

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1922 . Jun.-Okt. 1922.

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.

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 104

Volume 68

***Berlin* 1922**

~~2774~~

Mg 110. VII-VIII

C_Pm 127

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW



BAND 104.

LEIPZIG, 1922.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

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

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“
bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius
Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 104.

(Neue Folge.)

Erstes bis drittes Heft.

(Juni 1922.)

	Seite
Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.	
J. Bredt: Über Camphen-epi-sec-carbonsäure, ihre Entstehung aus Bornylen-epi-carbonsäure und ihre Umwandlung in sec- β -Hydroxycamphan-epi-carbonsäure und δ -Hydroxycamphan-epi-carbonsäure (ortho- und para-Borneolcarbonsäure)	1
Walther Dilthey (mitbearbeitet von J. Nüsslein, Heinr. Meyer, H. Kaffer): Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. IV	28
Max Trautz und Karl Winkler: Die Reindarstellung des Trimethylens	37
Max Trautz und Karl Winkler: Die Reindarstellung des Propylens	44
Max Trautz und Karl Winkler: Fragen der organischen Chemie. I	53
Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane	80

Viertes bis sechstes Heft.

(August 1922.)

	Seite
Alfred Eckert und Rudolf Endler: Chlorierung des Hydrochinons	81
Alfred Eckert, Fritz Seidel und Gertrud Endler: Über Phenylcarbazol	85
Alfred Eckert und Gertrud Endler: Über hochkondensierte Derivate	91
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.	
1. Otto Fischer (mitbearbeitet von Wolfgang Meier, H. Schwappacher und H. Kracker): Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminoazokörper mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (I) . . .	102
2. O. Fischer und Martin Bollmann: Beiträge zur Bildung und Eigenschaften des Fluoresceins . . .	123
Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Über neue Synthesen der Isoferulasäure	132
A. Heiduschka und P. Roser: Über die Zusammensetzung des Buchenkernöles (<i>Oleum fagi silvaticae</i>)	137

Siebentes bis neuntes Heft.

(Oktober 1922.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.	
Hans Meerwein: Über bicyclische und polycyclische Verbindungen mit Brückenbindung. Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und seine Abkömmlinge. Mitbearbeitet von Franz Kiel, Gustav Klösgen und Edwin Schoch. II. Abhandl.	161
B. Rasso und K. Hoffmann: Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle	207
Erich Müller: Berlinerblau und Turnbillsblau. V	241



Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule Aachen.

1770/3

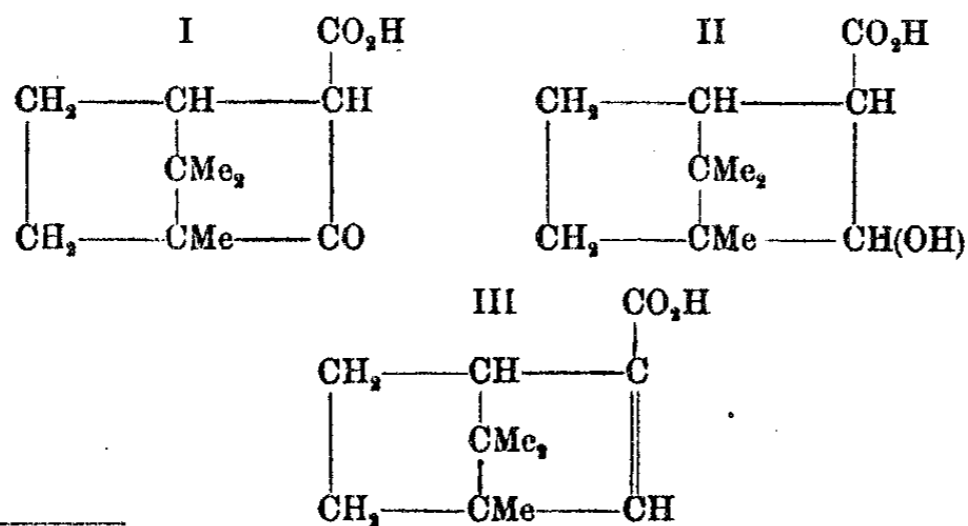
**Über Camphen-epi-sec-carbonsäure,
ihre Entstehung aus Bornylen-epi-carbonsäure und ihre
Umwandlung in sec- β -Hydroxycamphan-epi-carbonsäure
und δ -Hydroxycamphan-epi-carbonsäure (ortho- und
para-Borneolcarbonsäure).**

