkt und halte daher den Namen „Lychenöl“ für fragliches Öl nur für ein „geschütztes Wort“, das entweder die Abstammung des Öles verdecken oder dem Erfinder für sein wohl zweifelhaftes Präparat als Reklame dienen soll.

Von größter Wichtigkeit dürfte wohl gegenwärtig die Verwendung von Flechten zu Nahrungs- und Futterzwecken sein und da kommt in Deutschland in erster Linie die isländische Tartschenflechte und die Rentierflechte in Betracht, welche hier in bedeutenden Mengen vorkommen und deren Einsammeln leicht bewerkstelligt werden kann.

Herr Prof. Jakobj<sup>2)</sup> hat auf diese Flechten schon hingewiesen und selbst einige Beobachtungen über das Einsammeln und die Anwendung derselben gemacht. Indes fehlt diesen Mitteilungen die experimentelle Begründung des Wertes fraglicher Flechten als Nahrungs- und Futtermittel. Schon seit etwa 9 Jahren habe ich mich bezüglich dieser Frage infolge einer Korrespondenz mit Hrn. Dr. Hansteen mit der isländischen Flechte befaßt, diese Untersuchung, nachdem Grey und Genossen mit dem teuflischen Plan der Aushungerung Deutschlands hervortraten, nicht nur wesentlich erweitert, sondern auch auf die aus mehreren Arten bestehende Rentierflechte ausgedehnt, worüber im folgenden berichtet wird.

Die erste Untersuchung über Flechten als Nahrungsmittel rührt von Berzelius<sup>3)</sup> her, der in der getrockneten *Cetraria islandica* 3% Bitterstoff (Fumarprotoetrarsäure), 44% Moosstärkemehl und 36% moosstärkemehlhaltiges Skelett fand.

<sup>1)</sup> Pharm. Post, 40. Jahrgang, 711 (1915).

<sup>2)</sup> Die Flechten Deutschlands und Österreichs als Nähr- und Futtermittel. — Die Lager von Rentierflechte und ihre Verwertung als Futter. Tübingen 1915.

<sup>3)</sup> Schweigers Journal für Chemie und Physik 7, 317—352 (1813).

Berzelius glaubt, daß der Nährwert von zwei Teilen getrockneter Flechte dem von einem Teil Weizenmehl gleichkomme. Dieser Vergleich ist jedoch nicht gut gewählt, weil das Moosstärkemehl ein anderer Körper als das Stärkemehl des Weizenmehls ist und weil die stickstoffhaltigen Bestandteile des Weizenmehls ganz andere sind als die der Cetrarie, wie überhaupt der Flechten. Dagegen bildet die Kartoffel, die ebenfalls von mehreren Seiten mit den Flechten als Nahrungsmittel verglichen wurde, ein vorzügliches Vergleichsobjekt, die deshalb auch von mir einer neuen, der Flechtenuntersuchung entsprechenden Untersuchung unterworfen wurde.

Der Gang der Untersuchung war nun der, daß 10 g gute Speisekartoffel oder Flechte bei gleichzeitiger separater Wasserbestimmung (bei 100°) mit 100 ccm 8prozent. Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln 10 Stunden lang auf ca. 95° erhitzt wurden. Die dann erkaltete Masse wurde mit kaltem Wasser verdünnt, mit n-Kalilauge neutralisiert, bei Anwendung von Kartoffeln auf 350 g, bei der von Flechten auf 600 g weiter verdünnt, das spez. Gew. der Lösung ermittelt und nun in dieser Lösung der Zucker nach dem Verfahren von Fehling ermittelt. Als Titerstellung diente eine 1prozent. wäßrige Lösung von reinem Traubenzucker.

Ferner wurden je 200 g Kartoffeln oder je 100 g lufttrockene Cetrarie, deren Wassergehalt vorher ermittelt wurde, mit dem 10fachen Gewicht 6prozent. Schwefelsäure 8 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, während bei den Rentierflechten, die etwas schwieriger hydrolisiert wurden, 8prozent. Schwefelsäure genommen wurde und das Erhitzen der Masse 10 Stunden lang dauerte. Die erkaltete Masse wurde mit der doppelten Menge kalten Wassers verrührt, die dabei flockig gewordene Rohzellulose abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen, das erwärmte Filtrat mit Baryumhydroxyd nahezu neutralisiert, abermals filtriert und das nunmehrige Filtrat auf ca. 200 ccm unter allmählicher Neutralisation mit Baryumhydroxyd bei etwa 60° verdunstet. Die nun klar filtrierte Lösung wurde sodann bei 60° bis zur Sirupsdicke eingedunstet, hierauf in einem verschließbaren Glaskolben nach und nach mit je 90prozent., später 97prozent. Alkohol in Mengen von etwa 50 ccm vermischt und nach jedem Zusatz die Masse kräftig

durchgeschüttelt. Verbraucht wurden zu jedem Versuch gegen 600 ccm Alkohol. Nach 24 Stunden wurde die völlig klare Lösung von der Abscheidung abgegossen, letztere noch mit etwas 97prozent. Alkohol abgespült und nun die gesamte alkoholische Lösung durch Destillation auf etwa  $\frac{1}{3}$  des anfänglichen Volumens reduziert, der Rest in einer flachen Glasschale bis zur Sirupsdicke verdunstet und der verbleibende Sirup in der gleichen Weise, wie oben angegeben, mit Alkohol behandelt, wobei die beiden ersten Zusätze von Alkohol 90prozentig, die anderen 97prozentig waren. Dabei erfolgte meist nur eine milchige Trübung der Lösung, die nach 24 Stunden klar war. Gab dann die Lösung noch auf weiteren Zusatz von 97prozent. Alkohol leichte milchige Trübung, so wurde mit dem Zusatz von diesem Alkohol so lange fortgefahren, bis keine Zunahme von Trübung mehr stattfand. Nachdem die Lösung völlig klar geworden war, wurde die Lösung abgegossen, die abgeschiedene Masse noch mit etwas 97prozent. Alkohol abgespült und die gesamte alkoholische Lösung durch Destillation auf etwa 200 ccm gebracht, sodann in einer flachen Glasschale bei 60° zu einem Sirup verdunstet und dieser unter öfterem Umrühren bei 80°—90° ausgetrocknet. In diesem Rückstand wurde nach Fehling der Zucker bestimmt.

Was dann die Alkoholfällungen betrifft, so wurden diese mit wenig Wasser behandelt, und die noch trübe Lösung in einer flachen Glasschale bei 80°—90° zur Trockne gebracht, von diesem Rückstand ein kleiner Teil bei 100° völlig ausgetrocknet, dann verbrannt und aus dem Verlust von Wasser und der Menge von Asche der organische Anteil der anfänglichen Masse abgeleitet. Fragliche Abscheidungen enthielten außer Schleim nicht nur die Baryumverbindungen der Hydrolysate der vorhandenen Proteine, sondern auch die der säureartigen Hydrolysate der Kohlenhydrate, welche im Alkohol unlöslich sind und daher durch Alkohol aus der sirupösen wäßrigen Lösung niedergeschlagen wurden.

Hierzu habe ich nur noch zu bemerken, daß die wie angegeben erhaltene Rohzellulose bei der nochmaligen 10stündigen Behandlung mit 8prozent. Schwefelsäure keine Substanz mehr bildete, welche auf Fehlingsche Lösung reduzierend wirkte, daß ferner die Alkoholfällungen höchstens nur Spuren



von Zucker enthielten, aber gleichwohl diese Lösung bedeutend reduzierten, so daß namentlich die Rentierflechten bei der Säurehydrolyse Stoffe bilden, welche irrtümlich als Zucker angesehen werden können.

Ferner wurde noch die Menge der unorganischen Bestandteile der Kartoffel sowohl wie der Flechten bestimmt, sowie des Vergleichs wegen die Flechten in lufttrockener Form gewählt und als Einheitssatz 12,5% Wasser in Rechnung gebracht (bei einem wirklichen Gehalt von 12,2—15,1%). Endlich sei noch angeführt, daß die Rentierflechten vor der Säurehydrolyse mit Äther und Aceton extrahiert wurden, so daß bei diesen die sog. Flechtenstoffe weggeschafft waren.

## I.

### Die isländische Flechte, *Cetraria islandica* (L.).

Zur Untersuchung kam die sorgfältig gereinigte Flechte in ganzer Form, in dieser Form auch ausgekocht, dagegen ganz oder zerkleinert kalt ausgelaugt. Das Auskochen der Flechte erfolgte in der Art, daß auf 500 g Flechte 10 kg Wasser und 50 g kalzinierte Soda genommen wurden und die Masse etwa 5 Minuten lang gekocht wurde. Die Flechte wurde dann heiß abfiltriert, ausgedrückt und von neuem sechsmal mit je 10 kg Wasser aber ohne Zusatz von Soda, in gleicher Weise gekocht (I) oder es wurden nur anstatt 500 g 300 g Flechte und anstatt 50 g 12 g Soda genommen und das Kochen bei 8 Auszügen lebhaft eine Viertelstunde lang unterhalten (II). Bei I gingen 48,6% feste Stoffe, wovon 87% Kohlenhydrate, in Lösung, bei II 68% in Lösung, wovon 61% Kohlenhydrate. Daraus folgt, daß das Skelett der *Cetraria islandica* beim anhaltenden Kochen mit Wasser mehr und mehr löslich wird und ein Vorgang stattfindet, der sich wohl bis zu einem gewissen Grade schon bei dem Wachstum der Flechte vollzieht.

Die bei 100 Teilen Material erzielten Resultate sind in der umstehenden Tabelle angegeben.

Das Verhältnis des Nährwertes zwischen Kartoffel und der ausgelaugten Flechte ist nach dem Zuckergehalt wie 1:3,57, nach dem Reduktionswert wie 1:3,17 und letzterer bei der natürlichen Flechte wie 1:3,31, im Durchschnitt wie 1:3,35.

	Kartoffel	<i>Cetraria islandica</i>			
		natürliche Flechte	nach I ausgekochte Flechte	nach II ausgekochte Flechte	zerkleinerte, kalt aus-gelagerte Flechte
Wasser . . . . .	78,35	12,5	12,5	12,5	12,5
Anorganische Stoffe . .	1,48	1,78	1,00	0,80	1,70
Rohcellulose . . . . .	1,16	16,00	24,19	27,02	18,91
Alkoholunlös. Hydrolysat	5,07	—	8,92	—	5,70
Alkohollös. Hydrolysat .	19,25	—	68,88	—	67,66
Davon Zucker . . . . .	15,01	—	51,89	—	53,72
Reduktion d. unmittelbaren Hydrolysats (Zucker usw.)	20,29	67,24	—	54,45	64,43

Vergleicht man nun die Preise beider Materialien miteinander, so muß angeführt werden, daß im vorigen Herbst der Höchstpreis für 1 Doppelzentner Speisekartoffeln 9 Mark war, der Preis für Lichen islandicus nach der mir vorliegenden Preisliste 50 Mark, so daß sich das Verhältnis beider im Preise wie 1:5,5 stellt. Eine Wunsiedler Firma gibt nun zwar bekannt, daß sie imstande sei, leicht tausende von Zentnern dieser Flechte zu liefern, aber da bekanntlich sich die Preise nach Angebot und Nachfrage richten, so dürfte auch hier, wie gegenwärtig bei vielen Viktualien, bei einer lebhaften Nachfrage der Preis unserer Flechte sich ins Unermeßliche steigern. Daraus ergibt sich von selbst, wenn nicht die Gemeinden das Einsammeln und Verabreichen der Flechte in die Hand nehmen, daß jeder, der in der Lage ist diese Flechte zu sammeln, dies selbst oder durch eigene Personen besorgen sollte. Das Sammeln dieser Flechte ist, sobald man sich mit derselben bekannt gemacht hat, sehr einfach und kann zu jeder Tageszeit geschehen, am besten bei feuchtem Wetter.

Die Flechte wird häufig mit Fichtennadeln, Kiefernadeln, Moos, Holz, Erde gemengt erhalten, von welchen Verunreinigungen sie ziemlich leicht durch Waschen mit kaltem Wasser befreit werden kann. Die sodann auf Hürden an der Luft wieder trocken gewordene Flechte kann in ganzer Form sofort

an Rindvieh, Ziegen und Schafe, als Beimengung zum Heu verfüttert werden. Die gut getrocknete Flechte läßt sich auch leicht zu einem gröblichen Mehl zerstampfen oder vermahlen, das den Suppen für das Rindvieh und die Schweine beizufügen ist.

Soll die Flechte aber zu menschlicher Nahrung dienen, so muß die Reinigung derselben auf das sorgfältigste stattfinden; dieselbe ist ferner durch Auslaugen von der Fumarprotocetrarsäure und anderen Säuren zu befreien, was in der Weise geschehen kann, daß man die unzerkleinerte Flechte in einem Bottich mit  $\frac{1}{2}$ prozent. wäßriger Sodälösung übergießt, die Lösung bei öfterem Umrühren nach 24 Stunden abläßt und sie von neuem mit Wasser 24 Stunden lang bedeckt läßt, dies alsdann abläßt und diese Prozedur noch zweimal wiederholt. Dabei muß das Wasser zur ersten Auswaschung kalkfrei sein. Die an der Luft getrocknete Flechte kann sofort als Gemüse (Salat) verwendet, oder wenn zerkleinert den zu kochenden Speisen als Mehl (Ersatz für Getreidemehl, Sago) zugesetzt werden.

Was die Verwendung dieser Flechte zur Brotbereitung betrifft, so wird man von einer solchen bei uns in Deutschland absehen können, da nach Einführung von K-Brot hier dem vorhandenen Bedürfnis entsprochen worden ist. Auch würde das Flechtenbrot kaum Beifall finden, weil nach der hier stattfindenden Backart Gefahr dafür vorhanden ist, daß das Brot ungenießbar oder wenigstens schwer verdaulich wird.

Auf die Verwendung dieser Flechte zur Darstellung von Schokolade und Apfelsinengelée, die Jakobj erwähnt, wird man wohl in Anbetracht der Verwendung der Flechte zur Volksernährung vorerst verzichten können.

## II.

### Die Rentierflechte.

Das im Norden Schwedens heimische Ren, *Rangifer tarandus*, lebt zu gewissen Zeiten ausschließlich von strauchartigen Cladonien, die Linné als eine Art auffaßte und *Cladonia rangiferina* nannte. Die spätere Untersuchung dieser

Flechte hat ergeben, daß sie aus vier Arten besteht, die ihrerseits wieder in mehreren Formen vorkommen. Schaerer hat nun bei einer Art den Namen *rangiferina* belassen und ihn noch mit der Bezeichnung „*vulgaris*“ bereichert, allein es handelt sich dabei keineswegs um eine Flechte, welche dem Rentier gewöhnlich zur Nahrung dient, sondern um eine Flechte, welche mit jener hin und wieder zusammen vorkommt. Die eigentliche Rentierflechte ist die *Cladonia alpestris*, die im Norden Schwedens weite Flächen mit einem weißen Teppich überzieht, auch sich in dortigen Mooren vorfindet und nicht selten von der ebenfalls als Rentierflechte bezeichnete Art *Clad. laxiuscula* begleitet wird. Die *Clad. alpestris* findet sich in Deutschland, soweit mir bekannt, nur im Hochgebirge, von etwa 2000 m an aufwärts, vor, die *Clad. laxiuscula* dagegen vom Gebirge bis zum Tiefland, häufig in Mooren. Die eigentliche *Cl. rangiferina* findet sich verhältnismäßig selten vor, sehr häufig dagegen die *Cl. silvatica*, die auf Heideplätzen und namentlich in lichten Kiefernwäldern oft in großen Lagern anzutreffen ist.

Herr Prof. Jakob J. faßt in seiner Broschüre: die Lager von Rentierflechte usw. diese sämtlichen Arten unter dem Namen *Cladonia rangiferina* zusammen. Eine Probe dieser Flechte, welche Jakob J. im Allgäu gesammelt hatte und mir vorlegte, enthielt außer der *Clad. rangiferina* *Clad. silvatica* und *Cl. laxiuscula*, zu etwa je ein Drittel. Andersson gibt seiner Broschüre eine Probe von *Cl. rangiferina* bei, welche aber *Cl. alpestris*, also die wirkliche Rentierflechte ist, während die angeblich wirkliche Rentierflechte, mit welcher sich Ulander befaßte, nach der mir von Tollens vorgelegten Probe nicht diese Art war, sondern *Cl. silvatica*. Daß sich selbst Botaniker in der Unterscheidung dieser vier Arten irren können, ist mir zur Genüge bekannt. In chemischer Beziehung unterscheiden sich diese vier Arten wie folgt: *Cl. alpestris* und *Cl. laxiuscula* enthalten l-Usninsäure, letztere Flechte noch einen weiteren Körper, auf welchen ich in einer späteren Mitteilung zurückkommen werde, *Cl. silvatica* enthält d-Usninsäure, dagegen *Cl. rangiferina* keine Usninsäure.

Das nun zu meiner Untersuchung dienende Material verdanke ich der Güte des Herrn Sandstede; damit wurden folgende Resultate in 100 Teilen erzielt:

	Kartoffel	<i>Clad. rangiferina</i>	<i>Clad. silvatica</i> f. <i>arbuscula</i>	<i>Clad. silvatica</i> a. <i>silvatica</i>	<i>Clad. lariuscula</i>	<i>Clad. alpestris</i>
Wasser . . . . .	78,85	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Anorganische Stoffe . . . . .	1,48	1,40	1,28	1,01	1,27	6,36
Rohecellulose . . . . .	1,16	21,55	19,48	21,15	18,90	14,05
In Alkohol unlösl. Hydrolysat	5,07	5,05	11,86	—	15,40	19,34
In Alkohol lösl. Hydrolysat .	19,25	61,66	60,07	—	56,50	56,24
Davon Zucker . . . . .	15,01	42,69	46,10	—	33,31	36,98
Reduktionswert des unmittelb. Hydrolyсата (Zucker usw.) .	20,29	62,48	60,21	57,40	57,15	56,33

Hierzu habe ich zu bemerken, daß die *Cl. alpestris* einer Sendung der Flechte aus Schweden<sup>1)</sup> entnommen wurde, die aus besonderen Gründen 4,9% Salz beigemischt enthielt, so daß sich der Aschengehalt der salzfreien Flechte zu 1,46% beziffert. Dementsprechend erhöhen sich dagegen die übrigen Werte auf 14,77 bzw. 20,83, 59,13, 38,88 und 59,23%. Der Nährwert dieser Flechten gegenüber der Kartoffel aus dem Reduktionswert des direkten Hydrolyсата abgeleitet, beträgt 1:3,07 bzw. 2,96, 2,82, 2,81 und (salzfrei) 2,91 oder aus dem Zuckergehalt abgeleitet, 1:2,84 bzw. 3,07, 2,21 und (salzfrei) 2,58, im Gesamtmittel 1:2,81; es erreicht also nicht die Größe (1:3), welche Leunis<sup>2)</sup> dafür angibt. Der Nährwert dieser Flechten dürfte gegenüber dem der Kartoffel noch etwas niedriger sein, weil sie mit fraglicher Säure weit schwieriger hydrolysieren als die Kartoffel, so daß man für diese Flechten wohl 2,5:1 annehmen kann. Während bei der Säurehydrolyse der *Cetraria islandica* als Zucker hauptsächlich d-Glu-

<sup>1)</sup> Die *Clad. alpestris* wird in größeren Mengen aus Schweden in Deutschland eingeführt und dient außer in Hagenbecks Tierpark als Futter für die Rentiere den Gärtnern zur Anfertigung von Todenkränzen. Um diese Flechte zu letzterem Zwecke verwendbar zu machen, wird sie mit Salz bestreut. Dieser Zusatz bewirkt nicht nur, daß sich die Flechten gut in Ballen verpacken lassen, sondern auch, daß sie nicht stockig werden oder verderben. Die Gärtnern pflegen sogar noch Salz zuzufügen, um möglichst hübsche Kränze damit erzielen zu können.

<sup>2)</sup> Leunis, Pflanzenkunde 3, 244 (1886).

kose entsteht, bildet sich bei der der Rentierflechten neben dieser Hexose in erheblicher Menge d-Galaktose. Immerhin bilden die Rentierflechten gegenüber den Kartoffeln und namentlich gegen den in der Neuzeit auftauchenden Präparaten, wie z. B. Strohmehl, Birkenholzmehl usw. ein hervorragendes Futtermittel, das gegen letztere mit nur geringen Kosten beschafft werden kann, denn es handelt sich dabei nur um das Einsammeln und Reinigen dieser Flechten.

Was das Einsammeln dieser Flechten betrifft, so kann dasselbe, wie Jakobj ganz richtig bemerkt, mit Vorteil bei feuchtem Wetter geschehen, da andernfalls viel Bruch und damit Verlust zu gewärtigen ist. Die Zerkleinerung der Flechten erscheint notwendig, wenn sie als Futter für die Schweine dienen sollen, aber in dieser Form lassen sich diese Flechten auch als Zusatz zu den Suppen für das Rindvieh verwenden. Sollen diese Flechten als Trockenfutter dem Heu beigemischt werden, so dürfte eine Befeuchtung derselben mit 1 Prozent. Salzlösung angezeigt sein, da dann die Flechten geschmeidig werden.

Diese Flechten verderben nicht, wenn sie lufttrocken aufbewahrt werden, sie behalten ihren Nährwert dauernd bei, während der Nährwert der Kartoffel gegen das Frühjahr abzunehmen beginnt und sich diese Abnahme mit der Zeit steigert. Auch darf nicht übersehen werden, daß die Rentierflechten gegen 3% Protein enthalten, die Kartoffeln nur etwa 2%.

Mit Recht bemerkt daher Jakobj, daß in den Rentierflechten ein äußerst wertvoller Schatz bei uns unbenutzt liegen gelassen wird, der so überaus leicht und mit so geringen Kosten gehoben werden kann. Die Mengen von Rentierflechten, welche in Deutschland gesammelt werden könnten, dürften so bedeutend sein, daß man sie in Anbetracht der anscheinend jetzt bestehenden Futternot wohl beachten sollte. Dabei darf aber nicht unbeachtet gelassen werden, daß es sich zunächst nur um eine einmalige Ernte handelt, da diese Pflanzen sich erst in 12—15 Jahren wieder voll entwickeln, daß also eine weitere Ernte derselben nicht sobald zu erwarten ist.

III.

Anderweite Flechten als Nahrungs- und Futtermittel.

Andersson führt in der obengenannten Broschüre die *Ramalina calicaris* als Speiseflechte an. Soweit ich mich zu erinnern vermag, kommt diese Flechte in Schweden ziemlich selten vor. Ich vermute daher, daß es sich nicht um diese Flechte, sondern um die *Evernia prunastri* handelt, die dort wie auch in Deutschland häufig vorkommt, hier in Deutschland insbesondere auf Schlehdorn (*Prunus spinosa*) und auf Eichen, nach welchem letzterem Vorkommen diese Flechte auch „Eichenmoos“ genannt wird. Auf letzterem Substrat enthält diese Flechte neben Atranorin und Evernsäure etwas Usninsäure, sonst ist sie in der Regel frei von letzterer Säure. Gegen die Verwendung dieser Flechte, da der Usninsäuregehalt derselben gering ist, zu Futterzwecken wäre nichts vorzubringen.

Was das von Andersson angeführte *Bryopogon jubatum* und die *Usnea plicata* betrifft, so eignen sich diese Flechten nach vorheriger Auslaugung mit kalter verdünnter Sodalösung ebenfalls zu Futterzwecken; dasselbe gilt für die *Usnea dasy-poga*, welche oft in großen Bärten von Nadelhölzern herabhängt und leicht gesammelt werden kann.

Andersson erwähnt ferner die *Cetraria nivalis*, die bei uns in Deutschland in Höhen von etwa 1600 m aufwärts vorkommt, jedoch nur selten. Ich traf diese *Cetraria* auf dem Cavalljoch (2400 m) an, dort hauptsächlich gemischt mit *Cetraria islandica*, *Thamnolia vermicularis*, *Cladonia silvatica* und anderen; es hielt ziemlich schwer, etwas von diesem „gelben Moos“ für sich zu erhalten. Diese Flechte enthält nun, wie die *Cetraria islandica*, Lichenin, jedoch in weit geringerer Menge, dagegen über 1% l-Usninsäure, welche durch Auslaugen mit  $\frac{1}{2}$  Prozent Sodalösung ohne Schwierigkeit aus der Flechte entfernt werden kann, die sodann, wie Hansteen bemerkt, ein wohlschmeckendes Gemüse gibt. Nicht zu verwechseln damit ist die ebenfalls im Hochgebirge vorkommende *Cetraria terrestris*, über welche früher<sup>1)</sup> berichtet wurde und die wegen

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 83, 71 (1911).

270 Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten etc.

ihres Gehaltes an Chrysocetrarsäure giftig wirkt. Jedoch kann diese Säure durch Sodalösung leicht weggenommen werden, wodurch diese gelbe Flechte nahezu entfärbt wird; ob dieselbe dann noch irgendwelchen Nährwert besitzt, vermag ich nicht zu sagen.

Außer den vorgenannten Lichenen dürfte es noch manch andere Flechte in Deutschland geben, die sich zu Nähr- oder Futterzwecken eignen würde, was nur durch bezügliche Untersuchungen derselben festgestellt werden kann. Selbst aber, wenn dieser Nachweis erbracht werden kann, so darf doch nicht übersehen werden, daß alle diese Flechten mit Ausnahme der unter I. und II. genannten in Deutschland in verhältnismäßig geringer Menge vorkommen und daß deren Einsammeln wegen ungenügender Kenntnis und anderem oft mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Wie dem aber auch sein mag, so wird man sich hier im großen und ganzen zunächst doch nur mit der isländischen Flechte und den Rentierflechten befassen können und an das Einsammeln und die Verwendung anderer Flechten wohl nur dann herantreten, wenn lokale Verhältnisse es mit sich bringen. In jedem Falle dürften die isländische Flechte und die Rentierflechten in großer Menge, wahrscheinlich an die Hunderttausend von Zentnern zusammengebracht werden können und, abgesehen davon, daß die erstere Flechte auch ein vorzügliches Nahrungsmittel für Menschen ist, damit ein äußerst wertvolles Futtermittel erzielt werden, das dem anscheinend jetzt herrschenden Mangel an guten und preiswerten Futterstoffen einigermaßen abhelfen könnte.

Feuerbach bei Stuttgart, Ende April 1916.



Mitteilung aus dem organischen Laboratorium  
der Technischen Hochschule Aachen.

Über Laurents Benzimid  
(Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal);

von

Maria Savelsberg.

Bei der Darstellung von Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd-Natriumbisulfid und KCN nach den Angaben des D.R.P. Nr. 85230, Kl. 12, zeigte sich, wenn das Nitril längere Zeit mit der Mutterlauge ( $\text{NaHSO}_3 + \text{KCN}$ ) in Berührung blieb, daß es seine ursprüngliche Beschaffenheit änderte. Während es in reinem Zustande, kurz nach der Darstellung, ein hellgelbes Öl ist, wurde es nach längerem Stehen zu einer roten festen Masse. Durch Behandeln mit Äther ging sie in Lösung und ließ dabei eine gelbe, pulverige Substanz zurück. Weitere Mengen dieser Substanz wurden erhalten durch Stehenlassen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Äthers.

Diese gelbe Substanz ist in kaltem Äther fast unlöslich, leichter löslich in kochendem Äther und Äthylalkohol sowie in Methylalkohol. Nach häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde sie als weißgrünliche Substanz vom Schmp.  $195^\circ$  erhalten. Die qualitative Analyse ergab, daß sie stickstoffhaltig ist.

Die Analysenzahlen ergeben die Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ .

1. 0,2008 g gaben 0,5741 g  $\text{CO}_2$  und 0,0941 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,1989 g gaben 0,5676 g  $\text{CO}_2$  und 0,0940 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
3. 0,1884 g gaben 0,5354 g  $\text{CO}_2$  und 0,0898 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
4. 0,2304 g gaben 15,6 ccm N bei  $16^\circ$  und 740 mm.
5. 0,2345 g gaben 15,8 ccm N bei  $18^\circ$  und 732,7 mm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ .	Gefunden:	C (78 %)	+0,17	-0,17	-0,47.
		H (5,1 %)	+0,16	+0,18	+0,2.
		N (7,9 %)	-0,21	-0,21.	

Die Werte unter 1., 2. und 4. wurden durch Analyse der Verbindung vom Schmp.  $195^{\circ}$  erhalten; bei weiterem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf  $202^{\circ}$ . Die Analyse dieser Substanz ist unter 3. und 5. angegeben. Sie zeigt mit den anderen große Übereinstimmung; eine geringe Verunreinigung drückt also den Schmelzpunkt stark herunter.

Ein ähnlicher Körper ist zuerst von Laurent<sup>1)</sup> unter dem Namen „Benzimid“ beschrieben worden. Laurent isolierte diesen Stoff aus einer harzähnlichen Masse, die bei der Rektifikation des aus bitteren Mandeln dargestellten Bittermandelöls in dem Kolben zurückblieb. Neben Benzoin fand er einen weißen, sehr leichten, geruchlosen Körper, der in seinen Eigenschaften mit der bei der Darstellung des Mandelsäurenitrils als Nebenprodukt erhaltenen Verbindung große Übereinstimmung aufweist. Laurent nennt diese Substanz „Benzimid“, weil er sich darunter eine Verbindung mit der Gruppe NH vorstellte.

Er gab ihr die Formel:  $C_{14}H_{13}NO_2$ . Später änderte Laurent mit Gerhardt diese Formel um in  $C_{23}H_{18}NO_2$ . Sie erkannten, daß das „Benzimid“ identisch ist mit dem Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylwasserstoff Zinins, für den sich in der Literatur auch folgende Namen fanden: Benzhydrocyanid, Benzenoxydcyanür, Cyanbenzoylhydrür. Zinin<sup>2)</sup> erhielt diesen Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylwasserstoff durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Benzaldehyd. Er stellte für ihn die Formel  $C_{23}H_{18}N_2O_3$  auf mit folgender Konstitution:



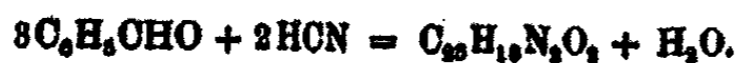
Nachdem die Identität von Laurents „Benzimid“ und Zinins „Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylwasserstoff“ festgestellt war, beschäftigte Zinin sich auch mit dem „Benzimid“.<sup>3)</sup> Er erhielt es, indem er ein Volumen Bittermandelöl mit  $\frac{1}{4}$  Volumen fast wasserfreier Blausäure versetzte und die Mischung in das gleiche Volumen konzentrierter alkoholischer

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. 16, 246 (1836).

<sup>2)</sup> Revue scientifique 3, 44.

<sup>3)</sup> Zinin, Ann. Chem. 34, 188 (1840).

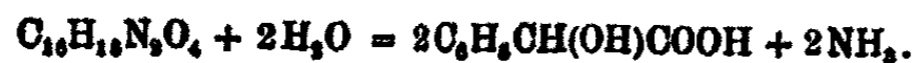
KOH gab, die mit 6 Teilen Alkohol verdünnt war. Er erwärmte gelinde, ließ einige Zeit stehen, kochte das Produkt mit Wasser aus (zur Entfernung des sich dabei auch bildenden Benzoin) und krystallisierte aus Alkohol um. Die erhaltene Substanz wird von Zinin als leichte, flockige Masse mit dem Schmp.  $167^{\circ}$  beschrieben. Laurent sagt darüber: Geschmolzen, erstarrt sie bei  $167^{\circ}$ . Aus den Analysen stellte Zinin für „Benzimid“ im Gegensatz zu seiner früheren Formel  $C_{22}H_{18}N_2O_2$  die empirische Formel  $C_{22}H_{18}N_2O_2$  auf, die dann auch von Laurent und Gerhardt<sup>1)</sup> angenommen wurde. Die Bildung des „Benzimid“ drückt Zinin durch diese Gleichung aus:



Beim Kochen mit HCl fand Zinin, daß die Substanz in Bittermandelöl und Chlorammonium zerfiel. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $160^{\circ}$ – $180^{\circ}$  wurde das „Benzimid“ in Bittermandelöl und ein Mandelsäureamid gespalten. Zinin<sup>2)</sup> gibt dafür folgende Gleichung an:



Dies Amid ging bei weiterem Verseifen in Mandelsäure und  $NH_3$  über:



Ferner erhielt Gregory<sup>3)</sup> bei der Darstellung von Benzoin aus blausäurehaltigem Benzaldehyd mit alkoholischem Kali, nachdem er diese Mischung etwa 10 Jahre lang stehen ließ, ebenfalls einen Körper, der die gleiche Zusammensetzung hat, wie „Benzimid“ ( $C_{22}H_{18}N_2O_2$ ), aber höher schmilzt.

Um das „Benzimid“ zur näheren Untersuchung in größerer Menge darzustellen, wurden 78 g Benzaldehyd–Natriumbisulfit mit wenig Wasser versetzt und dann mit einer Lösung von 32 g KCN in 65 ccm  $H_2O$  7 Stunden lang gerührt. Das Mandelsäurenitril war dadurch in eine feste rotgelbe Masse übergegangen, aus der durch Behandeln mit Äther ungefähr 10 g der Substanz als Rohprodukt erhalten wurden. Ein

<sup>1)</sup> Laurent u. Gerhardt, J. 1850, S. 488.

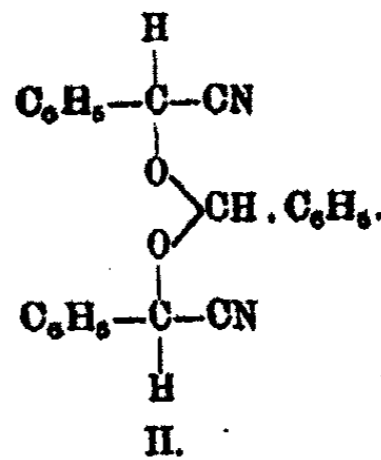
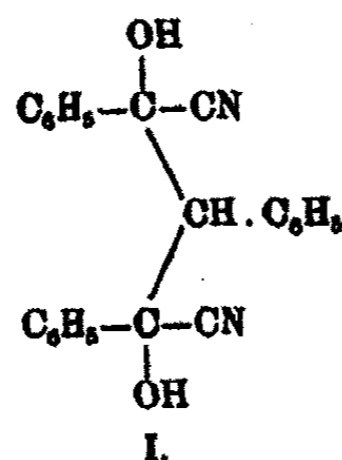
<sup>2)</sup> Beilstein, 8. Auflage (1897) III. S. 86.

<sup>3)</sup> Gregory, Ann. Chem. 54, 372 (1845).

Versuch, die Masse im Vakuum zu destillieren, war erfolglos: Sie zersetzte sich unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in Benzaldehyd und harzartige Substanz. Das Produkt wurde daher durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; als Schmelzpunkt ergab sich  $202^{\circ}$  beim Umkrystallisieren aus Methyl- sowie aus Äthylalkohol, also wesentlich höher, als Zinin angibt.

0,5 g der reinen Substanz wurden mit verdünnter HCl und Wasser in einem Destillationskolben gekocht. Hierbei ging sie vollständig in Lösung. Die Hälfte der Lösung wurde abdestilliert. Mit den Wasserdämpfen ging Benzaldehyd über, der mit essigsauerm Phenylhydrazin Benzaldehydphenylhydrazon bildete und dadurch identifiziert wurde. Der wäßrige Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt; beim Verdunsten hinterblieb Mandelsäure: Schmp.  $118^{\circ}$ . In dem wäßrigen Rückstand fand sich ferner noch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

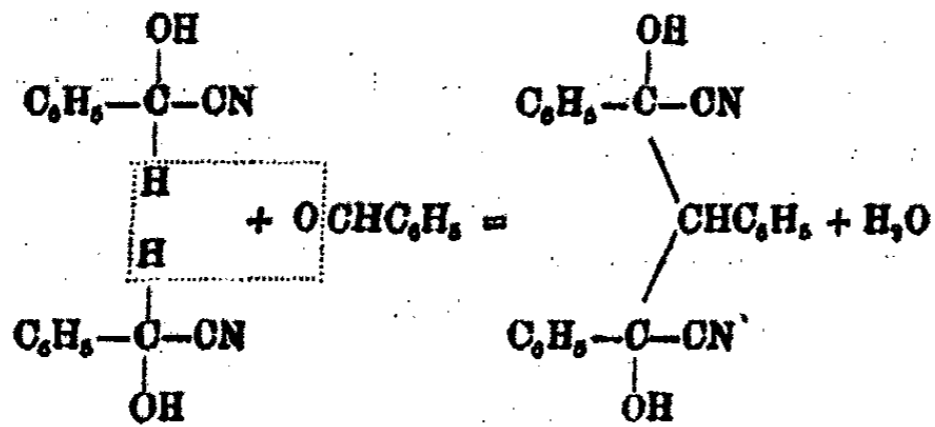
Aus diesen Zersetzungsprodukten läßt sich für den Stickstoff auf die Nitrilform schließen. Es sind demnach für die Zusammensetzung  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3$  folgende Konstitutionsformeln in Betracht zu ziehen:



Die Verbindung, deren Entstehung Zinin (a. a. O.) durch diese Gleichung erklärt:

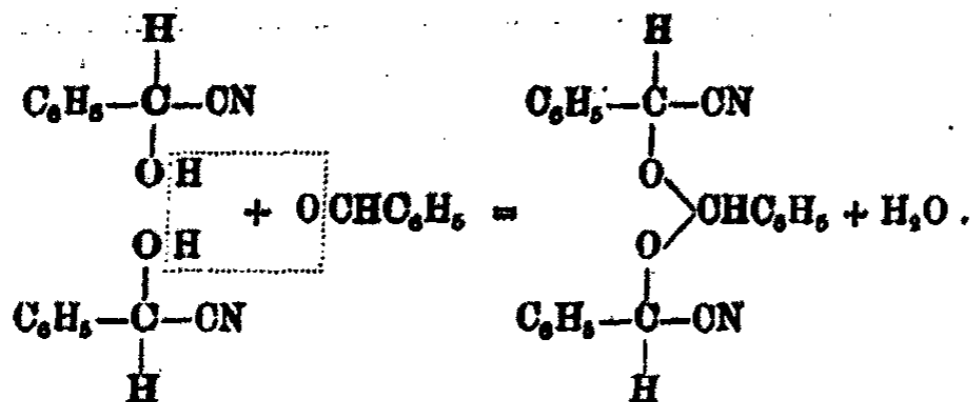


würde im ersten Falle dadurch gebildet werden, daß an zwei Moleküle  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  eine Anlagerung von HCN an den Aldehydkohlenstoff stattfindet und dann zwischen diesen zwei Molekülen Nitril und dem dritten Molekül Benzaldehyd ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  austritt unter Bildung zweier neuer C—C-Bindungen; also:



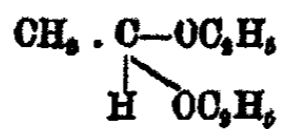
In dieser Verbindung könnten durch Kochen mit HCl die beiden ON-Gruppen verseift werden, während keine Abspaltung von Benzaldehyd auftreten würde. Eine dem obigen Nitril entsprechende Säure konnte aber nicht erhalten werden.

Im zweiten Falle findet der Wasseraustritt in folgender Weise statt:



Diese Verbindung enthält demnach die Bindungen C-O-C, die erheblich lockerer sind als die C-C-Bindungen und daher eine Abspaltung von Benzaldehyd leicht gestatten, während das zurückgebliebene Cyanhydrin beim Verseifen zu Mandelsäure wird. Diese Auffassung der Konstitution entspricht den beim Abbau der Verbindung erhaltenen Ergebnissen: Benzaldehyd, Mandelsäure, NH<sub>2</sub>Cl.

Infolge dieser Konstitution gleicht das „Benzimid“ den Acetalen; die Analogie im Aufbau tritt im Vergleich mit dem bekannten Acetal



klar hervor: sobald man statt CH<sub>3</sub> den Rest C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und statt C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> die Reste C(HCN)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> einführt, erhält man die unter II angegebene Formel. Versuche, die CN-Gruppe zu verseifen, ohne die Verbindung aufzuspalten, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Verbindung. Ebenso gelang es nicht,

Mandelsäure selbst mit Benzaldehyd in der gleichen Weise zu kondensieren wie das Nitril. Wohl wurde die Verbindung auch erhalten beim Zusammengeben der berechneten Mengen von Mandelsäurenitril und Benzaldehyd in ätherischer Lösung. Die Gegenwart von Blausäure, und zwar von reichlich Blausäure, scheint also zu dieser Kondensation nötig zu sein. Die Umstände, unter denen frühere Forscher (Zinin, Gregory, a. a. O.) das „Benzimid“ erhielten, zeigen dies ebenfalls. Daß Laurent die Substanz bei der Rektifikation des Benzaldehyds erhielt, erklärt sich daraus, daß das Bittermandelöl früher infolge seiner Darstellung aus bitteren Mandeln stets mehr oder weniger blausäurehaltig war.

Die Bestimmung der Molekulargröße des „Benzimid“ wurde mit Hilfe der Gefrierpunktmethode ausgeführt. Als Lösungsmittel erwies sich Phenol als geeignet. 0,2006 g Substanz erzeugten in 10,0885 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,89°. Nach der Formel

$$M = \frac{72 \cdot 100 \cdot 0,2006}{0,89 \cdot 10,0885}$$

wurde als Molekulargewicht

gefunden . . . . .	369,8
aus $C_{23}H_{19}O_2N_2$ berechnet . . . . .	354.

Die Zusammensetzung der Substanz entspricht demnach der Molekulargröße  $C_{23}H_{19}N_2O_2$ .

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die von Laurent und Zinin als „Benzimid“ bezeichnete Substanz diesen Namen zu Unrecht trägt, da sie die Stickstoffatome als Nitrilgruppen enthält. Sie ist vielmehr ein acetalartiges Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Mandelsäurenitril und einem Molekül Benzaldehyd und kann demnach bezeichnet werden als Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal.

Aachen, Mai 1916.

## Über $\beta$ -Naphtholsulfid und Iso- $\beta$ -naphtholsulfid;

von

O. Hinsberg.

(III. Abhandlung.)