Von

J. Bredt.

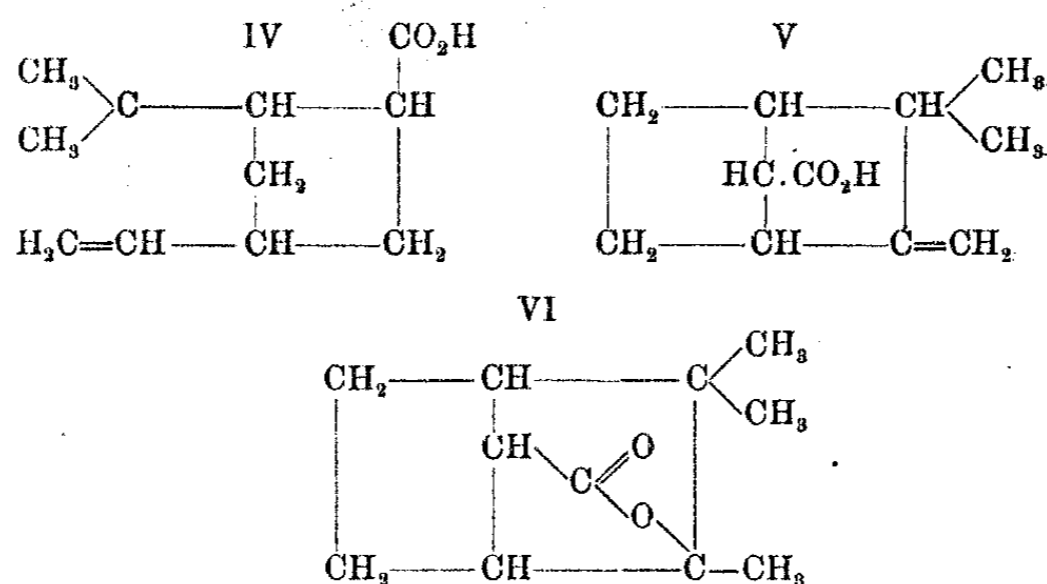
(Eingegangen am 2. Februar 1921.)

Von Bredt und Sandkuhl¹⁾ wurde gezeigt, daß die aus der Camphocarbonsäure (I) durch elektrolytische Reduktion an einer Quecksilberamalgamkathode gewonnenen cis- und cis-trans-Borneolcarbonsäuren (II) durch Wasserabspaltung ausschließlich zur Bornylencarbonsäure (III) und nicht zu einer Camphencarbonsäure führen:



¹⁾ Ann. Chem. 348, 200 (1906); vgl. dies. Journ. [2] 84, 792 (1911); Ann. Chem. 366, 1 (1909).

Gleichzeitig¹⁾ wurde die Bildung von zwei Camphencarbonsäuren (IV) und (V) aus Bornylencarbonsäure durch intramolekulare Atomverschiebungen als wahrscheinlich vorausgesagt, deren eine die Camphen-meso-sec-carbonsäure (V) in Form des isomeren Lactons (VI) sich bereits damals gewinnen ließ²⁾:



Es ist nunmehr gelungen, auch die isomere Camphen-epi-sec-carbonsäure (IV) zu erhalten.

Bredt und Sandkuhl³⁾ fanden, daß sich Bornylencarbonsäure mit Bromwasserstoff je nach der Art und der ionisierenden

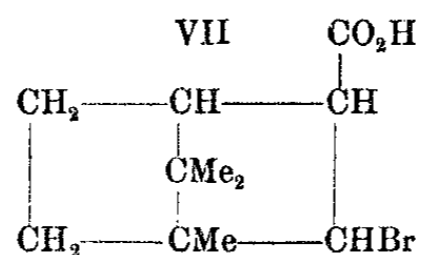
¹⁾ Ann. Chem. 366, 36 und 47 (1909).

²⁾ Wenn Houben und Willfroth in ihrer Abhandlung über Camphencarbonsäure aus Chlor-*allo*-Camphancarbonsäure [Ber. 46, 2286 (1913)] sagen: „Die α -Chlor-*allo*-camphancarbonsäure verhält sich also bei der Chlorwasserstoffentziehung ganz anders als die von Bredt und Sandkuhl untersuchte β -Chlor-*ortho*-camphancarbonsäure, denn diese aus der Camphocarbonsäure über die Borneolcarbonsäure dargestellte Säure spaltet ganz normal Chlorwasserstoff ab unter Bildung von Bornylencarbonsäure“, so ist diese Angabe dahin zu ergänzen, daß neben Bornylencarbonsäure schon damals in Hauptmenge durch Camphenumlagerung das Lacton (VI) erhalten und wegen seiner Beziehung zum Camphen „ γ -Oxyhydrocamphensäurelacton“ genannt wurde. Die Halogenverbindungen verhalten sich eben, wie hier weiter gezeigt werden soll, anders als die Oxysäuren, welche durch Wasserabspaltung ausschließlich zur Bornylencarbonsäure führen.

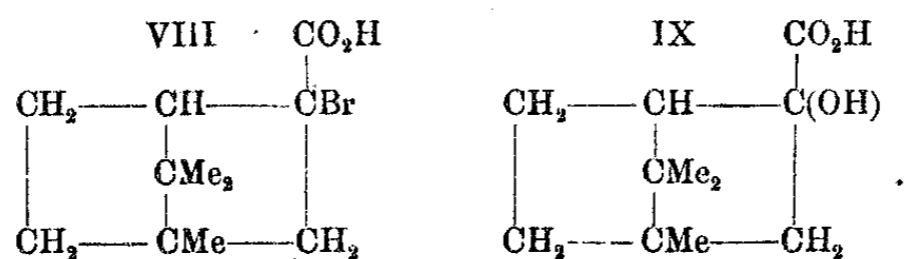
NB. Die von mir (a. a. O.) als *ortho*-Camphancarbonsäure bezeichnete Verbindung soll, um Mißverständnisse zu vermeiden, *epi*-Camphancarbonsäure genannt werden. Über die Nomenklatur siehe am Schluß dieser Abhandlung. B.

³⁾ Ann. Chem. 366, 39 (1909).

Wirkung des betreffenden Lösungsmittels zu verschiedenartigen Hydrobromiden vereinigt. Sie ließen eine konzentrierte Eisessig-Bromwasserstofflösung auf die ungesättigte Säure einwirken und erhielten als normales Hauptprodukt sec- β -Bromcamphan-epi-carbonsäure:



Wurde aber die Bornylencarbonsäure mit konzentriertem wäßrigen Bromwasserstoff bei 0° geschüttelt, so entstand neben dieser Bromcamphancarbonsäure ein isomeres Hydrobromid, das bei 157° schmolz und beim Erwärmen mit einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung eine Oxysäure vom Schmp. 176° gab, diese war mit keiner der beiden bekannten stereoisomeren Borneolcarbonsäuren (II) identisch; daß sie auch nicht als eine der zwei anderen noch möglichen raumisomeren Borneolcarbonsäuren anzusprechen war, ergab sich besonders daraus, daß bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Camphersäure entstand. Der leichte Austausch des Bromatoms gegen die Hydroxylgruppe ist bekanntlich für α -Halogencarbonsäuren charakteristisch, es lag daher am nächsten, die Oxysäure vom Schmp. 176° als α -Oxysäure (IX) aufzufassen:



Dementgegen zeigte sich aber, daß bei der Destillation dieser Oxysäure mit Bleisuperoxyd kein Epicampher auftrat¹⁾ und wie schon hervorgehoben, bei der Oxydation mit Salpetersäure sich auch keine Camphersäure bildete. Der positive Beweis gegen die Annahme einer α -Stellung wurde von Bredt und Sand-

¹⁾ Die α -Oxycamphancarbonsäure, welche zum Epicampher führt, ist später [dies. Journ. [2] 89, 213 (1914)] dargestellt worden.

kuhl¹⁾ durch Reduktion der entsprechenden gebromten Säure geführt. Ausgehend von der Formel (VIII) hätte sie zu derselben Camphan-sec-epi-carbonsäure vom Schmp. 90—91° führen müssen, wie solche aus β -Bromcamphancarbonsäure (Formel VII) erhalten wurde. Es entstand aber eine isomere Säure vom Schmp. 209°.

Hierzu sei folgendes bemerkt:

Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an α, β -ungesättigte Carbonsäuren gehorcht im allgemeinen der Regel von Erlenmeyer sen., nach welcher das Halogen in die β -Stellung zum Carboxyl tritt. Doch ist diese Regel nicht ohne Ausnahme. So gibt die der Zimtsäure isomere Atropasäure, bei der Behandlung mit Bromwasserstoff, sowohl in β - als auch in α -Stellung zum Carboxyl bromierte Derivate, und zwar wie Merling²⁾ zeigte, in Abhängigkeit von der angewandten Temperatur. Ferner kann mit der Anlagerung von Halogenwasserstoff an ungesättigte Carbonsäuren eine Umlagerung verbunden sein. So bildet die beim Behandeln der α -Campholytsäure mit verdünnter Schwefelsäure entstehende β -Campholytsäure bei der Einwirkung von konzentriertem wäßrigen Bromwasserstoff die α -Campholytsäure zurück.³⁾ Andererseits wird α -Campholytsäurenitril durch konzentrierte Säuren, besonders durch Jodwasserstoff, in das Nitril der β -Campholytsäure übergeführt.⁴⁾

Was nun die Anlagerung von Bromwasserstoff an Bornylen-carbonsäure betrifft, so kann sie gemäß dieser Auseinandersetzung nach drei Richtungen stattfinden. Sie kann einmal normal erfolgen, wie es bei der Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel für den Bromwasserstoff geschieht, und liefert dann β -Bromcamphancarbonsäure (Formel VII); sie kann zweitens anormal erfolgen und, wie im Fall der Atropasäure, zu einem das Bromatom in α -Stellung zum Carboxyl enthaltenden Additionsprodukt führen, drittens kann die Addition mit einer Änderung des Kohlenstoffgerüsts der Bornylen-carbonsäure durch Atomverschiebung verbunden sein.