### $\beta$ -Naphtholsulfid.

Den früheren Beobachtungen über das  $\beta$ -Naphtholsulfid<sup>1)</sup> ist noch folgendes hinzuzufügen. Die Verbindung wird durch zehnstündiges Kochen mit 10 proz. Natronlauge nur in sehr geringem Maße unter Abspaltung von Schwefel und Bildung von  $\beta$ -Naphthol zersetzt, der größte Teil bleibt unverändert. Die Versuche, das Sulfid durch Erwärmen auf höhere Temperatur in eine dritte isomere Form umzulagern, sind gescheitert; durch dreistündiges Erhitzen im Rohr auf 210° (bei 150° tritt keine Veränderung ein) wird eine braungelbe Schmelze erhalten, die außer unverändertem Sulfid ein gelbes, nicht kristallisierendes Harz enthält. Eine ähnliche Umwandlung erfolgt, wenn man eine alkalische Auflösung des Sulfids im geschlossenen Rohr auf 210° erwärmt. Wird eine Benzollösung des Sulfids während 2 Stunden auf der eben angegebenen Temperatur gehalten, so resultiert eine gelbe Lösung, aus welcher sich in diesem Falle außer unverändertem Naphtholsulfid und dem gelben Harz noch ein geringes Quantum von  $\beta$ -Naphtholdisulfid (Schmp. 171°) isolieren läßt.

### Iso- $\beta$ -Naphtholsulfid.

Silbersalz. Eine warme alkoholische Lösung von 5 g Isosulfid wird mit 6 g Silbernitrat in konz. wäßriger Lösung und hierauf mit 7 g Natriumacetat, ebenfalls in wenig Wasser gelöst, versetzt. Man erwärmt 15 Minuten lang auf dem Wasserbade, filtriert das schwach grau gefärbte Silbersalz ab und

<sup>1)</sup> Frühere Abhandlungen: dies. Journ. [2] 90, 845 (1914); 91, 807 (1915).

278 Hinsberg: Über  $\beta$ -Naphtolsulfid etc.

wäscht es mit warmem Wasser und dann mit Alkohol aus. Nach dem Trocknen resultiert ein graues, krystallinisches, in Wasser und Alkohol kaum lösliches Pulver. Nach der Silberbestimmung liegt ein saures Salz von der Zusammensetzung



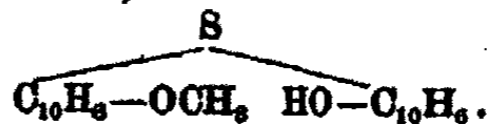
vor.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	81,27	81,8 und 88,1 %.

Zinksalz. Die warme alkoholische Lösung des Isosulfids wird mit wäßrigem Zinkacetat im Überschuß und hierauf mit  $\frac{1}{2}$  Volumen Wasser versetzt. Man erwärmt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbad, läßt erkalten und wäscht den abgeschiedenen Niederschlag auf dem Filter mit Wasser aus. Farbloses, krystallinisches Pulver, kaum löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. Analyse und Verhalten gegen Jodmethyl weisen auf das saure Salz  $(C_{10}H_7SO_3)_2Zn$  hin.

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	9,88	9,18 %.

Monomethyläther,



5 g Zinksalz werden mit 50 ccm Methylalkohol und 2,5 g Jodmethyl am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung erwärmt. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser bei gelinder Temperatur verdunsten, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisiert ihn aus verdünntem Methylalkohol um. Der Monomethyläther scheidet sich zum Teil in zu kugeligen Gebilden vereinigten Prismen, zum Teil als röthliches Harz aus. Dieses gibt beim nochmaligen Auflösen in verdünntem Methylalkohol noch beträchtliche Mengen des krystallisierten Produktes, zumal wenn man den sich beim Abkühlen zuerst abscheidenden harzigen Anteil verwirft. Der mehrmals aus Methylalkohol krystallisierte Methyläther bildet hellgelbe, anscheinend prismatische Krystalle vom Schmp.  $134^\circ$ . Er ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Das Natronsalz ist in konz. Lauge schwer löslich; verdünnte heiße Lösungen trüben sich beim Abkühlen. Mit Ferricyankali geben die alkalischen Lösungen einen gelben Niederschlag.



41,89 mg (bei 80° getrocknet) gaben 116,2 mg CO<sub>2</sub> u. 19,7 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> SO <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	75,9	75,66 %
H	4,82	5,22 "

**Dimethyläther.** Er entsteht neben dem Monomethyläther, wenn man das eben beschriebene Ag-Salz mit Methylalkohol und Jodmethyl im Überschuß während einiger Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das in der alkoholischen Flüssigkeit enthaltene Reaktionsprodukt wird wie üblich isoliert, mehrfach mit stark verdünnter Natronlauge ausgekocht. Es gelingt aber nicht, den vorhandenen Monomethyläther hierdurch völlig zu entfernen, so daß die nach dem Auskochen zurückbleibende Substanz noch ein Gemisch von Mono- und Dimethyläther darstellt. Es scheidet sich aus heißem Methylalkohol in gelblichen unter 100° schmelzenden Krystallen ab. Bei der Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsteht ein Gemenge von Isosulfonmono- und -dimethyläther.

#### $\beta$ -Naphtholsulfon.

Zur Ergänzung der Angaben der II. Abh. sei noch folgendes über die Herstellung des Sulfons angeführt. Beim Erwärmen des Sulfids mit Eisessig und Hydroperoxyd kommt es zuweilen zu einer stürmischen Gasentwicklung; es ist dann zweckmäßig, die Reaktion durch rasches Kühlen des Kolbens zu unterbrechen. Ferner ist es zweckmäßig, nach vollendeter Einwirkung des Hydroperoxyds heiß zu filtrieren; das auf dem Filter zurückbleibende Sulfon wird dann noch einmal mit wenig Eisessig und Hydroperoxyd eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach nochmaligem Filtrieren in der Wärme und Auswaschen mit wenig Eisessig und dann mit Alkohol bleibt das Sulfon in sehr reinem Zustand auf dem Filter zurück. Die Ausbeuten sind sehr befriedigend.

Der Schmelzpunkt des über das Natronsalz gereinigten Sulfons wurde bei 235° gefunden, also etwas höher, wie früher angegeben.

Als Probe auf die Reinheit des Sulfons dient das Verhalten seiner warmen alkalischen Lösung gegen Ferricyankalium; nur die reinen Präparate ergeben eine hellgelbe Fällung (von Dehydrosulfon); weniger reine eine gelbbraune bis braune.

Verhalten gegen Wasser bei hoher Temperatur. 2 g Sulfon werden mit 5 ccm Wasser im Einschmelzrohr während 2 Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt. Die wäßrige Flüssigkeit enthält dann reichliche Mengen von  $H_2SO_4$ . Das feste Reaktionsprodukt läßt sich durch Auskochen mit Wasser in einem relativ leicht löslichen Teil, aus  $\beta$ -Naphthol bestehend, und einen sehr schwerlöslichen Anteil zerlegen, welcher aus unverändertem Sulfon und wenig einer amorphen, in Alkohol leicht löslichen Substanz besteht.

Verhalten gegen Säuren bei hoher Temperatur. Einige Gramm Sulfon werden mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Salzsäure (2:1) im Rohr auf  $180^\circ$  erwärmt (2 Stunden lang).

Die entstandene braune Lösung gibt beim Eingießen in viel kaltes Wasser eine reichliche Fällung, welche beim Auskochen mit heißem Wasser zum größten Teil aufgenommen wird; beim Erkalten krystallisiert reines  $\beta$ -Naphthol aus. Ein kleiner Teil der Fällung bleibt ungelöst, er wurde bisher nicht untersucht. In der Reaktionsflüssigkeit läßt sich außerdem Schwefelsäure nachweisen.

In diesem wie in dem vorerwähnten Falle hat also eine Hydrolyse des Sulfons im Sinne der Gleichung



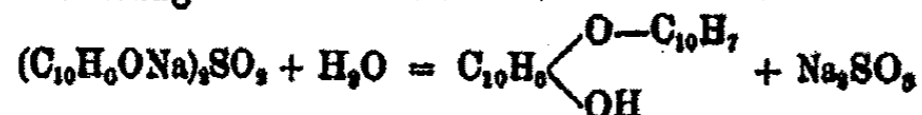
stattgefunden.

Verhalten des Natronsalzes gegen Wasser bei höherer Temperatur. Einige Gramm des Natronsalzes vom  $\beta$ -Naphtholsulfon werden mit der dreifachen Menge Wasser im geschlossenen Rohr während zwei Stunden auf  $200^\circ$  erwärmt. Das durch Filtration abgetrennte feste Reaktionsprodukt wird nach zweimaliger Krystallisation aus starker Essigsäure in farblosen Nadelchen erhalten, welche Schmelzpunkt und Eigenschaften des  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -naphthyläthers<sup>1)</sup> zeigen.

Die wäßrige Flüssigkeit läßt beim Ansäuern mit  $H_2SO_4$  reichliche Mengen von  $SO_2$  entweichen, enthält also ohne Zweifel Natriumsulfit.

<sup>1)</sup> Ber. 48, 2092 (1915).

Die Hydrolyse des  $\beta$ -Naphtholsulfonnatriums ist demnach in die Gleichung

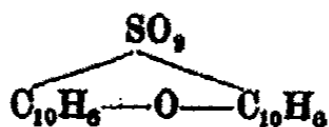


zu kleiden.

Der Reaktionsverlauf ist auffallend; da das freie Sulfon bei der Hydrolyse in  $\beta$ -Naphthol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerfällt, hätte man hier ebenfalls  $\beta$ -Naphthol neben Natriumsulfat (oder  $\beta$ -Naphthol, Dioxynaphthalin und Natriumsulfat) erwarten sollen.

Es hat sich nun gezeigt, daß das Natronsalz des  $\beta$ -Naphtholisosulfons mit Wasser während 2 Stunden auf  $180^\circ$ — $200^\circ$  erhitzt ebenfalls in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und den  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -naphthyläther zerfällt und hieraus ergibt sich eine Erklärung des Reaktionsverlaufs beim  $\beta$ -Naphtholsulfonnatron: die Verbindung lagert sich offenbar bei der hohen Reaktionstemperatur in die Isoform um und diese zersetzt sich dann in der angegebenen Weise weiter.

Übergang in Derivate des Naphtoxthins.<sup>1)</sup>  $\beta$ -Naphtholsulfon sollte sich, ähnlich wie das Sulfid, unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel in eine Anhydridform — das Naphtoxthinsulfon,



umwandeln lassen. Die Reaktion läßt sich in der Tat verwirklichen, wenn man 1,5 g Diacetylsulfon mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf  $200^\circ$  erhitzt (2 Stunden lang).

Der Rohrinhalt wird, zur Zerstörung des im Überschuß vorhandenen Essigsäureanhydrids, in Wasser eingetragen. Man filtriert von den sich abscheidenden dunkeln Krystallen ab, kocht sie zwecks Entfernung einer leicht löslichen Verunreinigung mit Eisessig aus und löst den Rückstand in heißem Pyridin. Die nach dem Erkalten der Lösung ausfallenden farblosen Nadeln lassen sich durch den Schmp. (gef.  $295^\circ$ ) die

<sup>1)</sup> Ich habe in der II. Abh. die Bezeichnung Naphtathioxin bzw. Isonaphtathioxin (S. 814, 824) gebraucht. Die kürzere Bezeichnung Naphtoxthin und Isonaphtoxthin ist aber vorzuziehen und soll von jetzt ab verwendet werden. Sie ist von Mauthner eingeführt.

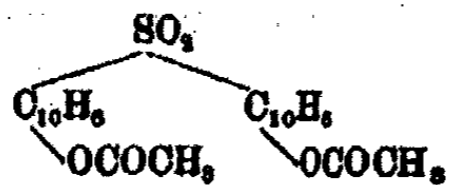
Schwerlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln und die farblose Auflösung in heißer konzentrierter Schwefelsäure unschwer mit dem Naphtoxthinsulfon<sup>1)</sup> identifizieren. Ausbeute 0,5 g.

Phosphoroxychlorid ist in siedender Xylollösung ohne Einwirkung auf das Sulfon; erst bei höherer Temperatur tritt, wie der folgende Versuch zeigt, Reaktion ein.

1,7 g Sulfon werden mit 5 ccm Chloroform und 2 ccm  $\text{POCl}_3$  im geschlossenen Rohr auf  $160^\circ$ – $170^\circ$  erwärmt (2 Stunden lang). Beim Öffnen des Rohres entweichen dann reichliche Mengen von  $\text{HCl}$ . Der Rohrinhalt wird in Wasser gegossen und der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende dunkle, harzige Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Dabei geht eine noch nicht näher untersuchte Substanz mit bräunlichgelber Farbe in Lösung. Der alkaliunlösliche Rückstand läßt sich aus  $\text{CCl}_4$  umkrystallisieren und wird so in gelben, undeutlich ausgebildeten Kryställchen erhalten (0,15 g). Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen  $220^\circ$  und  $240^\circ$ . Löslichkeit in Alkohol gering, in Chloroform beträchtlich. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Wärme mit violetter Farbe. — Die Verbindung enthält beträchtliche Mengen fest gebundenen Chlors. Allem Anschein nach bestehen die gelben Krystalle aus einem Gemisch von im Kern chlorierten Naphtoxthinen<sup>2)</sup> (Mono-, Di- und Trichlornaphtoxthin).  $\beta$ -Naphtholsulfon und Isosulfon verhalten sich demnach gegenüber Säurechloriden gleichartig; sie gehen unter Ablösung des Sulfonsauerstoffs in kernchlorierte Derivate der Anhydridform, Naphtoxthin bzw. Isonaphtoxthin über. Während aber beim Isosulfon die Umwandlung (durch Acetylchlorid) schon bei Zimmertemperatur erfolgt, tritt sie beim Sulfon erst bei  $160^\circ$  bis  $170^\circ$ , und auch dann noch sehr unvollständig ein.

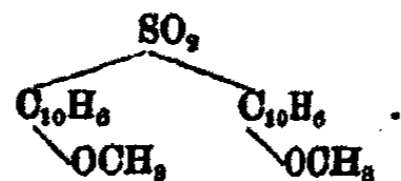
<sup>1)</sup> Chem. Soc. 103, 908.

<sup>2)</sup> Dichlornaphtoxthin bildet gelbe Nadeln vom Schmp.  $278^\circ$ , die sich mit warmer konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grün färben (Chem. Soc. 103, 907). Die letztere Beobachtung stimmt nicht mit dem Befund von Mauthner (Ber. 39, 1846) überein, nach welchem sich Naphtoxthin mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  violett färbt; ebensowenig mit dem hier mitgeteilten.

Diacetyl- $\beta$ -Naphtholsulfon,

Die Verbindung kann durch Oxydation des Diacetylsulfids erhalten werden. 10 g dieses Körpers werden fein gepulvert in 80 ccm Eisessig suspendiert mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  (80proz.) übergossen. Man erwärmt 3 Stunden lang auf dem Wasserbad, filtriert heiß vom abgeschiedenen Sulfon ab und krystallisiert aus Chloroform um. Ausbeute über 80% der Theorie. Ebenso leicht kann die Verbindung durch viertelstündiges Kochen des  $\beta$ -Naphtholsulfons mit Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat dargestellt werden.

Diacetyl- $\beta$ -naphtholsulfon krystallisiert aus Chloroform in glashellen Prismen vom Schmp.  $220^\circ$ . Es ist in Alkohol und Eisessig auch in der Wärme schwer löslich; von heißem Chloroform wird es etwas leichter aufgenommen. Natronlange verseift bei Gegenwart von etwas Alkohol rasch zu  $\beta$ -Naphtholsulfon.

 $\beta$ -Naphtholsulfondimethyläther,

Man trägt 3 g Sulfon in eine Auflösung von 0,45 g Natrium in Methylalkohol ein, fügt 3 g Jodmethyl hinzu und erwärmt unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad. Nach Ablauf einiger Stunden fügt man nochmals etwas Alkali und Jodmethyl hinzu und setzt das Erwärmen noch einige Zeit lang fort. Der Dimethyläther scheidet sich im Verlauf der Reaktion als schwerer Niederschlag am Boden des Gefäßes ab; er wird abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig krystallisiert. Farblose Krystalle, welche in Alkohol schwer löslich, etwas besser löslich in Eisessig und Chloroform sind. Der Schmelzpunkt hängt sehr von der Dauer und Art des Erhitzens ab; beim mäßig raschen Erhitzen im Schmelzröhrchen liegt er bei  $205^\circ$  (Zersetzung). Im Platintiegel zersetzt

sich der Äther aber bereits bei  $150^\circ$  unter Gasentwicklung, das zurückbleibende dunkel gefärbte Öl ist noch nicht näher untersucht.

Die Verbindung wird beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst grün, später violett gefärbt.

Bemerkenswert ist noch ihr Verhalten beim Kochen mit Eisessig, dem etwas konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt ist; sie geht dabei allmählich in Lösung. Durch Zusatz von Wasser werden alsdann Krystalle ausgefällt, welche nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des  $\beta$ -Naphtholmethyläthers zeigen.  $\beta$ -Naphtholsulfondimethyläther ist also unter diesen eigenartigen Bedingungen, anscheinend ziemlich glatt, zu Schwefelsäure und Naphtholäther hydrolysiert worden.

0,1428 g gaben 0,368 g  $\text{CO}_2$  und 0,0612 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

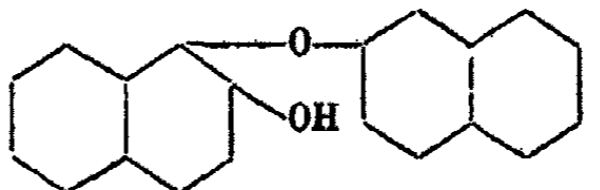
Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{SO}_2$ :

C 69,84  
H 4,76

Gefunden:

70,27 %  
4,76 „

$\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -Naphthyläther,



Bei der Reduktion des Dehydronaphtholsulfons mit Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure entsteht, wie in der II. Abhandlung beschrieben wurde, als Hauptprodukt eine Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , vom Schmp.  $197^\circ$ . Die Vermutung, daß sie ein Dinaphthol sei, hat sich nicht bestätigt; sie enthält nämlich, wie Ber. 48, 2092 nachgewiesen wurde, nur eine Hydroxylgruppe und ist sehr wahrscheinlich als  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -naphthyläther aufzufassen. Auch das Verhalten der Verbindung gegen Eisessig-Salzsäure (gleiche Vol. Eisessig und konzentrierte  $\text{HCl}$ ) im Rohr bei  $180^\circ$ — $200^\circ$  spricht hierfür. Man erhält als Spaltungsprodukte reichliche Mengen von  $\beta$ -Naphthol, neben einem Gemenge in Wasser schwer löslicher Substanzen, aus welchem bisher keine gut definierte Verbindung isoliert werden konnte.

Außer auf die eben angegebene Weise entsteht  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -naphthyläther — wie sich aus der vorliegenden Abhandlung ergibt — noch durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtholsulfonatrium oder

Isosulfonatron mit Wasser auf  $180^{\circ}$ — $200^{\circ}$ ; ferner beim Behandeln von  $\beta$ -Naphtholisosulfon oder seinem I. Anhydrid mit Zinkstaub, Methylalkohol und Salzsäure.

$\beta$ -Naphtholisosulfon,



Im folgenden sei die Darstellung des Isosulfons vermittelt  $\text{Na}_2\text{S}$ , welche glatt und leicht verläuft, etwas eingehender beschrieben. 5 g Dehydrosulfon (Rohprodukt) werden in eine Auflösung von 10 g käuflichem krystallisiertem Schwefelnatrium in 100 ccm verdünntem Methylalkohol (gleiche Volumen Wasser und Alkohol) eingetragen. Man erwärmt auf dem Wasserbad bis Lösung eingetreten ist, verdünnt die Flüssigkeit dann mit dem mehrfachen Volumen Wasser und fügt unter Kühlung konzentrierte Salzsäure bis zum Ausfällen des rohen Isosulfons hinzu. Zur Reinigung wird es nach dem Auswaschen mit Wasser in überschüssige verdünnte Sodalösung eingetragen. Man filtriert von Verunreinigungen ab und fällt im Filtrat, welches nahezu farblos und ganz klar sein muß, das reine Isosulfon durch Salzsäure in farblosen, anscheinend krystallinischen Flocken aus. Zuweilen, unter bisher nicht näher festgestellten Umständen, kommt es vor, daß die Sodalösung trübe, opalisierend durchs Filter läuft; in diesem Falle muß durch Zufügung von Kochsalz für Ausfällung der die Trübung verursachenden Kolloide gesorgt werden.

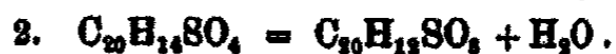
$\beta$ -Naphtholisosulfon färbt sich mit warmer konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün, nicht wie früher angegeben wurde, rein gelb. Mit Soda oder 10prozent. Natronlauge läßt sich die Verbindung längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, kochen.

Verhalten beim Aufbewahren. Ganz reine Präparate von Isosulfon verändern sich im Verlauf mehrerer Monate nicht, weniger reine verändern sich aber beim Aufbewahren, wie folgende Versuche zeigen:

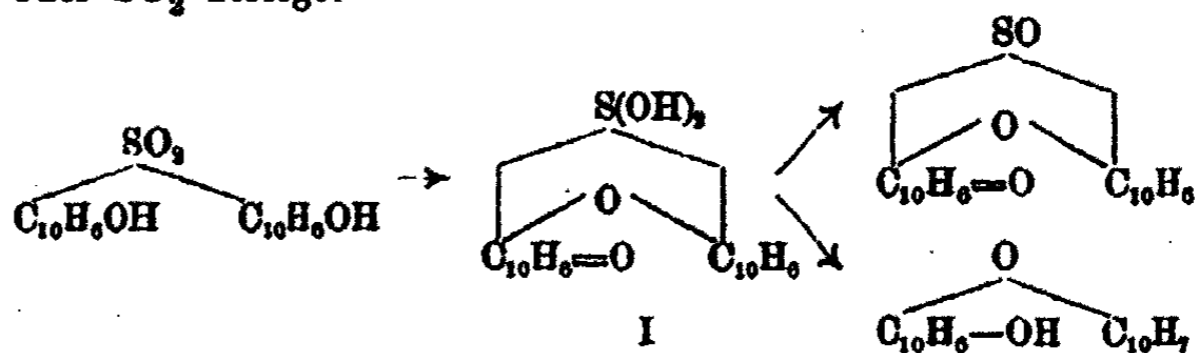
Einige Gramm Isosulfon wurden nach 4wöchigem Lagern im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk mit verdünnter Sodalösung übergossen. Dabei gingen nur 62% der ursprünglich vollkommenen sodalöslichen Substanz unverändert

in Lösung. Der unlösliche Rückstand zeigte nach zweimaliger Krystallisation aus Essigsäure Schmelzpunkt (197°) und Eigenschaften des  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \beta$ -Naphtyläthers. Die Mutterlauge waren braun gefärbt und gaben mit p-Nitrophenylhydrazin intensive Rotfärbung. Sie enthielten offenbar das erste Anhydrid des Isosulfons ( $C_{20}H_{12}SO_3$ ).

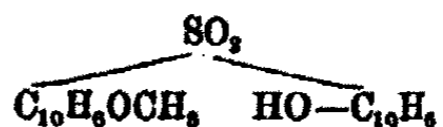
Bei einem zweiten Versuch wurden einige Gramm des frisch dargestellten Isosulfons während 6 Wochen im geschlossenen Röhrchen aufbewahrt. Es enthielt nun beträchtliche Mengen eines sauer reagierenden Gases vom charakteristischen Geruch der schwefligen Säure. Der feste Inhalt des Röhrchens bestand, wie beim ersten Versuch, aus unverändertem Isosulfon, Oxynaphtyläther und dem Anhydrid des Isosulfons. Aus beiden Versuchen geht hervor, daß  $\beta$ -Naphtolisosulfon sich bei Zimmertemperatur langsam, wahrscheinlich unter dem Einfluß eines Katalysators — kleiner Mengen von beim Auswaschen zurückgebliebener Salzsäure — wie folgt zersetzt.



Es soll später bei Besprechung der Anhydridformen des Isosulfons nochmals auf die Umwandlung zurückgekommen werden. Hier sei nur vorwegnehmend bemerkt, daß sie dem Verständnis näher gerückt wird, wenn man die Annahme macht, daß sich das Isosulfon zunächst in die isomere Form I umlagert, welche sich dann weiter unter Abgabe von Wasser oder  $SO_2$  zerlegt:



Monomethyläther des Isosulfons,



Einige Gramm des oben beschriebenen Monomethyläthers vom Isonaphtolsulfid werden in heißem Eisessig gelöst, mit



einem Überschuss von 30% Hydroperoxyd ( $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) versetzt. Man erwärmt einige Stunden lang auf dem Wasserbad, läßt erkalten und filtriert den abgeschiedenen rohen Sulfonmethyläther ab. Die Reinigung erfolgt durch mehrfaches Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol. Die reine Verbindung krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in glänzenden Prismen, welche schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Chloroform sind. Der Schmelzpunkt liegt bei  $218^{\circ}$ . Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure rotviolett. Das Natronsalz ist in konzentrierter Lauge unlöslich und schmilzt beim Kochen mit ihr zu einem dicken Öl zusammen. Alkalische Lösungen werden durch Ferricyankalium braunrot gefällt. Zink und Eisessig-Salzsäure sind auch in der Wärme ohne Einwirkung. Die von dem rohen Methyläther abfiltrierte gelb gefärbte Eisessiglösung gibt mit Wasser eine reichliche gelbe Fällung. Sie wird nach dem Trocknen mehrfach aus Essigsäure und Methylalkohol umkrystallisiert. Schließlich erhält man farblose oder schwach gelbe Krystallkrusten, die in Form der Krystalle und Farbenreaktionen dem Methyläther vom Schmp.  $218^{\circ}$  sehr gleichen. Dabei haben sie aber den niedrigeren Schmp.  $195^{\circ}$  und sind leichter löslich wie diese Verbindung. Vielleicht liegt das dem Sulfon entsprechende Sulfoxyd vor; eine weitere Untersuchung muß hierüber entscheiden.

Analyse der Verbindung vom Schmp.  $218^{\circ}$  (im Vakuum getrocknet).

0,1402 g gaben 0,3576 g  $\text{CO}_2$  und 0,0587 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{SO}_2$ :		Gefunden:
C	69,28	69,55 %
H	4,39	4,26 „

Dimethyläther des Isosulfons,



Darstellung aus Isosulfon. 2 g dieser Verbindung werden in überschüssiger, konzentrierter wässriger Soda aufgelöst, zweimal mit je 1 ccm Dimethylsulfat kräftig durchgeschüttelt. Man fügt sodann 10 ccm 10 prozent. Natronlauge hinzu und schüttelt nochmals mit 2 ccm Dimethylsulfat. Das

aus der alkalischen Flüssigkeit in Klumpen abgeschiedene Reaktionsprodukt wird sorgfältig mit Wasser gewaschen und hierauf mit 1 proz. Natronlauge ausgekocht. Dabei geht etwas alkalilösliche Substanz in Lösung (wahrscheinlich der Monomethyläther), während der Dimethyläther als bräunliches Harz zurückbleibt. Er scheidet sich beim Verdunsten der verdünnt-methylalkoholischen Lösung in Form von farblosen Schuppen ab, welche nach dem Trocknen ein leichtes Krystallmehl bilden.

$\beta$ -Naphtholisosulfondimethyläther hat ganz andere Eigenschaften wie der saure Äther; er ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien und schmilzt — unter vorheriger Sinterung — bereits bei  $88^\circ$  zu einer dicken Flüssigkeit, welche bei ca.  $120^\circ$  dünnflüssig wird. Die Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos und wird beim Erwärmen violett. Der Dimethyläther ist, im Gegensatz zu seiner Muttersubstanz, dem  $\beta$ -Naphtholisosulfon, ein recht beständiger Körper. Er läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, mit verdünnten Säuren und Alkalien kochen und wird auch beim 10 Minuten langen Erwärmen mit Zinkstaub, Eisessig und starker Salzsäure nicht verändert, teilt also die Beständigkeit der echten Sulfone gegen Reduktionsmittel.

p-Nitrophenylhydrazon ist, wie noch erwähnt werden mag, in essigsaurer Lösung ohne Einwirkung auf die Verbindung.

0,1608 g gaben 0,4095 g  $\text{CO}_2$  und 0,0681 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{SO}_4$ :		Gefunden:
C	69,84	69,67 %
H	4,76	4,72 „

Darstellung aus dem Monomethyläther. Die oben beschriebene Verbindung vom Schmp.  $218^\circ$  wird in eine Auflösung von 1,5 Mol.-Gew. Natrium in Methylalkohol eingetragen. Man erwärmt unter Zufügung von Jodmethyl im Überschuß während 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, verdünnt die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und verdunstet auf ein kleines Volumen. Der abgeschiedene Dimethyläther krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in farblosen Schuppen und zeigt alle Eigenschaften der aus dem Isosulfon gewonnenen Verbindung.

**Darstellung aus Isosulfiddimethyläther.** Einige Gramm des aus dem Silbersalz des Isosulfids gewonnenen rohen Dimethyläthers vom  $\beta$ -Naphtholisosulfid werden in Eisessiglösung mit 30 proz.  $H_2O_2$  im Überschuß (3—4 Mol.-Gew.) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Ablauf einer Stunde ist die Oxydation beendet. Man fällt die gebildeten Sulfone mit Wasser und kocht sie wiederholt mit 1 prozent. Natronlauge aus. Hierbei geht ein beträchtlicher Teil in Lösung, wahrscheinlich aus Isosulfonmonomethyläther bestehend. Der alkaliunlösliche Rückstand krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol mit den charakteristischen Formen und dem Schmelzpunkt des Isosulfondimethyläthers. Die Ausbeuten sind in diesem Falle, dem geringen Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials entsprechend, gering.

#### Dibenzolsulfonyl-iso- $\beta$ -naphtholsulfon.

3 g Iso- $\beta$ -naphtholsulfon werden in überschüssiger verdünnter wäßriger Soda aufgelöst, unter heftigem Umschütteln mit Benzolsulfochlorid in kleinen Anteilen versetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich die gelbliche Abscheidung des Reaktionsproduktes nicht mehr vermehrt. Es wird nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in einem Gemisch von Methylalkohol und Essigäther aufgelöst. Beim Verdunsten der Lösung krystallisiert die Dibenzolsulfonylverbindung in schwach gelblichen Nadelchen aus. Merkwürdigerweise fällt das Präparat nach dem nochmaligen Auflösen in dem Gemisch amorph heraus, wird aber wieder krystallinisch, wenn man es mit stark verdünntem Alkohol stehen läßt. Man darf schließen, daß die krystallisierte Verbindung krystallwasserhaltig ist, während die amorphe das Krystallwasser unter dem Einfluß des Lösungsmittels verloren hat.

Eine ähnliche Erscheinung wird bei der Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel beobachtet. Die Dibenzolsulfonylverbindung krystallisiert aus wasserhaltiger Essigsäure (3 Vol. Eisessig + 1 Vol.  $H_2O$ ) in schwach gelb gefärbten Nadelchen, aus reinem Eisessig kommt sie in amorphen, kugeligen Gebilden heraus. Das krystallisierte Produkt enthält nach der Analyse 1 Mol.-Gew. Wasser. Es schmilzt unter vorherigem Erweichen bei  $120^\circ$  und ist schwer löslich in Alkohol, leicht

290 Hinsberg: Über  $\beta$ -Naphtholsulfid etc.

löslich in Essigäther. Von Natronlauge wird es nur schwierig verseift.

0,1551 g (über  $H_2SO_4$  getrocknet) verloren nach dem Erhitzen auf  $110^\circ$  0,004 g.

40,48 mg (über  $H_2SO_4$  getrocknet) gaben 42,78 mg  $BaSO_4$ .

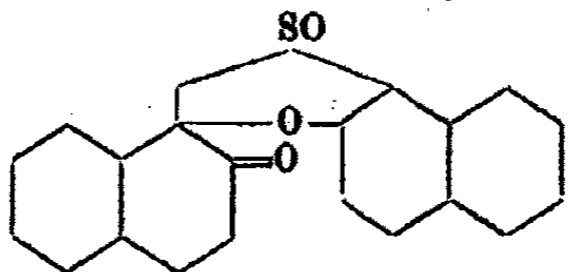
Berechnet für $C_{20}H_{12}S_2O_3 + H_2O$ :		Gefunden:
$H_2O$	2,77	2,58 %
S	14,81	14,51 „

p-Dinitrobenzoyl-iso- $\beta$ -naphtholsulfon.

Eine auf  $80^\circ$  erwärmte Auflösung von Isosulfon in verdünnter wäßriger Soda wird unter Umschwenken mit p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn der sich alsbald bildende gelbe Niederschlag nicht mehr zunimmt. Das auf dem Filter gesammelte und bei gelinder Wärme getrocknete Reaktionsprodukt ist zunächst leicht löslich in kaltem Eisessig und Essigäther. Es verwandelt sich aber beim öfteren Umkrystallisieren in eine schwer lösliche Modifikation um: Hellgelbe Kryställchen vom Schmp.  $202^\circ$ ; kaum löslich in Alkohol und Eisessig, etwas löslich in Essigäther. Offenbar ist die Leichtlöslichkeit des primären Produkts auch hier durch einen Gehalt von Krystallwasser bedingt, der beim öfteren Auflösen in wasserfreien Lösungsmitteln verloren geht.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkali, enthält also ohne Zweifel zwei Nitrobenzoylgruppen. Beim längeren Kochen mit Natronlauge und wenig Alkohol wird sie unter Entstehung einer hellgelben Lösung verseift.

Erstes Anhydrid des  $\beta$ -Naphtholisosulfons,



In meiner II. Abhandlung habe ich ein durch Erwärmen des Isosulfons für sich oder mit Eisessig entstehendes Anhydrid  $C_{20}H_{12}SO_3$  beschrieben, von welchem u. a. angegeben wurde, es gehe beim Erwärmen mit Acetylchlorid in ein Gemisch

von Iso-, Mono- und Dichlornaphtoxthin über. Diese Angabe ist irrtümlich; es hat sich nämlich herausgestellt, daß beim Behandeln des Isosulfids mit Acetylchlorid in der Kälte zunächst ein dem eben erwähnten Anhydrid isomeres entsteht. Nur dieses, welches im folgenden als zweites Anhydrid bezeichnet werden soll, gibt bei der weiteren Behandlung mit Acetylchlorid das Gemisch von chlorierten Isonaphtoxthinen; das durch Eisessig oder beim Erwärmen sich bildende Anhydrid (erstes Anhydrid) verhält sich gegen Acetylchlorid ganz anders: Die Angabe in der II. Abhandlung ist hiernach zu berichtigen.

Im folgenden sei die Darstellung des ersten Anhydrids vermittelt Eisessig etwas eingehender beschrieben.

5 g trockenes, frisch dargestelltes  $\beta$ -Naphtolisulfon werden mit 50 ccm Eisessig während 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; hierauf fügt man 1 ccm Essigsäureanhydrid zu der gelben Lösung, erhitze eben zum Sieden, kühlt rasch ab und gießt die Flüssigkeit in das mehrfache Volumen kalten Wassers. Man wäscht auf dem Filter sorgfältig mit Wasser aus und trocknet bei gelinder Temperatur. Ausbeute 3,5 g. Das resultierende Präparat — ein hellbraungelbes, voluminöses Pulver — ist schon recht rein, es läßt sich durch Umkrystallisieren nicht weiter reinigen, da es sich aus Lösungsmitteln stets amorph und mehr oder weniger verändert abscheidet. Eine Reinigung läßt sich aber erzielen, wenn man eine konzentrierte Eisessiglösung des Anhydrids mit dem mehrfachen Volumen konzentrierter Ameisensäure versetzt; es scheidet sich dann in feine gelbbraune Nadelchen ab. Sie zeigen den Schmp.  $95^{\circ}$  unter vorherigem Erweichen und sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Alkali nimmt die Verbindung mit brauner Farbe auf; durch Kochen mit Acetylchlorid wird sie in eine gelbe, in Alkohol leicht lösliche Substanz (Schmp. ca.  $120^{\circ}$ ) umgewandelt — Isochlor-naphtoxthine werden auch nicht spurenweise gebildet.

Auch Salzsäure wirkt anhydrierend auf das Isosulfon ein; versetzt man seine methylalkoholische Lösung mit  $\frac{1}{3}$  Vol. konzentrierter Salzsäure und erwärmt dann während 5 Minuten zum Sieden, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher nach dem Zusatz von Wasser bräunlichgelbe Flocken ausfallen. Sie zeigen im wesentlichen die eben angeführten Eigenschaften

des ersten Anhydrids, scheinen aber noch etwas unverändertes Isosulfon zu enthalten.

Zur Analyse wurde ein durch Ausfällen mit Ameisensäure gereinigtes Präparat benutzt. Sie ergab entsprechend der Leichtveränderlichkeit der Verbindung keine ganz scharf stimmenden Zahlen.

0,1205 g (im Vakuum getr.) gaben 0,8155 g  $\text{CO}_2$  und 0,0447 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{SO}_2$ :	Gefunden:
------------------------------------------------------	-----------

C	79,28	71,41 %
---	-------	---------

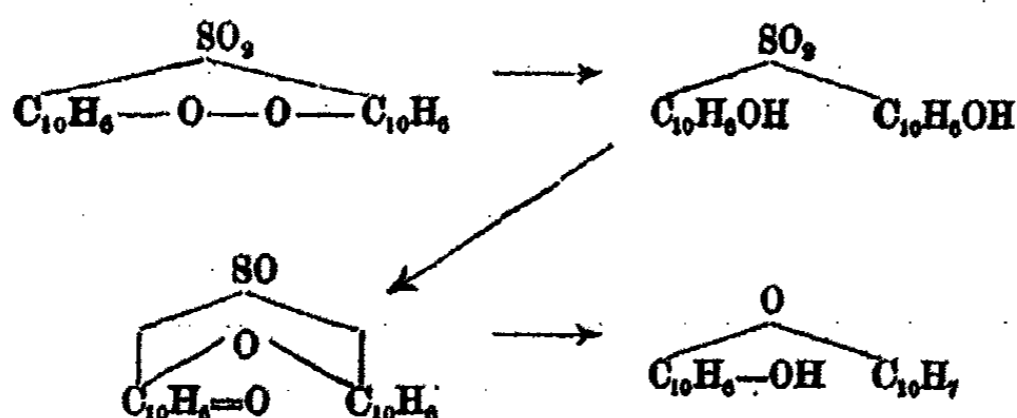
H	3,61	3,61 „
---	------	--------

Verhalten gegen Reduktionsmittel. Eine Auflösung des ersten Anhydrids in Methylalkohol wird unter Zusatz von Zinkstaub und verdünnter Salzsäure bis zur Farblosigkeit gekocht. Die heiß filtrierte Lösung gibt, in das mehrfache Volumen Wasser eingegossen, eine farblose Fällung der Reduktionsprodukte. Bei der fraktionierten Krystallisation aus Methylalkohol erhält man hellgelbe, amorphe Massen, dann folgen farblose Krystalle, die im wesentlichen aus dem  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -naphthyläther vom Schmp.  $197^\circ$  bestehen und schließlich wieder schlecht krystallisierte, hellgelb gefärbte Abscheidungen. Die Menge des in reiner Form isolierbaren Oxynaphthyläthers ist nur gering; es sind aber ohne Zweifel beträchtliche Mengen davon in dem amorphen Produkte enthalten.

Bei weitem glatter erfolgt die Bildung des Oxynaphthyläthers, wenn man wie folgt verfährt: Einige Gramm  $\beta$ -Naphthol-isosulfon werden in Methylalkohol gelöst, unter Zusatz von Zinkstaub und verdünnter Salzsäure während 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß, kocht den Filtrerrückstand mit Alkohol aus und gießt die vereinigten Flüssigkeiten in das mehrfache Volumen Wasser. Das sich in farblosen Flocken abscheidende Reduktionsprodukt ergibt nach zweimaliger Krystallisation, zuerst aus Methylalkohol, dann aus Essigsäure, reichliche Mengen von Oxynaphthyläther (über 50% der Theorie).

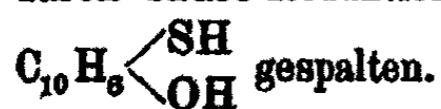
Da der Isosulfondimethyläther gegen Reduktionsmittel sehr beständig ist, muß man annehmen, daß auch Isosulfon selbst sehr schwer reduzierbar ist. Der Oxynaphthyläther ist demnach ohne Zweifel nicht direkt aus dem Isosulfon entstanden, sondern aus dessen Anhydrid, welches sich ja, wie oben nachgewiesen wurde, unter dem Einfluß von Salzsäure

leicht bildet. Durch Zink und Salzsäure ist dann das Anhydrid, welches offenbar im Entstehungszustand besonders leicht angreifbar ist, unter Abspaltung der SO-Gruppe in Form von  $H_2S$  in den Oxynaphtyläther übergeführt worden. Auch die Vorgänge bei der Reduktion des Dehydrosulfons (II. Abh. S. 320) mit Zink und Essigsalzsäure verlaufen ohne Zweifel über das erste Anhydrid, welches seinerseits aus dem primären Reduktionsprodukt des Dehydrosulfons, dem Isosulfon durch Einwirkung der vorhandenen Säuren entsteht:



Schließlich gehört noch der früher erwähnte Übergang des Isosulfons in Oxynaphtyläther beim längeren Lagern hierher. Ich habe bereits angeführt, daß wahrscheinlich dabei als Zwischenprodukt die Hydratform des Isosulfonanhydrids entsteht, und zwar durch katalytische Einwirkung kleiner Mengen von als Verunreinigung vorhandener Salzsäure auf das Isosulfon. Der Erklärungsversuch stützt sich, wie man sieht, auf das, was hier über die Wirkung von Säuren auf das Isosulfon mitgeteilt ist.