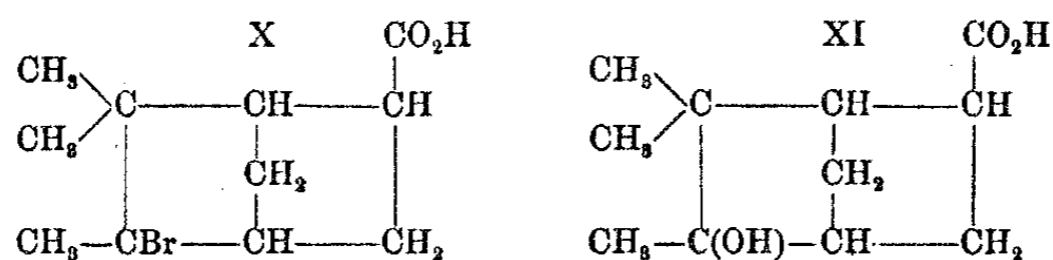
¹⁾ Ann. Chem. 366, 60 (1909).

²⁾ Ber. 14, 830 (1881); Ann. Chem. 209, 1, 13, 21 (1881); 246, 320 (1891).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 374 (1900).

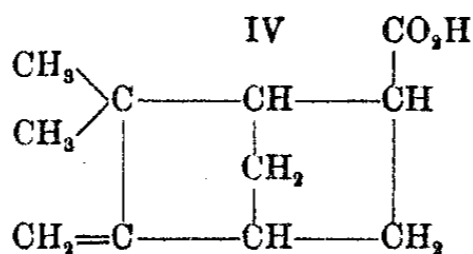
⁴⁾ Compt. rend. 119, 799 (1894); 120, 927 (1895); Ber. 28, 1082 (1895).

Nur die letzte Annahme erlaubt, für das bei der Anlagerung von wäßrigem Bromwasserstoff an Bornylencarbonsäure entstehende Hydrobromid vom Schmp. 157° die seinen Eigenschaften und Umwandlungen entsprechende Konstitutionsformel aufzustellen. Aus diesem Hydrobromid entsteht beim Erwärmen mit Chinolin eine mit der Bornylencarbonsäure isomere, ungesättigte Säure vom Schmp. 76—77°, welche als Camphencarbonsäure anzusprechen ist. Dieselbe Camphen-carbonsäure bildet sich aus der Oxysäure vom Schmp. 176° durch direkte Wasserabspaltung bei der Wasserdampfdestillation oder beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Von den beiden hier möglichen Formeln IV und V kann nur IV in Betracht kommen, da V zum Lacton VI führen würde. Demnach sind dem Hydrobromid vom Schmp. 157° und der Oxysäure vom Schmp. 176° die folgenden Formeln X und XI zuzuschreiben:



Die Oxysäure XI ist verschieden von der aus dem Lacton (VI) durch Aufspaltung mit Alkalien gewonnenen Oxysäure.¹⁾

Die Balbianosche Reaktion lieferte einen Beweis für die semicyclische Natur der aus obigen Säuren (X und XI) gewonnenen Camphencarbonsäure (IV):



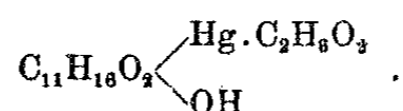
Balbiano²⁾ hat in dem verschiedenen Verhalten ungesättigter Verbindungen gegenüber einer wäßrigen Lösung von Mercuriacetat ein geeignetes Mittel gefunden, um die Stellung

¹⁾ Ann. Chem. 366, 55 (1909).

²⁾ Ber. 36, 3575 (1903); 42, 1502 (1909); Atti R. Acad. Linc. 24, 165 (1915).

einer Äthylenbindung im Molekül aufzudecken. Läßt man nämlich die ätherische Lösung einer die Propenylgruppe $-\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_3$ enthaltenden Verbindung mit einer wäßrigen Mercuriacetatlösung unter Umschütteln stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit die charakteristischen Blättchen von Mercuriacetat aus, während die ungesättigte Verbindung an der Stelle der Kohlenstoffdoppelbindung oxydiert und in das entsprechende Glykol übergeführt wird. Ist dagegen die Doppelbindung in der Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ enthalten, so gibt sie mit Mercuriacetat eine unlösliche Additionsverbindung. Auf diese Weise gelingt es, die semicyclische von der endocyclischen Doppelbindung zu unterscheiden.