Es mag noch bemerkt werden, daß die große Reaktionsfähigkeit des ersten Anhydrids, die sich besonders in der leichten Abspaltbarkeit des S-Atoms aus dem Molekularverband äußert, auf dem Vorhandensein des Schwefels in Form der Sulfoxydgruppe begründet ist. Sulfoxyde sind im allgemeinen labile Körper, so wird, wie früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>,  $\beta$ -Naphtolsulfoxyd durch Salzsäure in  $\beta$ -Naphtol und schweflige Säure, durch saure Reduktionsmittel in  $\beta$ -Naphtol und die Verbindung



<sup>1)</sup> I. Abh. S. 349; II. Abh. S. 310.

p-Nitrophenylhydrazon,  $(C_{10}H_7SO_2)_2N-NHC_6H_4NO_2$ .

Das erste Anhydrid des Isosulfons reagiert schon in der Kälte mit p-Nitrophenylhydrazin in Eisessiglösung, wie sich an der tiefroten Färbung der Reaktionsflüssigkeit erkennen läßt. Das durch Ausfällen mit Wasser isolierte Hydrazon bildet braune Flocken, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Es läßt sich aber durch Umkrystallisieren nicht in analysenreiner Form herstellen, da es sich dabei zersetzt. Doch gelingt es, den Nachweis zu führen, daß auf 1 Mol. Anhydrid 1 Mol. Nitrophenylhydrazin verbraucht wird<sup>1)</sup>, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

0,235 g des Anhydrids werden, in 3 ccm Eisessig gelöst, in der Kälte mit 0,214 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Man erwärmt gelinde bis zur Auflösung des Hydrazins, läßt etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen und fällt das gebildete Hydrazon mit Wasser aus. Es bildet nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser und Trocknen ein braunrotes Pulver, welches in siedendem Wasser zusammenschmilzt und mit Methylalkohol und wenig Natronlauge eine schmutzig grüne Färbung gibt. Im Filtrat wird nun das nicht in Reaktion getretene p-Nitrophenylhydrazin durch Erwärmen unter Zusatz von wenig Benzaldehyd zur Ausfällung gebracht. Das dabei entstehende Benzalnitrophenylhydrazon wiegt nach dem Trocknen im Exsiccator 0,185 g. Daraus ergibt sich die von dem Anhydrid aufgenommene Menge Nitrophenylhydrazin zu 0,128 g; berechnet für die Formel  $C_{20}H_{12}SO_2$  mit einer Carbonylgruppe 0,108 g. Das Filtrat vom Benzalhydrazon ergibt beim Eindampfen nur noch sehr wenig organische Substanz.

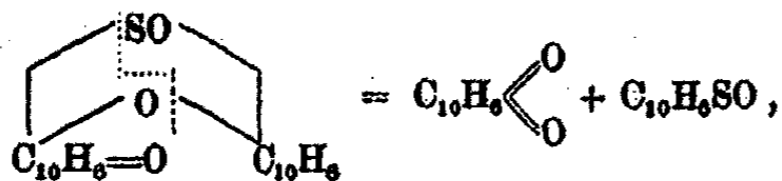
Nebenprodukt bei der Darstellung des Anhydrids. Wie bereits angeführt, läßt sich das erste Anhydrid des Isosulfons durch Erwärmen des letzteren mit Eisessig darstellen und durch Eingießen der gelben Reaktionsflüssigkeit in Wasser und Abfiltrieren des anfallenden Niederschlages isolieren. Hierbei wird ein hellgelb gefärbtes Filtrat erhalten. Versetzt man dasselbe mit einer Auflösung von p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig und erwärmt dann auf 80°, so scheidet sich ein

<sup>1)</sup> Nicht 2 Mol., wie in der II. Abb. S. 324 angegeben.



braunroter, schwer löslicher Niederschlag ab. Er läßt sich nach dem Trocknen aus Essigäther umkrystallisieren und wird so in braunen, grünschimmernden Nadeln vom Schmp.  $235^{\circ}$  erhalten. Übergießt man die Krystalle mit Methylalkohol und fügt wenig Natronlange hinzu, so entsteht eine intensive Kornblumenblaufärbung. Das sind die Eigenschaften und Reaktionen<sup>1)</sup> des  $\beta$ -Naphtochinon-p-nitrophenylhydrazons (p-Nitrobenzolazo(2)- $\alpha$ -naphthol) und es besteht kein Zweifel, daß diese Verbindung vorliegt. Ausbeute etwa 10% vom angewandten Isosulfon. Die Verbindung wird auch erhalten, wenn man die gelbe Lösung, welche durch Erwärmen des Isosulfons mit Eisessig entsteht, mit p-Nitrophenylhydrazin versetzt und noch kurze Zeit auf dem Wasserbad weiter erwärmt. Das Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthol fällt dann in braunen Krystallen aus, während die blutrot gefärbte Flüssigkeit das Nitrophenylhydrazon des Isosulfonanhydrids in Lösung enthält. Die Ausbeuten an Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthol sind hier größer, wie im vorhergehenden Fall.<sup>2)</sup>

Aus den Versuchen folgt, daß bei der Einwirkung von Eisessig auf das Isosulfon neben seinem ersten Anhydrid  $\beta$ -Naphtochinon als Nebenprodukt entsteht. Daß es sich um dieses handelt, ergibt sich auch daraus, daß sich aus dem erwähnten hellgelben Filtrat nach dem Erwärmen mit o-Phenylen-diamin unschwer Naphthophenazin mit all seinen charakteristischen Eigenschaften isolieren läßt. Nach der vorgeschlagenen Formulierung des Isosulfonanhydrids ist es als ein Abkömmling des  $\beta$ -Naphtochinons zu betrachten. Die Entstehung des letzteren aus dem Anhydrid hat hiernach nichts überraschendes und könnte durch eine Spaltung nach folgendem Schema leicht erklärt werden:

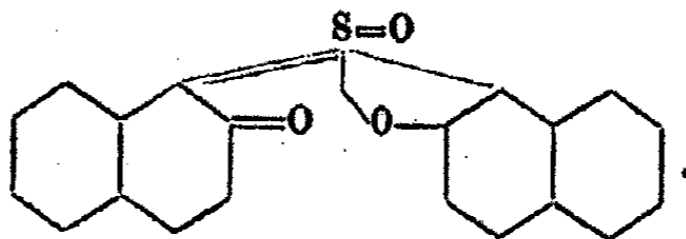


<sup>1)</sup> Die blaue Farbenreaktion des Körpers ist bisher nicht beschrieben worden.

<sup>2)</sup> Auch beim Behandeln des Dehydrosulfons mit Nitrophenylhydrazin entsteht — entgegen meiner früheren Angabe (II. Abb. S. 319) — kein einheitliches p-Nitrophenylhydrazon, sondern das Gemenge der beiden Hydrazone.

wobei das neben  $\beta$ -Naphtochinon entstehende zweite Spaltungsstück allerdings noch aufzufinden wäre. Nun ist es bisher nicht gelungen, das fertig gebildete erste Anhydrid in diesem Sinne zu spalten. Das Auftreten des  $\beta$ -Naphtochinons als Nebenprodukt weist aber darauf hin, daß das erste Anhydrid im Entstehungszustande die angedeutete Spaltung erleidet; sie darf als eine starke Stütze für die chinoide Formulierung des Anhydrids angesehen werden.

Zweites Anhydrid des Iso- $\beta$ -naphtholsulfons,



Trägt man Isosulfon in überschüssiges Acetylchlorid bei Zimmertemperatur ein, so entsteht zunächst das zweite Anhydrid von der obigen Formel. Es wird aber rasch weiter verändert unter Bildung gechlorter Isonaphtoxthine — schon nach einigen Minuten sind große Mengen davon nachweisbar. Die Herstellung des zweiten Anhydrids erfordert daher besondere Vorsichtsmaßregeln; am besten verfährt man wie folgt:

Das zur Verwendung kommende Isosulfon wird, aus seiner Sodaaesung mit Salzsäure als voluminöser Niederschlag gefällt, auf der Tonplatte im Exiccator oder bei gelinder Temperatur getrocknet. Man erhält so ein poröses, leicht angreifbares Präparat, welches in etwa erbsengroße Stücke verteilt wird. 0,3 g davon werden unter heftigem Umschwenken in Acetylchlorid in großem Überschuß (5 com) bei 10° eingetragen. Man gießt die nach wenigen Sekunden entstandene gelbe Lösung unter Umschwenken in viel kaltes Wasser und sammelt den sich abscheidenden hellgelbrotten Niederschlag — wobei man die Produkte mehrerer Operationen vereinigt — auf dem Filter. Zur Reinigung wird er noch feucht mit stark verdünnter Natronlauge verrieben; das zweite Anhydrid wird nicht gelöst, während unverändert gebliebenes Isosulfon, sowie kleine Mengen des ersten Anhydrids, welche sich als Nebenprodukt gebildet haben, in Lösung gehen. Man wäscht sorgfältig mit Wasser aus, trocknet bei gelinder Temperatur und löst in

heißem Methylalkohol auf. Das nahezu reine Anhydrid scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in braunroten verfilzten Nadeln ab. Diese zeigen den Schmp.  $83^{\circ}$  (dickflüssig, bei ca.  $100^{\circ}$  dünnflüssig); sie sind ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die in der Wärme mißfarbig wird. Das derart hergestellte Präparat enthält aber, wie sich bei der Reduktion ergibt, noch eine kleine Menge von chlorierten Isonaphtoxthinen und zeigt dementsprechend eine schwache Chlorreaktion. Es ist mir bisher nicht gelungen, diese Verunreinigung zu entfernen; die Konstitution des zweiten Anhydrids geht aber unzweifelhaft aus seinem chemischen Verhalten hervor.

Die Verbindung reagiert in Eisessiglösung leicht mit p-Nitrophenylhydrazin, enthält also mindestens eine CO-Gruppe. Von kochendem Alkali wird sie zu einer rötlichen Flüssigkeit gelöst.

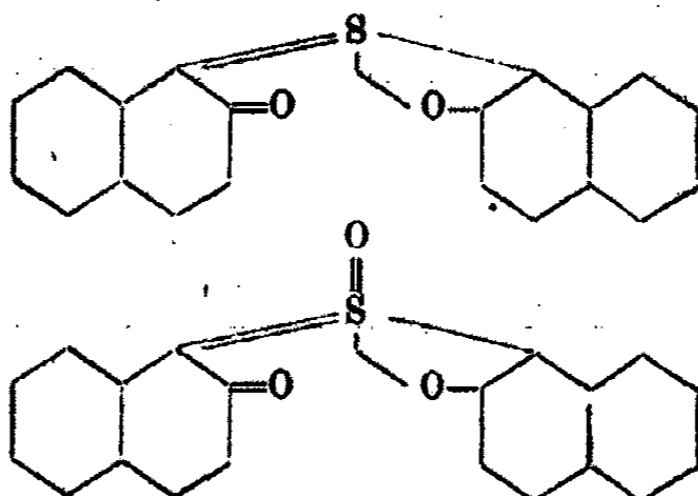
Weitere Einwirkung von Acetylchlorid. Das zweite Anhydrid wird beim längeren Stehen oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid rasch in das früher beschriebene Gemisch von Isomono- und dichlornaphtoxthin umgewandelt.

Verhalten gegen Reduktionsmittel. Eine Auflösung des zweiten Anhydrids in Eisessig wird unter Erwärmen mit Zinkstaub versetzt, wobei die ursprünglich rotgelbe Farbe der Lösung rasch in ein liches Gelb übergeht. Man filtriert heiß nach Zusatz von wenig Salzsäure und versetzt das Filtrat mit etwa  $\frac{1}{10}$  Vol. Wasser. Nach mehrtägigem Stehen hat sich das bei der Reduktion gebildete Iso- $\beta$ -naphtholsulfid in Krystallen abgesetzt. Sie zeigen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure den Schmp.  $156^{\circ}$  und die sonstigen Eigenschaften des Isosulfids.

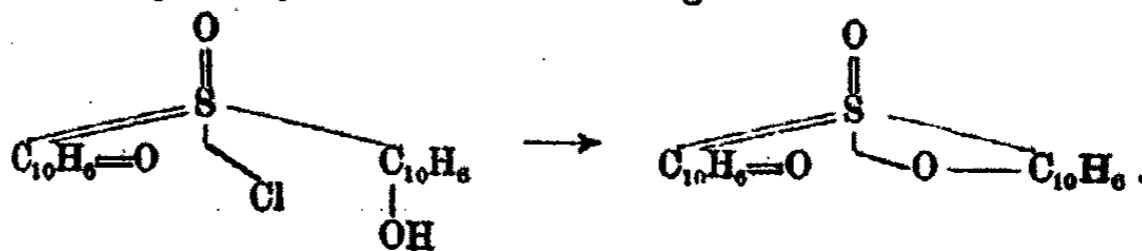
Erwärmt man das so hergestellte Präparat mit 5prozent. Natronlauge, so geht es bis auf einen geringen Anteil, der aus gechlorten Naphtoxthinen besteht, welche bereits im Ausgangsmaterial enthalten waren, in Lösung. Diese enthält nun das durch Isomerisierung entstandene  $\beta$ -Naphtholsulfid; es läßt sich durch Ausfällen mit Salzsäure leicht isolieren und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure den verlangten Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ .

Das zweite Anhydrid wird also genau wie Iso- $\beta$ -naphtholsulfoniumanhydrid<sup>1)</sup> durch Zink und Essigsäure in  $\beta$ -Naphtholisosulfid übergeführt. Durch Acetylchlorid wird der eine Körper in ein Gemisch von Isomono- und dichlornaphthoxthin, der andere in Isomonochlornaphthoxthin übergeführt.

Dieser Übereinstimmung des chemischen Verhaltens entspricht die hier gegebene Formulierung des zweiten Anhydrids, nach welcher es als das dem Iso- $\beta$ -naphtholsulfoniumanhydrid entsprechende Sulfoxyd aufzufassen ist.



Es ist wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf Isosulfon zunächst ein Oxysulfoniumchlorid (mit sechswertigem Schwefel) entsteht, welches dann durch Wasser unter Abspaltung von Salzsäure zerlegt wird.



Das zur Analyse benutzte schwach chlorhaltige Präparat wurde im Vakuum getrocknet.

6,315 mg gaben 16,465 mg  $\text{CO}_2$  und 2,2 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{SO}_2$ :

C 72,28  
H 8,61

Gefunden:

71,10 %  
8,97 „

Zur Konstitution des  $\beta$ -Naphtholisosulfons.

Über die Konstitution des  $\beta$ -Naphtholsulfons herrscht kein Zweifel; es entsteht durch Oxydation des  $\beta$ -Naphtholsulfids mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

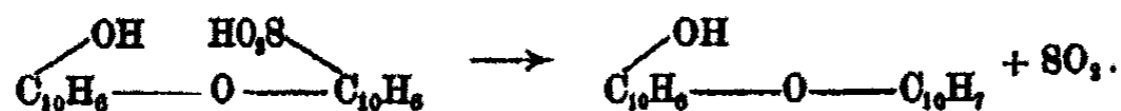


<sup>1)</sup> II. Abb. S. 812.

und sein chemisches Verhalten ist ganz dasjenige eines typischen Sulfons.

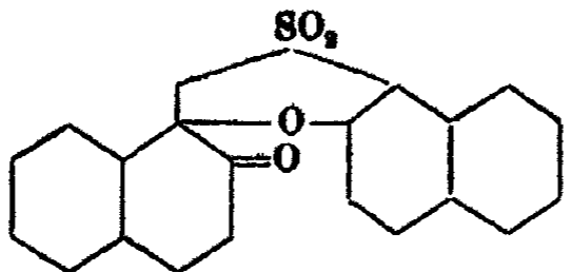
Dagegen fordert das eigenartige Verhalten der Verbindung, welche hier als  $\beta$ -Naphtolisosulfon bezeichnet wurde, eine eingehende Kritik heraus. Zunächst sei bemerkt, daß über das Mol.-Gew. der Verbindung die Entstehung ihres Dimethyläthers aus dem Dimethyläther des Isosulfids durch Oxydation mit  $H_2O_2$  entscheidet; das Mol.-Gew. des letzteren entspricht aber nach Henriques<sup>1)</sup> der Formel mit 20 C-Atomen.

Was am meisten gegen die Formulierung der Verbindung als Sulfon spricht, ist ihr Verhalten beim Aufbewahren, dabei zerfällt sie — wenigstens wenn ein Katalysator vorhanden ist — in Oxynaphtyläther und  $SO_2$ . Es ist klar, daß diese Umwandlung auf eine Formel hindeutet, in welcher die ätherartige Bindung der beiden Naphtalinkerne bereits vorhanden ist:

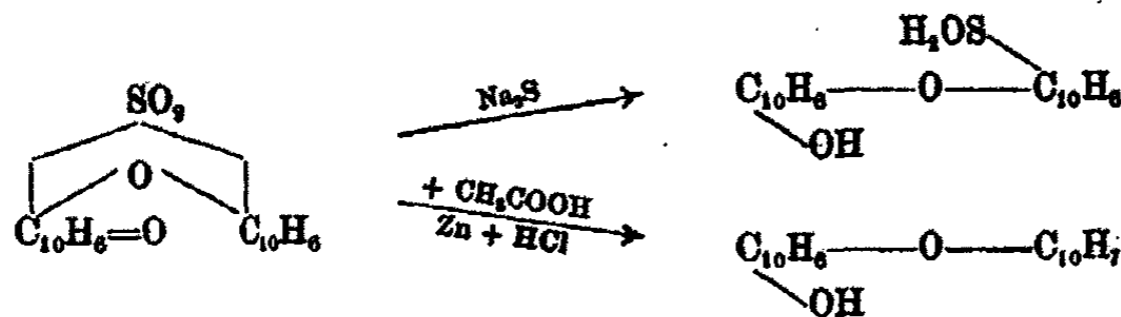


Danach wäre das vermeintliche Sulfon als Sulfinssäure des Oxynaphtyläthers aufzufassen.

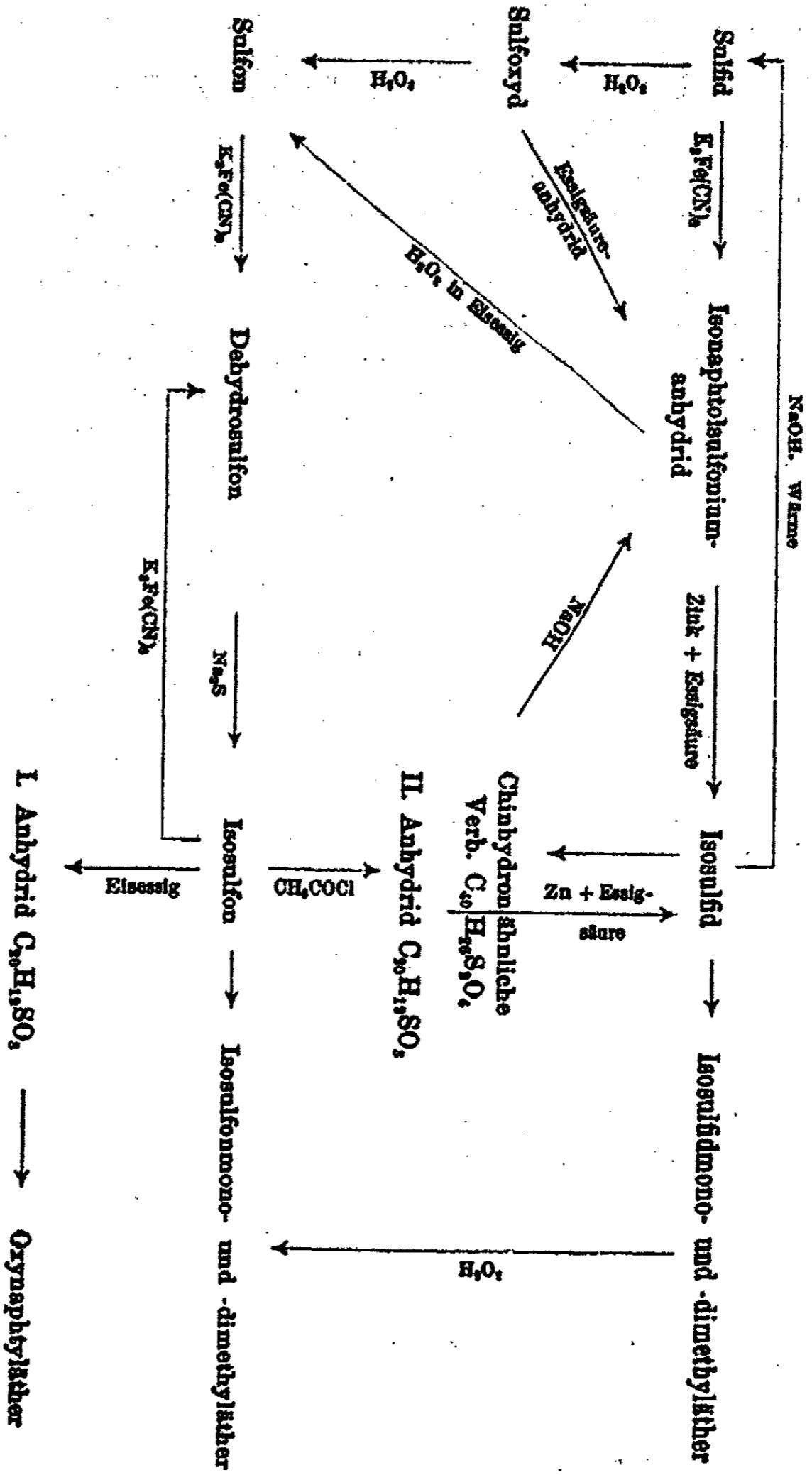
Dann müßte auch das Dehydrosulfon, durch dessen Reduktion das Isosulfon entsteht, diese ätherartige Bindung enthalten; man müßte es wie folgt formulieren:



und seine Reduktion in saurer und alkalischer Lösung müßte folgendermaßen aufgefaßt werden:



<sup>1)</sup> Ber. 27, 3001 (1894).



Es kann nicht geleugnet werden, daß sich diese Auffassung den geschilderten Tatsachen gut anpaßt, namentlich wird die ziemlich glatte Bildung von Oxynaphtyläther bei der sauren Reduktion des Dehydrosulfons gut erklärt.

Das Dehydrosulfon reagiert jedoch nicht glatt mit Nitrophenylhydrazin, wie es das Vorhandensein einer Carbonylgruppe in dem obigen Formelbild verlangt. Aber auch alle anderen Reaktionen des Isosulfons sprechen gegen diese Auffassung; sie seien hier nochmals aufgeführt.

1. Sulfon und Isosulfon werden durch Alkali und Ferricyankalium in dieselbe Verbindung, das Dehydrosulfon, übergeführt.

2. Isosulfon wird durch Acetylchlorid bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Sekunden in eine Verbindung verwandelt, welche bei der gelinden Reduktion in Isosulfid übergeht.

3. Isosulfid wird durch Methylieren und darauffolgende Oxydation mit  $H_2O_2$  in Isosulfondimethyläther übergeführt.

Das Isosulfon muß hiernach als das zum  $\beta$ -Naphtholisulfid gehörige Sulfon betrachtet werden, und da über die Formulierung des Isosulfids kein Zweifel herrscht — es ist nach den Ausführungen in der I. Abhandlung S. 346 als strukturidentisch mit dem  $\beta$ -Naphtholsulfid zu betrachten — kann auch kein Zweifel über die Formulierung des Isosulfons herrschen; es ist isomer aber strukturidentisch mit dem  $\beta$ -Naphtholsulfon.

Nebstehend gebe ich noch eine Darstellung des Zusammenhangs der einzelnen Verbindungen, wie er sich im Laufe der Untersuchung ergeben hat.

## Über das Schwefelatom;

von

O. Hinsberg.

Die bisherigen Ausführungen in den Abhandlungen über die isomeren  $\beta$ -Naphtholsulfide und Sulfone haben zur Evidenz ergeben, daß deren Isomerie in der Eigenart des Schwefelatoms begründet ist, daß sie als Schwefelisomerie aufzufassen ist. Es ist dies nicht der einzige Fall von Schwefelisomerie; ich habe in früheren Abhandlungen auf andere Beispiele hingewiesen; noch andere sollen am Schluß dieser Betrachtung angeführt werden.

Es erhebt sich nun die Frage, ob es bei dem heutigen Stand der Kenntnisse ratsam und überhaupt möglich erscheint, eine theoretische Begründung für diese Schwefelisomerie zu geben.

Die Frage ist meines Erachtens zu bejahen und es soll im folgenden der Versuch gemacht werden, die verschiedenen Fälle von Schwefelisomerie auf die räumlichen Eigenschaften des Schwefelatoms zurückzuführen. Dabei soll von den Erscheinungen bei den  $\beta$ -Naphtholsulfiden und Sulfonen, wo die Verhältnisse am klarsten liegen, ausgegangen werden. Zuvor sei aber noch einigen anderen Betrachtungen, welche wesentlich an das Thiophen anknüpfen, Raum gegeben.

### Thiophen und der Begriff der Ringäquivalenz.

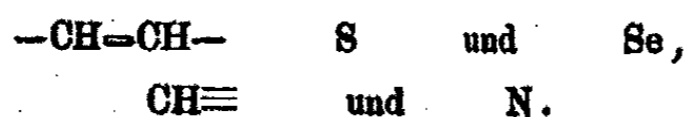
Bekanntlich ist das Thiophen dem Benzol in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften außerordentlich ähnlich und diese Ähnlichkeit erstreckt sich auf die einander entsprechenden Derivate der beiden Körper; sie geht bekanntlich so weit, daß analoge Verbindungen, z. B. Benzoesäure und Thiophencarbonsäure, Zimtsäure und Thienylacrylsäure fast dieselben Schmelz- und Siedepunkte besitzen.



Im Thiophen ist nun eine der Vinylgruppen des Benzols durch ein Schwefelatom ersetzt.<sup>1)</sup>



Man kann aus diesem Einzelfall den umfassenden Begriff der Ringäquivalenz ableiten. Ringäquivalent sind solche Atome oder Atomgruppen, welche sich in tertiären Ringen oder Ringssystemen gegenseitig vertreten können, ohne daß eine bedeutende Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften eintritt. Ringäquivalent sind nach den bis heute vorliegenden Tatsachen



Sucht man nach einer Erklärung für diese Erscheinung der Ringäquivalenz, so leuchtet zunächst ein, daß sie nicht etwa auf einer besonderen chemischen oder physikalischen Ähnlichkeit der ringäquivalenten Gebilde beruht. Vinylen  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber die isomere Verbindung Acetylen  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ; ebenso ist Schwefel nur als  $\text{S}_2$  im Schwefeldampf herstellbar. Acetylen und Schwefeldampf zeigen aber weder physikalische noch chemische Übereinstimmung. Vergleicht man analoge Derivate der beiden Ringäquivalente, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2$  und  $\text{SBr}_2$ , so läßt sich auch da keine besondere Ähnlichkeit entdecken. Ganz entsprechende Betrachtungen lassen sich für das Stickstoffatom und die Gruppe CH anstellen.

Man kommt nun einer Erklärung näher, wenn man bedenkt, daß in tertiären Ringen die Anordnung der Atome, die Struktur eine besondere Rolle spielt.

Der physikalische und chemische Charakter der aromatischen Verbindungen ist überwiegend durch ihre Struktur, wie sie in den bekannten Formeln für Benzol, Naphtalin usw. zum Ausdruck kommt, d. h. durch die Anordnung und Bin-

<sup>1)</sup> Die Zweiwertigkeit des Schwefels im Thiophen geht hervor aus der Fähigkeit von Thiophenderivaten zwei O-Atome am Schwefel zu addieren. Ber. 48, 1611 (1915).

dungsweise der Bausteine des aromatischen Moleküls, der Atome, weniger durch die Art derselben, bestimmt.

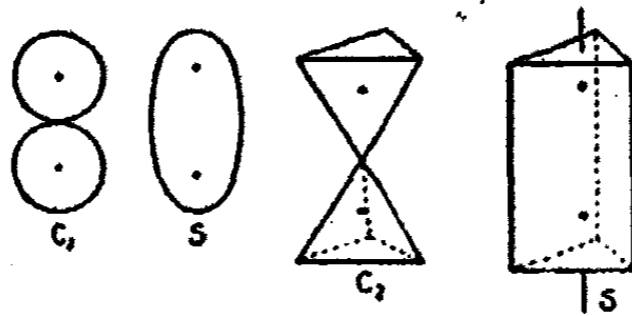
Hält man an diesem Satze fest, so kommt man der Lösung der oben aufgeworfenen Frage näher. Da Benzol und Thiophen so außerordentlich ähnliche Körper sind, müssen sie eine außerordentlich ähnliche Struktur besitzen, mit anderen Worten das Schwefelatom muß in seiner Struktur — oder besser gesagt in seinem Bau, denn der Begriff der Struktur bezieht sich nach dem bisherigen Gebrauch auf Moleküle — Ähnlichkeit mit der Vinylengruppe besitzen, die es ringäquivalent vertreten kann.

Bei der Weiterentwicklung dieses Gedankens ist nun zunächst zu beachten, daß das Schwefelatom elementar ist, daß die Annahme, es sei ähnlich wie Vinylen, aus vier weiteren Atomen zusammengesetzt<sup>1)</sup>, demnach abzuweisen ist — hierfür liegen keine Anzeichen vor.

Dagegen müssen, wenn die hier gemachten Betrachtungen zutreffen, Schwefelatom und Vinylengruppe oder vielmehr die Gruppe  $C_2$  — die beiden H-Atome können, als weniger wesentlich am Aufbau des Benzolmoleküls beteiligt, ausgeschaltet werden — etwa folgendes gemeinsam haben.

#### 1. Die Ausdehnung.

Stellt man das Kohlenstoffpaar durch zwei sich berührende Kugeln dar, so ist das Schwefelatom durch ein Ellipsoid darzustellen, daß Längsachse (annähernd) gleich dem doppelten Durchmesser einer Kugel ist.



Wird das Kohlenstoffpaar durch zwei sich mit der Spitze berührende Tetraeder vorgestellt, so entspricht dem die Vorstellung des Schwefelatoms als eines Prismas, dessen Endfläche

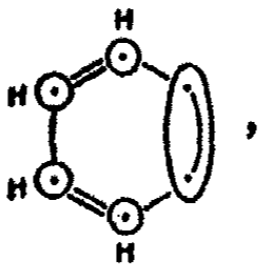
<sup>1)</sup> Etwa als Kohlenstoff-Hellum  $C_2He_2$ . — Nach moderner Anschauung ist das Schwefelatom, vielleicht wie alle Elementaratome, aus Heliumatomen und elektrischen Atomen zusammengesetzt. Mit dieser Vorstellung ist aber im vorliegenden Falle zunächst nichts anzufangen.

gleich einer Tetraederfläche und dessen Höhe (annähernd) gleich der Höhe der beiden Tetraeder ist.<sup>1)</sup>

2. Das Vorhandensein zweier Valenzzentren.

Im Kohlenstoffpaar  $C=C$  gehen die Valenzen von zwei Zentren, den Mittelpunkten der beiden C-Atome aus. Analog wird angenommen, daß im Schwefelatom sich zwei Valenzzentren befinden. Sie liegen, wenn man von der Form des Schwefelatoms als Ellipsoid ausgeht, etwa in dessen Brennpunkten, wenn man von der Form des Prismas ausgeht, in der Achse desselben, und zwar in den Mittelpunkten der beiden regelmäßigen Tetraeder, die man über den beiden Grundflächen des Prismas errichten kann. Ihre Entfernung voneinander ist annähernd gleich derjenigen der Mittelpunkte des Kohlenstoffpaares.

Die Formel des Thiophens gestaltet sich unter diesen Voraussetzungen wie folgt:



wobei der Bindestrich innerhalb des durch die Ellipse dargestellten Schwefelatoms andeuten soll, daß sich die freien Valenzkräfte desselben wahrscheinlich nach Art der Partialvalenzen neutralisieren.

Durch diese Vorstellungen wird der Forderung einer Strukturanalogie mit dem Benzol genügt.

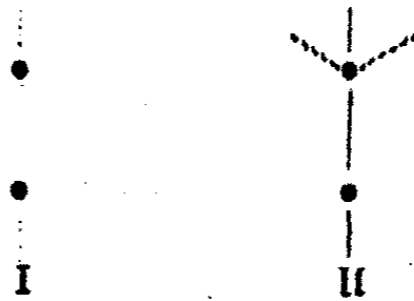
Die Isomeren des  $\beta$ -Naphtholsulfids und seiner Derivate. Die Valenzen des Schwefels.

Ein weiterer Ausbau der eben entwickelten Begriffe über den Bau des Schwefelatoms ergibt sich bei dem Versuch, die Isomeriefälle des  $\beta$ -Naphtholsulfids und Sulfons zu deuten, der Einfachheit halber soll auf eine eingehende Diskussion der sich dabei ergebenden Möglichkeiten verzichtet werden; es

<sup>1)</sup> Die hier gemachten Annahmen werden durch die Größe der Atomvolumina von C (11) und S (22,6) bestätigt. Es ist annähernd  $2V_c = V_s$ .

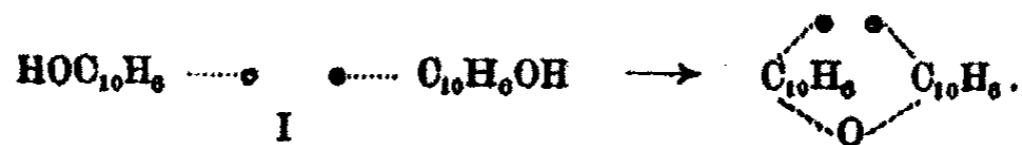
sollen nur diejenigen Vorstellungen angeführt werden, welche sich als die zweckmäßigsten erwiesen haben.

Das zweiwertige Schwefelatom. Die isomeren Sulfide leiten sich von den beiden Formen.

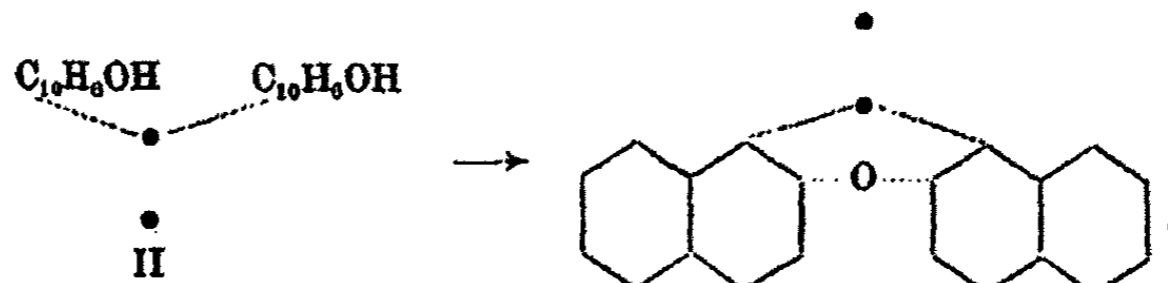


ab. Bei der ersten liegen die Valenzrichtungen in der beide Valenzzentren verbindenden Achse (im folgenden schlechtweg Achse genannt). Bei der zweiten gehen beide Valenzen von einem der Zentren aus, liegen mit der Achse in einer Ebene und bilden mit ihr gleiche Winkel von vorläufig nicht genau zu bestimmender Größe, aber über  $90^\circ$ .

$\beta$ -Naphtholsulfid leitet sich von Form I ab.



Die Formulierung trägt der Tatsache Rechnung, daß sich das Anhydrid des Naphtholsulfids, das Naphtoxthin, nur schwierig aus ersterem bildet, nämlich bei der Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  bei höherer Temperatur<sup>1)</sup>; sie läßt nämlich bei der Anhydridbildung Spannungen infolge des Umbiegens der Valenzrichtungen voraussehen.  $\beta$ -Naphtholisosulfid leitet sich von Form II ab.

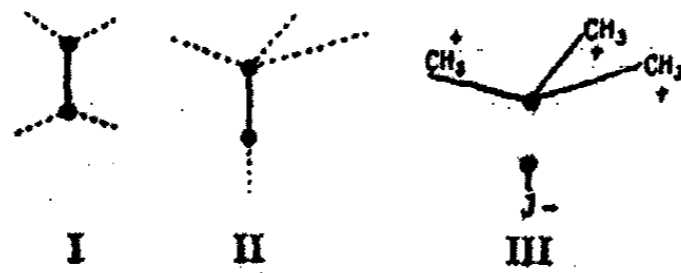


Der leicht (schon durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid) erfolgende Übergang des Isosulfids in sein Anhydrid<sup>2)</sup> wird hier durch die einer Anhydridbildung günstige Richtung der Schwefelvalenzen erklärt.

<sup>1)</sup> Mauthner, Ber. 39, 1845 (1906).

<sup>2)</sup> Nolan u. Smiles, Chem. Soc. 103, 347 (1913).

Der vierwertige Schwefel. Die Isomerien des vierwertigen Schwefels leiten sich von zwei Formen ab.

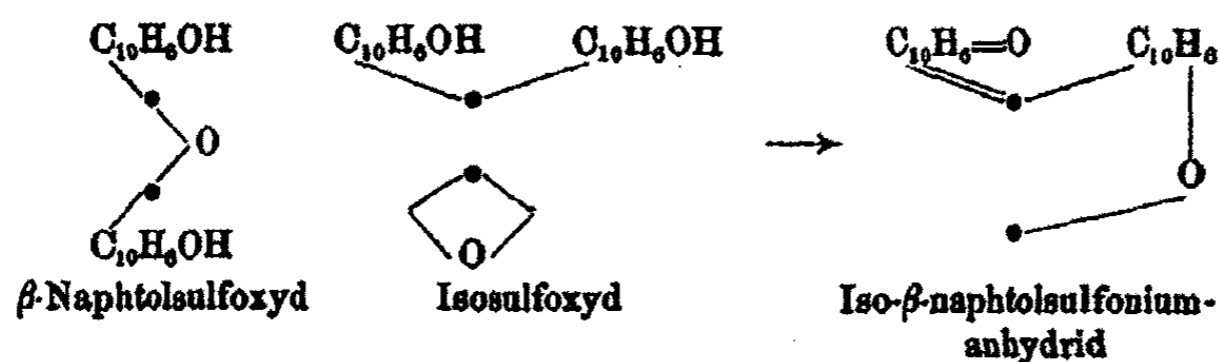


Bei der ersten (I) gehen je 2 Valenzen von den beiden Valenzzentren aus; die Valenzrichtungen liegen in einer Ebene und bilden gleiche Winkel von über  $90^\circ$  mit der Achse. Es sind die Bedingungen der cis-trans-Isomerie gegeben.

Bei der zweiten Form (II) gehen drei Valenzen von einem Zentrum aus, unter sich und mit der Achse Winkel von  $109^\circ 28'$  bildend; die vierte Valenz geht von dem anderen Zentrum aus und liegt in der Richtung der Achse. Die vier mit dem Schwefel verbundenen Atome oder Atomgruppen befinden sich in den Ecken eines nicht ganz regelmäßigen Tetraeders; es sind demnach die Bedingungen der optischen Isomerie gegeben.

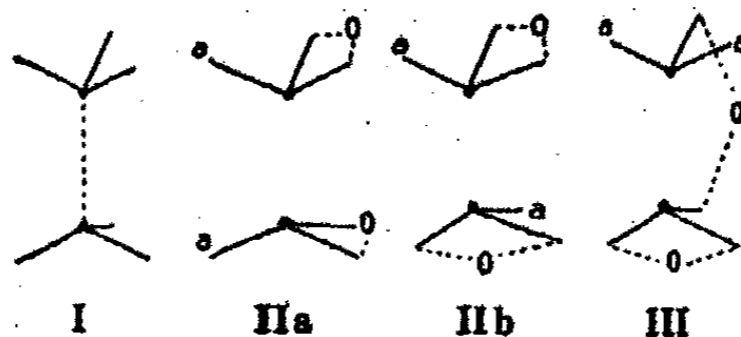
Von dieser Form leiten sich die Sulfoniumverbindungen ab, bei welchen in der Tat optische Isomerie beobachtet worden ist. Die Sulfoniumverbindungen enthalten bekanntlich drei positive (Alkyl) Gruppen; die vierte Gruppe ist negativ und kann nicht mehr durch Alkyl ersetzt werden. Die vorliegende Theorie erklärt dies durch die Annahme eines polaren Verhaltens der beiden Valenzzentren, derart, daß das eine Zentrum nur negative Bestandteile aufnehmen kann, wenn das andere mit positiven Gruppen (drei Alkylgruppen) beladen ist (III).

Von den hier näher zu besprechenden vierwertigen Derivaten des  $\beta$ -Naphtholsulfids leitet sich  $\beta$ -Naphtholsulfoxyd von Form I ab.



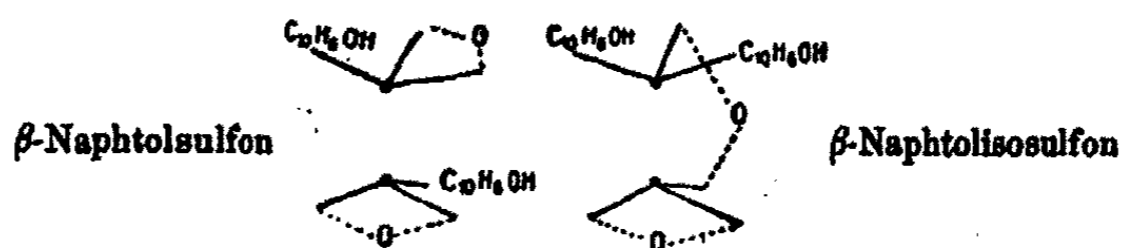
$\beta$ -Naphtholisulfoxyd ist nicht beständig; es geht spontan in das um 1 Mol. Wasser ärmere Isonaphtholsulfoniumanhydrid über. Für die beiden Verbindungen werden die beistehenden Formelbilder angenommen.

Der sechswertige Schwefel. Die Valenzen des sechswertigen Schwefels sind angeordnet wie die freien Valenzen eines einfach gebundenen Kohlenstoffpaares, d. h. von jedem der beiden Valenzzentren gehen drei Valenzen ab, welche unter sich und mit der Achse Winkel von  $109^{\circ} 28'$  bilden (I).



Man sieht leicht, daß sich, die Starrheit des Systems vorausgesetzt, von einem Sulfon  $\text{SO}_2$  aa folgende Formen (IIa, IIb und III) ableiten lassen.

$\beta$ -Naphtholsulfon leitet sich von einer der beiden Formen IIa oder IIb ab, wahrscheinlich von IIb, da sich sein Anhydrid, das Naphthoxthindioxyd, nur schwierig bildet. Die IIa entsprechende Modifikation des Sulfons wäre dann unbekannt. Es scheint aber überhaupt fraglich, ob sich die Vertreter der Formen IIa und IIb werden experimentell nebeneinander nachweisen lassen. Wahrscheinlich sind die den zwei Formen entsprechenden Verbindungen so leicht umwandelbar (IIa in IIb oder umgekehrt), daß stets nur die, von den innerhalb des Moleküls wirkenden Kräften<sup>1)</sup>, begünstigte Form beständig und experimentell nachweisbar sein wird. Es kann das in die Vorstellung einer wenn auch beschränkten Drehbarkeit der beiden Valenzgruppen um die gemeinsame Achse gekleidet werden.



<sup>1)</sup> Nebenvalenzen; Restaffinitäten.

$\beta$ -Naphtholisulfon wird durch Schema III wiedergegeben. Seine Fähigkeit, leicht in Anhydridformen überzugehen, wird durch das nahe Nebeneinander der beiden Naphtholreste und die einer Anhydridbildung günstige Lage der Schwefel-Kohlenstoffbindungen erklärt.

#### Einwürfe gegen die Theorie. Weitere Fälle von Schwefelisomerie.

Der Haupteinwurf, den man gegen die hier vorgebrachten Raumformeln des Schwefels machen kann, ist wohl der, daß sie sich auf ein geringes Tatsachenmaterial stützen. Hierauf ist zu bemerken, daß die Isomeriefälle der Schwefelverbindungen offenbar ziemlich versteckt liegen und schwer auffindbar sind und dies ist einer der Gründe, welche mich veranlassen, die Theorie jetzt schon zu veröffentlichen; ich nehme an, daß hier, wie schon öfter, die Theorie das Auffinden neuer Tatsachen fördern wird. Außerdem scheint die Sache so zu liegen, daß die raumisomeren Formen der Schwefelverbindungen in vielen Fällen außerordentlich leicht ineinander übergehen, so daß man in Wirklichkeit immer nur eine der Formen, die begünstigte, beobachten wird. Dies gilt besonders für die unorganischen Verbindungen des Schwefels, in denen die eine gewisse Stabilität bedingende C-Valenz fehlt.

Die Fälle, die als Stütze für die Theorie dienen können, d. h. als Schwefelisomerie zu deuten sind, gehören daher auch sämtlich der organischen Chemie des Schwefels an. Ihre Zahl ist übrigens nicht unbeträchtlich; es sind die folgenden:

1. p-Acetaminophenylmercaptan,  $\text{CH}_3\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$ , tritt in zwei leicht ineinander übergehenden Formen auf, die sich durch Farbe und Schmelzerscheinung unterscheiden (Ber. 39, 2481).

2. Dithioacetanilid wurde in einer labilen, bei  $182^\circ$  schmelzenden Modifikation erhalten, welche beim längeren Liegen in die stabilere vom Schmp.  $216^\circ$  übergeht. Diese verwandelt sich beim Belichten oder Erwärmen auf  $180^\circ$  in ein ebenfalls stabiles Isomeres vom Schmp.  $120^\circ$  bis  $122^\circ$  (Ber. 39, 2480; 41, 627; 43, 1875).

3. Acetaniliddisulfoxyd,  $(\text{CH}_3\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}-)_2$ ; die labile Verbindung vom Schmp.  $190^\circ$  geht beim Kochen mit Eisessig in die stabilere Form vom Schmp.  $283^\circ$  über (Ber. 42, 1278).

4. Thioalicylsäure existiert in zwei, in Farbe und Schmelzpunkt verschiedenen Modifikationen (Ber. 43, 651).

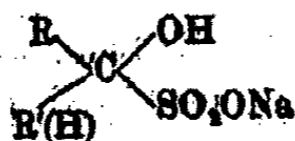
5. Trimethyltrisulfid. Außer der stabilen Form vom Schmp. 216° ist eine labile vom Schmp. 247° dargestellt worden, welche sich auch chemisch von jener zu unterscheiden scheint (dies. Journ. [2] 88, 50).

6. Trimethyltrisulfoxyd. In zwei Formen, einer leicht- und einer schwerflüchtigen bekannt (dies. Journ. [2] 89, 540).

7. Diphenylendisulfid (Thianthren). Beim Kochen von Benzol mit Schwefel und  $\text{AlCl}_3$  entsteht neben Thianthren, dessen Konstitution genau festgestellt ist, eine isomere Verbindung von höherem Schmelzpunkt, über deren Formulierung noch Zweifel herrscht. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ein Fall von Schwefelisomerie vorliegt (Beilstein, II. Erg.-Bd. S. 568).

8. Thianthrendisulfoxyd. Es existieren zwei strukturidentische Formen vom Schmp. 284° bzw. 249° (Ber. 44, 759).

9. Die Natriumbisulfitverbindungen der Aldehyde und Ketone. Man hat diesen Verbindungen bekanntlich früher die Formel von Salzen echter Sulfosäuren zugeschrieben:



Die Auffassung wurde fallen gelassen, nachdem der Nachweis gelungen war, daß zwei Säuren von der Formel  $\text{CH}_2\text{SO}_2$  existieren, von denen die eine — offenbar die echte Sulfosäure

des Methylalkohols von der Formel  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{array}$  — durch Sul-

furieren von Methylalkohol (in Form von Methylschwefelsäure), die andere als Natronsalz durch Anlagerung von Natriumbisulfit an  $\text{CH}_2\text{O}$  entsteht.<sup>1)</sup> Der letzteren Verbindung wurde

nun die Formel  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na} \end{array}$  zugeteilt und dementsprechend

werden die Natriumbisulfitverbindungen der Aldehyde und Ketone gegenwärtig als Estersalze der schwefligen Säure formuliert. Die neue Formulierung wird im allgemeinen gestützt durch das chemische Verhalten der in Rede stehenden Verbindungen, namentlich ihre leichte Zerlegbarkeit in die Komponenten unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien; es lassen sich aber auch Bedenken gegen sie geltend machen.

Wäre sie richtig, so könnte man erwarten, daß sich auch andere saure Salze zweibasischer Säuren, z. B. Natriumbisulfat an die CO-Gruppe anlagern lassen. Das ist aber nicht der Fall.

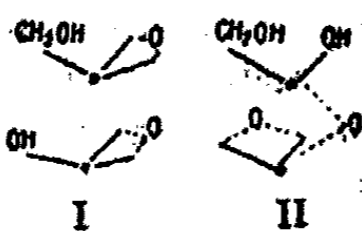
<sup>1)</sup> Vgl. Meyer-Jacobson I 1, 2. Aufl., S. 665.



Auf der anderen Seite reagieren diejenigen Säuren, welche — ähnlich wie  $\text{NaHSO}_3$  — sich an Aldehyde und Ketone anlagern ( $\text{HCN}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), nicht unter Esterbildung, sondern unter direkter Bindung von C- bzw. P- mit dem Kohlenstoff der Carbonylgruppe. Wie man sieht, steht die bei der Anlagerung von Natriumbisulfit an Aldehyde und Ketone vorausgesetzte Esterbildung ganz ohne Analogien da und man darf daraus schließen, daß die Frage nach der Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfitverbindungen noch nicht eindeutig gelöst ist.

Der Versuch wird daher erlaubt sein, sie auf stereochemischem Wege zu lösen.

Die durch Sulfurieren von Methylalkohol erhaltbare Verbindung ist offenbar die normale Sulfosäure des Alkohols, sie entspricht dem normalen  $\beta$ -Naphtholsulfon und ist daher wie folgt zu formulieren (I):



Ebenso entspricht die Säure des Formaldehyd-Natriumbisulfits dem Iso- $\beta$ -naphtholsulfon (II). Ihrer leichten Zerfallbarkeit in  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_3$  steht zur Seite der spontane Zerfall des Isosulfons in Oxynaphtyläther und  $\text{SO}_2$ . Dem Schema II entsprechend wären dann die Aldehyd- und Keton-Natriumbisulfite allgemein als Salze einer Isosulfosäure aufzufassen.

Freiburg i/B.

## Über das Kaliumdichromat als Urmaß (II);

von

Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

## Verhalten der Dichromsäure und der gewöhnlichen Chromsäure gegen Jodwasserstoff.

Am Schluß des ersten Teiles dieser Abhandlung<sup>1)</sup> erwähnte ich, daß J. Wagner<sup>2)</sup> der Dichromsäure eine stärker oxydierende Wirkung auf Jodwasserstoff (oder Jodkalium in saurer Lösung) zuschreiben zu dürfen glaubte, als der Chromsäure in den Monochromaten. Wagner beruft sich hierbei auf die von Ostwald<sup>3)</sup> festgestellte Tatsache, daß „Lösungen von Chromsäure (also auch die angesäuerte Lösung des Dichromats) auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff außerordentlich katalytisch beschleunigend einwirken.“ Man dürfe daher annehmen, daß diese Beschleunigung auch erfolge für die Einwirkung von Sauerstoff, welcher in allen Flüssigkeiten gelöst ist, auf Jodwasserstoff. Da aber das Kaliummonochromat die erhöhte Wirkung des Dichromates nicht zeige, so müsse vermutet werden, daß nur Dichromsäure die beschleunigende Wirkung besitze, die nach Ostwald<sup>4)</sup> in den Lösungen der Chromsäure regelmäßig vorhanden sei, und daß sich bei der Ansäuerung des Monochromates zunächst Monochromsäure ( $H_2CrO_4$ ) und erst aus dieser durch Abspaltung von Wasser Dichromsäure ( $H_2Cr_2O_7$ ) bilde. Dieser Umwandlungsvorgang müsse dann wohl längere Zeit in Anspruch nehmen, als die Zersetzung der Monochromsäure mit dem Jodwasserstoff und infolgedessen bei dem Monochromat ausbleiben.

Eine Stützung dieser Vermutungen durch Versuche gelang Wagner nicht. Als er nämlich Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt „in üblicher Weise“ ansäuerte und erst nach 15 Stunden Jodkalium zusetzte, erhielt er nicht höhere, son-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 95 (1916).

<sup>2)</sup> Maßanalytische Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898, S. 66.

<sup>3)</sup> Z. f. physik. Chemie 2, 187 (1888).

<sup>4)</sup> Z. f. physik. Chemie 2, 78 (1888).

den um 0,4% geringere Wirkungswerte und führte dies (wohl ganz zutreffend) auf das Entweichen von, durch die Einwirkung der Chromsäure auf die Salzsäure frei gewordenem Chlor zurück. Eine Änderung der Leitfähigkeit in mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen von Kaliummonochromat und -dichromat binnen 12 Stunden konnte Wagner nicht beobachten. Warum aber machte er dann nicht auch den in salzsaurer Lösung mißlungenen Versuch nunmehr unter Zusatz von Schwefelsäure? Dabei konnte eine Chlorentwicklung und eine physikalische Änderung nach dem Vorstehenden nicht stören, und es mußte sich also das wahre Ergebnis zeigen. Das aber unterließ er leider.

#### Überführung von Dichromat in Monochromat.

Ich habe mich zunächst bemüht, diese Lücke auszufüllen, bin jedoch in etwas anderer Weise vorgegangen.

Da in allen Fällen, wenn man angesäuerte Chromatlösungen längere Zeit stehen läßt, eine kleine Zersetzung von Chromsäure möglich erscheint — schon Staub oder die im Wasser enthaltenen Spuren organischer Stoffe, ja sogar eine Selbstzersetzung unter Entwicklung von Sauerstoff könnten sie herbeiführen — so wählte ich zunächst den umgekehrten Weg, wie Wagner, indem ich aus Kaliumdichromat durch Zusatz von Alkali Monochromat herstellte. Hierbei mußte sich also gegebenenfalls eine Verminderung der Jodausscheidung zeigen, und zwar durfte dies mit besonderem Recht bei denjenigen Proben von Kaliumdichromat erwartet werden, die sich als stark überwertig erwiesen hatten.

#### Reihe IX. Kaliumdichromat (K) in Monochromat verwandelt.

1. Je 30 ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$  (K) + 1,7 g Jodkalium + 5 ccm 6 n-HCl + 50 ccm etwa 0,1 n-Thiosulfat aus einer Pipette + Rest 0,01 n-Thiosulfat aus einer Bürette. Restverbrauch: 5,0, 5,2, 5,8, im Mittel 5,2 ccm 0,01 n-Thiosulfat.

Mittel: 30 ccm  $K_2Cr_2O_7$  (K) = 50,52 ccm  $Na_2S_2O_3$ .

2. Je 30 ccm 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$  (K) + 4—5 Tropfen Natronlauge (1 + 2) + 1,7 g Jodkalium + 5,8 ccm 6 n-HCl + 50 ccm 0,1 n-Thiosulfat aus Pipette + Rest 0,01 n-Thiosulfat aus Bürette. (4—5 Tropfen Natronlauge entsprachen 0,8 ccm 6 n-HCl.) Restverbrauch: 5,55, 5,4, 5,25, im Mittel 5,4 ccm 0,01 n-Thiosulfat.

Mittel: 30 ccm  $K_2Cr_2O_7$  = 50,54 ccm  $Na_2S_2O_3$ .

### 314 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Es wurde also nach der Neutralisation nicht nur keine Abnahme, sondern sogar eine kleine Erhöhung (um 0,04%) der Jodausscheidung beobachtet. Bei diesem Versuch wurde die Natronlauge so lange tropfenweise zugesetzt, bis die Färbung der Lösung in reines Hellgelb übergegangen, also nach unseren bisherigen Anschauungen und Kenntnissen alles Dichromat in Monochromat umgewandelt war. Die Ansäuerung geschah dann nach einigen Minuten, und die Messung des ausgeschiedenen Jodes wurde ebenfalls ohne Wartezeit vorgenommen, da Wagner<sup>1)</sup> fand, daß es selbst bei 0,05 n-Dichromatlösung unnötig ist zu warten, wenn man auf 25 ccm derselben 20 ccm Salzsäure „1:4“ zusetzt. Um dies auch für geringere Zusätze der Säure (die mir zur Verminderung ihres Einflusses auf das zuzusetzende Thiosulfat ratsamer erschienen) nachzuprüfen, führte ich folgende Nebenversuche aus:

#### Reihe X. Einfluß der Wartezeit bei Messungen von 0,1 n-Chromatlösungen.

Je 30 ccm 0,1 n-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung + 1,7 g KJ + 5 ccm 6 n-HCl (diese ist 1 + 1) verbrauchten:

1. ohne Wartezeit (vgl. Reihe IX, 1.) im Mittel 50 ccm 0,1 n-Thiosulfat + 5,2 ccm 0,01 n-Thiosulfat,  
zusammen . . . 50,52 ccm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
2. nach 30 Minuten langem Stehen im Dunkeln 50 ccm 0,1 n + 5,25 ccm 0,01 n,  
zusammen . . . 50,525 ccm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
3. nach 40 Minuten langem Stehen im Dunkeln 50 ccm 0,1 n + 5,4 ccm 0,01 n,  
zusammen . . . 50,54 ccm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
4. nach 45 Minuten langem Stehen im Dunkeln 50 ccm 0,1 n + 5,3 ccm 0,01 n,  
zusammen . . . 50,53 ccm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Es war also in Reihe IX zulässig, die Messung ohne Wartezeit vorzunehmen, da die nach 30 Minuten beobachtete Erhöhung hier nur 0,01% ausmachte.

Jedoch ist gegen die Reihe IX etwas anderes einzuwenden. Wie unwahrscheinlich und theoretisch unerklärlich es auch sein mag, daß nach dem Zusatz einer genügenden Menge

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 52.

Natronhydrat noch Dichromsäure vorhanden sein könnte, so sollte dennoch durch mehrtägiges Stehenlassen Zeit für eine etwaige Vollendung der Umwandlung gelassen werden.

Mithin wurden je 200,00 ccm der in Reihe V benutzten 0,1 n- $K_2Cr_2O_7$ -Lösung (K) (für Säuremessung, also 14,71 g/l) in zwei durch genaue Auswägung verglichene 500 ccm-Kolben gebracht. Der eine Kolben blieb (nach Abspülung der Mündung und Wände mit etwas Leitfähigkeitswasser) ohne Zusätze stehen, dem anderen dagegen wurden 67 ccm 0,9 n-Natronlauge, also diejenige Menge hinzugefügt, die zur Umwandlung in Monochromat gerade erforderlich war. Beide Kolben standen wohlverschlossen sechs Tage lang nebeneinander in einem Schrank und wurden dann bei gleicher Wärme mit Leitfähigkeitswasser zu genau 500,00 ccm aufgefüllt. Diese beiden Flüssigkeiten dienten zu den folgenden Versuchen, bei denen beide Lösungen mit einer und derselben Pipette abgemessen wurden.

Reihe XI. Kaliumdichromat (K) sechs Tage nach der Umwandlung in Monochromat gemessen.

1. Je 45 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 5 ccm Jodkaliumlösung (21 g KJ zu 50 ccm) + 5 ccm 9,2 n- $SO_3$ ; nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde wurden 50 ccm etwa 0,1 n-Thiosulfatlösung mittels Pipette und dann der Rest 0,1 n-Thiosulfat aus einer sehr fein geteilten kleinen Bürette zusetzt. Restverbrauch: 5,765, 5,745, 5,76, im Mittel 5,757 ccm, mithin

$$45 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 55,757 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

2. Je 45 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 5 ccm KJ + 5,2 ccm 9,2 n- $SO_3$  (0,2 ccm mehr als bei 1., um das zugesetzte NaOH zu neutralisieren); nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde wie bei 1. gemessen. Restverbrauch: 5,715, 5,74, 5,75, im Mittel 5,735 ccm, mithin

$$45 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 55,735 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

Dies ergibt eine Abnahme bei der Umwandlung des  $K_2Cr_2O_7$  in  $K_2CrO_4$  von 0,022 auf 55,7 = 0,039%. Da jedoch Schwefelsäure die Jodausscheidung langsamer bewirkt, als Salzsäure, und die Wartezeit bei den Messungen verschieden lang war, so wurden sie mit Salzsäure wiederholt, und zwar unter Zusatz von Chlornatrium bei der Dichromatlösung:

3. Je 45 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 0,105 g NaCl + 5 ccm KJ-Lösung + 9 ccm 6 n-HCl; nach genau 15 Minuten wurden 50 ccm Thiosulfat mittels Pipette und dann der Rest aus der kleinen Bürette zusetzt. Restverbrauch: 5,77, 5,77, 5,785, 5,75, im Mittel 5,769 ccm, mithin

$$45 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 55,769 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

### 316 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

4. Je 45 ccm  $K_2CrO_4$ -Lösung + 5 ccm KJ-Lösung + 0,3 ccm 6 n-HCl; nach genau 15 Minuten ebenso gemessen wie bei 3. Restverbrauch: 5,765, 5,745, 5,785, 5,77, im Mittel 5,766 ccm, mithin

$$45 \text{ ccm } K_2CrO_4 = 55,766 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

Bei der Ausführung der Messungen unter 3 und 4 sind die entstehenden Mischungen chemisch genau gleich, da durch den Mehrzusatz von je 0,3 ccm 6 n-HCl zu den mit NaOH neutralisierten Lösungen ebensoviel Chlornatrium entsteht, wie zu der ursprünglichen Dichromatlösung in fester Form zugesetzt wurde.

Wie man sieht, verschwindet bei einer so sorgfältigen Durchführung der Messungen der Unterschied zwischen den beiden Lösungen völlig, denn die verbliebene Abnahme von 0,003 ccm auf 55 ccm ( $= 0,0054\%$ ) liegt innerhalb der Grenze der unvermeidlichen Fehler.

Mit Absicht war zu diesen Versuchen dasjenige Muster von Kaliumdichromat ausgewählt worden, welches den stärksten Überwert zeigte (0,18% gegen NaCl; siehe Reihe VI, S. 93), bei dem man also vielleicht auch die stärkste Verminderung der Jodausscheidung nach der Umwandlung in Monochromat erwarten durfte. Es trat aber keinerlei Veränderung ein; die von Wagner vermutete höhere katalytische Wirkung der Dichromsäure läßt sich also auch auf diesem Wege nicht nachweisen.

#### Überführung von Monochromat in Dichromat.

Ich habe es immerhin nicht für überflüssig angesehen, auch die Wirkung der umgekehrten Umwandlung von Kaliummonochromat in Dichromat zu erproben. Hierzu wurde Kaliumchromat von Kahlbaum „für Analyse“ verwendet, und zwar in einer Lösung von 0,100839 n Stärke. Von dieser Lösung wurden je 400,00 ccm in die beiden schon erwähnten 500 ccm-Kolben gebracht. Der eine Kolben blieb wieder ohne Zusätze, während in dem anderen durch Hinzufügung von 13,48 ccm n-HCl die Umwandlung in Dichromat vollzogen wurde. In diesem Zustande blieben beide nebeneinander im Schrank vom 22. September bis zum 9. Oktober, also 17 Tage stehen, dann wurden sie bei gleicher Wärme zu 500,00 ccm aufgefüllt und zu den folgenden Messungen verwendet.

Reihe XII. Kaliumchromat 17 Tage, 5 Monate  
und 9 Monate nach der Umwandlung in Dichromat  
gemessen.

1. Je 50 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 4 ccm Jodkaliumlösung (21 g KJ zu 50 ccm) + 8,75 ccm 6 n-HCl; nach genau 15 Minuten wurden 40 ccm etwa 0,1 n-Thiosulfat mittels Pipette und dann der Rest 0,01 n-Thiosulfat aus einer Bürette zugesetzt. Restverbrauch: 13,70, 13,68, 13,58, im Mittel 13,66 ccm 0,01 n-Thiosulfat, mithin

$$\underline{50 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 41,366 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .}$$

2. Je 50 ccm  $K_2CrO_4$ -Lösung + 4 ccm Jodkaliumlösung + 9 ccm 6 n-HCl; nach genau 15 Minuten ebenso wie unter 1. gemessen. Restverbrauch: 13,87, 13,55, 13,65, im Mittel 13,82 ccm 0,01 n-Thiosulfat, mithin

$$\underline{50 \text{ ccm } K_2CrO_4 = 41,362 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .}$$

Die genau gleiche Zusammensetzung der Mischung während der Jodausscheidung ließ sich in diesem Fall noch einfacher als bei Reihe XI erreichen, indem man lediglich zu der  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung so viel weniger Salzsäure hinzuzufügen brauchte, als sie schon im voraus erhalten hatte, nämlich je

$$\frac{50}{500} \times 13,48 \text{ ccm n-HCl} = \text{rund } 0,25 \text{ ccm } 6 \text{ n-HCl}.$$

Es ergibt sich auch hier nur ein Mehrwert des Dichromats von 0,004 auf 41,4 = 0,01%. Jedoch mußte bei der Umwandlung in der Richtung vom Monochromat zum Dichromat noch mehr Rücksicht, als bei der entgegengesetzten, auf die Möglichkeit genommen werden, daß die Bildung von Dichromsäure in der starken Verdünnung vielleicht erst im Laufe längerer Zeit vor sich geht. Die beiden Chromatlösungen blieben daher noch weiter bis zum 12. Februar des folgenden Jahres, also im ganzen 153 Tage, wohlverstopft nebeneinander im Schranke stehen und wurden dann nochmals in derselben Weise wie unter 1. und 2. gemessen.

3. Je 50 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung ebenso wie unter 1. behandelt. Restverbrauch: 13,97, 13,76, 13,64, im Mittel 13,79 ccm 0,01 n-Thiosulfat, mithin

$$\underline{50 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 41,379 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .}$$

4. Je 50 ccm  $K_2CrO_4$ -Lösung ebenso wie unter 2. gemessen. Restverbrauch: 13,85, 13,79, 13,87, im Mittel 13,84 ccm 0,01 n-Thiosulfat, mithin

$$\underline{50 \text{ ccm } K_2CrO_4 = 41,384 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 .}$$

### 318 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Der Unterschied beträgt wiederum nur 0,005 auf 41,4 oder 0,012%, diesmal ist das Dichromat schwächer als das Monochromat, aber die Abweichungen liegen hier wie bei den vorhergehenden Messungen innerhalb der unvermeidlichen Fehler. Höhere Werte für die Dichromsäure sind also auch hier wieder nicht gefunden worden.

Mit den Resten der beiden Lösungen wurde nach Verlauf weiterer 4 Monate abermals eine Vergleichung ausgeführt.

5. Je 45 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 9 ccm n-KJ-Lösung + 7,35 ccm 6 n-HCl nach 15 Minuten mit 35 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung mittels Pipette versetzt, dann Rest 0,08 n-Thiosulfatlösung aus einer Bürette. Restverbrauch: 2,97, 3,02, 3,04, im Mittel 3,01 ccm, mithin

$$45 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 35,908 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

6. Je 45 ccm  $K_2CrO_4$ -Lösung + 9 ccm n-KJ-Lösung + 7,5 ccm 6 n-HCl ebenso wie bei 5. behandelt. Restverbrauch: 3,00, 3,01, 2,99, im Mittel 3,00 ccm, mithin

$$45 \text{ ccm } K_2CrO_4 = 35,900 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

Der Unterschied von weniger als 0,01% fällt auch hier wieder in die Fehlergrenze.

Es erscheint daher wohl der Schluß berechtigt, daß von einer stärkeren katalytischen Wirkung der Dichromsäure gegenüber der gewöhnlichen Chromsäure bei derartigen Messungen nicht die Rede sein kann, mithin auch eine Erklärung des an dem Kaliumdichromat beobachteten Überwertes gegen das Kaliummonochromat und gegen zuverlässige Urmaße (Chlornatrium, Oxalsäure) auf diesem Wege nicht zu erlangen ist.

#### Messungen von Dichromat in sauerstofffreien Lösungen.

Nun hat aber Wagner<sup>1)</sup> bei einigen Versuchen gefunden, daß die von Kaliumdichromat ausgeschiedene Jodmenge sich ganz wesentlich — um 0,7% — vermindert, wenn man vorher den Sauerstoff aus der Lösung durch Einleitung von Kohlensäure austreibt. Diese Herabsetzung ist etwa doppelt so groß, wie der von Wagner (mit dem zu hohen Atomgewicht des

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 67.



Chroms) berechnete Überwert des Kaliumdichromats. Die Atomgewichte spielen allerdings bei der Herabsetzung durch Austreibung des Sauerstoffs keine Rolle, denn es handelt sich ja hierbei nur um die Vergleichung einer und derselben Lösung vor und nach dem Einleiten von Kohlensäure. Wenn aber die beobachtete Herabsetzung, aus der doch auf die Größe der Mitwirkung des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs geschlossen wird, die ihrerseits wieder den Überwert des Dichromats erklären soll, so bedeutend ausfällt, daß sie den Überwert übertrifft, so sollte man meinen, daß auch das Monochromat in saurer Lösung eine ähnliche Erscheinung zeigen müßte. Dies hat jedoch Wagner zu prüfen unterlassen.

Da sich nun im vorigen Abschnitt ergab, daß zwischen der Chromsäure des Dichromats und des Monochromats ein Unterschied in der Jodausscheidung nicht nachzuweisen ist, andererseits aber auch Wagner gefunden hat, daß das Monochromat keinen Überwert zeigt, so stehen wir nach den bisher vorliegenden Ergebnissen vor einem unlösbaren Widerspruch. Ich sah mich daher veranlaßt, auch meinerseits Versuche mit Austreibung des Sauerstoffs aus der Lösung anzustellen.

Wagner säuerte seine Dichromatlösung vor dem Einleiten der Kohlensäure an, und zwar mit Schwefelsäure, da mit Recht zu befürchten war, daß bei Verwendung von Salzsäure Chlor durch den Gasstrom weggeführt werden könnte. Aber es ist nicht einzusehen, weshalb man überhaupt vorher ansäuern muß: dies geschieht viel zweckmäßiger nach der Einleitung, und zwar mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure, da diese beiden so gut wie frei von aufgelöstem Sauerstoff sind und dann ein ganz kleiner Zusatz genügt. Ferner erspart man sich die besondere Behandlung der Jodkaliumlösung mit Kohlensäure dadurch, daß man dieses Salz in fester Form hinzufügt.

Erwägung verdient noch die Frage, wie groß der Einfluß des gelösten Sauerstoffs im ungünstigsten Fall werden kann, und bis zu welcher Grenze daher seine Entfernung getrieben werden muß. Es ist nämlich, wie weiterhin gezeigt werden wird, recht schwierig, die letzten Reste von Sauerstoff aus Wasser durch ein anderes Gas auszutreiben. Bei Zimmerwärme

### 320 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

enthalten 100 ccm mit Luft gesättigtes Wasser etwa 1,2 Ln<sup>1)</sup> Sauerstoff. Nimmt man an, daß 0,1 n-Dichromatlösung ebensoviel Sauerstoff zu lösen vermag, so beträgt dieser mithin 1,2%<sup>2)</sup> des für Oxydation zur Verfügung stehenden Sauerstoffs, man kann also im äußersten Fall 1,2% Überwert des Kaliumdichromats finden. In Wirklichkeit fand ich aber nur höchstens 0,18% Überwert, d. h. es würde sich zutreffendenfalls etwa der zehnte Teil des gelösten Sauerstoffs an der Oxydation des Jodwasserstoffs beteiligt haben. Man darf annehmen, daß dieses Verhältnis sich zum mindesten nicht erhöht, wenn die Verdünnung des Sauerstoffs steigt; namentlich dürfte dies zutreffen, da es sich nur um eine sehr kurze Einwirkungszeit auf den Jodwasserstoff handelt, denn über 99% der die angebliche katalytische Wirkung auslösenden Chromsäure werden augenblicklich zersetzt. Mithin wird es genügen, die Menge des Sauerstoffs auf 0,1 bis 0,2 Ln herabzusetzen, dies entspräche einer Verminderung des Überwertes auf 0,01 bis 0,02%, d. h. zutreffendenfalls einer Herabsetzung der Jodausscheidung des Kaliumdichromates (K) um 0,11 bis 0,12%, die also leicht bemerkbar werden muß.

Um eine derartige Austreibung des Sauerstoffs mit Sicherheit zu erreichen, wurden folgende Vorversuche gemacht. Aus Marmor und verdünnter Salzsäure wurde Kohlensäure entwickelt und diese zur Befreiung von reduzierend wirkenden Verunreinigungen (Schwefelwasserstoff usw.) durch alkalisch

<sup>1)</sup> Ln heißt „Liternormal“ und bedeutet nach meinem Vorschlage (Z. f. analyt. Chemie 1906, S. 204; Chem.-Ztg. 1915, S. 845; 1916, S. 45 und 71) diejenige Menge Normallösung, hier also n-Thiosulfat, die für 1 Liter verbraucht wird, oder — was dieselbe Zahl ergibt — diejenige Menge Zehntelnormallösung, welche 100 ccm Flüssigkeit entspricht.

<sup>2)</sup> Wagner (a. a. O. S. 58) gibt das Lösungsvermögen des Wassers irrtümlich nur zu 1,8 ccm 0,05 n auf 100 ccm (also 0,65 Ln) bei 15° an. Er verwendete je 25 ccm 0,05 n-Dichromatlösung, 20 ccm 0,2 n-Jodkaliumlösung und 20 ccm Salzsäure (1:4), also 65 ccm Flüssigkeit. Nimmt man an, daß alle diese Flüssigkeiten ebenso viel Sauerstoff wie reines Wasser lösen, so beträgt dessen Gesamtmenge  $\frac{65}{100} \cdot 1,2 =$  rund 0,8 Ln, und vom Oxydationswert des Chromats  $\left(\frac{25}{2} = 12,5 \text{ Ln}\right)$  etwa 6,5%. Wagner hatte also durch die unnötigen Verdünnungen ein sehr ungünstiges Verhältnis geschaffen.

gemachte Permanganatlösung geleitet. Ließ man das so gereinigte Gas langsam in großen Blasen in Wasser einströmen, so wirkte es auf den Sauerstoff nur sehr wenig austreibend; in  $2\frac{1}{4}$  Stunden fand nur eine Herabsetzung von 1,30 auf 0,24 Ln statt. Die Sauerstoffbestimmungen wurden nach L. W. Winkler mit den von mir angegebenen Vereinfachungen<sup>1)</sup> ausgeführt, jedoch mit der doppelten Menge Natronlauge, um die eingeleitete Kohlensäure zu binden. Schnelles Einleiten des Gases in großen Blasen bewirkte in 15 Minuten eine Herabsetzung auf 0,26 bis 0,15 Ln. Mit verhältnismäßig geringen Mengen Kohlensäure kommt man aber aus, wenn man sie aus einer sehr feinen Spitze ausströmen läßt, die man fest auf die Mitte des Bodens der mit Wasser gefüllten Flasche aufsetzt. Das Gas zerteilt sich dann unter lebhaft schnarrendem Geräusch in eine große Anzahl feiner Bläschen, die in gekrümmten Bahnen wirbelnd zur Oberfläche emporsteigen und dem Wasser eine große Berührungsfläche darbieten. Auf diese Weise wurde mit einem Strom, dessen Blasen in der Waschflasche noch bequem gezählt werden konnten, in 15 Minuten die Herabsetzung auf 0,15 Ln, in 20 Minuten auf 0,10 Ln erreicht. Hierbei verwendete ich die zur Sauerstoffbestimmung dienenden Flaschen von ungefähr 120 ccm Inhalt; sie wurden bis zum Überlaufen mit abgestandenem Wasser (teilweise auch mit übersättigtem Wasser aus der Hausleitung) gefüllt und das möglichst dünne Glasrohr eingetaucht. Durch das Emporsteigen und Platzen der Bläschen ging so wenig Wasser verloren, daß die Stopfen nach Zusatz von 1 ccm Natronlauge und 0,5 ccm Mangansulfatlösung noch bequem ohne Luftblase eingesetzt werden konnten. Nach 30 Minuten langem Einleiten ging der Sauerstoffgehalt auf 0,05 bis 0,07 Ln zurück, weitere Fortsetzung nützte dann jedoch nicht mehr, und in keinem Fall gelang es mir, ein völlig sauerstoffreies Wasser herzustellen. Natürlich wurde der Kohlensäureentwickler vorher so lange in Tätigkeit gehalten, bis das während einer Viertelstunde über Natronlauge aufgefangene Gas nur Spuren zurückließ, und nach jedem längeren Stillstand wurde diese Probe wiederholt.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1915, S. 845; 1916, S. 45 und 71.

### 322 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Für die Chromatlösungen mußten größere Flaschen, von etwa 800 ccm Inhalt, verwendet werden, um genügend Raum für die weiteren Zusätze und das Umschütteln bei der Messung zu behalten. Die Mündung dieser Flaschen wurde daher nach Einführung des Zuleitungsrohres mit Watte verschlossen und besonders darauf geachtet, daß auf dieser keine gelben Flecken durch Verspritzen der Lösung entstanden waren; die Möglichkeit, mit einem mäßigen Strom von Kohlensäure auszukommen, erwies sich hierbei als wichtig, und zur Sicherheit wurde die Einleitung meistens auf eine volle Stunde ausgedehnt, so daß auch der Luftraum in den größeren Flaschen völlig mit Kohlensäure gefüllt war. Zur Abspülung des Zuleitungsrohres dienten wenige Tropfen destillierten Wassers, das vorher ebenfalls von Sauerstoff befreit worden war.

Als ich nun auf diese Weise einige Vorversuche anstellte, und zwar mit dem Dichromat B 1, welches gegen Chlornatrium nur einen Überwert von 0,02% ergeben hatte<sup>1)</sup>, stellte sich zu meiner Überraschung folgendes heraus:

#### Reihe XIII. Kaliumdichromat (B 1) vor und nach der Austreibung des Sauerstoffs durch Kohlensäure.

1. Je 80 ccm  $K_2Cr_2O_7$  (B 1) in 0,1576 n-Lösung + 1,7 g kryst. Jodkalium (bei dessen Auflösung trat eine etwas dunklere Färbung der Lösung ein) + 5 ccm 11,2 n-HCl wurden genau 1 Stunde lang im Dunkeln stehen gelassen, dann 45 ccm 0,1 n-Thiosulfat mittels Pipette und der Rest 0,1 n-Thiosulfat aus einer kleinen Bürette zugesetzt. Restverbrauch: 2,02, 2,07, 2,10, im Mittel 2,068 ccm, also

$$80 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 47,068 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

2. Je 80 ccm  $K_2Cr_2O_7$  wurden zuerst mit Kohlensäure gesättigt und dann genau so wie unter 1. angegeben behandelt:

a)	22 Minuten lang $CO_2$ eingeleitet;	Restverbrauch	2,00 ccm
b)	80 " " " "	"	2,00 "
c)	80 " " " "	"	1,99 "

im Mittel 1,997 ccm, also

$$80 \text{ ccm } K_2Cr_2O_7 = 46,997 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

Es ergab sich mithin eine Herabsetzung um 0,066 auf  $47 = 0,141\%$ , aber bei einem Dichromat, das fast gar keinen Überwert gegen Chlornatrium besaß.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 94 (1916).

Dies veranlaßte mich, dieselbe Dichromatlösung auch in starken Verdünnungen zu untersuchen, da eine noch weitere Erhöhung des Unterschiedes erwartet werden durfte, wenn

1. die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Sauerstoffs im Verhältnis zur Chromsäure vermehrt und
2. die Reaktionsdauer verlängert wurde, weil Chromsäure bei starker Verdünnung langsamer auf Jodwasserstoff einwirkt.

Reihe XIV. Kaliumdichromat (B 1) in starken Verdünnungen vor und nach der Austreibung des Sauerstoffs durch Kohlensäure.

Je 2 ccm der in Reihe XIII benutzten Dichromatlösung (= 8,15 ccm 0,1 n-Lösung) wurden mittels einer eigens hergestellten Pipette mit sehr feiner Spitze, deren Ablaufmengen nur um 1 mg schwankten, in 11 kleine (120 ccm fassende) und 5 größere (800 ccm) Flaschen eingefüllt und in den kleinen mit 80 ccm, in den großen mit 200 ccm destilliertem Wasser verdünnt. In jede zweite Flasche wurde eine Stunde lang Kohlensäure eingeleitet; im übrigen wurden alle Flaschen mit 0,1 g kryst. Jodkalium, dann die kleinen mit 5 ccm, die großen mit 10 ccm 6 n-HCl versetzt und schon 10 Minuten nach der Ansäuerung mit 0,01 n-Thiosulfat gemessen, um nur die für die katalytische Wirkung der Chromsäure günstigste Zeit auszunutzen. In der Reihenfolge der Fällung mit der Dichromatlösung ergaben die Flaschen folgendes:

	0,01 n-Nat.-Thiosulfat	Nachbl. in 6 Std.	kleine Flaschen		große Flaschen	
			ohne CO <sub>2</sub>	mit CO <sub>2</sub>	ohne CO <sub>2</sub>	mit CO <sub>2</sub>
1.	81,78	+0,08 =	81,78 ccm			
2.	81,78	+0,02 =	81,75 "			
3. <sup>1)</sup>	81,78	+0 =		81,78 ccm		
4.	81,42	+0,18 =			81,55 ccm	
5.	(mißglückt)					
6.	81,75	+0 =		81,75 "		
7.	81,79	+0,01 =	81,80 "			
8.	81,77	+0,01 =		81,78 "		
9.	81,80	+0 =	81,80 "			
10.	81,58	+0,05 =			81,58 ccm	
11.	81,55	+0,02 =			81,57 "	
12.	81,51	+0,07 =			81,58 "	
13.	81,79	+0 =		81,79 "		
14.	81,76	+0 =	81,76 "			
15.	81,79	+0 =		81,79 "		
16.	81,83	+0 =	81,83 "			
	Mittel		81,788 ccm	81,778 ccm	81,565 ccm	81,575 ccm

<sup>1)</sup> In Gegenwart von KJ (CO<sub>2</sub> eingeleitet).

### 324 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Dies ergibt für die kleinen Flaschen bei einer Verdünnung auf etwa 0,01 n-Lösung eine Abnahme nach der Einleitung von Kohlensäure um 0,005 auf 81,7 = -0,016%; für die großen Flaschen bei einer Verdünnung auf etwa 0,0015 n dagegen eine Zunahme um 0,01 auf 81,7 = +0,03%. Statt der erwarteten Erhöhung der katalytischen Wirkung bemerken wir nun also überhaupt keinen sicher feststellbaren Unterschied, denn diese Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Nunmehr erschien es von großer Bedeutung, das am stärksten überwertige Kaliumdichromat (K) mit Kohlensäure zu prüfen. Dieser Versuch wurde mit möglichst großen Dichromatmengen durchgeführt, um die Fehlergrenzen herabzudrücken.

#### Reihe XV. Kaliumdichromat (K) in 0,1 n-Lösung vor und nach der Austreibung des Sauerstoffs durch Kohlensäure.

Es wurde eine Auflösung von 4,9033 g/l  $K_2Cr_2O_7$  (K) hergestellt.