Die Reaktion wurde zuerst am Camphen nachgeprüft und dabei der von Balbiano beschriebene Niederschlag erhalten, sie verläuft in der Kälte ziemlich langsam, und ist erst in einigen Tagen vollständig. Als darauf die Camphencarbonsäure vom Schmp. $76-77^\circ$ (Formel IV) derselben Reaktion unterworfen wurde, ergab sich, daß hier die Addition viel schneller vor sich geht: es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der in Äther, Alkohol, Wasser unlöslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

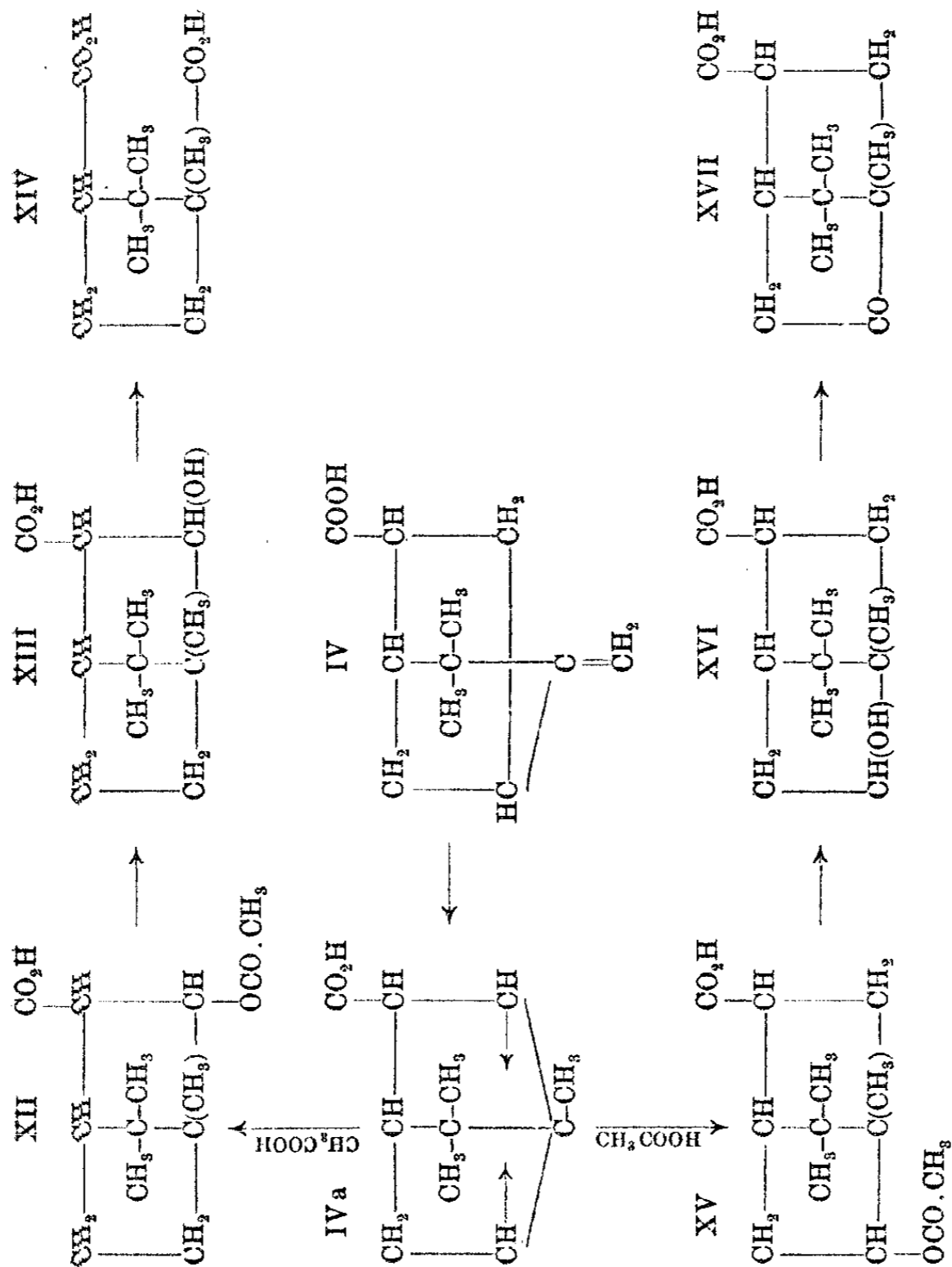


Bei der Behandlung der Camphencarbonsäure¹⁾ mit Eisessig und Schwefelsäure wurden die Acetate zweier Oxysäuren erhalten, welche sich durch fraktionierte Destillation bzw. durch Krystallisation trennen ließen. In überwiegender Menge entstand ein in Ligroin leicht lösliches Acetat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 116° schmolz. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge bildete sich daraus eine Oxysäure vom Schmp. 172° , die durch Kaliumpermanganat nicht oxydiert wurde, bei der Oxydation mit Salpetersäure jedoch inaktive Camphersäure (Formel XIV) vom Schmp. $202-203^\circ$ lieferte. Das Acetat vom Schmp. 116° (Formel XII) entspricht also dem Isobornylacetat, wie solches bei der Behandlung des

¹⁾ Vgl.: Dr.-Ing.-Diss. von Louis Schumann, Über eine intramolekulare Umlagerung der Bornylencarbonsäure, Aachen 1916.