1. Je 99,95 ccm dieser Lösung + 8,4 g festes Jodkalium + 10 ccm 6 n-HCl wurden nach kurzem Mischen mit 100 ccm Thiosulfatlösung (etwas verdünnter als 0,1 n) mittels Pipette versetzt, dann mit 4 ccm Jodzinkstärkelösung und mit 0,01 n-Thiosulfatlösung aus einer Bürette. Restverbrauch: 4,8, 5,1, 4,65, im Mittel 4,85 ccm 0,01 n, mithin

$$100 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-} K_2Cr_2O_7 \text{ (K)} = 100,515 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

2. Je 99,95 ccm derselben Dichromatlösung wurden mit Kohlensäure gesättigt, die mit alkalischer Permanganatlösung gewaschen war, dann mit 8,4 g festem Jodkalium + 10 ccm 6 n-HCl versetzt und weiter verfahren wie bei 1. Restverbrauch:

Nach 45 Minuten langem Einleiten 4,8 ccm 0,01 n-Thiosulfatlösung,

„ 70 „ „ „ 4,8 „ 0,01 n- „

„ 80 „ „ „ 4,6 „ 0,01 n- „

im Mittel also 4,78 ccm 0,01 n-Thiosulfatlösung, woraus sich berechnet

$$100 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-} K_2Cr_2O_7 \text{ (K)} = 100,523 \text{ ccm } Na_2S_2O_3.$$

Hier wurde auch noch eine Überführung des Dichromats in Monochromat angefügt wie folgt:

3. 99,95 ccm derselben Dichromatlösung wurden mit reinem Kalihydrat versetzt, bis hellgelbe Färbung eingetreten war, dann 8,4 g festes

## Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 325

Jodkalium und nach dessen Auflösung 10,5 ccm 6 n-HCl zugesetzt und weiter wie unter 1. vorgefahren. Restverbrauch: 4,85 ccm 0,01 n-Thio-sulfatlösung, mithin

$$100 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-K}_2\text{CrO}_7 = 100,585 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.$$

Es ergibt sich wieder keine Abweichung zwischen Dichromat und aus diesem erzeugtem Monochromat, und durch die Einleitung von Kohlensäure ist nur eine Verminderung der Jodausscheidung um 0,012% eingetreten, die innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Überblickt man die in den Reihen XIII bis XV aufgeführten Versuche (die übrigens mit denselben Ergebnissen wiederholt worden sind), so ist festzustellen:

1. daß allerdings bei der Einleitung von Kohlensäure in Dichromatlösungen eine erhebliche Verminderung des Jodausscheidungsvermögens eintreten kann, aber nicht immer eintritt;

2. daß diese Verminderung in keinem Zusammenhang mit dem Überwert des Dichromats steht, denn

a) sie betrug 0,14% bei einem Dichromat von nur 0,03% Überwert und

b) sie betrug 0,01% bei einem Dichromat von 0,13% Überwert, beide Male in 0,1 n-Lösungen;

3. die Verminderung verschwand, wenn die Dichromatlösung stark verdünnt wurde.

Nach alledem kann wohl von einer regelmäßigen katalytischen Einwirkung der Chromsäure auf Jodwasserstoff und gelösten Sauerstoff unter den hier vorliegenden Verhältnissen nicht mehr gesprochen werden. Es ist zwar nicht zu verkennen, daß bei Gegenwart der Kohlensäure in allen drei Versuchsreihen gleichmäßigere Ergebnisse erhalten wurden, aber dies erklärt sich wohl schon ausreichend durch die Erhöhung des Säurewertes der Mischung; zu diesem trug die Kohlensäure nicht unerheblich bei, weil die Menge der zugesetzten Salzsäure absichtlich möglichst gering gehalten wurde, um deren zersetzende Wirkung auf das Jodkalium, das Thio-sulfat und das Tetrathionat einzuschränken.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Über die richtige Wahl der Salzsäuremenge ergibt sich das Nähere aus dem Anhang zu dieser Abhandlung.

## 326 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Die Ergebnisse meiner weiteren Untersuchungen des Überwertes mancher Kaliumdichromatproben werde ich in einer dritten Abhandlung vorlegen.

### Anhang.

#### Zeitdauer der Jodausscheidung durch stark verdünnte Chromatlösungen.

Bereits Zulkowski<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, daß die Einwirkung verdünnter Chromsäurelösungen auf Jodwasserstoff nicht augenblicklich vor sich geht, sondern zu ihrer Vollendung einer gewissen Zeitdauer bedarf. Leider ist dabei jedoch die Hauptsache vergessen worden, nämlich eine Angabe über die Stärke und Menge der zugesetzten Säuren, von denen die Schnelligkeit der Umsetzung wesentlich abhängt. Auch bezüglich des Jodkaliums finde ich (a. a. O. S. 355) nur die Angabe: „Die Konzentration der Jodkaliumlösung war derart, daß 5 ccm derselben für 20 ccm Chromlösung gerade hinreichten“. Schwefelsäure wandte Zulkowski wahrscheinlich verdünnt an, weil er hinzufügt, er wisse sehr wohl, „daß Jodwasserstoff die Schwefelsäure im konzentrierten Zustande reduziere“. Mithin wird er Salzsäure wohl in rauchender Stärke benutzt haben; auch dies erscheint unzweckmäßig, weil die Abmessung lästig ist. Es mag sein, daß es auf derartige Maßregeln zurückzuführen ist, daß seine gleichartigen Versuche teilweise sehr schlecht übereinstimmen und einige sogar der Glaubwürdigkeit entbehren, es sei denn, daß die angewendete Säuremenge überhaupt zuweilen nicht ausgereicht hat.

Trotz der vielfachen Empfehlung und Anwendung des Zulkowskischen Verfahrens war im Jahre 1904, als ich dieses für die Bestimmung kleiner Mengen Schwefelsäure in Wassern<sup>2)</sup> benutzen wollte, keine Angabe in der Literatur über die Zeitdauer bis zur Vollendung der Jodausscheidung in sehr starken Verdünnungen zu finden, und ich stellte daher einige Versuche

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 103, 351—363 (1868).

<sup>2)</sup> Z. f. analyt. Chemie 1906, S. 573.



**Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 327**

darüber an. Da die Veröffentlichung damals unterblieben ist, so hole ich sie jetzt nach.

**Reihe XVI. Zeitdauer der Jodausscheidung durch stark verdünntes Dichromat.**

I. Je 2 ccm Kaliumdichromatlösung (0,185 n) + 40 ccm Charlottenburger Leitungswasser + 1 ccm 0,5 n-Jodkaliumlösung + 2 ccm 9,2 n-Schwefelsäure (1 + 8) wurden in einer Glasstopfenflasche gemischt und nach der angegebenen Zeitdauer mit ungefähr 0,01 n-Thioausfatlösung und Jodzinkstärkelösung gemessen. Es wurden verbraucht:

	sofort	Nachbläuung in 1 St.	Nachbl. bis zum nächsten Morgen	Summe
Nach 5 Min. Wartezeit	25,45	+ 1,50	+ 0,20	= 27,15 ccm
" 15 " "	26,40	+ 0,70	+ 0,05	= 27,15 "
" 20 " "	26,70	+ 0,45	+ 0,05	= 27,20 "
" 25 " "	26,80	+ 0,35	+ 0,05	= 27,20 "
" 30 " "	26,95	+ 0,20	+ 0,05	= 27,20 "

II. Je 2 ccm Dichromat + 40 ccm Leitungswasser + 1 ccm Jodkalium + 8 ccm 6 n-Salzsäure (1 + 1) ergaben:

	sofort	Nachbl. in 1 Stunde	Nachbl. bis zum nächsten Morgen	Summe
Nach 3 Min. Wartezeit	26,90	+ 0,05	+ 0,10	= 27,15 ccm
" 10 " "	27,15	+ 0	+ 0,05	= 27,20 "
" 15 " "	27,10	+ 0	+ Spur	= 27,10 "
" 28 " "	27,10	+ 0	+ Spur	= 27,10 "
" 30 " "	27,10	+ 0	+ Spur	= 27,10 "

Schwefelsäure und Salzsäure sind hier in gleichwertigen Mengen verwendet worden, und es zeigt sich, daß die letztere bedeutend schneller wirkt. Dies Ergebnis entspricht der von Ostwald<sup>1)</sup> aufgestellten Reihe der Säurestärken, in der für Salzsäure = 100 der Schwefelsäure nur eine Stärke von 69,4 (für die Beschleunigung von Oxydationsvorgängen) bzw. 74 (für die Leitfähigkeit) zukommt. Ostwald hat übrigens auch die Einwirkung der Säuren auf Chromsäure und Jodwasserstoff gemessen und dabei das Stärkeverhältnis der oben benutzten beiden Säuren wie 100 zu 61 gefunden; jedoch sind seine

<sup>1)</sup> Z. f. physik. Chemie 2, 127 (1888).

Messungen absichtlich so angestellt, daß die Vollendung der Jodausscheidung nicht angestrebt, sondern im Gegenteil vermieden wurde, und sie können somit zur Beantwortung der hier vorliegenden Frage nicht benutzt werden.

Nun ist aber Meineke in seiner Abhandlung über das Atomgewicht des Chroms<sup>1)</sup> zu dem entgegengesetzten Ergebnis gekommen, denn er sagt (a. a. O. S. 346) „Nach Zulkowski werden verdünnte Chromsäurelösungen bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure durch Jodkalium erst nach längerer Einwirkung vollständig reduziert. Es war somit zu befürchten, daß die zu messende Jodmenge durch Oxydation von Jodwasserstoff vermehrt wird. Die Reaktion erfolgt aber sofort vollständig, wenn man das drei- bis vierfache der knapp erforderlichen Jodkaliummenge und zum Ansäuern Schwefelsäure verwendet. Salzsäure wirkt erheblich langsamer, und noch langsamer Phosphorsäure oder organische Säuren.“

Da hierin außer dem Widerspruch auch die Frage berührt wird, die gerade bei der Messung sehr verdünnter Chromsäurelösungen von großer Wichtigkeit werden kann, nämlich die Oxydation des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff der Flüssigkeit oder der Luft, so habe ich 1904 noch die folgenden Versuche angestellt, um über die Vollständigkeit und Gleichmäßigkeit der Jodausscheidung durch Schwefelsäure und Salzsäure zu einem klaren Ergebnis zu gelangen.

Als Ausgang diente einerseits eine Dichromatlösung von etwa 0,1 n Stärke, andererseits eine seit Monaten hergestellte Natriumthiosulfatlösung, die ebenfalls ungefähr 0,1 n stark war; beide wurden in passender Weise verdünnt, wie noch näher anzugeben ist. Da die anzustellenden Versuche wegen ihrer großen Zahl eine Reihe von Tagen in Anspruch nehmen mußten, lag mir natürlich daran, daß die Ausgangslösungen unverändert blieben. Bei der Dichromatlösung ist dies auch nicht zu bezweifeln. Bezüglich der Unveränderlichkeit der (neutralen) Thiosulfatlösung verließ ich mich damals auf die Angabe von Treadwell<sup>2)</sup>, daß derartige Lösungen nur anfänglich eine Verminderung ihres Wertes durch den Einfluß der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 261, 339 (1891).

<sup>2)</sup> Quantitative Analyse, 2. Aufl. 1903, S. 447.

## Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 329

Kohlensäure des Wassers erfahren, dann aber, und zwar schon nach einer Woche, sich unverändert halten. Ich fand mich hierin jedoch getäuscht; denn die in der fast gefüllten Aufbewahrungsflasche klar gebliebene Flüssigkeit trübte sich mehr und mehr, je öfter die Flasche zur Entnahme geöffnet wurde, und als ich, durch diese Erscheinung stutzig gemacht, den Wert in Abständen von je einigen Tagen wiederholt feststellte, ergab sich folgendes:

Je 25 ccm Thiosulfatlösung wurden zu 250 ccm verdünnt (in dieser Stärke verwendete ich die Flüssigkeit zu den unten folgenden Chromatmessungen); davon verbrauchte man für je 10 ccm sogenannter weißer Jodlösung<sup>1)</sup> folgende Mengen der Thiosulfatlösung:

		(andere Jodlösung)
am 28. Mai . . . . .	22,17 ccm	
„ 30. Mai . . . . .	22,25 „	
„ 5. Juni . . . . .	22,32 „	
„ 6. Juni . . . . .	22,33 „	
„ 7. Juni . . . . .	22,36 „	42,65 ccm
„ 9. Juni . . . . .	22,37 „	42,68 „
„ 12. Juni . . . . .		42,81 „
„ 21. Juni . . . . .		43,00 „

<sup>1)</sup> Eine farblose Auflösung von Jod in Natronlauge, oder auch in Borax und Natronlauge, die bei ausreichender Alkalität unveränderlich ist und in diesem Zustande sich als ein sehr bequemes und sicheres Mittel erwies, um den Wert der Lösungen bzw. dessen Veränderungen festzustellen. Man bereitet sie leicht von den ausgeschiedenen Jodrückständen, indem man das Jod mit Wasser gut auswäscht und es dann in verdünnter Natronlauge auflöst, solange noch Entfärbung eintritt. Danach setzt man sicherheitshalber noch etwas Lauge hinzu und bewahrt die Flüssigkeit in braunen Flaschen auf. Wird sie angesäuert, so scheidet sich bekanntlich die ganze Jodmenge wieder aus, und zwar so gut wie augenblicklich, denn nach der Messung mit Thiosulfat treten keine Nachbläunungen ein, so daß also über den Endpunkt der Messung eine Unsicherheit nicht entsteht. Derartige Lösungen haben mir seit Jahren ausgezeichnete Dienste geleistet und sind den braunen Jodlösungen, bei denen die Verdunstung von Jod nie ganz vermeidbar ist, weitaus vorzuziehen. Wenn man die Messungen in Flaschen (nicht in Kolben oder gar Schalen) vornimmt und die Thiosulfatlösung unverzüglich nach der Ansäuerung der weißen Jodlösung an der Wandung hinabfließen läßt (um etwaigen Joddampf zu binden), so braucht man bei der Herstellung oder Messung Jodkalium nicht hinzuzufügen.

### 330 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Der Verbrauch ist hiernach während der Beobachtungszeit gleichmäßig gestiegen, und sein Wert für jeden Tag konnte somit auf denjenigen des Anfangstages der Chromatmessungen (den 28. Mai) umgerechnet werden. Unter Berücksichtigung dieser Ausgleichung ergaben sich die in den nachfolgenden vier Reihen zusammengestellten Werte. Vorher sei noch bemerkt, daß von der Chromatlösung jedesmal 25,00 ccm zu 1100,0 ccm, und von der Thiosulfatlösung je 25,00 ccm zu 250,00 ccm aufgefüllt wurden. Die zu jedem Versuch angewendeten 50,00 ccm der verdünnten Dichromatlösung entsprechen also 1,186 ccm 0,1 n-Lösung, oder die Stärke der Verdünnung beträgt 0,002272 n für  $\frac{K_2Cr_2O_7}{6}$ . Gemessen wurde in Glasstopfenflaschen, die bei länger als 15 Minuten dauernden Wartezeiten in einer sehr dunklen Zimmerecke, während der länger als 6 Stunden dauernden Zeiten aber in völligem Dunkel (im Trockenschrank) standen. Von dem Jodkalium wurde jeden Tag eine frische 0,5 n-Lösung hergestellt, da sich bei längerem Stehen, selbst im Halbdunkel, eine ganz leichte gelbliche Färbung bemerkbar machte. Die Nachbläunungen (in den Spalten „Nb“ verzeichnet) wurden nur einmal festgestellt, und zwar bei den geringen Säurezusätzen in 12 bis 18 Stunden (am folgenden Tage), bei den höheren nach 6 Stunden. Weitere geringe Nachbläunungen kamen nur bei den Anfangsgliedern der ersten Spalte sämtlicher Reihen und bei dem ersten Gliede der zweiten Spalte der ersten beiden Reihen vor. Die Menge des zugesetzten Jodkaliums war so bemessen, daß sie bei den Reihen XVII und XVIII reichlich doppelt so groß (nämlich 2,5 ccm 0,1 n auf 1,186 ccm 0,1 n-Chromat), bei den Reihen XIX und XX aber etwa 4,5 mal so groß, wie die nach der Berechnung lediglich zur Jodausscheidung erforderliche war. Mit noch größeren Mengen ist nur die Reihe XXI unter Verwendung von Schwefelsäure ausgearbeitet worden, um die später zu erörternden Erscheinungen aufzuklären.

Da die Stärken der beiden angewendeten Säuren sich annähernd wie 2 zu 3 verhalten, so geht aus der Vergleichung der ersten Spalten dieser 4 Reihen hervor, daß 6 n-Salzsäure ungefähr ebenso schnell wirkt, wie 9,2 n-Schwefelsäure, mithin letztere nur etwa 67% der Wirkungskraft der Salzsäure be-

Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 331

sitzt, wie auch Ostwald fand. Die (durch Zahlenangaben nicht belegte) Behauptung Meines, daß Schwefelsäure schneller wirke, ist somit für stark verdünnte Chromatlösungen nicht zutreffend.

Reihe XVII. Dichromat stark verdünnt mit der doppelten Menge Jodkalium und mit Schwefelsäure zersetzt.

Je 50 ccm Kaliumdichromat (= 1,186 ccm 0,1 n-Lösung) + 0,5 ccm 0,5 n-Jodkalium + 9,2 n-Schwefelsäure verbrauchten (etwa 0,01 n-) Thiosulfat:

nach	9,2 n-Schwefelsäure											
	1 ccm		2 ccm		3 ccm		4 ccm		5 ccm		6 ccm	
	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb	ccm	Nb
5 Min.	—	—	8,47	11,74	10,89	11,86	11,89	12,08	11,82	12,02	11,89	11,95
10 "	4,86	11,28	10,81	11,86	11,58	11,98	11,87	11,99	11,86	11,96	11,90	11,96
15 "	—	—	10,91	11,89	11,82	11,96	11,86	11,96	11,89	11,98	11,88	11,98
20 "	7,49	11,81	11,26	11,90	11,88	11,98	11,89	11,96	11,89	11,97	11,92	11,97
25 "	—	—	11,55	11,98	11,89	11,92	11,89	11,97	11,87	—	11,89	11,94
30 "	8,50	11,62	11,68	11,94	11,90	11,94	11,89	11,94	11,90	11,98		
35 "	—	—	11,67	11,98	11,87	11,91	11,89	11,98	11,87	11,94		
40 "	9,19	11,68	11,75	11,87	11,92	11,94	—	—	—	—		
50 "	10,04	11,88	11,85	11,94	—	—	—	—	—	—		
60 "	10,40	11,71	11,84	11,90	—	—	—	—	—	—		
70 "	—	—	11,80	11,87	—	—	—	—	—	—		
75 "	10,81	11,86	—	—	—	—	—	—	—	—		
80 "	—	—	11,83	11,89	—	—	—	—	11,88	11,91		
90 "	11,10	11,81	—	—	—	—	—	—	—	—		
105 "	11,40	11,90	—	—	—	—	—	—	—	—		
120 "	—	—	11,90	11,98	—	—	—	—	—	—		
135 "	11,54	11,89	—	—	—	—	—	—	—	—		
140 "	—	—	—	—	11,89	—	—	—	—	—		
3 Std.	11,76	11,89	—	—	—	—	—	—	—	—		
4 "	11,82	11,87	—	—	—	—	—	—	—	—		
7 "	11,85	11,89	—	—	—	—	—	—	—	—		
8 "	—	—	—	—	11,90	—	—	—	—	—		
10 "	11,86	11,88	—	—	—	—	—	—	—	—		
22 "	—	—	—	—	11,85	11,91	—	—	—	—		
33 "	—	—	—	—	11,88	11,90	—	—	—	—		
46 "	—	—	—	—	11,88	11,90	—	—	—	—		









**Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß. 335**

Will man mit 10 Minuten Wartezeit ausreichen, so muß man auf 50 ccm Chromatlösung

wenigstens	4 ccm	9,2 n-Schwefelsäure	und	0,5 ccm	0,5 n-Jodkalium	oder
"	8 "	"	"	1,0 "	"	oder
"	5 "	6 n-Salzsäure	"	0,5 "	"	oder
"	8 "	"	"	1,0 "	"	"

verwenden. Nachbläunungen im Dunkeln treten in geringem Grade auch ein, wenn man die Messung erst nach tagelangem Stehenlassen der Mischungen vornimmt; ein Zeichen, daß die Umsetzung überhaupt nicht völlig zu Ende kommt, wenn das in Freiheit gesetzte Jod nicht fortgeschafft wird.

Dies beweist auch die Wertbestimmung der angewendeten Thiosulfatlösung. Am 7. Juni entsprachen 42,65 ccm dieser Lösung 40,80 ccm einer durch Abwägung von chemisch reinem, kristallisiertem und trockenem Thiosulfat hergestellten 0,01 n-Lösung.<sup>1)</sup> Rechnet man dies auf ihren Wert vom 28. Mai um, so ergibt sich, daß die angewendeten 50 ccm Dichromatlösung 11,92 ccm der Thiosulfatlösung entsprechen. Dieser Betrag wurde aber bei der ersten Messung selbst nach den längsten Aufbewahrungen im Dunkeln nicht voll erreicht, dagegen nach der Fortnahme des ausgeschiedenen Jodes (also bei der Messung der Nachbläunungen) häufig überschritten, und zwar namentlich bei Verwendung größerer Mengen Schwefelsäure. Die Ursache dieser Überschreitungen wird durch die Versuchsreihe XXI klargestellt, bei welcher dieselbe Dichromatlösung, wie in den Reihen XVII bis XX, zur Messung aber eine genaue 0,01 n-Thiosulfatlösung verwendet wurde.

<sup>1)</sup> Das hierzu verwendete Thiosulfat war von Kahlbaum als völlig rein („für Analyse“ mit Garantieschein) bezogen und erwies sich als genau gleichwertig (Wägungen auf Luftleere bezogen) mit dem Kaliumdichromat (B 1). Hierin liegt eine weitere Bestätigung, daß diese Probe Dichromat keinen nennenswerten Überwert besitzt. Immerhin lege ich auf die Übereinstimmung keinen allzu hohen Wert, denn das Thiosulfat kann einerseits trotz der Kleinheit seiner Krystalle Mutterlauge einschließen, andererseits Spuren von stärker wirkenden Bestandteilen (Sulfit) oder von Verwitterung aufweisen. Unter dem Mikroskop ergab sich allerdings keinerlei Anzeichen für Verwitterung, aber ein Versuch zeigte, daß diese schon bei kurzer Erwärmung auf 80° durch Abnahme des Gewichts merkbar wird.

336 Bruhn: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Reihe XXI. Dichromat stark verdünnt mit steigenden Mengen Jodkalium und Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt.

Je 50 ccm Kaliumdichromat (= 1,136 ccm 0,1 n-Lösung) + 0,5 n-Jodkalium + 5 ccm  $\left\{ \begin{array}{l} 9,2 \text{ n-Schwefelsäure} \\ 6 \text{ n-Salzsäure} \end{array} \right\}$  verbrauchten 5 Minuten nach der Durchmischung folgende Mengen einer durch Abwägung von chemisch reinem Salz hergestellten 0,01 n-Thiosulfatlösung:

0,5 n-KJ-Lösung		mit 5 ccm 9,2 n-Schwefelsäure			mit 5 ccm 6 n-Salzsäure	
		ccm 0,01 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			ccm 0,01 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
ccm	Äq. des CrO <sub>3</sub>	nach 5 Min.	Nb. im Dunkeln		nach 5 Min.	Nb. im Dunkeln in 14 Std.
			in 8 Std.	15 Std. 24 Std.		
0,5	2,2	11,27	+0,07	+0,04	11,29	+0,04
1,0	4,4	11,31	+0,07	+0,14	11,30	+0,04
1,5	6,6	11,33	+0,11	+0,16	11,31	+0,08
2,0	8,8	11,34	+0,11	+0,12	11,36	+0,08
2,5	11,0	11,37	+0,10	+0,12	11,39	+0,12
3,0	13,2	11,41	+0,12	+0,12	11,39	+0,16
3,5	15,4	11,43	+0,13	+0,22	11,41	+0,20
4,0	17,6	11,44		+0,22	11,46	+0,24
4,5	19,8	11,45		+0,24	—	—
5,0	22,0	11,48		+0,25	11,52	+0,30

Das zur Herstellung der Dichromatlösung verwendete Wasser gab mit

3,5	—	0,00	+0,10	+0,20
-----	---	------	-------	-------

Die berechnete Menge Thiosulfatlösung (11,36 ccm) wird also mit 5 ccm der beiden Säuren bei 5 Minuten Wartezeit erst erreicht, wenn an Jodkalium die 8—10fache Wertmenge der zu zersetzenden Chromsäure zugegen ist, bzw. wenn 2 bis 2,5 ccm 0,5 n-KJ-Lösung in etwa 60 ccm der Mischung enthalten sind. Die mit noch höheren Mengen von Jodkalium

erhaltenen Zahlen, wie auch die Nachbläunungen sämtlicher Mischungen im Dunkeln, beweisen jedoch klar, daß nicht etwa der ordnungsmäßige Endpunkt der Zersetzung erreicht war, sondern lediglich ein Punkt, an dem sich entgegengesetzte Fehler ausgleichen. Denn es zeigt sich, daß die beiden Säuren auf größere Mengen von Jodkalium (und Jodzink in der Stärkelösung) auch im Dunkeln jodausscheidend wirken, und zwar erklärt sich dies nicht etwa aus einem Gehalt des Salzes an Jodsäure, denn die daraus entstehende Umsetzung würde durch die große Menge starker Säure binnen kürzester Zeit beendigt sein. Daß eine Mitwirkung des entstandenen Chromosalzes nicht wahrscheinlich ist, zeigen die Nachbläunungen, die sich bei reinem Wasser in der gleichen Stärke zeigen; allerdings bleibt hierbei unerklärt, weshalb bei reinem Wasser in den ersten 5 Minuten keine Bläunung auftritt, während die gleiche Menge Jodkalium in Gegenwart von Chromosalz dann schon einen Überschuß von mindestens  $11,48 - 11,36 = 0,07$  ccm in Anspruch nimmt, in Wirklichkeit noch mehr, weil man annehmen darf, daß die Zersetzung des Dichromats dann noch nicht beendigt ist.

Als Folgerung für die Handhabung der Messung geringer Mengen Chromsäure geht aus alledem hervor, daß es nicht zweckmäßig sein würde, wenn man die Beendigung der Jodausscheidung durch starke Vermehrung des Jodkaliums herbeiführen oder beschleunigen wollte: man schießt dabei leicht über das Ziel hinaus. Viel besser eignet sich dazu die Vergrößerung des Säurezusatzes, die sich ja auch aus wirtschaftlichen Gründen mehr empfiehlt.

Benutzt man z. B. für 50 ccm der obigen Dichromatlösung nur 1,0 ccm 0,5 n-KJ-Lösung, dagegen 10 ccm der Säuren, so werden nach 5 Minuten Wartezeit

bei 9,2 n-Schwefelsäure . . . . .	11,85 ccm	0,01 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
„ 6 n-Salzsäure . . . . .	11,84 „	„

verbraucht, also ein der Wahrheit (11,36 ccm) sehr nahekommenes Ergebnis gewonnen. Bezeichnend ist es — und findet auch bei Durchsicht der Reihen XVII bis XX Bestätigung — daß Schwefelsäure, in größerer Menge angewendet, stärkere Nachbläunungen erzeugt, als entsprechend größere Mengen von

338 Bruhns: Über das Kaliumdichromat als Urmaß.

Salzsäure. So erforderten die beiden soeben angeführten Mischungen, nachdem sie 25 Tage lang nebeneinander im Dunkeln gestanden hatten, bei Schwefelsäure 1,51 ccm, bei Salzsäure aber nur 0,52 ccm 0,01 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zur Entfärbung. Im ganzen erscheinen die Ergebnisse bei Verwendung von Salzsäure gleichmäßiger, und man wird diese daher für die Chromatmessungen der Schwefelsäure vorziehen.

Schließlich ist es noch bemerkenswert, wie wenig eine zu frühzeitige Ausführung der Messung auf die — wenigstens annähernde — Richtigkeit des Ergebnisses Einfluß übt. Man muß schon sehr wenig Jodkalium und Säure verwenden, wenn der Minderbefund einschließlich der starken und schnellen Nachbläunungen, die sofort auf eine fehlerhafte Ausführung hindeuten, einen für gewöhnliche Untersuchungen erheblichen Betrag erreichen soll. — Dies gilt allerdings nur für derartig verdünnte Chromatlösungen, in denen die Einwirkung der noch unzersetzten Chromsäure auf das entstehende Tetrathionat gering bleibt.

Charlottenburg, den 27. April 1916.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte  
Chemie der Universität Erlangen.

Stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithio-  
kohlen säureestern. II;

von

M. Busch.

Gleich den Diphenylsemicarbazonen gemischter Dithio-  
kohlen säureester<sup>1)</sup> existieren auch die einfachen Semicarba-  
zone in zwei stereoisomeren Formen



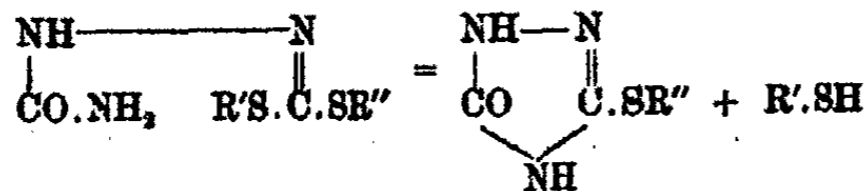
und ebenso deren entsprechende Monophenyl derivative



Während aber die Diarylverbindungen,



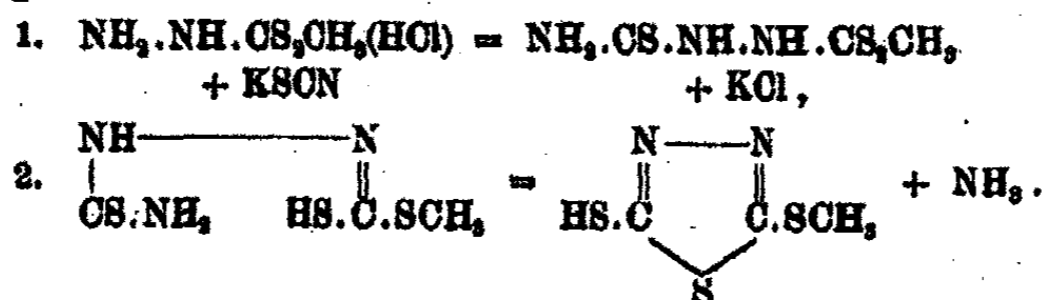
unter dem Einfluß von Alkali sehr leicht Mercaptan abspalten  
und zu Triazolonthioäthern kondensiert werden, eine Reaktion,  
die sich für die Konfigurationsbestimmung der Stereoisomeren  
so wertvoll erwiesen hat, sind die einfachen Semicarbazone auf-  
fallend widerstandsfähig gegen Alkali; auch selbst bei längerem  
Kochen mit alkoholischem Kali trat die erwartete, der Gleichung



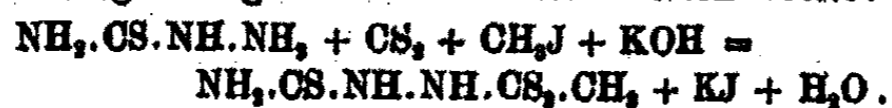
<sup>1)</sup> Vgl. die letzte Abhandlung, dies. Journ. [2] 93, 25 (1916).  
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 93. 23



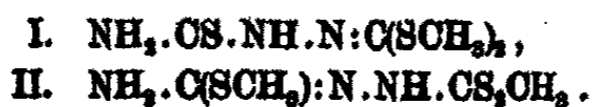
hydrat und Rhodankalium zu gewinnen. Statt des vermutlich intermediär gebildeten Esters erhielten wir ein inneres Kondensationsprodukt desselben, den Monomethyläther des Thiobiazolondithiols; der Prozeß vollzieht sich demnach in folgenden beiden Phasen:



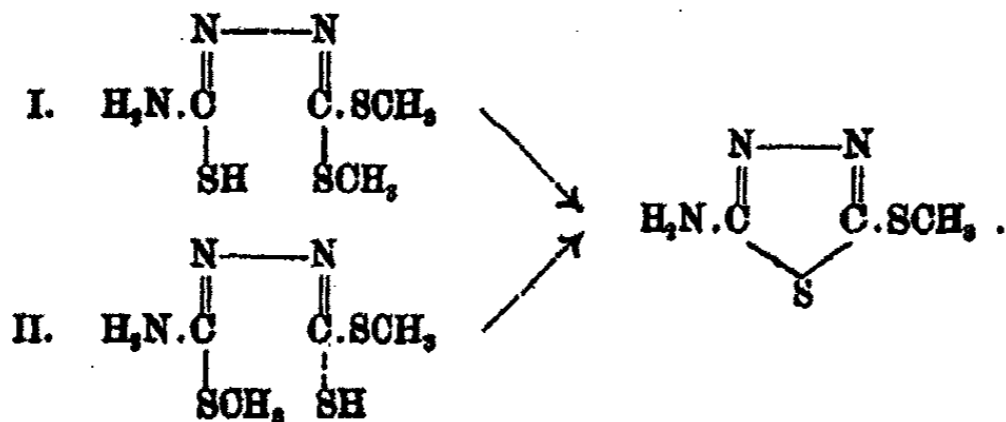
Nun stand noch ein zweiter Weg offen, um zu dem Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-methylester zu gelangen, ausgehend vom Thiosemicarbazid selbst, das als primäres Hydrazin mit Schwefelkohlenstoff und Jodmethyl in alkalisch-alkoholischer Lösung den gewünschten Ester liefern sollte:



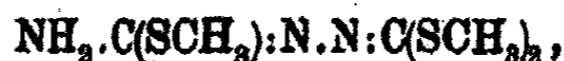
Der Versuch lehrte jedoch, daß bei dieser Reaktion stets zwei Methylgruppen aufgenommen wurden, auch wenn man beim Ansatz selbst unter die monomolekulare Menge Jodmethyl geht. Für die resultierende Dimethylverbindung kommen die beiden folgenden Formeln in Betracht:



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist um so schwerer, als die fragliche Verbindung außerordentlich labil ist und bei dem geringsten Eingriff unter Abspaltung von Methylmercaptan sich zum Aminothiobiazol-thio-methan verdichtet, dieser Kondensationsprozeß aber wiederum ebenso gut bei Formel I wie bei II denkbar ist:

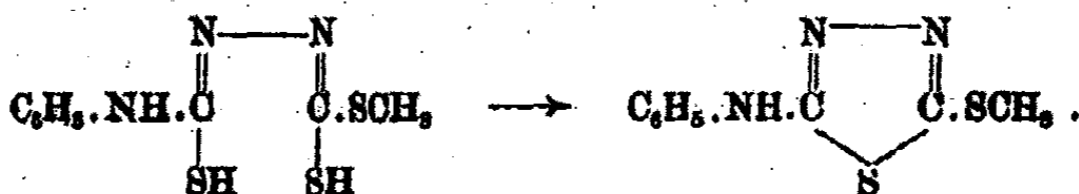


Das neue Amino-thiobiazol tritt als typisch aromatisches Amin auf und liefert Diazoniumsalze mit normalem Kuppelungsvermögen. Die Dimethylverbindung der Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure, für welche ich aus verschiedenen Gründen übrigens Formel II bevorzugen möchte, nimmt bei der Behandlung mit Halogenalkyl noch ein drittes Alkyl auf, so daß man auf diese Weise z. B. zum Trimethylderivat,



gelangen kann. Diese Trialkylderivate werden noch näher untersucht.

Mit Phenylsenföhl vereinigt sich der Dithiocarbazinsäuremethylester glatt zum entsprechenden Semicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CS.NH.NH.CS}_2\text{CH}_3$ , das gleich dem oben behandelten Thiosemicarbazid sehr zur inneren Kondensation neigt: Sowohl bei Schmelztemperatur wie schon beim Kochen in Alkohol entsteht unter Schwefelwasserstoffabspaltung das bereits auf anderem Wege<sup>1)</sup> gewonnene Anilino-thiobiazolthiomethan,



Wenn es auch nicht möglich war, aus dem Methylester durch Einführung von Benzyl das Thiosemicarbazon,



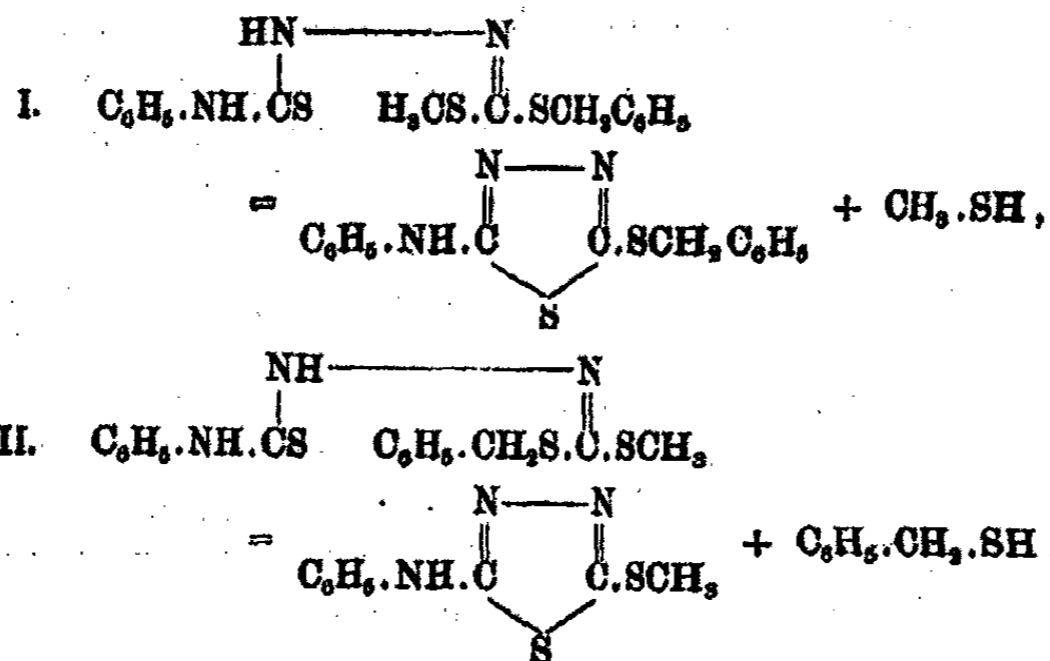
zu bekommen, so lehrte das Ergebnis des Benzylierungsversuches doch zur Genüge, daß hier ähnliche Verhältnisse obwalten, wie bei dem Diphenylsemicarbazon. Das intermediär gebildete Semicarbazon spaltet nämlich sofort die Methylgruppe, als das erst eingefügte Alkyl (vgl. Abhandlung I), in Form von Methylmercaptan ab unter gleichzeitiger Verdichtung zum Thiobiazolring, wobei der bereits bekannte Benzyläther des Anilino-thiobiazol-thiols<sup>2)</sup> resultiert. Andererseits entsteht bei der Methylierung des Benzylesters unter Austritt von Benzylmercaptan das oben bereits erwähnte Anilino-thio-

<sup>1)</sup> Busch u. Schmidt, Ber. 46, 2246.

<sup>2)</sup> Ebenda.



biazol-thiomethan. Es müssen also intermediär die beiden stereoisomeren Formen I und II gebildet worden sein, die allem Anscheine nach außerordentlich labil sind und unter dem Einfluß des in der Reaktionsflüssigkeit vorhandenen Alkalis folgendermaßen kondensiert werden:

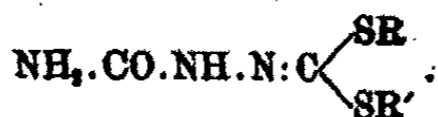


Während die Diphenylsemicarbazone der Dithiokohlensäureester bei der Abspaltung von Mercaptan durchweg in Triazolderivate übergehen, macht sich also bei den Thiosemicarbazonen eine Tendenz zur Bildung des Thiobiazolkomplexes geltend, so sehr, daß diese Verbindungen als solche gar nicht zu fassen waren. Es steht das ganz im Einklang mit der bekannten Erfahrung, daß Thioharnstoffe mit Vorliebe in der Isoform reagieren und die Gruppe =C.SH durch hohe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist.

#### Experimentelles.

Bearbeitet von Ferd. Biehler.

#### I. Semicarbazone gemischter Dithiokohlensäureester,



Semicarbazid-dithiocarbonsäure-methylester,



Semicarbazidchlorhydrat wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, das vierfache Volumen Alkohol und die konzentrierte

344 Busch u. Biehler: Stereochem. Studien etc. II.

wäßrige Lösung der berechneten Menge Pottasche hinzugefügt. Nachdem das ausgeschiedene Chlorkalium entfernt, wurde die Flüssigkeit mit der monomolekularen Menge alkoholischem Kali und dann mit Schwefelkohlenstoff in geringem Überschuß versetzt; bei guter Kühlung krystallisiert nun nach einiger Zeit das in Wasser sehr leicht lösliche Kaliumsalz der entstandenen Dithiocarbonsäure,  $\text{NH}_2\text{CO.NH.NH.CS}_2\text{K}$ , in weißen Nadelchen aus. Da dies Salz jedoch ziemlich unbeständig ist und sich nach kurzem Lagern unter Violettfärbung zu zersetzen beginnt, verzichtet man behufs Darstellung des gewünschten Methylesters besser auf die Isolierung des Salzes, d. h. man versetzt die alkalisch-alkoholische Semicarbazidlösung mit Schwefelkohlenstoff und läßt gleich Jodmethyl (1 Mol.) unter starkem Bewegen der Flüssigkeit tropfenweise einfließen. Nach längerem Stehen in Eiswasser setzt sich eine Krystallmasse ab, die außer dem gesuchten Ester noch Chlorkalium und ein hochschmelzendes Nebenprodukt enthält; beim Behandeln mit wäßrigem Ammoniak bleibt letzteres zurück, während der Methylester infolge seiner ausgeprägt sauren Natur neben dem anorganischen Salz aufgenommen und durch verdünnte Mineralsäure aus der Lösung als weiße, krystalline Masse wieder gefällt wird. Engt man die Reaktionsflüssigkeit in einer Schale auf dem Wasserbad etwas ein, so kann man noch eine weitere Menge Ester gewinnen.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man den Ester in farblosen, derben Nadeln, die bei  $191^\circ$ — $192^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Löslich in siedendem Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform wie Ligroin.

0,2282 g gaben 51,2 ccm N bei  $22^\circ$  und 769 mm.  
0,1288 g gaben 0,8495 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}_2$ :

N 25,43  
S 88,78

Gefunden:

25,24 %  
88,80 „

Der

Semicarbazid-dithiocarbonsäure-benzylester,  
 $\text{NH}_2\text{CO.NH.NH.CS}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,

wird analog dem Methylester mit Hilfe von Benzylchlorid gewonnen. Die Einwirkung des Chlorids auf die alkoholische

Lösung des Kaliumsalzes der Semicarbaziddithiocarbonsäure ließ ich bei 25° sich vollziehen; der dabei auftretende Geruch nach Schwefelwasserstoff und Benzylmerkaptan deutete auf Nebenreaktionen hin. In der Tat fiel auch beim Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit ein dickflüssiges, langsam erstarrendes, gelbliches Öl nieder, das sich in Alkali nicht löste, also der gesuchte Ester nicht sein konnte und deshalb vorerst unbeachtet blieb, bzw. weggeschafft wurde. Aus der von dem Öl abgossenen Flüssigkeit wurde auf vorsichtigen Zusatz von Wasser der Benzylester nun als voluminöser, weißer Niederschlag gefällt, der behufs Reinigung in verdünntem Alkohol mit Ammoniak in der Kälte behandelt wurde, wobei noch vorhandene Nebenprodukte ungelöst zurückbleiben. Aus dem Filtrat durch Säure gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, stellt der Benzylester weiße, spröde Nadeln dar, die bei 152° bis 159° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

0,1614 g gaben 24,1 cm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für  $C_9H_{11}ON_2S_2$ :  
N 17,41

Gefunden:  
17,46 %.