Camphens mit Eisessig und Schwefelsäure erhalten wird. Der daraus entstehenden Oxsäure vom Schmp. 172°, welche optisch inaktiv ist, kommt daher die Struktur einer (d + l)-Isoborneol-ortho-carbonsäure zu (Formel XIII).

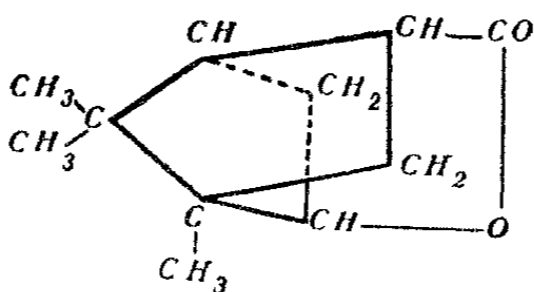
Neben dem Acetat vom Schmp. 105—108° entstand, wie schon erwähnt wurde, ein in Ligroin schwer lösliches Acetat, das aus Äther, Toluol oder verdünnter Essigsäure in großen,



schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 159° krystallisierte (Formel XV). Beim Verseifen mit Kalilauge lieferte es eine aus Wasser krystallisierende Oxysäure vom Schmp. $180-181^{\circ}$, die der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_3$ (Formel XVI) entsprach. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt diese eine Ketonsäure der Formel $C_{11}H_{16}O_3$ (XVII), welche sich von der aus Camphernatrium mittels Kohlensäure dargestellten Camphorcarbonsäure durch ihren Schmelzpunkt und ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat unterscheidet, indem letztere dabei zu Campherchinon und Camphersäure oxydiert, erstere dagegen kaum angegriffen wird. Die eben geschilderten Verhältnisse kann man unter der Annahme, daß der Übergang aus der Camphen- in die Campherreihe über eine unbeständige Perimethenylverbindung „Exocamphen“ IVa erfolgt, in vorstehendem Schema (S. 7) zusammenfassen.

Bei der trockenen Destillation der Acetylborneol-ortho-carbonsäure (XII) vom Schmp. 116° bildete sich (d + l)-Bornylencarbonsäure (III) vom Schmp. $107-109^{\circ}$. Bereits früher¹⁾ wurde gezeigt, daß auf dem gleichen Wege die aktive Bornylencarbonsäure unschwer gewonnen werden kann. Durch die leichte Abspaltung von Essigsäure erklärt sich auch das reichliche Auftreten von (d + l)-Bornylencarbonsäure bei der fraktionierten Vakuumdestillation des Acetatgemisches, welches aus der Camphen-carbonsäure mittels der Bertram-Wahlbaumschen Reaktion erhalten wurde.

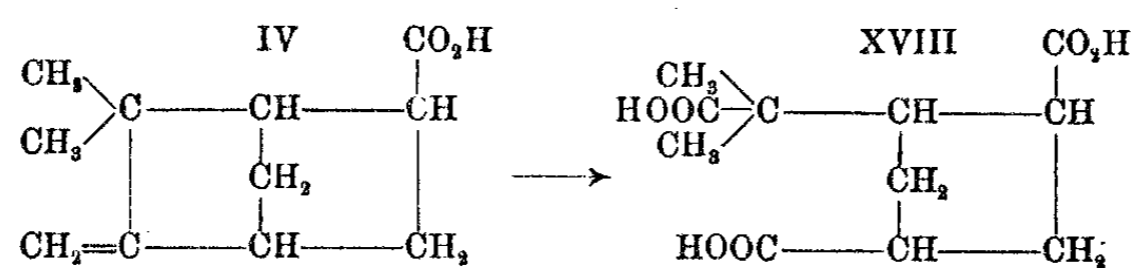
Das in diesem Acetatgemisch neben dem der ortho-Säure enthaltene Acetat der Borneol-para-carbonsäure (XV) spaltet durch thermische Zersetzung ebenfalls, wenn auch weniger leicht, 1 Mol. Essigsäure ab. Dabei bildet sich ein bei 184 bis 187° schmelzendes δ -Lacton von der Formel:



¹⁾ Ann. Chem. 366, 31 (1909).

Daneben entsteht eine flüssige, ungesättigte Säure, welche wegen Materialmangels noch nicht näher untersucht werden konnte.

Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht bekanntlich aus Camphen die Camphencamphersäure.¹⁾ Dementsprechend gelang es, die feste Camphencarbonsäure (IV) zu Carboxylcamphencamphersäure (XVIII) zu oxydieren:



Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von Louis Schumann und Siegmund Manz.

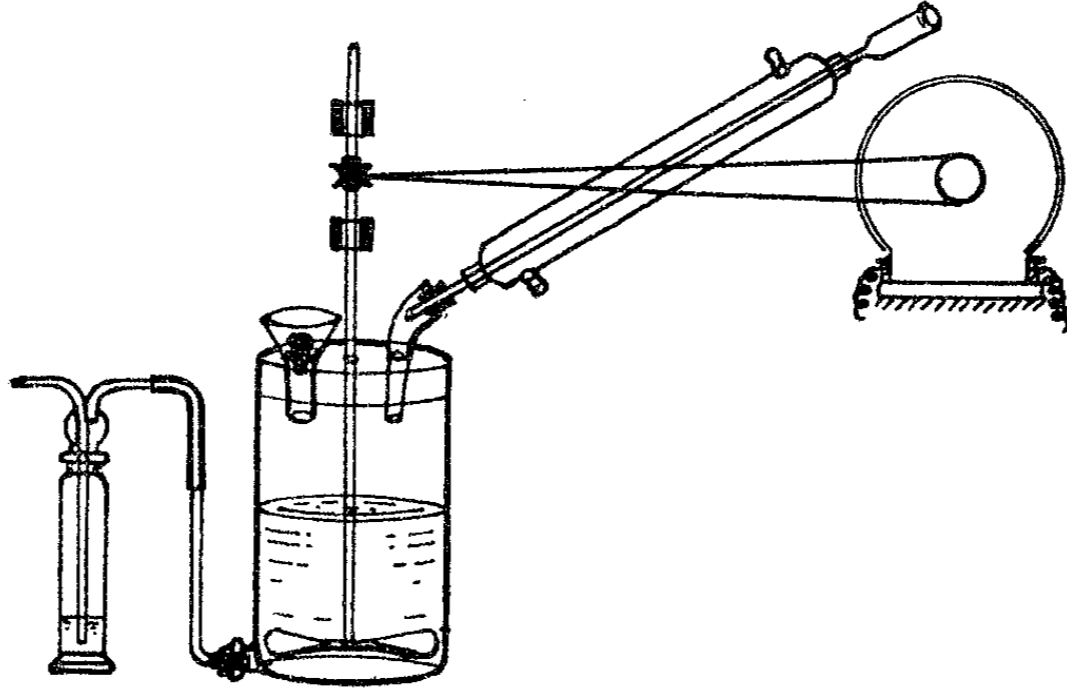
1. Darstellung der Camphocarbonsäure.

Die als Ausgangsmaterial dienende Camphocarbonsäure wurde nach einem abgeänderten Brühlschen¹⁾ Verfahren mittels Natriumamid erhalten.

Das Natriumamid wurde unter Benzol zerkleinert und darauf mit der benzolischen Campherlösung in äquimolekularer Menge längere Zeit intensiv verrieben. Der Apparat, in dem die Kohlensäure mit dem gebildeten Camphernatrium zur Reaktion gebracht wurde, bestand, wie die Abbildung zeigt, aus einem starkwandigen, zylindrischen Glasgefäß, das dicht über dem Boden eine Öffnung zum Einleiten von Kohlensäure hatte. Es wurde mit einem dreifach durchlochtem Korkstopfen verschlossen. Durch die mittlere Bohrung war ein Rührer bis dicht über dem Boden eingelassen, er bewirkte ein ständiges Aufwirbeln des Amids, das die Neigung hatte, sich am Boden festzusetzen. Seitwärts war ein Rückflußkühler angesetzt, durch den das Benzol kondensiert wurde und zurückfloß. In der anderen Öffnung befand sich ein Trichter mit weitem Auf-

¹⁾ Ber. 36, 1305 (1903).

satzrohr zum Einfüllen der Reaktionsmasse, der während des Versuchs geschlossen wurde.



Die Reaktionsmasse erwärmt sich, so daß man im Anfang durch Regulieren des Kohlensäurestromes die Einwirkung mäßigen muß. Gegen Ende der Reaktion wurde das Gefäß im Sandbade erwärmt und die Kohlensäure etwas lebhafter hindurchgeleitet, bis die ganze Masse erstarrt war. Da beim Erstarren der Masse der Glasrührer leicht abbricht, so haben wir, um dies zu vermeiden, anfangs das Einleiten der Kohlensäure in einem auf 60° erwärmten Eisenmörser unter andauerndem Reiben mit einem Eisenpistill vorgenommen. Die erstarrte und feingepulverte Masse wurde dann in den Apparat gefüllt, mit neuem Benzol und etwas Natriumamid versetzt und so lange CO_2 eingeleitet, bis aller Campher umgewandelt war. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist erforderlich, das Natriumamid äußerst fein zerteilt und frisch dargestellt einwirken zu lassen. Nach dem Versetzen mit Eisstücken wird die Benzollösung im Scheidetrichter von der wäßrigen Lösung getrennt. Letztere wurde mit Salzsäure neutral gemacht, wobei sich harzige Massen abschieden. Zum Filtrat wurde Salzsäure im Überschuß zugesetzt, die ausgefällte Camphocarbonsäure abgenutscht und im Exsiccator getrocknet. Zur Gewinnung der in den Mutterlaugen gelösten Camphocarbonsäure wurden diese mit Soda neutralisiert, im Wasserbade unter vermindertem Druck