Semicarbazid-dithiocarbonsäure-p-nitrobenzylester,  
 $NH_2.CO.NH.NH.CS_2.CH_2.C_6H_4.NO_2$ .

Bei der Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf die in bekannter Weise bereitete Lösung von semicarbaziddithiocarbonsaurem Kalium entsteht vorzugsweise das Semicarbazon,  $NH_2.CO.NH.N:C(SCH_2.C_6H_4.NO_2)_2$ , wenn man nicht Sorge trägt, daß das Kaliumsalz während des Prozesses im Überschuß vorhanden ist. Zur Gewinnung des oben bezeichneten Esters läßt man deshalb die alkoholische Lösung der äquimolekularen Menge p-Nitrobenzylchlorid sehr langsam (in 1—2 Stunden) in die Lösung des Kaliumsalzes der Dithiocarbonsäure eintropfen. Das Reaktionsprodukt beginnt bald sich abzuscheiden und nach längerem Stehen ist die Flüssigkeit zu einem gelblichen Krystallkuchen erstarrt. Trotz der eben erwähnten Vorsicht ist es nicht zu vermeiden, daß bei dem Prozeß doch noch eine erhebliche Menge der Dinitrobenzylverbindung, des oben genannten Hydrazons, entsteht.

Behufs Trennung der beiden Produkte wurde die abgenutzte Krystallmasse mit kalter, verdünnter Ammoniakflüssigkeit unter Zusatz von etwa dem gleichen Volumen Alkohol behandelt, wobei nur der Monoester in Lösung geht; letzterer wird aus der ammoniakalischen Lösung mittels verdünnter Schwefelsäure gefällt, behufs weiterer Reinigung nochmals über das Ammoniumsalz geführt und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es als sehr voluminöses, aus zarten, verfilzten, schwach gelblichen Nadelchen bestehendes Produkt anfällt, das bei  $176^{\circ}$ — $177^{\circ}$  unter Aufschäumen schmilzt. Löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig, auch etwas löslich in Wasser, kaum in Äther und Benzol. Von verdünnter wässriger Alkalilauge wird die Substanz mit gelber Farbe aufgenommen.

0,188 g gaben 23,5 cm N bei  $17^{\circ}$  und 742 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_2S_2$ :	Gefunden:
N 19,68	19,57%

Das oben bei der Behandlung der Reaktionsmasse mit ammoniakhaltigem, verdünntem Alkohol in Rückstand verbliebene

Semicarbazon des Dithiokohlensäure-di-paranitrobenzylesters,  $NH_2.CO.NH.N:C:(SCH_2.C_6H_4.NO_2)_2$ ,

wird zur Reinigung zweckmäßig in wenig Pyridin gelöst und daraus durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht. Durch ein- bis zweimalige Wiederholung dieser Operation erhält man strohgelbe bis bräunlich gelbe Prismen vom Schmp.  $150^{\circ}$ — $151^{\circ}$ , die der Analyse zufolge das oben bezeichnete Hydrazone in reiner Form darstellen. Die Substanz ist kaum löslich in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in Aceton und Chloroform, nur Pyridin löst größere Mengen.

0,158 g gaben 22,5 cm N bei  $17^{\circ}$  und 728 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_3S_2$ :	Gefunden:
N 16,68	16,65%

Für die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Semicarbazone wurde allgemein folgendes Verfahren beobachtet: Zu dem in Alkohol fein suspendierten Semicarbaziddithiocarbonsäureester läßt man aus einer Bürette die äquimolekulare Menge eines ca. 10prozent. alkoholischen Kalis unter stetem

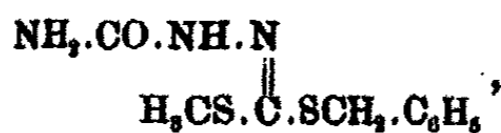
Umrühren einfließen, wobei Umlagerung in die tautomere Hydrazonform erfolgt, häufig unter Abscheidung der Salze



bei den Nitrobenzylestern färbt sich die Flüssigkeit gleichzeitig gelb bis rotgelb. Nunmehr wird die berechnete Menge Halogenalkyl in Substanz oder alkoholischer Lösung hinzugefügt; die Umsetzung vollzieht sich bei gutem Durchschütteln je nach der Natur des angewandten Halogenalkyls mehr oder weniger schnell bei gewöhnlicher Temperatur. Erwärmen ist wegen der Möglichkeit der sterischen Umlagerung der jeweils gewünschten Hydrazonform zu vermeiden.

Die Semicarbazone weisen sowohl saure wie basische Eigenschaften auf, beide in geringem Grade. Zur Bezeichnung der Isomeren ist, wie in den früheren Abhandlungen, das erst eingeführte Alkyl vorangestellt und ihm auf Grund der bisherigen Erfahrungen in der Formel die Synstellung angewiesen.

Semicarbazon des Dithiokohlensäure-methylbenzylesters,



aus Semicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester und Benzylchlorid. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit 8 Stunden lang bei Zimmertemperatur gestanden, wurde das entstandene Semicarbazon durch allmählichen Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebracht. Ausbeute ca. 75% der theoretisch berechneten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in derben, zu Büschel verwachsenen, farblosen Nadeln, die bei 98° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Essigester, schwerer in Äther, kaum löslich in Petroläther.

0,2289 g gaben 82,4 cm N bei 15,5° und 784 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}_2$ :

N 16,46

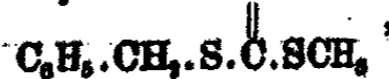
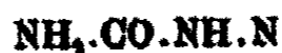
Gefunden:

16,52%

Wird die ätherische Lösung des Semicarbazons mit alkoholischer Salzsäure versetzt, so scheidet sich das Chlorhydrat

in farblosen, durchsichtigen, derben Nadeln oder Säulen ab, die bei 121°—122° unter Aufschäumen schmelzen und durch Wasser zerlegt werden. Fügt man andererseits zur alkoholischen Suspension der Verbindung konzentrierte Kalilauge, so geht sie bald als Kaliumsalz in Lösung; auf Zusatz von reichlich Wasser wird das Salz zerlegt, wie die Trübung der Flüssigkeit und allmähliche Ausscheidung des unveränderten Semicarbazons erkennen läßt. Auf Zusatz von Lauge erfolgt wieder Lösung und bei einer gewissen Konzentration des Alkalis Ausscheidung des in glänzenden Blättchen krystallisierenden Kaliumsalzes.

Semicarbazon des Dithiokohlensäure-benzyl-  
methyl-esters,



aus Semicarbazid-dithiocarbonsäure-benzylester und Jodmethyl. Das Semicarbazon fällt zunächst als gelbliches, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Öl an; beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol-Petroläther erhält man weiße Krystalldrusen vom Schmp. 82°—88°. Die Verbindung weist ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Isomere auf.

0,192 g gaben 27,8 cm N bei 14° und 787 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}_2$ :

N 16,46

Gefunden:

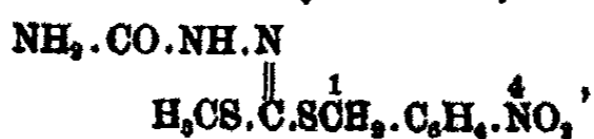
16,40%.

Verhalten der beiden Isomeren gegen Alkali: Alkoholisches Kali bleibt, abgesehen von der Salzbildung (vgl. oben) bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung; bei einstündigem Kochen der alkalischen Lösung war zwar Geruch nach Mercaptan wahrnehmbar, doch lieferte die Flüssigkeit beim Neutralisieren und Verdünnen mit Wasser das Semicarbazon fast quantitativ zurück.

Umlagerungsversuche: Sterische Umlagerung scheint nicht oder jedenfalls nicht leicht zu erfolgen. Bei längerem Erhitzen der Isomeren auf 100° wurde ein erheblicher Teil unverändert zurückgehalten, daneben bildete sich ein schwach gelbliches Öl, aus dem kein einheitlicher, krystallinischer Körper mehr zu gewinnen war. Die Schmelze wurde in Benzol

gelöst und das Semicarbazon durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther zum Ankrystallisieren gebracht; in den Mutterlaugen bleibt das eben erwähnte Öl zurück, in dem möglicherweise Teile von beiden Isomeren vorhanden sind. Bei einem Versuch wurde das höher schmelzende Isomere (98°)  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei 140° gehalten, das Resultat blieb ein ähnliches. Die wieder in Benzol gelöste — übrigens durch partielle Zersetzung unangenehm riechende — Schmelze lieferte etwa 10% des angewandten Materials unverändert zurück (Schmp. 97°), während der Rest wieder als gelbliches Öl anfiel.

Semicarbazon des Dithiokohlensäure-methyl-paranitrobenzyl-esters,

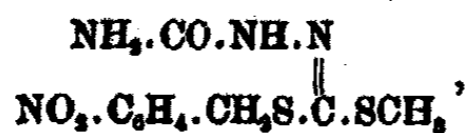


aus Semicarbaziddithiocarbonsäuremethylester und p-Nitrobenzylchlorid. Das in guter Ausbeute anfallende Semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in citronengelben Prismen oder Nadeln, die bei 168° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, leicht in siedendem Eisessig und Pyridin; die Lösungen sind vollkommen farblos. Von alkoholischem Kali wird der Körper unter Salzbildung mit dunkelgelber Farbe aufgenommen, die beim Erwärmen der Lösung in dunkel Braunrot umschlägt.

0,2014 g gaben 83,8 cm N bei 21° und 741 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ :	Gefunden:
N 18,66	18,72%

Semicarbazon des Dithiokohlensäure-paranitrobenzylmethyl-esters,



aus Semicarbazid-dithiocarbonsäure-paranitrobenzylester und Jodmethyl. Hellgelbe, zu Büscheln gruppierte, kurze, derbe Nadelchen vom Schmp. 152°. Von den gebräuchlichen Solventien wird die Verbindung etwas leichter aufgenommen wie ihr Isomeres; die Lösungen erscheinen auch hier vollkommen

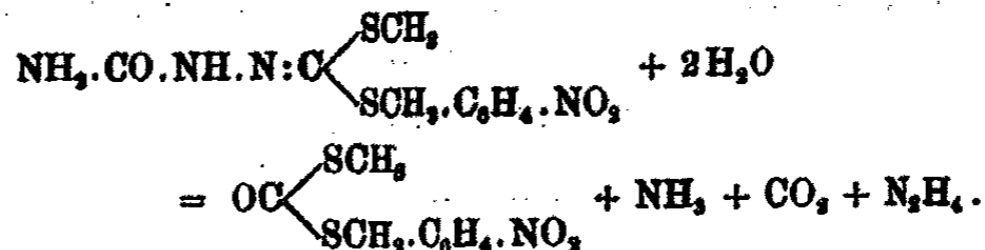
farblos, diejenige in alkoholischem Kali ist gelb und wird nach kurzer Zeit rot.

0,0841 g gaben 18,8 cm N bei 18° und 734 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_2S_2$ :		Gefunden:
N	18,66	18,85%.

Umlagerungsversuche: Auch die beiden vorstehenden Isomeren sind ziemlich stabiler Natur. In siedendem Alkohol findet eine Umlagerung nicht statt, wenigstens wurden nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen beide Formen unverändert zurück-erhalten. Da bei der hohen Schmelztemperatur der beiden Formen eine partielle Zersetzung der Substanz eintritt, die sich an dem Blasenwerfen der Schmelze zu erkennen gibt, so geben Schmelzversuche natürlich kein klares Bild. Als das höher schmelzende Isomere (168°)  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei 170° im Schmelzfluß erhalten wurde, entstand eine zähflüssige, bräunliche Masse, die sich in Benzol aufnehmen ließ. Die mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol versetzte Lösung lieferte über Nacht eine geringe Menge gelber Krystalle, die sich als nicht einheitlich erwiesen und unscharf gegen 135° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt nur wenig, möglicherweise liegt hier ein Gemenge der beiden Isomeren vor. Die Hauptmenge der Substanz war in ein zähflüssiges, gelbes Öl umgewandelt, aus dem krystalline Produkte nicht mehr zu isolieren waren.

Verhalten gegen Säure: Unter der Einwirkung von Mineralsäure erleiden beide Semicarbazone eine vollkommene hydrolytische Spaltung, bei der neben Ammoniak, Kohlensäure und Hydrazin der Methyl-paranitrobenzylester der Dithiokohlensäure resultiert:



Dieser Vorgang setzt in konzentrierter Schwefelsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein; durch Erwärmen einer schwefelsauren alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad wird er in kurzer Zeit zu Ende geführt. Zu dem Zweck verwendet



man einen 20% Schwefelsäure enthaltenden Alkohol. Der entstandene Dithiokohlensäureester fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser aus der gekühlten Lösung gleich krystallin an. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man fast farblose, gut ausgebildete Nadeln oder Säulen, die bei 69°—70° schmelzen. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht auch in Äther und siedendem Alkohol, wenig löslich in Petroläther. Von alkoholischem Kali wird der Ester mit dunkelgelber Farbe aufgenommen, bei gelindem Erwärmen beginnt bereits Zerfall in Methyl- und p-Nitrobenzylmercaptan, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt.<sup>1)</sup>

0,1526 g gaben 8 ccm N bei 18° und 789 mm.

Berechnet für  $C_8H_8O_2NS_2$ :

N 5,76

Gefunden:

5,97%.

Bei dem vorliegenden Prozeß zeigte sich das niedriger schmelzende Isomere insofern als das widerstandsfähigere, als unter den angegebenen Bedingungen ein größerer Teil dieses Semicarbazons noch erhalten geblieben und erst nach längerem Kochen die Spaltung zu Ende geführt war.

Verhalten gegen Alkali: Wie bereits eingangs angeführt, konnte im Gegensatz zu dem Verhalten der entsprechenden Diphenylsemicarbazone bei den vorliegenden Verbindungen eine Abspaltung von Merkaptan unter gleichzeitiger Kondensation des Moleküls zu Benzolderivaten nicht wahrgenommen werden; unter dem Einfluß von alkoholischem Kali entstanden nur gelbe oder orangefarbene, amorphe Produkte, die in den gebräuchlichen Solventien fast unlöslich waren. Dagegen trat bei den unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuchen auch hier wieder deutlich die größere Beständigkeit des Semicarbazons des Dithiokohlensäure-p-nitrobenzylmethyl-esters (Schmp. 152°) zutage; während dieses nach 24stündigem Verweilen in schwach alkalisch-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur unverändert geblieben, hatte sich unter den gleichen Bedingungen aus dem höher schmelzenden Isomeren bereits nach 2 Stunden das oben erwähnte amorphe Produkt gebildet. Der verschiedene Grad der Angreifbarkeit der beiden Isomeren kommt besonders markant beim Übergießen der

<sup>1)</sup> Vgl. die erste Abhandlung, dies. Journ. [2] 98, 89.

Substanzen mit kaltem alkoholischem Kali zum Ausdruck, indem dann die höher schmelzende Verbindung gleich mit dunkelroter Farbe aufgenommen wird, während die Lösung des Isomeren längere Zeit hell orangefarben bleibt.

## II. Phenylsemicarbazone von Dithiokohlensäureestern.

Phenylsemicarbazid - dithiocarbonsäure - methylester,  
 $C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CS_2CH_3,$

aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Phenylcyanat. Bei der Bereitung des Carbazinsäureesters nach der in der letzten Abhandlung<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift ist besonders auf die Einhaltung niedriger Temperatur zu achten; steigt diese erheblich über den Nullpunkt, so entsteht als Nebenprodukt der Monomethyläther des Thiobiazoldithiols (vgl. unten). Der Carbazinsäureester addiert Phenylcyanat unter lebhafter Erwärmung; man leitet den Prozeß zweckmäßig in Benzollösung ein, die dabei zu einem weißen Krystallbrei erstarrt. Das entstandene Semicarbazid krystallisiert aus Alkohol in weißen, gefiederten Nadelchen, die gegen  $186^\circ$  zu erweichen beginnen und bei  $190^\circ$  unter Blasenwerfen schmelzen. Der Ester besitzt deutlich saure Natur und löst sich in verdünnten, wäßrigen Laugen. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, leichter in Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Äther; siedendes Wasser nimmt den Körper in geringer Menge auf.

0,1995 g gaben 80,4 ccm N bei  $17^\circ$  und 736 mm.

Berechnet für  $C_9H_{11}ON_2S_2$ :  
 N 17,89

Gefunden:  
 17,87%.

Phenylsemicarbazid - dithiocarbonsäure - benzylester,  
 $C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CS_2CH_2.C_6H_5,$

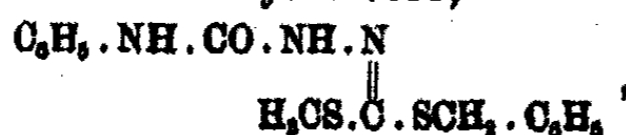
aus Dithiocarbazinsäurebenzylester und Phenylcyanat. Feine, weiße, seidenglänzende Nadelchen, die bei  $183^\circ$  erweichen und bei  $184^\circ$  unter Aufschäumen schmelzen. Die Löslichkeit ist ähnlich der des Methylesters.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 60 (1916).

0,205 g gaben 23,6 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}ON_2S_2$ :		Gefunden:
N	13,24	13,26 %.

Phenylsemicarbazon des Dithiokohlensäure-methylbenzyl-esters,

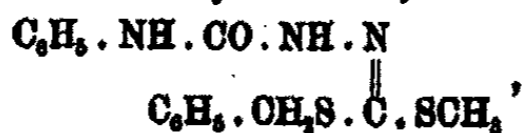


aus Phenylsemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester und Benzylchlorid. Für die Bereitung dieser Verbindung wie des nachfolgend beschriebenen Isomeren wurde wieder das oben bei den Semicarbazonen beobachtete Verfahren angewandt. Der Methylbenzylester schießt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln an. Schmp. 146°—147°. Leicht löslich in warmem Benzol, erheblich schwerer in Alkohol, schwer in Äther.

0,1728 g gaben 19,7 ccm N bei 18,5° und 724 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}ON_2S_2$ :		Gefunden:
N	12,68	12,78 %.

Phenylsemicarbazon des Dithiokohlensäure-benzylmethyl-esters,



aus Semicarbazid-dithiocarbonsäurebenzylester und Jodmethyl. Diese Form krystallisiert aus Benzol-Petroläther in farblosen Nadeln oder Prismen. Schmp. 156°—157°. Die Löslichkeit ist ähnlich der des Isomeren.

0,206 g gaben 22,5 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}ON_2S_2$ :		Gefunden:
N	12,68	12,60 %.

Umlagerung: Während die beiden vorstehenden Stereoisomeren bei einstündigem Kochen in Alkohol ihre Konfiguration beibehielten, scheint sich im Schmelzfluß ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen einzustellen. Die aus Alkohol umkrystallisierten Schmelzen — beide Körper wurden  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei 160° erhalten — lieferten Produkte, die allem Anscheine nach Gemenge darstellen und unscharf zwischen 135° und 140° schmolzen. Durch häufiges Umkrystallisieren aus

Alkohol stieg der Schmelzpunkt in beiden Fällen bis auf 147° und blieb dann konstant; die unter erheblichen Verlusten schließlich als rein isolierte Substanz stellte also die niedriger schmelzende Form vor.

Verhalten gegen Alkali: Die beiden Phenylsemicarbazone zeigen schwach saure Natur; sie lösen sich in alkoholischer Suspension auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge und werden durch viel Wasser aus der Lösung wieder gefällt. Bei längerem Kochen in 10 Prozent. alkoholischem Kali war nur eine geringe Abspaltung von Mercaptan durch den Geruch wahrzunehmen, im übrigen war eine partielle Umlagerung eingetreten; ich erhielt ein Gemenge, das bei 140°—141° schmolz.

### III. Derivate der Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure.

Um zu dem Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester zu gelangen, brachte ich Rhodankalium mit dem Chlorhydrat des Dithiocarbazinsäuremethylesters,



zusammen. Dieses Salz ist leicht in krystalliner Form zu gewinnen, indem man zur ätherischen Lösung des Esters (vgl. oben) alkoholische Salzsäure tropfen läßt; es scheidet sich dann eine aus kleinen, weißen Prismen bestehende Krystallmasse ab, die in Wasser wie Alkohol sehr leicht löslich ist. Das Salz schmilzt bei 165°—166° unter Zersetzung und enthält der Analyse zufolge 2 Mol. Salzsäure.

0,2784 g gaben 0,412 g AgCl.

Berechnet für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ :

Cl 86,55

Gefunden:

86,60 %.

Wird die Lösung des Chlorhydrats — für den Versuch ist die Isolierung des Salzes nicht erforderlich, sondern man löst den Ester in der entsprechenden Menge N-Salzsäure — mit überschüssigem Rhodankalium gelinde erwärmt, so trübt sich die Flüssigkeit und nach kurzer Frist scheidet sich das Reaktionsprodukt als ölige, langsam krystallinisch erstarrende Masse aus. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich neben weißen Nadeln eine geringe Menge derber Krystalle, die sich als unveränderter Ester erwiesen. Nochmals aus ver-

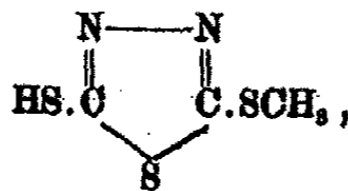
dünntem Alkohol gereinigt, stellt das Hauptprodukt wohlausgebildete, farblose, lange Nadeln dar, die bei 136° schmelzen; aus Benzol fallen glänzende Blätter an. In Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich, auch löslich in siedendem Wasser, kaum in Petroläther.

0,1812 g gaben 27 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	17,07	16,97%

Der Analyse und den Eigenschaften der Verbindung nach, die durch stark saure Natur gekennzeichnet ist und sich z. B. spielend leicht in ganz verdünntem Ammoniak löst, liegt der

Monomethyläther des Thiobiazoldithiols,



vor, der aus dem gesuchten und vermutlich intermediär gebildeten Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäureester in der eingangs erörterten Weise entstanden sein muß. Ihrer Mercaptannatur entsprechend liefert die Verbindung einerseits bei der Oxydation ein Disulfid, andererseits ist sie zur Aufnahme eines weiteren Alkyls befähigt.

Disulfid, (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Gibt man zur Lösung des Thiols in der erforderlichen Menge verdünnter Lauge Jodkaliumlösung, so tritt sofort eine milchige Trübung ein und bei weiterem Zusatz von Jod scheidet sich ein rotbraunes, bald krystallinisch erstarrendes Öl ab, das aus Chloroform-Alkohol in schön ausgebildeten Prismen von citronengelber Farbe zur Abscheidung kommt. Schmp. 77°—78°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, weniger in Alkohol und Äther.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

- 0,2724 g gaben in 15,71 g Benzol: 0,283° Depression.
- 0,5884 g gaben in 15,71 g Benzol: 0,578° Depression.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> :		1.	2.
M	326	312	330

Der Dimethyläther des Thiobiazoldithiols, der wie alle derartigen Thioläther bei der Einwirkung von Jodmethyl auf

die alkalisch-alkoholische Lösung des Thiols sehr leicht, d. h. schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildet wird, stellt ein ziemlich dünnflüssiges, auch bei niedriger Temperatur nicht erstarrendes Öl dar, während der

## Methyl-p-nitrobenzyläther,



gleich in fester Form anfällt, wenn man alkoholische Lösungen vom Kaliummercaptid und p-Nitrobenzylchlorid zusammenbringt. Dies Dialkylderivat setzt sich aus Alkohol in schwach gelblichen, glasglänzenden, langen, spießigen Blättern oder flachen Nadeln ab, die bei 115°—116° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton; erheblich schwerer in Alkohol, wenig löslich in Äther.

0,1789 g gaben 21,5 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ :

N 14,08

Gefunden:  
14,08 %.

Die oben erwähnte Dimethylverbindung glaubte Ziegele<sup>1)</sup> seinerzeit bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Thiobiazoldithiol erhalten zu haben, doch handelt es sich hier um eine irrtümliche Angabe: Die von Ziegele beschriebene Verbindung ist, wie ich mich überzeugte, tatsächlich identisch mit dem oben beschriebenen Monomethyläther.

Bei weiteren Versuchen zur Gewinnung des Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-methylesters ging ich vom Thiosemicarbazid selbst aus, das in verdünnt alkoholischer Lösung mit den äquimolekularen Mengen von Schwefelkohlenstoff, alkoholischem Kali und zuletzt tropfenweise mit Jodmethyl versetzt wurde. Nachdem die Flüssigkeit ca. 1 Stunde lang gestanden, wurde sie mit etwas Wasser verdünnt und in Eismischung gestellt; dabei kamen schwach rosa gefärbte, derbe Nadeln zur Abscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol kleine, farblose Prismen darstellen. Die gereinigte Substanz schmilzt bei 101°—102° zu einem gelblichen Öl, das gegen 120° unter

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 60, 42.

Blasenwerfen Methylmercaptan abgibt. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther. Beim Kochen in Alkohol oder Benzol macht sich bald die Abspaltung von Methylmercaptan bemerkbar, weshalb beim Umkrystallisieren besondere Vorsicht erforderlich ist. Der Analyse zufolge hat die zunächst entstandene Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure eine doppelte Methylierung erfahren, wobei ein Dimethyläther vermutlich der Form  $H_2N.C(SCH_3):N.NH.CO_2CH_3$  entstanden ist.

1. 0,190 g gaben 88,6 ccm N bei 20° und 782 mm.
2. 0,1908 g gaben 0,6778 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für $C_4H_8N_2S_2$ :		Gefunden:
N	21,52	21,61 %
S	49,26	48,90 „

Die Dimethylverbindung liefert in alkoholischem Kali ein gut krystallisierendes, in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz.

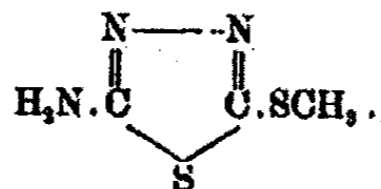
Beim Eindampfen der von dem Dimethyläther abfiltrierten Reaktionsflüssigkeit macht sich intensiver Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar; aus der konzentrierten Flüssigkeit kommen schließlich farblose Nadeln oder Prismen zum Vorschein, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisieren lassen und in reinem Zustande bei 177°—178° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther.

0,188 g gaben 46,2 ccm N bei 17° und 781 mm.

Berechnet für $C_4H_8N_2S_2$ :		Gefunden:
N	28,57	28,58 %

Wie eingangs dargelegt, ist die neue Verbindung das

Amino-thiobiazol-thiomethan,

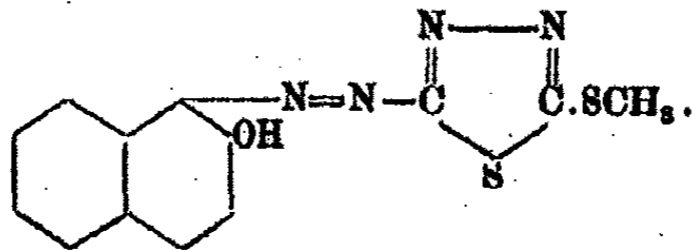


Dies Thiobiazolderivat entsteht, wie bereits bemerkt, aus der oben beschriebenen Dimethylverbindung in siedendem Alkohol oder Benzol, ferner namentlich beim Erwärmen in ganz verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei das Amin bald als Salz in Lösung geht. Abgesehen von der basischen Natur

358 Busch u. Biehler: Stereochem. Studien etc. II.

der Verbindung wird die Gegenwart einer Aminogruppe, d. h. das Vorliegen einer primären Base mit Sicherheit dadurch bewiesen, daß salpetrige Säure eine Diazoniumverbindung entstehen läßt, die sich ganz glatt mit  $\beta$ -Naphtol kuppeln läßt.

$\beta$ -Naphtol-azo-thiobiazol-thiomethan,



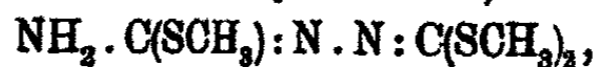
Aminothiobiazolthiomethan wird in verdünnter Salzsäure ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) gelöst, diazotiert und die Flüssigkeit in eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtol gegossen, worauf der Azofarbstoff sofort als karminroter Niederschlag ausfällt. Der Farbstoff ist leicht löslich in warmem Benzol, weniger leicht in Alkohol, und zwar mit intensiv gelbroter Farbe; es bildet braunrote, flache Nadelchen mit lebhaftem, grünlichem, metallischem Reflex, dem Eosinnatrium ähnlich; sie schmelzen bei  $167^\circ$  und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit schön rotvioletter Farbe.

0,116 g gaben 18,8 ccm N bei  $17^\circ$  und 744 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{10}ON_4S_2$ :	Gefunden:
N 18,55	18,87 %.

Das Dimethylderivat der Semicarbazid-dithiocarbonsäure sollte seiner Konstitution entsprechend noch eine dritte Methylgruppe aufnehmen können; tatsächlich läßt sich eine erschöpfende Methylierung in alkalischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl leicht erreichen, das resultierende

S-Methyl-thiosemicarbazon des Dithiokohlensäure-dimethylesters,



krystallisiert aus verdünntem Alkohol in wohl ausgebildeten farblosen Prismen. Nochmals aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei  $59^\circ$ — $60^\circ$ ; sie besitzt ihrer Natur entsprechend keine sauren Eigenschaften mehr, wohl deutlich basische und bildet ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat. Gegen verdünnte Säuren ziemlich be-

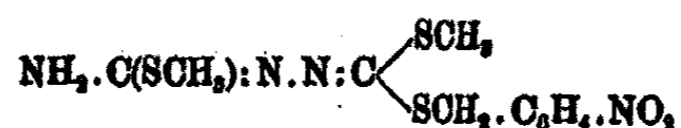


ständig, gibt die Verbindung beim Erwärmen in Lauge leicht Mercaptan ab.

0,2118 g gaben 37,5 ccm N bei 17° und 782 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}N_2S_2$ :	Gefunden:
N            20,08	20,12%

Unter den gleichen Bedingungen wie Methyl läßt sich auch der p-Nitrobenzylrest in die Dimethylverbindung der Semicarbaziddithiocarbonsäure einführen. Die oben angenommene Konstitution des Dimethylderivats als richtig vorausgesetzt, muß der p-Nitrobenzylverbindung die Formel



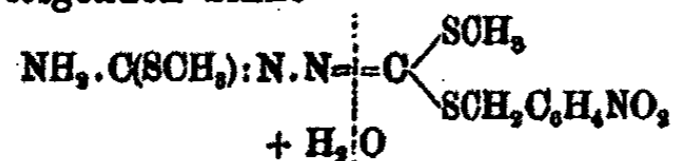
zukommen. Der neue Ester beginnt aus der mit p-Nitrobenzylchlorid versetzten alkalisch-alkoholischen Lösung der Dimethylverbindung bereits nach wenigen Minuten auszukristallisieren; nochmals in warmem Alkohol aufgenommen, fällt er beim Erkalten der Lösung in dünnen, gelblichen Blättchen vom Schmp. 95°—96° an. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. Die Verbindung bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure gut kristallisierende Salze.

I. 0,1457 g gaben 21,8 ccm N bei 18° und 788 mm.

II. 0,1862 g gaben 0,8908 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2S_2$ :	Gefunden:
N            16,91	17,04%
S            29,04	28,88 „

Um die Richtigkeit der angegebenen Konstitution bezüglich der Stellung der Alkyle zu prüfen, versuchte ich eine Spaltung im folgenden Sinne



durchzuführen, die Verbindung erweist sich aber als auffallend beständig; selbst einstündiges Kochen in verdünnt schwefelsaurer Lösung wurde ohne irgend welche Veränderung ertragen. Aus der Lösung kristallisierte ein in Wasser ziemlich schwer löslicher Körper aus, der aus verdünntem Alkohol in verfilzten,

360 Busch u. Biehler: Stereochem. Studien etc. II.

weißen Nadelchen anschoß, bei 177° unter Zersetzung schmolz und sich als das Sulfat des Ausgangsmaterials erwies.

0,1978 g gaben 0,105 BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> S <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Gefunden:
SO <sub>4</sub> 22,36	21,87%.

Das Sulfat wird durch Wasser zerlegt. Die beabsichtigte Abspaltung von Dithiokohlensäure-methyl-paranitrobenzylester wurde auch bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht erreicht.

Phenylthiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-methylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CS.NH.NH.CS<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

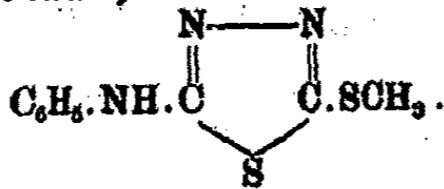
aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Phenylsenfö. Die Komponenten vereinigen sich bei gelindem Erwärmen in alkoholischer Lösung. Das Additionsprodukt fällt als farblose Krystallmasse an, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Haufwerke von farblosen, glänzenden, blättrigen Kryställchen darstellte. Die Substanz schmilzt bei 186°—187° unter Aufschäumen, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Löslich in siedendem Methylalkohol und Aceton, weniger in Weingeist, schwer löslich in Benzol.

0,122 g gaben 17,7 ccm N bei 17° und 780 mm.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> :	Gefunden:
N 16,82	16,40%.

Das vorstehende Semicarbazid besitzt stark saure Natur; es löst sich in wäßrigem Alkalicarbonat. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung verliert es Schwefelwasserstoff, wie beim Ansäuern der Flüssigkeit zu erkennen, jedoch vollzieht sich dieser Prozeß auch schon bei längerem Kochen einer rein alkoholischen Lösung und schließlich ganz glatt, wenn die Substanz kurze Zeit im Schmelzfluß bei 140° erhalten wird. In letzterem Falle bleibt, nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet, eine beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrende Masse zurück, aus deren Lösung in Benzol je nach der Konzentration weiße Nadeln oder Prismen anfallen. Das Produkt schmilzt bei 126°—127° und erwies sich, wie gelegentlich bereits mitgeteilt wurde, identisch mit dem von Busch

und Schmidt<sup>1)</sup> auf anderem Wege erhaltenen Anilino-thiobiazol-thiomethan,



Phenylthiosemicarbazid-dithiocarbonsäurebenzylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CS.NH.NH.CS.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5$ ,

aus Dithiocarbazinsäurebenzylester<sup>2)</sup> und Phenylsenfö, Auch hier vollzieht sich die Addition ganz glatt bei gelindem Erwärmen der Komponenten in Alkohol. Der neue Ester ist durch gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; er bildet farblose, quadratische Blättchen, die bei 132° unter Blasenwerfen ( $\text{H}_2\text{S}$ ) schmelzen. Leicht löslich in Aceton und Methylalkohol, weniger leicht in Weingeist, schwer löslich in Benzol.

0,201 g gaben 0,421 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$ :

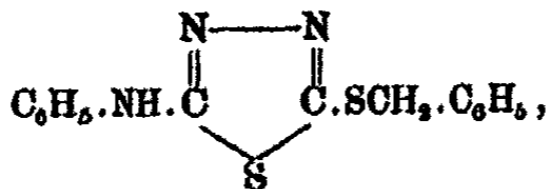
S 28,86

Gefunden:

28,78 %.

Unter den oben beim Methylester angegebenen Bedingungen verdichtet sich analog die Benzylverbindung zum

Benzyläther des Anilino-thiobiazol-thiols,



der in der oben zitierten Arbeit von Busch und Schmidt ebenfalls bereits beschrieben worden ist.

Phenylthiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-methylester und Benzylchlorid: Bringt man die mit Pottasche ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) versetzte, verdünnt alkoholische Lösung des Methylesters mit der äquimolekularen Menge Benzylchlorid zusammen, so macht sich alsbald intensiver Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit lang bei Zimmertemperatur gestanden, begann ein gelbliches, langsam krystallinisch erstarrendes Öl auszufallen, das beim Umkrystalli-

<sup>1)</sup> Ber. 46, 2247.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 61.

362 Busch u. Biehler: Stereochem. Studien etc. II.

sieren aus Benzol-Petroläther farblose Prismen vom Schmelzpunkt  $141^{\circ}$  lieferte. Das Produkt erwies sich identisch mit dem oben erwähnten Benzyläther des Anilino-thiobiazolthiols.

0,1212 g gaben 15,2 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 765 mm.

Berechnet für  $C_{16}H_{15}N_2S_2$ :

N 14,09

Gefunden:

14,18%.

Wird dagegen der Phenylthiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-benzylester in der gleichen Weise mit Jodmethyl behandelt, so resultiert analog unter Austritt von Benzylmercaptan das Anilino-thiobiazol-thiomethan. Das Reaktionsprodukt enthielt noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial, das beim Lösen in Benzol zurückblieb, während aus dem Filtrat auf Zusatz von Petroläther das genannte Thiobiazolderivat vom Schmp.  $127^{\circ}$  auskristallisierte.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der  
Universität Erlangen.

Von Otto Fischer.

I. Darstellung des N-Methyl- $\alpha$ -pyridons  
und einiger N-Methylchinolone auf elektrolytischem  
Wege nebst einigen Derivaten des Pyridons.

Unter Mitbearbeitung von M. Chur.

Bei der elektrolytischen Darstellung des N-Methyl- $\alpha$ -pyridons nach O. Fischer und K. Neundlinger<sup>1)</sup> aus N-Methylpyridiniumsalzen ergaben sich mitunter neben sehr guten auch schlechtere Ausbeuten, so daß es wünschenswert war, die Methode nochmals genauer durchzuarbeiten. Wir teilen daher das Verfahren hier etwas genauer mit.

Darstellung des N-Methyl- $\alpha$ -pyridons. Als Ausgangsmaterial diente reinstes Pyridin (Kahlbaum), das nach den Angaben von Decker und Kaufmann<sup>2)</sup> in das N-Methylpyridiniumsulfat verwandelt wurde. Zu 50 g Pyridin ließ man langsam 80 g Dimethylsulfat am Rückflußkühler hinzutropfen. Das Gemisch erwärmt sich sehr stark und wird nach Beendigung der Hauptreaktion noch 1—2 Stunden lang auf Wasserbadtemperatur gehalten. Bei sehr trockenen Ausgangsmaterialien erstarrt die Masse beim Abkühlen zu einem krystallinen, äußerst hygroskopischen Brei, jedoch bleibt der größte Teil des Salzes gelöst. Man verdünnte die Masse mit 500 cm Wasser und oxydierte nun nach folgender Anordnung, die sich aus der Zeichnung (S. 364) ergibt.

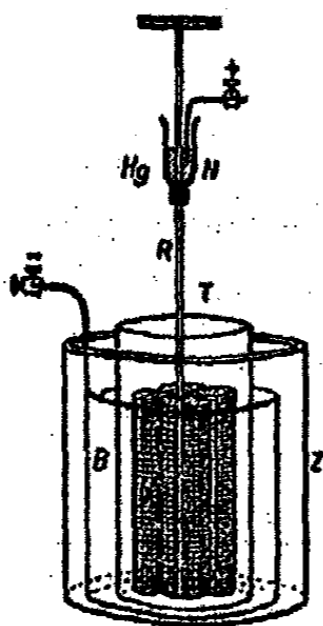
Eine poröse, zylindrische Tonzelle *T* von 24 cm Höhe und 9 cm lichter Weite, die vor Gebrauch einige Stunden lang in verdünnte Natronlauge gelegt worden war, diente zur Aufnahme der Substanz. Als Anode diente ein engmaschiges Eisendraht-

<sup>1)</sup> Ber. 46, 2544 (1913); dies. Journ. [2] 89, 466 (1914).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 486 (1911).

364 O. Fischer u. Chur: N-Methyl- $\alpha$ -pyridon etc.

netz *D* von etwa 80 cm Länge und 12—15 cm Höhe, das in vier doppelwandigen Schleifen um einen Eisenstab befestigt war, so daß es bequem in den Anodenraum paßte. Den Kontakt für den Strom stellte ein mit Quecksilber gefülltes Näpfchen *N* aus Glas her, durch einen Gummistopfen an dem



- R* Röhrelektrode.
- N* Quecksilbernapfchen, durch Gummistopfen an dem Rührer befestigt.
- D* Eisendrahtnetzelektrode.
- T* Tonzelle.
- B* Kathode aus Eisenblech.
- Z* Elektrolysezelle.

Eisenstab befestigt, der durch einen Kupferdraht mit dem positiven Pol verbunden wurde. Die Tonzelle ihrerseits befand sich in einer geräumigen, runden Elektrolysezelle *Z* und war von einem dicken Eisenblech *B* von entsprechender Dimension, das als Kathode diente, umschlossen. Ein Widerstand und ein Ampèremeter (von 0—10 Amp.) dienten zur Regulierung der Stromstärke.

Zur Oxydation wurde die mit verdünnter Natronlauge (spez. Gew. 1,17) versetzte Lösung des Salzes in die Tonzelle gebracht und dazu als Katalysator etwa 2 g Ferricyankalium hinzugefügt. Als Katholyt diente Natronlauge von derselben Dichte, die sich im Laufe der Elektrolyse selbst konzentriert und öfter benutzt werden kann. Durch die Beobachtungen bei den Versuchen ergab es sich sogar als vorteilhaft, stets die alte stärkere Lauge als Katholyt zu verwenden, damit aus dem Anodenraum durch osmotischen Austausch kein Pyridiniumsalz hindurch diffundieren kann; denn einerseits entstehen hierdurch unangenehm scharf riechende Reduktionsprodukte, andererseits Beeinträchtigungen der Ausbeute an N-Methylpyridon. Nach diesen Vorbereitungen wurde der Strom eingeschaltet, der Zeitpunkt notiert, auf eine bestimmte

Stromstärke reguliert und die Röhrelektrode durch Elektromotor in schnelle Rotation versetzt. Von Zeit zu Zeit wurde der Anode etwas Ferricyankalium und konzentrierte Natronlauge (1,4) zugesetzt, letzteres weil ein Überschuß von Alkali vorhanden sein muß, damit nicht die Anode durch Zuwanderung von H-Ionen sauer wird. Die Eisendrahtnetzröhrelektrode erwies sich als sehr zweckmäßig, weil dadurch erstens eine Vergrößerung der Anodenoberfläche erreicht wird, zweitens durch die kräftige Rührung der Reaktionswiderstand verringert und die Bildung einer sauren Grenzschicht verhindert wird. War die nach der Theorie nötige Strommenge (1 Mol. Sauerstoff benötigt 2 Farad = 53,7 Ampèrestunden) verbraucht, so wurde der Versuch noch kurze Zeit fortgesetzt, bis eine kräftige Sauerstoffentwicklung zu bemerken war. Bei Abwesenheit von Ferricyankalium fand fast keine Oxydation statt, der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff ging in die Luft verloren. Es war daher ein Katalysator nötig und als solcher erwies sich das Ferricyankalium als sehr brauchbar, während Versuche mit anderen Katalysatoren, z. B. Kobalticyankalium, ungünstige Resultate zeitigten. Der bei der Oxydation sich abspielende Vorgang läßt sich so deuten, daß die Natronlauge nach und nach das Pyridiniummethylsulfat in die freie Carbinolbase zerlegt, die im Augenblick des Freiwerdens durch das Ferricyankalium in das N-Methylpyridon oxydiert wird, während der Strom das gebildete Ferrocyanokalium sofort wieder zum Ferrisalz oxydiert.

**Versuchsergebnisse.** Um die günstigsten Bedingungen für eine gute Ausbeute zu finden, wurden viele Versuche angestellt, um festzustellen, wie das Ergebnis abhängig ist von Spannung, Stromstärke, Konzentration der Lauge und etwa anderen Faktoren. Es zeigte sich, daß die Spannung keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute ausübt. Die ersten Versuche wurden mit Spannung von 28 Volt ausgeführt, später jedoch meist mit 8 oder 14 Volt gearbeitet. Was die Stromstärke anbetrifft, so wurde durchschnittlich eine solche von 3—8 Amp. benutzt, weil bei größerer Stärke, z. B. 15 Amp., starke Wärmeentwicklung sich bemerkbar macht, so daß man in diesem Falle um die Zelle eine Kühlschlange legen muß, was die Methode umständlich macht. Die Konzentration

der anodischen Natronlauge wurde von Zeit zu Zeit durch Zugabe von stärkerer Natronlauge oder auch festen Ätznatrons erhöht — immer in kleinen Mengen —, um eine möglichst vollständige Zerlegung des quartären Salzes zu erreichen. Setzt man zuviel konzentrierte Natronlauge auf einmal zu, so macht sich Verharzung bemerkbar. Die Kathodenlauge muß, wie früher bemerkt, stets konzentrierter gehalten werden, wie die der Anode. Die Dimensionen des oben geschilderten Apparats sind für Versuche mit etwa 20 g Pyridin praktisch, nimmt man größere Mengen Pyridin in Anwendung, so muß entweder die Anodenoberfläche vergrößert werden, oder man läßt die Lösung des Pyridiniumsalzes aus einem Tropftrichter im Maße der zu berechnenden Oxydationszeit zufließen. Dabei ist es von Vorteil, mit Benzol zu überschichten, die Benzolschicht von Zeit zu Zeit abzuhebern und durch neues Benzol zu ersetzen, wodurch das gebildete Pyridin sofort der Masse entzogen wird. Nach dieser Methode war es z. B. gelungen, bei Anwendung von 75 g Pyridin ca. 90% der Theorie an Ausbeute zu gewinnen. Die Stromzufuhr wurde stets so lange fortgesetzt, bis eine kräftige Sauerstoffentwicklung einsetzte, denn die Oxydation ist nicht immer bei Anwendung der berechneten Menge Sauerstoff beendet, weil offenbar in geringer Menge Sauerstoff auch zur Oxydation des Methyls des Methylsulfats verbraucht wird. Das Ende der Reaktion läßt sich sehr gut daran erkennen, daß eine Probe mit konzentriertem Kaliumcarbonat erhitzt, keine Braunfärbung — durch Abscheidung der freien Carbinolbase — mehr zeigt.

Ein Ersatz der Natronlauge durch Kalilauge oder Barytwasser ergab gleich gute Resultate, ist also keine Verbesserung. Die durchschnittlichen Ausbeuten sind etwa 90—95% der Theorie. Die auf geschildertem Wege oxydierten Lösungen des Pyridiniumsalzes sind bei gut gelungener Operation klar und hellgelb. Sie wurden allmählich bis zur Sättigung mit Kaliumcarbonat versetzt und 5—6 mal mit warmem Benzol extrahiert, diese Lösung mit festem Kaliumcarbonat sorgfältig getrocknet, Benzol abdestilliert und das N-Methyl- $\alpha$ -pyridon fraktioniert. Es geht bei 740 mm bei 250° über, bei 10 mm bei 121°, bei 12,5 mm bei 126°, bei 14,5 mm Druck bei 130° über. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von nicht unange-



nehmendem aromatischem Geruch, aber bitterem, brennendem Geschmack. Durch  $\text{CO}_2$ -Anziehung bedeckt es sich an der Luft mit einem dünnen Häutchen, wahrscheinlich unter Bildung eines Carbonats, da auch beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die ätherische Lösung Trübung unter Abscheidung fester durch feuchte Luft zerfließlicher Krystalle eintritt. N-Methyl- $\alpha$ -pyridon löst sich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht auf, bei längerem Aufbewahren am Licht färbt es sich etwas grünlichgelb bis bräunlich, Kaliumpermanganat entfärbt es schon in neutraler, wässriger Lösung. In flüssiger Luft erstarrte es zunächst harzähnlich, während des Auftauens traten aber einzelne garbenförmige Krystalle auf, mit denen weitere Mengen des Pyridons geimpft nun sogar in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zum Krystallisieren in schönen prismatischen Nadeln gebracht werden konnten, deren Schmelzpunkt bei  $+7^\circ$  lag, während es durch Abkühlen ohne Impfung in dieser Kältemischung nicht gelang, das Pyridon fest zu erhalten.

0,8427 g gaben 0,8281 g  $\text{CO}_2$  und 0,1961 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$ :		Gefunden:
C	66,1	65,6%
H	6,4	6,4 „

Salze und Additionsprodukt des N-Methyl- $\alpha$ -Pyridons. Die Substanz ist eine starke Base, deren Salze meist sehr leicht löslich sind in Wasser, manche, wie das Sulfat, Oxalat, sogar zerfließlich, scheiden sich am besten aus alkoholischer oder ätherischer Lösung ab. Hier sind noch einige Salze beschrieben, die wir in der Literatur nicht fanden.

Pikrinsaures N-Methyl- $\alpha$ -pyridon. In alkoholischer Lösung dargestellt, bildet dieses Salz hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $145^\circ$ .

0,1548 g (bei  $110^\circ$  getrocknet) gaben 22,8 ccm N bei  $17^\circ$  und 745 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$ :		Gefunden:
N	16,56	16,67%

Salzsaures N-Methyl- $\alpha$ -pyridon. Durch Fällen der konzentrierten Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, bildet dieses Salz farblose Nadeln vom Schmp.  $166^\circ$ , die sich am Licht sowie durch Eisenchlorid rötlich färben.

368 O. Fischer u. Chur: N-Methyl- $\alpha$ -pyridon etc.

0,1508 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,1492 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_9NOCl$ :	Gefunden:
Cl 24,4	24,55%

Das Salz löst sich leicht in Wasser. Platinchlorid scheidet aus der konzentrierten Lösung nach einiger Zeit schöne orange-farbene Nadeln des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes vom Schmp. 141° ab.

Bromwasserstoffsäures Salz. Wie das salzsaure Salz mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure gewonnen, bildet dieses Salz weiße Prismen, die sich mit Eisenchlorid rötlich färben. Aus absolutem Alkohol durch Ätherzusatz umkrystallisiert, schmolz es bei 174°.

0,1857 g gaben 0,05728 g Br.

Berechnet für $C_6H_9ONBr$ :	Gefunden:
Br 42,1	42,2%

Pikrolonat. Molekulare Mengen der alkoholischen Lösungen wurden etwas erwärmt, worauf beim Erkalten braungelbe büschelige Nadeln sich abschieden, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 120° schmolzen.

0,1502 g (bei 105° getrocknet) gaben 25 ccm N bei 17° und 735 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_6$ :	Gefunden:
N 18,8	18,9%

Styphninsäures N-Methyl- $\alpha$ -pyridon. Aus heißer alkoholischer Lösung von äquimolekularen Mengen der Komponenten schieden sich beim Erkalten gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 162° ab.

0,1288 g gaben 18,0 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_6$ :	Gefunden:
N 15,8	16,1%

Das N-Methyl- $\alpha$ -pyridon gibt auch Additionsprodukte anderer Art; so wurde gefunden, daß es mit Hydrochinon und p-Nitrophenol im Verhältnis von 2:1 Mol. zusammentritt.

Hydrochinonverbindung. Das Pyridon wurde mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Hydrochinon in warmer alkoholischer Lösung zusammengebracht, wobei sich bald schön ausgebildete Prismen vom Schmp. 118° abschieden.

0,1477 g gaben 0,3868 g  $CO_2$  und 0,085 g  $H_2O$ .

0,1419 g gaben 11,2 ccm N bei 16° und 789 mm.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{13}H_{20}O_4N_2 = 2C_6H_7ON + C_6H_5O_2$ :	
C	65,9	66,1%
H	6,1	5,6 „
N	8,5	8,7 „

Paranitrophenolverbindung. Genau so dargestellt wie die Hydrochinonadditionsverbindung, wurden flache, sechseckige Krystalle vom Schmp. 62° erhalten.

0,1306 g gaben 0,2888 g CO<sub>2</sub> und 0,0648 g H<sub>2</sub>O.  
0,118 g gaben 11,5 ccm N bei 15° und 780 mm.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{13}H_{19}O_4N_2 = 2C_6H_7ON + C_6H_5NO_2$ :	
C	60,5	60,2%
H	5,86	5,5 „
N	11,7	11,6 „

Mononitro-N-methyl- $\alpha$ -pyridon. Die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf das Pyridon verläuft direkt sehr heftig. Es wurde daher in verdünntem Zustand gearbeitet. Man löste z. B. 5 g des Pyridons in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch Erwärmen auf etwa 40°, kühlte diese Lösung gut ab, wobei die Masse erstarrte und setzte nun langsam 8 g Salpetersäure (1,52 spez. Gew.) verdünnt mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, wobei sich nach einiger Zeit gelbe Flocken abschieden, die abfiltriert wurden. Die Mutterlauge gab nach dem Neutralisieren mit Natronlauge und Ausschütteln mit Benzol noch etwas derselben Substanz. Das gelbe Produkt schmolz unscharf zwischen 135°—160° und ist daher ein Gemenge, von dem das Hauptprodukt durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol oder Methylal mit Ätherzusatz rein vom Schmp. 172° gewonnen wurde (Mononitro-N-methylpyridon).

0,1096 g gaben 0,1918 g CO<sub>2</sub> und 0,040 g H<sub>2</sub>O.  
0,081 g gaben 12,8 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :	Gefunden:
C	46,7	46,6%
H	3,9	3,9 „
N	18,18	18,1 „

Das Nitroprodukt gibt in Eisessiglösung mit Zinkstaub charakteristische Färbungen, indem die Lösung dabei von Rot-

370 O. Fischer u. Chur: N-Methyl- $\alpha$ -pyridon etc.

violett in Grün übergeht, die beim Verdünnen mit Wasser schön blau wird.

Ein anderes Nitroprodukt, der Analyse nach Dinitro-N-methyl- $\alpha$ -pyridon gewinnt man neben geringen Mengen des oben beschriebenen Mononitrokörpers in folgender Weise.

Das Pyridon wurde in überschüssige 62prozent. Salpetersäure eingetragen, wobei eine starke Erwärmung und Gelb- bis Rotfärbung eintrat. Man dampfte nun die Masse auf dem Wasserbade ein bis zur Sirupdicke. Beim Versetzen der Masse schieden sich nun in reichlicher Menge gelblich gefärbte Krystallblättchen aus, die in Wasser auch beim Erhitzen schwer löslich waren. Auch in Alkohol, Holzgeist, Äther lösen sie sich schwer, leichter in Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig und Chloroform, aus denen sie sich in fast farblosen Nadeln oder Blättchen abschieden. Der Schmelzpunkt blieb auch bei öfterem Umkrystallisieren konstant bei 178°.

0,1286 g gaben 0,1658 g CO<sub>2</sub> und 0,0286 g H<sub>2</sub>O.

0,1605 g gaben 0,214 g CO<sub>2</sub> und 0,0362 g H<sub>2</sub>O.

0,1738 g gaben 32,5 ccm N bei 18° und 736 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :	I.	II.
C	36,2	36,5	36,8 %
H	2,5	2,6	2,52 „
N	21,1	21,2	—

Charakteristisch ist der Umstand, daß sich der Dinitrokörper in Alkali, Ammoniak und Alkalicarbonaten mit braunroter bis roter Farbe auflöst, sich also wie eine Säure verhält. Hierbei findet eine langsame Veränderung des Dinitrokörpers statt, da nach einigen Stunden Stehens in der Kälte durch Ansäuern die ursprüngliche Substanz nicht mehr wiedergewonnen wurde. Wahrscheinlich erleidet der Dinitrokörper im Gegensatz zum Mononitrokörper durch das Alkali eine Ringaufspaltung durch Hydrolyse. Die rotbraunen Lösungen in Ammoniak geben mit Bleiacetat ein scharlachrotes schwer lösliches Bleisalz, mit Quecksilberchlorid und Baryumchlorid braunrote Niederschläge. Der Dinitrokörper reduziert auch leicht alkoholische ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Die Stellung der Nitrogruppen im Mononitro- und im Dinitro-N-methylpyridon ist zwar noch nicht sicher nach-

gewiesen; da aber bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pyridin das 3-Nitropyridin, sowie bei der Einwirkung von Brom auf das N-Methyl- $\alpha$ -pyridon nach Decker und Kaufmann<sup>1)</sup> 3,5-Dibromprodukt entsteht, so dürften auch bei unseren Produkten die Stellungen 3 bzw. 3,5 durch die Nitrogruppe ersetzt sein.

Einwirkung von Halogen auf N-Methyl- $\alpha$ -pyridon. Die Einwirkung von Brom ist bereits von Decker und Kaufmann studiert, sie führt hauptsächlich zum 3,5-Dibromprodukt, dessen Schmelzpunkt diese Forscher bei 176° angeben, wir fanden nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 180°.

3,5-Dichlor-N-methyl- $\alpha$ -pyridon. In eine Lösung von 5 g des Pyridons wurde unter gutem Kühlen gewaschenes Chlorgas (aus  $\text{KMnO}_4$  und Salzsäure gewonnen) eingeleitet. Nach einiger Zeit des Einleitens erfolgte Abscheidung eines weißen Krystallbreies. Nachdem so lange Chlor eingeleitet war, bis sich ein deutlicher Überschuß desselben bemerkbar machte, vertrieb man dieses und die meiste gebildete Salzsäure durch Einleiten von  $\text{CO}_2$ , setzte Wasser und Natriumacetat zu und schüttelte die blau gewordene Flüssigkeit mit Benzol aus, trocknete mit Kaliumcarbonat und destillierte den größten Teil des Benzols ab. Die eventuell noch durch Zusatz von Petroläther abgeschiedenen Krystalle wurden durch Lösen in wenig Benzol und Versetzen der heißen Lösung mit Petroläther in schönen, farblosen Nadeln erhalten, die den Schmp. 141° zeigten.

0,0997 g gaben 0,0897 g Cl.

Berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{ON}$ :  
Cl 39,84

Gefunden:  
39,8 %.

Die Konstitution des Körpers als 3,5-Dichlorverbindung ergibt sich daraus, daß es durch Phosphorpentachlorid nach dem Verfahren von O. Fischer<sup>2)</sup> in das bekannte 2,3,5-Trichlorpyridin<sup>3)</sup> übergeführt wird. Zu diesem Zwecke wurden 0,5 g Substanz mit etwas Phosphoroxychlorid befeuchtet und mit 1 g Phosphorpentachlorid gemischt 1 Stunde lang im Rohr

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 439 (1911).

<sup>2)</sup> Ber. 31, 609 (1898); 32, 1298 (1899).

<sup>3)</sup> Ber. 17, 1834 (1884).

372 O. Fischer u. Chur: N-Methyl- $\alpha$ -pyridon etc.

auf 180° unter Druck erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Chlormethyl. Zur Reaktionsmasse setzte man vorsichtig Wasser zu, wobei sich eine krystalline Masse abschied, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, sich in flachen Nadeln vom Schmp. 50° gewinnen ließ. Der Schmelzpunkt der Quecksilberchloridverbindung lag bei 210°. Zur weiteren Identifizierung wurde das Trichlorprodukt durch Erhitzen mit Ammoniak bei 180°—200° in das 3,5-Dichloraminoprodukt übergeführt, dessen Schmp. bei 84°—85°; wie in der Literatur<sup>1)</sup> angegeben, beobachtet wurde.

**2,3,5-Tribrompyridin.** Das 3,5-Dibrom-N-methylpyridon läßt sich nach dem Verfahren von O. Fischer leicht in 2,3,5-Tribrompyridin überführen, dessen Bromatom in der Stellung 2 sehr reaktionsfähig ist. 10 g Dibrommethylpyridon wurden mit 20 g Phosphorpentabromid und 10 g Phosphortribromid — dieses dient zur besseren Lösung — im Rohr 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Öffnen des Druckrohrs entwich Brommethyl. Der gelbe Rohrinhalt wurde mit Eis und Wasser vorsichtig zersetzt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei geht das leichtflüchtige Tribrompyridin vollkommen weiß über und erstarrt alsbald in der Vorlage zu weißen Büscheln, während kleine Mengen des unangegriffenen Ausgangsmaterials erst zuletzt übergehen und bereits im Kühler erstarren. Sobald sich dies zeigt, hört man mit der Destillation auf, da eine Trennung sonst Schwierigkeiten macht. Das Tribrompyridin wurde aus verdünntem Alkohol in schönen, weißen Nadelbüscheln gewonnen, die den Schmp. 46° besaßen und in ihrem Geruch an Bromoform erinnern. Die Substanz besitzt einen anfangs süßlichen, anisartigen Geschmack, der aber einem sehr bitteren Nachgeschmack Platz macht; sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und ist schwach basisch, da ihre Lösung in konzentrierter Salzsäure durch Verdünnen mit Wasser zerlegt wird.

0,1188 g gaben 0,0907 g Br.

Berechnet für  $C_5H_4Br_3N$ :  
Br 76,36

Gefunden:  
76,4 %.

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1909, I, S. 383.

O. Fischer u. Chur: N-Methyl- $\alpha$ -pyridon etc. 373

Versetzt man die alkoholische Lösung des 2,3,5-Tribrompyridins mit Quecksilberchloridlösung, so erhält man ein weißes, krystallines Pulver, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 181°—182° zeigte und auf 2 Mol. Tribrompyridin 1 Mol. Quecksilberchlorid enthält.

0,2604 g gaben 0,0586 g Hg.

0,149 g gaben 0,0905 g Halogen (Br + Cl).

Berechnet für $(C_5H_3Br_3N)_2 \cdot HgCl_2$ :		Gefunden:
Hg	22,2	22,5 %
Hlg	61,0	60,7 „

Von den Tribrompyridinen sind bisher zwei bekannt, von denen das eine bei 89°—90°, das andere bei 167°—168° schmilzt<sup>1)</sup>; mit keinem von diesen ist unser 2,3,5-Pyridin identisch.

3,5-Dibrom-2-aminopyridin. 1 g Tribrompyridin wurde mit 10–12 ccm konzentriertem Ammoniak einige Stunden lang auf 180°—200° unter Druck erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine gelbe Flüssigkeit, die mit Nadeln durchsetzt war. Der Rohrinhalt wurde nach Zusatz von festem Natriumcarbonat mit Wasserdampf destilliert, wobei neben unverändertem Ausgangsmaterial die neue Base überging. Das wäßrige Destillat enthielt weiße Krystallnadeln, deren sich noch mehr durch Aussalzen abschieden; diese wurden filtriert und die Aminoverbindung durch kalte, verdünnte Salzsäure ausgezogen, wobei das Tribrompyridin zurückbleibt. 1 g Tribrompyridin lieferte 0,65 g Dibromaminopyridin. Letzteres löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Ligroin und in Säuren. Aus verdünntem Alkohol gewann man weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 105°.

0,0759 g gaben 0,0481 g Br.

Berechnet für $C_5H_4Br_2N_2$ :		Gefunden:
Br	68,48	68,4 %

Bei der Salzbildung verhält sich das 3,5-Dibrom-2-aminopyridin wie eine einsäurige Base. Das salzsaure Salz scheidet sich aus wenig konzentrierter Salzsäure, in der Wärme gelöst, nach und nach in feinen Nadelchen ab, die aus wenig

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1907, II, S. 918; Ber. 29, 2229 und 30, 2696.

374 O. Fischer u. Chur: N-Methyl- $\alpha$ -pyridon etc.

absolutem Alkohol und Zugabe von Äther umkrystallisiert bei 193° schmolzen; es ist leicht löslich in Wasser.

0,1257 g gaben 0,0850 g Halogen (Br + Cl).

Berechnet für $C_5H_5Br_2ClN_2$ :	Gefunden:
Halogen 67,76	67,6 %.

Das goldchlorwasserstoffsäure Salz, aus konzentrierter, wäßriger, warmer Lösung des salzsauren Salzes mit  $H AuCl_4$  abgeschieden, bildet ein rotgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 212°.

0,0648 g gaben 0,0216 g Au.

Berechnet für $C_5H_5Br_2Cl_2N_2Au$ :	Gefunden:
Au 33,3	33,38 %.

Das ebenso dargestellte platinchlorwasserstoffsäure Salz bildet gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 285° dunkel färben und sich bei etwa 315° total zersetzen.

0,1059 g gaben 0,0224 g Pt.

Berechnet für $(C_5H_5Br_2ClN_2)_2PtCl_4$ :	Gefunden:
Pt 21,8	21,15 %.

Quecksilberchloriddoppelsalz. Dieses fällt aus der alkoholischen Lösung der Komponenten in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 174° aus.

0,1284 g gaben 0,0829 g Hg.

Berechnet für $(C_5H_5Br_2N_2)_2HgCl_2$ :	Gefunden:
Hg 25,87	25,6 %.

Das in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther sehr schwer schwer lösliche Pikrat zeigte den Schmp. 228° und bildet schöne, gelbe Nadeln, die man erhält, wenn man die heißen, alkoholischen Lösungen der Komponenten zusammenbringt oder das salzsaure Salz des Dibromaminopyridins mit wäßriger Lösung von Natriumpikrat versetzt.

0,1193 g gaben 16,5 ccm N bei 23° und 738 mm.

0,1240 g gaben 0,0412 g Br.

Berechnet für $C_{11}H_7Br_2N_2O_7$ :	Gefunden:
N 14,56	14,50 %
Br 33,2	33,22 „

3,5-Dibrom-2-acetylamino-pyridin erhält man durch Erhitzen der Base mit etwas überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbade; es fällt dann auf Zusatz von Wasser aus



O. Fischer u. Chur: N-Methyl- $\alpha$ -pyridon etc. 375

und wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in feinen, langen Nadeln vom Schmp.  $102^{\circ}$  gewonnen. Die Acetylverbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, sowie in Äther, Benzol, Ligroin.

0,1214 g gaben 0,0661 g Br.

Berechnet für  $C_7H_6Br_2N_2O$ :  
Br 54,4

Gefunden:  
54,59 %.

3,5-Dibrom-2-benzoylaminopyridin. 2 g 3,5-Dibrom-2-aminopyridin wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und nun unter Schütteln und gutem Kühlen mit 1,2 g Benzoylchlorid langsam versetzt, dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und darauf mit Wasser versetzt. Es schieden sich zunächst Öltröpfchen ab, die bald erstarrten und aus verdünntem Alkohol in sternförmig gelagerten Nadeln vom Schmp.  $142^{\circ}$ — $143^{\circ}$  krystallisierten.

0,1479 g gaben 0,0664 g Br.

Berechnet für  $C_{13}H_8Br_2N_2O$ :  
Br 44,9

Gefunden:  
44,88 %.

Erhitzt man 3,5-Dibrom-2-aminopyridin mit Salicylaldehyd so lange auf dem Wasserbade, bis kein Wasser mehr entweicht und krystallisiert die gewonnene gelbe Masse aus verdünntem Alkohol, so erhält man orangegelbe, verfilzte Nadeln, die man nochmals aus Ligroin umkrystallisierte, wonach sie bei  $162^{\circ}$  schmolzen. Die Substanz ist als 1-Oxybenzal-2-amino-3,5-dibrompyridin zu bezeichnen.

0,1141 g gaben 0,051 g Br.

Berechnet für  $C_{13}H_8Br_2N_2O$ :  
Br 44,90

Gefunden:  
44,80 %.

R. Camps<sup>1)</sup> hat bereits ein Aminodibrompyridin dargestellt, dessen Aminogruppe sich in der 2-Stellung befindet, die beiden Bromgruppen müssen aber eine andere Stellung haben wie in unserem Produkt, da die Körper verschieden sind.

Elektrolytische Oxydationen einiger N-Methylchinolonderivate. Wie von O. Fischer und K. Neundlinger<sup>2)</sup>, sowie ausführlicher von K. Neundlinger und M. Fr.

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 240, 348; Chem. Centr. 1902, II, S. 647.

<sup>2)</sup> Ber. 46, 2544 (1913).

Chur<sup>1)</sup> mitgeteilt wurde, lassen sich N-Methylchinolin, N-Methyl-1-toluchinolin, N-Methyl-8-toluchinolin, N-Methylnaphtochinoline und N-Methylacridin ebenfalls sehr gut mittels der elektrolytischen Oxydation in die betreffenden Chinolone usw. überführen. Hier seien noch Versuche mit 8-Methoxychinolin und 6-Methoxychinolin angeschlossen.

#### Oxydation des N-Methyl-8-Methoxychinolinsulfats.

Das 8-Methoxychinolin, auch o-Chinanisol genannt, wurde zuerst von O. Fischer und Bedall 1881 gewonnen mittels Jodmethyl in alkalischer Lösung, 1882 von Skraup aus o-Anisidin. Bei beiden Methoden ist die Ausbeute nicht besonders gut. Da seit dieser Zeit die vorzügliche Methylierungsmethode mit Methylsulfat bekannt geworden ist, so wurde es nunmehr nach dieser Methode gewonnen, indem die alkalische Lösung des 8-Oxychinolins mit Dimethylsulfat gelinde erwärmt wurde. Das abgeschiedene gelbliche Öl wurde mit Äther extrahiert und das Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Das 8-Methoxychinolin wurde früher sowohl von Skraup, wie auch von O. Fischer und Bedall nur als Öl erhalten, während es diesmal in der kalten Nacht vom 28. Januar 1915 zu einer harten Masse erstarrte. Aus Petroläther schied sich diese Masse zunächst wieder ölig aus, als man aber einen Krystall dieser Lösung zufügte, kamen nach und nach feine zolllange Nadeln angeschossen, die bei 49°—50° schmolzen.<sup>2)</sup>

Das Produkt wurde nun mit 1 Mol. Methylsulfat versetzt und  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Man verdünnte dann mit 100 ccm Wasser und 100 ccm 10prozent. Natronlauge und oxydierte in derselben Weise wie bei der Darstellung des N-Methylpyridons beschrieben — jedoch unter Übersichtungung der alkalischen Lösung mit Äther und Anwendung von Eiskühlung — anodisch bei 28 Volt und 3 Amp. etwa 3 Stunden lang. Der abgehobene Äther und weitere ätherische Ausschüttungen der oxydierten Flüssigkeit wurden

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 89, 466 (1914).

<sup>2)</sup> Neuerdings haben denn auch Freiss und Peira, sowie Kaufmann und Rothlin das Produkt krystallisiert erhalten; sie fanden den Schmp. 46°—47°; vgl. Ber. 49, 581 (1916).

O. Fischer u. Chur: N-Methyl- $\alpha$ -pyridon etc. 377

mit KOH getrocknet. Der Äther hinterließ einen gelblichen, meist festen Rückstand. Dieser wurde zunächst auf Ton gestrichen und darauf aus Petroläther, worin er in der Wärme ziemlich leicht löslich war, umkrystallisiert. Man erhielt so farblose flache, oft breite Prismen vom Schmp, 70°. Das gewonnene 8-Methoxy-1-methyl-2-chinolon gleicht durchaus dem N-Methyl-2-chinolon.

0,1086 g gaben 6,8 ccm N bei 16° und 780 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N$ :	Gefunden:
N 7,4	7,4%

6-Methoxy-N-methylchinolon. 10 g 6-Methoxychinolin wurden mit 8 g Dimethylsulfat durch Erwärmen in das quartäre Salz übergeführt, dann mit Wasser und Natronlauge versetzt und mit Äther überschichtet und noch warm anodisch bei 14 Volt und 3 Amp. oxydiert.

Nach etwa 2 Stunden trat kräftige Gasentwicklung auf, die das Ende der Reaktion anzeigte. Man hob die Benzolschicht ab, schüttelte noch einige Male mit warmem Benzol aus, trocknete die vereinigten Auszüge mit Ätzkali und destillierte das Benzol ab. Es blieb ein rötlich gefärbtes Öl zurück, das bald erstarrte. Dieses Produkt kochte man wiederholt mit Petroläther aus, woraus beim Erkalten schöne farblose Nadeln vom Schmp. 75°—76° herauskamen. Die Ausbeute war recht gut.

0,080 g gaben 5,8 ccm N bei 18° und 787 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$ :	Gefunden:
N 7,4	7,5%

Auch diese beiden Beispiele zeigen, daß die elektrolytische Oxydation bei Gegenwart von Ferricyankalium bei cyclischen Ammoniumbasen gut brauchbar ist, wenn auch hierbei der Vorteil gegenüber den bisherigen Darstellungsverfahren ohne Strom nicht so überwiegend ist, wie beim N-Methylpyridon.

## II. Darstellung und Eigenschaften der $\alpha$ -Halogenderivate des Chinolins und Toluchinolins.

Unter Mitbearbeitung von Heinrich Guthmann.

Bei der Darstellung der  $\alpha$ -Halogenderivate des Chinolins usw. aus N-Methylchinolonen nach der von O. Fischer<sup>1)</sup> angegebenen, seit 1898 bekannten Methode mittels Phosphorpentachlorid (bromid) und Phosphoroxychlorid werden öfters schlechte Ausbeuten erhalten, die darin ihren Grund haben, daß das angewandte Chinolon mit dem Phosphorpentachlorid eine steinharte, zusammengeklumpte Masse bildet, die sich in dem zugesetzten Phosphoroxychlorid auch bei hohem Erhitzen nicht vollständig löst und daher der Reaktion entgeht. Da neuerdings größere Mengen von einigen  $\alpha$ -Halogenchinolinen dargestellt werden sollten, um ihre Eigenschaften genauer als bisher kennen zu lernen, so machte sich dieser Übelstand unangenehm bemerkbar. Es wurde daher nach besseren Lösungsmitteln als Phosphoroxychlorid gesucht und gefunden, daß hierbei Dichlor- bzw. Dibrombenzol sehr praktisch sind. Wir verwandten dabei die krystallisierten Paraverbindungen p-Dichlorbenzol vom Schmp. 53° und p-Dibrombenzol vom Schmp. 98°, ersteres beim Behandeln der Chinolone mit Phosphorpentachlorid, letzteres bei der Reaktion mit Phosphorbromid, jedoch sind auch die Gemische der Dichlorbenzol-isomeren brauchbar und für Darstellung im großen billiger. Zunächst bewirkt der Zusatz dieser Mittel, daß man wegen des hohen Siedepunktes in offenen Gefäßen arbeiten kann, wobei die Temperatur beliebig sich regulieren läßt, dann vollzieht sich der Prozeß in Lösung, wird dadurch beschleunigt und endlich lassen sich diese Zusätze durch Destillation mittels Wasserdampf oder durch ihre große Löslichkeit in Äther, Petroläther leicht entfernen und wieder gewinnen. Einige Beispiele mögen dies erläutern:

<sup>1)</sup> Ber. 31, 609 (1898).

Darstellung des  $\alpha$ -Chlorchinolins (2-Chlorchinolin).

5 g N-Methylchinolon wurden mit 10—15 g Dichlorbenzol und 5 g Phosphorpentachlorid 4 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten setzte man Wasser hinzu und neutralisierte mit Natronlauge, schüttelte mit Äther aus, trocknete mit Natriumsulfat. Der ätherische Auszug wurde dann nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert. Der zwischen 240°—275° übergehende Teil wurde nun nochmals genau fraktioniert, wobei 4—4,5 g reines  $\alpha$ -Chlorchinolin übergingen, das alsbald zu einer schneeweißen Masse strahlig erstarrte.

Darstellung des 2-Chlor-6-methylchinolins und des 2-Brom-6-methylchinolins aus N-Methyl-p-toluchinolon.

Das zur Verwendung gelangende p-Toluchinolin wurde nach der von Kneuppel<sup>1)</sup> abgeänderten Skraupschen Methode gewonnen. Zur Überführung des p-Toluchinolins (6-Methylchinolin) in das Jodmethylat wurde mit großem Überschuß von Jodmethyl oder Zusatz von Äther gearbeitet, weil sonst das gebildete Jodmethylat sich zu einem harten Klumpen zusammenballt, der noch unverändertes Toluchinolin einschließt. Man erhitzt etwa 2 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, läßt abkühlen, zuletzt mit Eis, und saugt die gelbe voluminöse Krystallmasse, die aus kleinen quadratischen Plättchen besteht, ab. Der Überschuß von zugesetztem Jodmethyl wird durch Abdestillieren des Filtrats wiedergewonnen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Man löst 60 g Jodmethylat in warmem Wasser und läßt langsam in eine auf dem Wasserbad erhitzte Lösung von 200 g Ferricyankalium in 450 ccm 10prozent. Kalilauge, die mit Benzol überschichtet ist, einlaufen, wobei man kräftig schüttelt. Dann erhitzt man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, setzt 75 g festes Ätzkali hinzu, erwärmt nochmals etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, hebt die Benzolschicht ab und schüttelt noch einige Male mit heißem Benzol aus. Die vereinigten Benzolanszüge wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet, das Benzol bis auf etwa 80 ccm abdestilliert und Petroläther

<sup>1)</sup> Ber. 29, 708 (1896).

380 O. Fischer u. Guthmann:  $\alpha$ -Halogenderivate etc.

zugesetzt, worauf man nur ganz schwach gefärbte Nadelchen des bekannten N-Methyltoluchinolons in einer Ausbeute von ca. 80% der Theorie erhält.<sup>1)</sup>

**2-Chlor-6-methylchinolin.** In 100 g Dichlorbenzol werden 50 g Phosphorpentachlorid bei Wasserbadtemperatur gelöst, dann gibt man 10 g N-Methylparatoluchinolon in 25 Teilen Dichlorbenzol gelöst hinzu und erhitzt nun unter Anschluß von feuchter Luft etwa 2 Stunden lang auf 140° bis 150° im Ölbad am Kühler. Man läßt nun auf etwa 50°—60° erkalten, versetzt unter kräftigem Umschütteln mit Wasser, damit das Reaktionsprodukt nicht zusammenklumpt, neutralisiert mit Natronlauge und schüttelt mit Benzol aus. Zur Trennung vom Dichlorbenzol wurde die klare Benzolschicht mit konzentrierter Salzsäure im Scheidetrichter mehrere Male ausgeschüttelt, wobei 2-Chlor-6-methylchinolin leicht in Lösung geht und aus dieser Lösung mit Wasser und Natronlauge als feiner, aus Nadelchen bestehender weißer Niederschlag nahezu rein abgeschieden wird. Ausbeute etwa 9,5 g, Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmten mit den früher von O. Fischer<sup>2)</sup> erhaltenen Produkt überein.

**2-Brom-6-methylchinolin.** 5 g N-Methyl-p-Toluchinolon wurden in 6 g Dibrombenzol heiß gelöst und mit einer Auflösung von 6 g Phosphorpentabromid in 15—20 g p-Dibrombenzol zusammengebracht, dann verfährt man genau so, wie oben bei der Darstellung des 2-Chlor-6-methylchinolins beschrieben. Das resultierende weiße, krystallinische Produkt enthält zuweilen, besonders wenn das PBr<sub>5</sub> nicht frisch dargestellt ist und daher etwas Oxybromid enthält, kleine Mengen eines höher bromierten Körpers, der sich übrigens leicht durch seine Schwerlöslichkeit in Äther vom Monobromprodukt trennen läßt. Letzteres erhält man aus wenig Äther leicht in schönen dicken, prismatischen Säulen vom Schmp. 126°.

0,1819 g gaben 0,1532 g AgBr.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NBr:  
NBr 36,0

Gefunden:  
85,8%.

<sup>1)</sup> Diese gegen die bisherigen Methoden der Darstellung von N-Methylchinolonen etwas abgeänderte Methode erwies sich auch sonst, z. B. bei der Darstellung des N-Methylchinolons, der N-Methylbromchinolone usw. als praktisch. <sup>2)</sup> Ber. 32, 1305 (1899).

O. Fischer u. Guthmann:  $\alpha$ -Halogenderivate etc. 381

Die Substanz ist in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, auch in heißem Wasser, verflüchtigt sich mit Wasserdampf, riecht charakteristisch kokosnußartig; sie ist schwach basisch, löst sich aber leicht in konzentrierter Salzsäure. Aus dieser Lösung fällt alkoholische Quecksilberchloridlösung dünne büschelförmige Nadelchen vom Schmp. 169°.

Darstellung von 6-Nitro-2-chlorchinolin aus 6-Nitro-n-methylchinolon.

Bei der Nitrierung von N-Methyl- $\alpha$ -chinolon erhielt H. Decker<sup>1)</sup> das 6-Nitroprodukt, das wir nach dessen Verfahren darstellten. Wir erhielten aus 30 g Chinolon 35 g Nitrochinolon vom Schmp. 222°, fanden aber, daß sich der Schmelzpunkt offenbar infolge einer kleinen Beimengung nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 226° erhöhte. 10 g 6-Nitro-n-methyl- $\alpha$ -chinolon wurden mit 20 g p-Dichlorbenzol und 10 g trockenem  $\text{PCl}_5$  gemischt und unter Ausschluß von feuchter Luft 3 Stunden lang im Ölbad auf 150° erhitzt; dann kühlte man auf etwa 80° ab, gab Wasser hinzu, erhitzte noch eine Weile, um die an der Wandung etwa vorhandene zähe Masse abzulösen, versetzte mit Natronlauge und kühlte unter lebhaftem Schütteln rasch mit kaltem Wasser ab. Die so erhaltene grobpulverförmige Masse wird zur Trennung vom Dichlorbenzol entweder auf Ton getrocknet, dann zerrieben und mit Äther gewaschen, oder es wird das Dichlorbenzol mit Wasserdampf abgetrieben — das 6-Nitro-2-chlorchinolin ist nur sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf —. Das einmal aus Alkohol umkrystallisierte Nitroprodukt wog 9,5 g, ist aber noch nicht ganz rein, sondern enthält noch eine Beimengung, die erst nach öfterem Umkrystallisieren beseitigt wird, wobei schließlich der konstante Schmp. 235° beobachtet wurde. Das Produkt löst sich schwer in kaltem Äther und Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Pyridin, Aceton und heißem Alkohol.

0,0992 g gaben 11,8 ccm N bei 20° und 741 mm.

0,1258 g gaben 0,0857 g AgCl.

Berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ :

N	18,4
Cl	17,0

Gefunden:

18,5 %
16,9 „

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 64, 95.

Kocht man das 6-Nitro-2-chlorchinolin längere Zeit mit 10 Teilen konzentrierter Salzsäure, setzt dann Wasser hinzu und läßt abkühlen, so erhält man feine weiße Nadelchen vom Schmp.  $280^{\circ}$ , die mit dem bekannten Nitrocarbostyryl vom Schmp.  $283^{\circ}$  (6-Nitro-2-oxychinolin)<sup>1)</sup> wahrscheinlich identisch sind.

0,1401 g gaben 18,8 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 740 mm.

Berechnet für  $C_9H_6O_2N_2$ :  
N 14,7

Gefunden:  
14,8%.

#### Über den Einfluß der Nitrogruppen in den $\alpha$ -Halogenchinolinen auf deren Reaktionsfähigkeit.

Bekanntlich sind die  $\alpha$ -Halogenatome in den Pyridinen und Chinolinen mehr oder weniger leicht austauschbar, namentlich gegen OH- und  $NH_2$ -Gruppen. Es war nun zu erwarten, daß diese Reaktionsfähigkeit gesteigert werde durch Einführung von Nitrogruppen. Wir haben diesen Einfluß zunächst studiert für den Fall, daß die Nitrogruppe im Benzolkern des Chinolins eintritt. Zur Anwendung standen uns drei Nitrochlorchinoline zur Verfügung, nämlich 5-Nitro-2-chlorchinolin, 6-Nitro-2-chlorchinolin und 8-Nitro-2-chlorchinolin. Während das  $\alpha$ -Chloratom im 2-Chlorchinolin noch recht fest haftet und sich z. B. mit Ammoniak bzw. Chlorzinkammoniak erst nach langem Erhitzen auf  $200^{\circ}$ — $230^{\circ}$  unter Druck umsetzt, reagieren die oben genannten Nitrokörper mit konzentriertem Ammoniak schon bei  $150^{\circ}$ . Dabei zeigte sich, daß das 6-Nitro-2-chlorchinolin schwerer reagiert, da man zur vollständigen Umwandlung sehr lange Zeit (20 Stunden) braucht, während die beiden anderen nach viel kürzerer Zeit vollkommen umgewandelt waren. Die Nitrogruppe in der 5- bzw. 8-Stellung übt also einen stärkeren auflockernden Einfluß aus als in der 6-Stellung. Das 5- bzw. 8-Nitro-2-chloranilin gewannen wir durch Nitrieren von  $\alpha$ -Chlorchinolin.

10 g  $\alpha$ -Chlorchinolin werden in ein Gemisch von 50 g konzentrierter rauchender Salpetersäure und 50 g konzentrierter Schwefelsäure langsam unter Umschütteln eingetragen, dann etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und nach

<sup>1)</sup> Pollitz und Claus, dies. Journ. [2] 41, 44.



dem Erkalten in  $1\frac{1}{2}$  Liter Wasser eingetragen, wobei eine gelblich weiße Masse sich abscheidet, die man absaugt. Diese Masse enthält die beiden Nitrochlorchinoline, die man durch überhitzten Wasserdampf trennen kann, wobei sich das 5-Nitro-2-chlorchinolin allerdings sehr langsam verflüchtigt, während das 8-Nitro-2-chlorchinolin zurückbleibt. Der Wasserdampfstrom wurde zwecks Überhitzung durch ein mehrfach umgebogenes Kupferrohr geleitet, das mit einem mit Aluminiumgries gefüllten zylindrischen Gefäß umgeben war; dieser Apparat wurde auf  $250^\circ$  erhitzt. Man destilliert dann so lange, bis nichts mehr übergeht, jedoch ist es nötig, den Destillationsrückstand, der zu einer harten Masse zusammenklumpt, zu zerreiben und nochmals mit überhitztem Wasserdampf zu behandeln. Der flüchtige Nitrokörper schmolz nach der Reinigung aus Äther-Alkohol bei  $180^\circ$  und war identisch mit dem von Claus und Setzer<sup>1)</sup> beschriebenen 5-Nitro-2-chlorchinolin (Ananitro- $\alpha$ -chlorchinolin), das diese Forscher aus 5-Nitrocarbostyryl mit  $\text{PCl}_5$  gewonnen haben. Die Identität wurde auch dadurch bewiesen, daß unser Körper beim Kochen mit 10 Teilen konzentrierter Salzsäure hellgelbe Nadelchen ergab, die chlorfrei waren und nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei  $303^\circ$ — $304^\circ$  schmolzen. Das so gewonnene Nitrocarbostyryl ist nach seinem Verhalten mit dem 5-Nitrocarbostyryl identisch.

0,1888 g gaben 17,4 cem N bei  $19^\circ$  und 734 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ :	Gefunden:
N 14,7	14,7%.

Das nichtflüchtige Nitrochlorchinolin wurde aus absolutem Alkohol (Tierkohle) in großen gelben Nadeln vom Schmp.  $149^\circ$  rein gewonnen.

0,1861 g gaben 0,0939 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClO}_2\text{N}_2$ :	Gefunden:
Cl 17,06	17,1%.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu bestimmen, wurde auch dieser Körper mit etwa 10 Teilen konzentrierter Salzsäure längere Zeit gekocht. Beim Erkalten schieden sich nur sehr schwach gelb gefärbte Nadelchen eines salzsauren Salzes ab,

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 53, 895.

384 O. Fischer u. Guthmann:  $\alpha$ -Halogenderivate etc.

die beim Auswaschen mit Wasser durch Verlust von Salzsäure schön gelb werden. Die gelben Krystalle waren chlorfrei und schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 168°. Die in heißem Wasser gelöste Substanz gibt mit Kalilauge eine orangegelbe Färbung und es scheiden sich beim Abkühlen lange, orangefarbene, flache Nadeln ab. Mit Natronlauge erhält man ein gelbes, krystallinisches Salz. Nach diesen Eigenschaften ist das gewonnene Nitroprodukt als 8-Nitrocarbostyryl (Orthonitrocarbostyryl) identifiziert.<sup>1)</sup>

0,1549 g gaben 20,0 ccm N bei 20° und 741 mm.

Berechnet für  $C_9H_6O_2N_2$ :  
N 14,7

Gefunden:  
14,7 %

Damit ist erwiesen, daß das nichtflüchtige Chlornitrochinolin vom Schmp. 149° das 8-Nitro-2-chlorchinolin (Orthonitro- $\alpha$ -chlorchinolin) sein muß.

Verhalten der drei beschriebenen Nitrochlorchinoline gegen Ammoniak. Um glatte Ausbeuten zu erhalten, müssen die geschilderten Bedingungen genau eingehalten werden, namentlich die Temperaturen; werden diese zu hoch genommen, so entstehen viel harzige Nebenprodukte.

5-Nitro-2-aminochinolin. 1 Teil 5-Nitrochlorchinolin wurde mit 10 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak während 10 Stunden auf 140°—150° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten ließ man die Röhren noch einige Stunden lang liegen; man fand dann in denselben fast die ganze Menge des Aminoproduktes in verfilzten, langen, orangefarbenen Nadeln abgeschieden, die schon nach dem Auswaschen mit Wasser chlorfrei waren. Dem Filtrat entzieht Äther oder Benzol noch etwas von dieser Substanz. Der Körper wurde aus heißem Toluol in schön ausgebildeten dicken Prismen vom Schmp. 239° rein gewonnen. Das 5-Nitro-2-aminochinolin ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Pyridin, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther; es löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren mit gelblicher Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure farblos auf.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 41, 44; Ber. 22, 1711.

O. Fischer u. Guthmann:  $\alpha$ -Halogenderivate etc. 385

0,1526 g gaben 0,8195 g  $\text{CO}_2$  und 0,0492 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1810 g gaben 25,5 ccm N bei 20° und 742 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ :		Gefunden:
C	57,14	57,1 %
H	3,7	3,6 "
N	22,2	22,15 "

8-Nitro-2-aminochinolin. Ebenso dargestellt wie die vorige Verbindung, jedoch genügt hier ein Erhitzen auf 140° bis 150° während 6—7 Stunden. Man erhielt direkt in der Röhre abgeschieden kleine schwefelgelbe Krystalle, die aus Toluol derbe Krystalle vom Schmp. 159° ergaben. Das 8-Nitro-2-aminochinolin löst sich leicht in Pyridin, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Toluol, wenig in Äther, sehr schwer in Petroläther. Als starke Base löst es sich leicht in verdünnten Mineralsäuren.

0,1179 g gaben 0,2464 g  $\text{CO}_2$  und 0,0410 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ :		Gefunden:
C	57,1	57,0 %
H	3,7	3,9 "

Pikrat. Bringt man die alkoholischen Lösungen des Nitroaminokörpers und Pikrinsäure zusammen, so scheidet sich ein in kaltem Alkohol schwer lösliches, orange gefärbtes Salz aus, das aus kleinen, zu Drusen verwachsenen Krystallen besteht und nach gutem Auswaschen mit Alkohol den Schmp. 257° zeigte. Charakteristisch ist ferner das Quecksilberdoppelsalz, das man erhält, wenn man die Auflösung des Nitroaminokörpers in alkoholischer Salzsäure mit konzentrierter alkoholischer Sublimatlösung zusammenbringt. Es bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 216°.

8-Nitro-2-acetaminochinolin. Man kocht den Nitrokörper mit überschüssigem Acetanhydrid, bis die anfangs intensiv gelbe Lösung heller gelb geworden ist, gießt in Wasser und krystallisiert die nach einiger Zeit fest werdende Masse aus 30 prozent. Essigsäure um, wobei man weiße Nadelchen vom Schmp. 211° erhält. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Eisessig sowie in Pyridin, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie leicht verseift.

386 O. Fischer u. Guthmann:  $\alpha$ -Halogenderivate etc.

0,0879 g gaben 14,2 ccm N bei 20° und 789 mm.

Berechnet für  $C_{11}H_9O_2N_2$ :  
N 18,2

Gefunden:  
18,3 %

8-Nitro-2-benzoylaminochinolin. Dieses wurde in üblicher Weise durch Schütteln in Pyridinlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid gewonnen. Die Substanz wurde in heißem Alkohol gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, wieder aufgekocht und erkalten gelassen. Man gewann so große farblose, breite Nadeln vom Schmp. 166°. Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Benzol, schwerer in Äther und Ligroin.

0,1512 g gaben 19,1 ccm N bei 20° und 788 mm.

Berechnet für  $C_{10}H_9O_2N_2$ :  
N 14,38

Gefunden:  
14,8 %

6-Nitro-2-aminochinolin. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 1 Teil 6-Nitro-2-chlorchinolin mit 10 Teilen Ammoniak etwa 20 Stunden lang auf 150° unter Druck. Nach dem Abkühlen waren die Röhren erfüllt mit langen, intensiv gelben Nadeln, die nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert wurden, wobei schöne gelbe Prismen aus der nahezu farblosen Lösung anschossen. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Pyridin, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Ligroin und schmilzt bei 265°. In verdünnten Mineralsäuren und Eisessig löst sich die Substanz leicht und nahezu farblos auf.

0,0577 g gaben 11,6 ccm N bei 28° und 794 mm.

Berechnet für  $C_9H_8O_2N_2$ :  
N 22,2

Gefunden:  
22,4 %

### III. Über einige Derivate des Pyridins und Chinollins;

von

Ed. Steinhäuser und E. Diepolder.

O. Fischer fand im Jahre 1899 eine bequeme Darstellungsmethode für das 2-Chlorpyridin durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1-Methyl-2-pyridon. Bei der Wiederholung dieser Reaktion wurde ein Dichlorpyridin als Nebenprodukt erhalten, das bei energischerer Einwirkung des Phosphorpentachlorids entsteht. Die Eigenschaften dieses Dichlorpyridins stimmen mit keinem der bisher beschriebenen Dichlorpyridine überein.<sup>1)</sup>

O. Fischer und Seidel<sup>2)</sup> haben bei der Darstellung von 2-Brompyridin aus 1-Methyl-2-pyridon und Phosphorpentabromid ein Dibrompyridin als Nebenprodukt beobachtet, das man in größerer Menge im Rohr bei 150°—160° erhält. Beim Erhitzen dieses Dibrompyridins mit Chlorzinkammoniak und etwas Salmiak im Rohr auf 240° wurde eine bromhaltige, in feinen Blättchen krystallisierende Substanz erhalten, die bei 185° schmolz, aber wegen Mangel an Material nicht genauer untersucht werden konnte. Viel unverändertes Dibrompyridin wurde dabei zurückgewonnen.

Lieben und Heitinger<sup>3)</sup> erhielten 4-Jodpyridin aus 4-Chlorpyridin mit Jodwasserstoffsäure. Es wurde deshalb versucht, aus 2-Chlorpyridin mit Jodwasserstoffsäure das 2-Jodpyridin zu erhalten und als dieser Weg nicht zum Ziele führte, ließ man Natriumjodid in Acetonlösung bei 150°—170° auf 2-Chlorpyridin einwirken, aber die Erwartung, so zu dem leichter reagierenden 2-Jodpyridin zu gelangen, erfüllte sich nicht.

<sup>1)</sup> Höher chlorierte Pyridine entstehen nach W. J. Sell u. F. W. Dotson (Chem. Centr. 1898, I, S. 1300; II, S. 849) beim Erhitzen von Pyridin mit Phosphorpentachlorid im Schießrohr.

<sup>2)</sup> Ber. 32, 1803 (1899).

<sup>3)</sup> Wiener Mon. 6, 319 (1885).

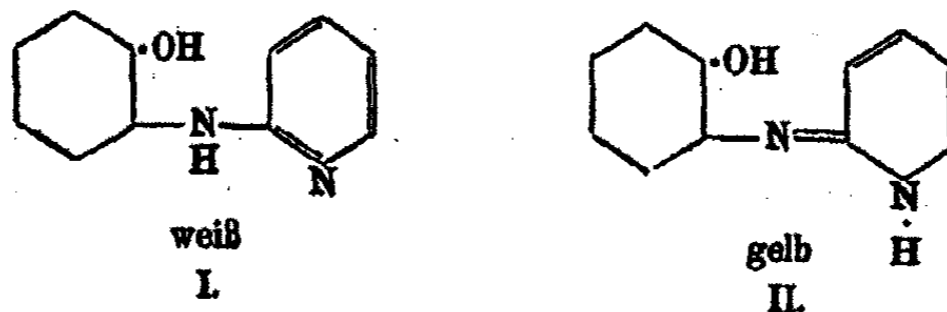
388 Steinhäuser u. Diepolder: Einige Derivate etc.

Aus dem 2-Chlorpyridin erhält man nach O. Fischer und Hörger<sup>1)</sup> mit Chlorzinkammoniak das 2-Aminopyridin. Davon wurden einige Kondensationsprodukte mit Aldehyden dargestellt, wobei sich zeigte, daß bei aliphatischen Aldehyden ein Molekül Aldehyd mit zwei Molekülen 2-Aminopyridin zusammentreten, während bei aromatischen Aldehyden ein Molekül Aldehyd mit einem Molekül Base reagiert. Eine Ausnahme bildet der Benzaldehyd, der sich gegen 2-Aminopyridin wie ein aliphatischer Aldehyd verhält.

Aus 2-Chlorpyridin und Anilin wurde von O. Fischer und Hörger<sup>2)</sup> das Pyridylphenylamin dargestellt. Es lag nahe, das 2-Chlorpyridin auf 2-Aminopyridin einwirken zu lassen, um so zu dem noch unbekanntem 2,2'-Dipyridylamin zu gelangen. Bei der Darstellung des Pyridylphenylamins wurde mit Erfolg Chlorzink angewandt, das hier versagte, dagegen führte ein Zusatz von Baryumoxyd zum Ziel.

In analoger Weise wurde dann das 2-Chlorpyridin mit o-Aminophenol unter Zusatz von Chlorzink oder Baryumoxyd im Rohr 6 Stunden lang auf 150°—160° erhitzt, dabei wurden aber nur unreine Produkte in schlechter Ausbeute erhalten. Auch das Verfahren von Ullmann<sup>3)</sup> mit Kupferbronze und Kaliumcarbonat, ebenso das Erhitzen von 2-Aminopyridin mit salzsaurem o-Aminophenol (unter Zusatz von Jod als Katalysator) führten nicht zum Ziel.

Erhitzt man aber o-Aminophenol mit 2-Chlorpyridin ohne Zusatz eines Kondensationsmittels im zugeschmolzenen Rohr auf 205°, so erhält man zwei Verbindungen, eine gelbe und eine weiße, in welchen vermutlich die beiden Isomeren:



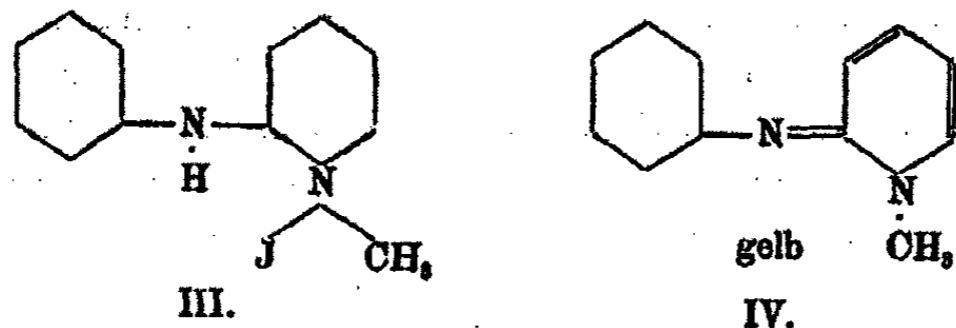
vorliegen. Die weiße Verbindung wurde nur in geringer Menge erhalten und soll noch näher untersucht werden.

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1801 (1899).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 1802.

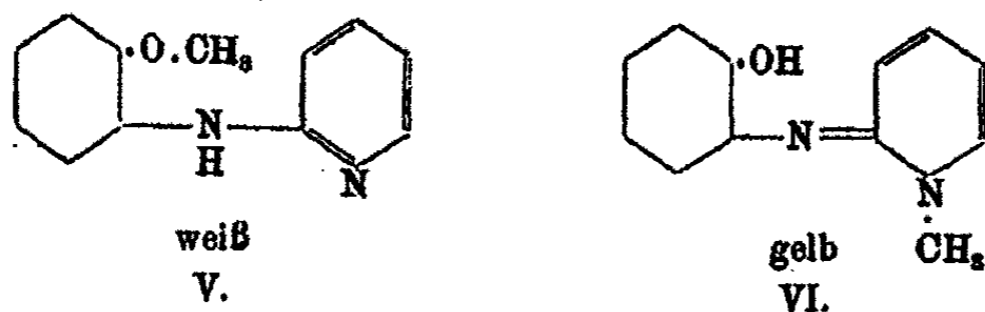
<sup>3)</sup> Ber. 33, 2211 (1905).

Für die Formel II spricht, daß aus dem Pyridylphenylaminjodmethylat III von O. Fischer und Hörger<sup>1)</sup> mit Natronlauge eine gelbe Base von der Formel IV erhalten wurde.



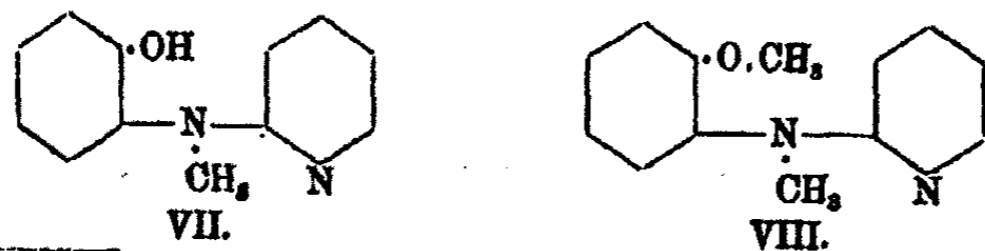
Eine weitere Stütze für diese Auffassung brachte das Studium der Verbindungen, die bei der Einwirkung von 2-Chlorpyridin auf o-Anisidin und Monomethyl-o-anisidin entstehen.

Erhitzt man 2-Chlorpyridin mit o-Anisidin und Baryumoxyd, so erhält man das erwartete 1-Methoxybenzol-2,2'-aminopyridin. Diese Substanz ist weiß, ihr kommt die Formel V zu.



Läßt man das Baryumoxyd weg und verfährt sonst ebenso, so entsteht ein salzsaures Salz, aus dem man eine isomere gelbe Base von der Formel VI erhält, die sich von der weißen Base auch durch ihre Löslichkeit in Natronlauge unterscheidet. Die Base der Formel V spaltet beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck die Methylgruppe ab und gibt 1-Oxybenzol-2,2'-imido-1,2'-dihydropyridin II, während die Base VI dadurch nicht verändert wird.

Man könnte noch annehmen, daß die Methylgruppe an den Stickstoff wandert, der die beiden Kerne verbindet, VII.

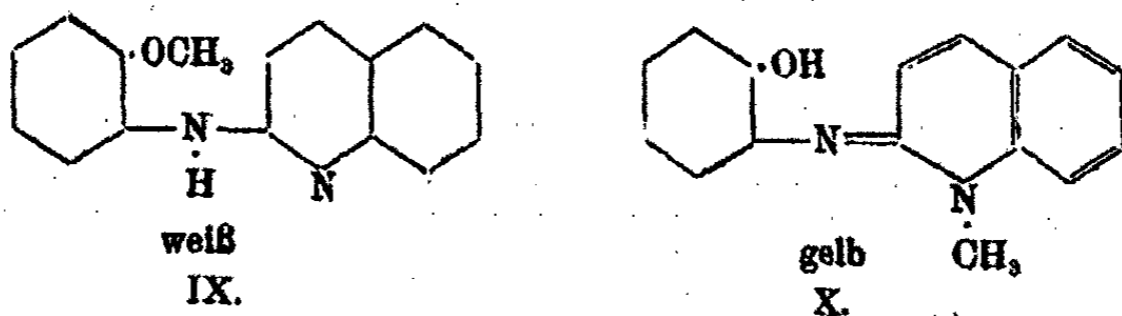


<sup>1)</sup> Ber. 32, 1300 (1899).

### 390 Steinhäuser u. Diepolder: Einige Derivate etc.

Um diese Annahme zu prüfen, wurde aus Monomethyl-o-anisidin und 2-Chlorpyridin das 1-Methoxybenzol-2,2'-methylaminopyridin VIII dargestellt, das beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr die Methylgruppe am Sauerstoff abspaltet und das 1-Oxybenzol-2,2'-methylaminopyridin VII gibt. Die gleiche Verbindung erhält man auch aus Monomethyl-o-aminophenol und 2-Chlorpyridin. Sie erwies sich außer durch die weiße Farbe auch durch ihre übrigen Eigenschaften als verschieden von dem gelben 1-Oxybenzol-2,2'-imido-1'-methyl-1',2'-dihydropyridin VI.

Analoge Verbindungen wurden auch aus dem 2-Chlorchinolin und o-Anisidin erhalten:



Doch ist die gelbe Base X nicht rein erhalten worden, es gelang bisher nicht, sie von dem beigemengten Chlorchinolin zu trennen.

Die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, die die beiden Kerne verbindenden Stickstoffatoms, ist offenbar der Grund für die gelbe Farbe einiger der beschriebenen Basen, denn sie tritt nur bei den Verbindungen auf, bei denen diese Doppelbindung möglich ist, während die anderen Derivate farblos sind.

#### Experimenteller Teil.

##### Mono- und Dichlorpyridin.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, kann man bei der Darstellung des 2-Chlorpyridins nach O. Fischer<sup>1)</sup> ein Dichlorpyridin als Nebenprodukt erhalten. Die Bedingungen, unter denen Dichlorpyridin entsteht, wurden festgestellt.

Erhitzt man 1-Methyl-2-pyridon, das mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphoroxchlorid verdünnt ist, mit der 2 $\frac{1}{2}$ -

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1299 (1899).



fachen Menge Phosphorpentachlorid 7 Stunden lang auf 160° (Badtemperatur) am Rückflußkühler, so erhält man nur 2-Chlorpyridin. Steigert man aber schließlich die Temperatur auf 200° oder setzt man nur wenig Phosphoroxychlorid hinzu, so bildet sich Dichlorpyridin. Mono- und Dichlorpyridin lassen sich durch verdünnte Salzsäure (1 Teil Säure auf 3 Teile Wasser) leicht trennen. Das Monochlorpyridin geht in Lösung, während das Dichlorpyridin ungelöst bleibt und zu weißen Krystallen erstarrt, die man abfiltriert.

Phosphortrichlorid wirkt auf 1-Methyl-2-pyridon beim Erhitzen im offenen Gefäß nicht ein, bei höherer Temperatur, im zugeschmolzenen Rohr, wurde nur der fünfte Teil in 2-Chlorpyridin übergeführt.

Das Dichlorpyridin wurde aus schwach erwärmtem Alkohol, unter Zusatz von Wasser, in weißen Kryställchen erhalten, die bei 59°—60° schmelzen. Es riecht stark, süßlich und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig.

(Die Analysenzahlen gingen leider verloren.)

Berechnet für $C_6H_6NCl_2$ :		Gefunden:
C	40,54	40,20 %
H	2,03	2,5 "
Cl	47,94	47,91 "

Quecksilberdoppelsalz. Es fällt aus der Lösung des Dichlorpyridins in verdünntem Alkohol mit Quecksilberchloridlösung aus. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es weiße Nadelchen, die bei 192°—193° schmelzen. Das Salz riecht nach Dichlorpyridin und verliert andauernd langsam an Gewicht.

0,3172 g gaben 0,1210 g HgS.

Berechnet für $C_6H_6Cl_2 \cdot HgCl_2$ :		Gefunden:
Hg	47,70	48,01 %

#### Kondensation von 2-Aminopyridin mit Aldehyden.

##### Chloral-dipyridylamin.

(Trichloräthyliden-dipyridylamin.)

Chloral reagiert lebhaft mit 2-Aminopyridin. Das Gemisch wurde noch einige Zeit lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die so erhaltene hellbraune, glasartige Masse wurde beim Kochen mit Benzol krystallinisch. Aus Ligroin krystallisierte das

### 392 Steinhäuser u. Diepolder: Einige Derivate etc.

Kondensationsprodukt in feinen weißen Nadelchen, welche bei 160° schmelzen.

0,1282 g gaben 0,1784 g AgCl.

Berechnet für  $C_{12}H_{11}N_4Cl_2$ :  
Cl 88,5

Gefunden:  
88,46 %.

#### Benzal-dipyridylamin.

Äquimolekulare Mengen von 2-Aminopyridin und frisch destilliertem Benzaldehyd wurden unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Zur Reinigung wurde das Kondensationsprodukt aus Ligroin, unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhielt man feine, rosettenförmig gruppierte Nadelchen, die bei 105°—106° schmolzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, Äther und Wasser.

0,1477 g gaben 0,8992 g  $CO_2$  und 0,0772 g  $H_2O$ .

0,1985 g gaben 0,5817 g  $CO_2$  und 0,1020 g  $H_2O$ .

0,1566 g gaben 26 ccm N bei 19° und 738 mm.

0,1198 g gaben 22 ccm N bei 19° und 729 mm.

Berechnet für  $C_{17}H_{16}N_4$ :

C 78,9  
H 5,8  
N 20,8

Gefunden:

78,7 78,8 %  
5,85 5,8 „  
20,1 20,58 „

#### o-Oxybenzal-pyridylamin.

Dieses Kondensationsprodukt wurde von O. Fischer<sup>1)</sup> schon kurz erwähnt. Es wurde noch einmal dargestellt und aus Petroläther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde etwas niedriger bei 66°—67°, statt bei 69° gefunden.

0,1668 g gaben 0,4442 g  $CO_2$  und 0,0804 g  $H_2O$ .

0,1566 g gaben 19 ccm N bei 19° und 743 mm.

Berechnet für  $C_{12}H_{10}ON_2$ :

C 72,72  
H 5,05  
N 14,17

Gefunden:

72,62 %  
5,38 „  
14,19 „

#### 2,2'-Dipyridylamin.

Ein inniges Gemisch von 1 g Aminopyridin, 1,2 g Chlorpyridin und 2 g Baryumoxyd wurde im Schießrohr 8 Stunden

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1901 (1899).

Steinhäuser u. Diepolder: Einige Derivate etc. 393

lang auf  $200^{\circ}$ — $220^{\circ}$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging etwas unverändertes Chlorpyridin über und dann ein Gemisch von Aminopyridin und Dipyridylamin. Die Destillate wurden mit Natronhydrat stark alkalisch gemacht, wobei sie sich trübten und mit Äther ausgeschüttelt. Das beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Gemisch kann man durch Destillation im luftverdünnten Raume trennen. Unter  $100^{\circ}$  geht hauptsächlich Aminopyridin über, dann destilliert das Dipyridylamin, das man durch Krystallisation aus Petroläther rein erhält. Das Dipyridylamin ist mit Wasserdampf schwer flüchtig, man erhält deshalb große Flüssigkeitsmengen. Es ist am zweckmäßigsten, dieses Destillat mit Natriumhydroxyd stark alkalisch zu machen und einen Tag lang stehen zu lassen, dann scheidet sich das Dipyridylamin in feinen Nadeln aus. Zur Analyse wurde es aus Petroläther umkrystallisiert und so in Nadeln und Prismen erhalten, die bei  $94^{\circ}$ — $95^{\circ}$  schmolzen.

0,1819 g gaben 0,4705 g  $\text{CO}_2$  und 0,087 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2018 g gaben 48,6 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 744 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3$ :

C 70,2

H 5,8

N 24,5

Gefunden:

70,5 %

5,85 "

24,7 "

Das salzsaure Salz erhält man aus der Lösung des Dipyridylamins in alkoholischer Salzsäure auf Zusatz von Äther in weißen Nadelchen, die bei  $108^{\circ}$  sintern und bei  $115^{\circ}$  schmelzen.

0,0254 g gaben 0,0178 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ :

Cl 17,0

Gefunden:

16,7 %

Das Quecksilberchloriddoppelsalz erhält man aus Alkohol in weißen Nadeln, die bei  $200^{\circ}$  schmelzen. Nach dem Trocknen im Toluolbad schmolz es bei  $206^{\circ}$ . Beim Kochen mit Wasser zerfällt es.

0,2483 g gaben 0,1594 g  $\text{HgS}$ .

0,2400 g gaben 0,1558 g  $\text{HgS}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3 \cdot 2\text{HgCl}$ :

Hg 56,2

Gefunden:

55,7 55,8 %

### 394 Steinhäuser u. Diepolder: Einige Derivate etc.

Das Golddoppelsalz erhält man aus schwach salzsaurer Lösung in gelben, feinen, in Büscheln angeordneten Nadelchen. Nach dem Trocknen im Toluolbad schmolz es bei 245°.

0,0869 g gaben 0,0887 g Au.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ :	Gefunden:
Au 88,6	88,8 %.

Das Platindoppelsalz fällt als ockergelber Niederschlag aus, wenn man eine heiße Lösung von salzsaurem Dipyridylamin zu einer warmen Lösung von Platinchlorid gibt. Unter dem Mikroskop erscheint es in Sternchen, die aus feinen Nadelchen bestehen. Bei 185° beginnt es zu sintern und schmilzt bei 160° unter Schwarzfärbung.

0,0869 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,022 g Pt.

0,1307 g (im Vakuumexsiccator getrocknet) gaben 0,0888 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_8N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ :	Gefunden:
Pt 25,9	25,8 25,9 %.

Das Pikrat erhält man aus verdünntem Alkohol in feinen, hellgelben, büschelförmig zusammengelagerten Nadelchen, die bei 215° sintern und bei 225° schmelzen.

0,1147 g gaben 21,5 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ :	Gefunden:
N 21,0	21,2 %.

#### Benzol-2-imido-1-methyl-1,2-dihydropyridin.

(N-Methyldihydropyridin-2-phenylimid).

(Formel IV).

Läßt man überschüssiges Jodmethyl auf 2-Phenylaminopyridin im Schießrohr einige Stunden lang bei 100° einwirken, so erhält man das 2-Phenylaminopyridinjodmethylat, das schon von O. Fischer und Hörger<sup>1)</sup> aus 2-Jodpyridinjodmethylat und Anilin dargestellt wurde.

Das farblose 2-Phenylaminopyridinjodmethylat löst sich leicht in Wasser und scheidet mit Natronlauge ein gelbes Öl ab, das bald zu gelben Krystallen erstarrt. Diese Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sie sintert bei 60° und schmilzt bei 67°. In den gebräuchlichen organischen Lösungs-

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1300 (1899).

mitteln löst sie sich leicht, unlöslich ist sie in Wasser. Diese Base ist sauerstofffrei.

0,1800 g gaben 0,8716 g  $\text{CO}_2$  und 0,0806 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0988 g gaben 18,2 ccm N bei  $17^\circ$  und 740 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2$ :

C 78,8

H 6,5

N 15,2

Gefunden:

78,0%

6,9 „

15,3 „

#### 1-Oxybenzol-2,2'-imido-1',2'-dihydropyridin.

Molekulare Mengen o-Aminophenol und 2-Chlorpyridin wurden im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden lang auf  $205^\circ$  erhitzt. Der Inhalt des Rohres war dann ein bräunliches, an einigen Stellen blau gefärbtes Glas. Er wurde in Wasser gelöst. Die von etwas Harz abfiltrierte Lösung wurde mit Soda versetzt. Mit Wasserdampf ging nur ganz wenig unverändertes Chlorpyridin über. Der Destillationsrückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete und eingedampfte Lösung schied nach Zusatz von Petroläther einen braunen Sirup ab, von dem abgegossen wurde. Auf weiteren Zusatz von Petroläther krystallisierten rote Prismen, neben einer weißen Substanz aus. Durch vorsichtige Behandlung mit Äther, der die roten Krystalle rascher löst, kann man eine annähernde Trennung erreichen. Diese ätherische Lösung der roten Krystalle wurde mit Tierkohle bedeutend heller, sie gab nach dem Zusatz von Petroläther eine Krystallisation schön gelb gefärbter Prismen, die bei  $87^\circ$ — $89^\circ$  schmolzen.

Aus dem oben erwähnten braunen Sirup, der nach einiger Zeit erstarrte, gewann man durch kurzes Waschen mit Äther die Hauptmenge des weißen Nebenproduktes. Es schmolz bei  $154^\circ$ . Wegen Mangel an Material konnte es bisher noch nicht genauer untersucht werden. Wahrscheinlich ist die weiße Verbindung das 1-Oxybenzol-2,2'-aminopyridin (I) und die gelbe das 1-Oxybenzol-2,2'-imido-1',2'-dihydropyridin (II), wie in der Einleitung schon erwähnt wurde.

Die Analyse der gelben Substanz.

0,1666 g gaben 0,4882 g  $\text{CO}_2$  und 0,0806 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1108 g gaben 14,8 ccm N bei  $16^\circ$  und 735 mm.

396 Steinhäuser u. Diepolder: Einige Derivate etc.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2$ :		Gefunden:
C	70,9	70,9 %
H	5,4	5,4 "
N	15,0	15,8 "

1-Methoxybenzol-2,2'-aminopyridin.

Berechnete Mengen o-Anisidin und 2-Chlorpyridin wurden mit Baryumoxyd 8 Stunden lang im geschmolzenen Rohr auf  $210^\circ$  erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Als das unveränderte Ausgangsmaterial entfernt war, wurde mit überhitztem Wasserdampf das 1-Methoxybenzol-2,2'-aminopyridin übergetrieben. Es scheidet sich im Destillat in weißen, auch etwas rötlich gefärbten Blättchen ab. Aus Ligroin krystallisiert es in weißen, wohl ausgebildeten Rhomboedern, die bei  $92^\circ$  schmelzen.

0,1854 g gaben 0,8572 g  $CO_2$  und 0,0786 g  $H_2O$ .  
0,1806 g gaben 22,2 ccm N bei  $19^\circ$  und 744 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2$ :		Gefunden:
C	72,0	71,95 %
H	6,0	6,49 "
N	14,0	14,07 "

Das salzsaure Salz erhält man aus der alkoholischen Lösung mit Äther in feinen weißen Prismen, die bei  $170^\circ$  sintern und bei  $175^\circ$  schmelzen.

0,1780 g gaben 0,1094 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2 \cdot HCl$ :		Gefunden:
Cl	15,01	15,21 %

Das Nitrosamin scheidet sich aus der essigsäuren, mit Eis gekühlten Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit in weißen Flocken aus. Aus verdünntem Alkohol erhält man es in weißen Nadel-Sternchen, die bei  $121^\circ$  schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Nitrosamin mit grüner, blaugesäunter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Es gibt die Liebermannsche Reaktion.

0,0908 g gaben 17,6 ccm N bei  $18^\circ$  und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_2$ :		Gefunden:
N	18,8	18,4 %

Erhitzt man das 1-Methoxybenzol-2,2'-aminopyridin mit konzentrierter Salzsäure 8 Stunden lang unter Druck auf  $195^\circ$ ,

so wird die Methylgruppe abgespalten. Man erhielt aber dabei nicht das weiße 1-Oxybenzol-2,2'-aminopyridin, sondern eine gelbe Base, die identisch war mit 1-Oxybenzol-2,2'-imino-1',2'-dihydropyridin, das auch aus o-Aminophenol und 2-Chlorpyridin erhalten und weiter oben schon beschrieben wurde. Es kristallisierte aus Petroläther in gelben, moosartig gruppierten Nadelchen und schmolz zwischen 85° und 88°. In Natronlauge ist es leicht löslich.

0,1482 g gaben 0,3746 g CO<sub>2</sub> und 0,0785 g H<sub>2</sub>O.  
0,0954 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 780 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	70,9	71,8 %
H	5,4	5,7 "
N	15,0	15,22 "

#### 1-Oxybenzol-2,2'-imido-1'-methyl-1',2'-dihydropyridin (VI).

Das salzsaure Salz dieser Base wurde erhalten, als berechnete Mengen o-Anisidin und 2-Chlorpyridin 8 Stunden lang im Rohr auf 210°—215° erhitzt wurden. Der Rohrinhalt, ein bräunlich gefärbtes Glas, wurde bald kristallinisch. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man das Salz rein. Weiße, blattförmig zusammengelagerte Nadeln, die bei 245° sintern und bei 255° schmelzen.

0,1550 g gaben 0,0938 g AgCl (nach Carius).  
0,0989 g gaben 0,057 g AgCl (direkt gefällt).

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>2</sub> .HCl:		Gefunden:
Cl	15,01	14,97 15,02 %

Die Base erhält man aus dem salzsauren Salz mit Natriumcarbonat. Aus Ligroin kristallisiert sie in büschelförmig angeordneten, schwach gelb gefärbten Nadeln. Diese Verbindung löst sich leicht in Natronlauge. Sie schmilzt bei 159°. Zur Elementaranalyse wurde sie noch aus Petroläther umkristallisiert.

0,2474 g gaben 0,6512 g CO<sub>2</sub> und 0,1412 g H<sub>2</sub>O.  
0,1512 g gaben 18,9 ccm N bei 18° und 784 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	72,0	71,8 %
H	6,0	6,88 "
N	14,0	14,14 "

398 Steinhäuser u. Diepolder: Einige Derivate etc.

1-Methoxybenzol-2,2'-methylaminopyridin (VIII).

Berechnete Mengen Methyl-o-anisidin, 2-Chlorpyridin und Baryumoxyd wurden 16 Stunden lang auf 250° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Natronlauge versetzt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die mit Äther isolierte Base war ein Öl, das zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde, es ging bei 155°—175°, schwach gelb gefärbt, über. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank erstarrte es zu einer weißen krystallinischen Masse, in der rhomboedrische Krystalle bemerkbar waren. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Wasser, war diese Verbindung sehr leicht löslich. Sie sintert bei 25° und schmilzt bei 30°.

0,1866 g gaben 0,4939 g CO<sub>2</sub> und 0,1124 g H<sub>2</sub>O.

0,1447 g gaben 0,386 g CO<sub>2</sub> und 0,0886 g H<sub>2</sub>O.

0,1695 g gaben 19,1 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>:

C 72,9

H 6,5

N 18,1

Gefunden:

72,2 72,8 %

6,74 6,8 "

12,97 "

Das Pikrat erhält man aus Alkohol als gelbe, derbe Nadeln in Büscheln. Beginnt bei 180° zu sintern und schmilzt bei 143°.

0,1095 g gaben 15,4 ccm N bei 15° und 744 mm.

Berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>:

N 16,4

Gefunden:

16,8 %.

1-Oxybenzol-2,2'-methylaminopyridin (VII).

Das 1-Methoxybenzol-2,2'-methylaminopyridin spaltet beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 170° die Methylgruppe am Sauerstoff ab und gibt das 1-Oxybenzol-2,2'-methylaminopyridin. Es wurde mit Äther isoliert und als weiße Krystallmasse erhalten. Aus Ligroin krystallisiert es in derben weißen Prismen, die in Pyramidenflächen endigen. Schmp. 153°.

Die gleiche Substanz entstand, als 2-Chlorpyridin mit Monomethyl-o-aminophenol und Baryumoxyd 8 Stunden lang auf 205° erhitzt wurde. Von unverändertem Monomethyl-o-aminophenol kann sie durch Auskochen mit Wasser befreit



Steinhäuser u. Diepolder: Einige Derivate etc. 399

werden. Die reine Verbindung gibt mit Eisenchloridlösung keine Rotfärbung.

0,1648 g gaben 0,4842 g CO<sub>2</sub> und 0,0981 g H<sub>2</sub>O.  
0,1050 g gaben 18,1 ccm N bei 18° und 744 mm.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	72,0	71,9 %
H	6,0	6,8 „
N	14,0	14,8 „

Im Anschluß an diese Versuche wurde noch das Verhalten von 2-Chlorchinolin gegen o-Anisidin studiert.

1-Methoxybenzol-2,2'-aminochinolin (IX).

Diese Verbindung erhielt man durch sechsständiges Erhitzen berechneter Mengen 2-Chlorchinolin mit o-Anisidin bei Gegenwart von Baryumoxyd im zugeschmolzenen Rohr auf 190°—200°. Der Rohrinhalt wurde mit verdünnter Salzsäure herausgelöst und nach dem Alkalischemachen mit Äther ausgeschüttelt. Das beim Abdestillieren des Äthers erhaltene Öl erstarrte im Vakuumexsiccator. Die Krystalle wurden auf Ton gestrichen und aus Petroläther umkrystallisiert. Weiße Prismen und Würfel, die bei 100° schmelzen, sofort wieder erstarren und dann bei 118° wieder schmelzen.

0,1840 g gaben 0,8762 g CO<sub>2</sub> und 0,0671 g H<sub>2</sub>O.  
0,1828 g gaben 18,5 ccm N bei 21° und 787 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	76,8	76,57 %
H	5,6	5,6 „
N	11,2	11,4 „

Das Nitrosamin erhält man aus der essigsauren Lösung der Base mit Natriumnitrit unter Kühlung. Es krystallisiert aus Alkohol in Drusen, die aus Nadelchen bestehen. Schmilzt unscharf bei 120°. Zeigt die Liebermannsche Reaktion.

Das Pikrat ist in Alkohol und Wasser schwer löslich. Es bildet schöne gelbe Nadeln, die bei 215° sintern und bei 220° schmelzen.

0,0898 g gaben 5,2 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:
N	14,6	14,9 %

400 Steinhäuser u. Diepolder: Einige Derivate etc.

1-Oxybenzol-2,2'-imido-1'-methyl-1',2'-dihydrochinolin.

Erhitzt man 2-Chlorchinolin mit *o*-Anisidin ohne Zusatz eines Kondensationsmittels 6 Stunden lang im Rohr auf 190° bis 205°, so entsteht ein salzsaures Salz, aus dem die Base als gelbes Öl gewonnen wurde, das nach längerem Stehen im Vakuum zum Erstarren gebracht werden konnte. Aus Ligroin gewinnt man gelbe Rhomboeder und Prismen, die unscharf bei 90°—135° schmelzen. In Natronlauge löst sich die Substanz in der Hitze. Eine Stickstoffbestimmung gab keinen stimmenden Wert. Die Verbindung ist bisher nicht rein erhalten worden, es unterliegt aber wohl keinem Zweifel mehr, daß unter gleichen Bedingungen das 2-Chlorchinolin mit *o*-Anisidin analog dem 2-Chlorpyridin reagiert.