bis zur Abscheidung von Chlornatrium eingedampft, das Chlornatrium abfiltriert und aus der angereicherten Lösung die Camphocarbonsäure erneut mit Salzsäure ausgefällt.

Aus 1000 g Campher wurden 983 g Camphocarbonsäure vom Schmp. $122-124^{\circ} = 76\%$ der Theorie erhalten.

2. Reduktion der Camphocarbonsäure zu Borneol- α -carbonsäure (sec- β -Hydroxycamphan-epi-carbonsäure).

Die Camphocarbonsäure wurde nach dem Verfahren von Bredt¹⁾, Sandkuhl und Hilbing in einer Lösung von Kaliumcarbonat elektrolytisch zu Borneolcarbonsäure reduziert. Es ist darauf zu achten, daß das Kaliumcarbonat nicht kieselsäurehaltig ist, weil dies zu Verstopfung der Tonzelle Veranlassung gibt, wir haben daher das Carbonat durch eine 30 prozentige chemisch reine Lösung von Kalihydrat ersetzt, welches durch die eingeleitete Kohlensäure in Carbonat verwandelt wird. Zur Gewinnung von Borneolcarbonsäure wurde bei früheren Versuchen die gesamte Carbonatlösung mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Borneolcarbonsäure vollständig ausfiel, wozu bedeutende Mengen Salzsäure erforderlich waren. Um diesem Übelstand abzuhelpfen, wurde die Lauge bis zur Abscheidung der ersten Krystalle im Vakuum eingedampft. Hierbei zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, daß sich bei einer bestimmten Konzentration die Flüssigkeit plötzlich trübte. Das Eindampfen wurde abgestellt, so daß die Flüssigkeit in Ruhe kam. In kurzer Zeit schieden sich zwei Schichten ab, die durch Abhebern voneinander getrennt wurden. Die obere erwies sich als eine gesättigte Lösung von borneolcarbonsaurem Kalium frei von Carbonat, die untere enthielt das Carbonat und war frei von Borneolcarbonsäure. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Kathodenlauge nach dem Filtrieren bei vermindertem Druck bis zur Trennung in die beiden Salzlösungen eingedampft wurde, deren Trennung im Scheidetrichter erfolgte. Die Lösung des borneolcarbonsauren Kaliums, die etwa 250 ccm betrug, wurde ausgeäthert, dann angesäuert und die Borneolcarbonsäure mit Äther aufgenommen. Auf diese

¹⁾ Ann. Chem. 366, 13 (1909); dies. Journ. [2] 83, 404 (1911); 84, 778 (1911).

Weise wurde eine erhebliche Ersparnis an Carbonat erzielt. Die ätherischen Lösungen mehrerer Versuche wurden vereinigt, über frisch geglühtem neutralen Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein Gemisch der stereoisomeren Borneolcarbonsäuren zurück. Aus 983 g Camphocarbonsäure wurden 780 g Borneolcarbonsäure = 78,5% der Theorie erhalten.

3. Feste Camphencarbonsäure (Formel IV)
(Camphen-epi-sec-carbonsäure).

Das tertiäre Hydrobromid der Camphen-epi-sec-carbonsäure (δ -Bromisocamphan-epi-carbonsäure) vom Schmp. 157° (Formel X), welches früher unter Vorbehalt als α -Bromhydrobornylen-carbonsäure bezeichnet wurde (vergleiche den einleitenden theoretischen Teil zu dieser Abhandlung), entsteht nach Angabe von Bredt und Sandkuhl¹⁾ bei der Einwirkung von wäßriger rauchender Bromwasserstoffsäure auf Bornylen-carbonsäure [Bornylen-epi-carbonsäure(A)]. Die Säure geht beim Behandeln mit Alkali glatt in die tertiäre Oxysäure (Formel XI) vom Schmp. 176° über.¹⁾ Diese Oxysäure entspricht dem Camphenhydrat von Aschan. Bei der trockenen Destillation auch unter vermindertem Druck, ebenso bei der Wasserdampfdestillation, spaltet die Oxysäure leicht Wasser ab unter Bildung der Camphencarbonsäure vom Schmp. 76–77°.

a) Darstellung der Camphencarbonsäure (Schmp. 76–77°)
aus der Oxysäure vom Schmp. 176°.

Die Oxysäure wurde durch Kochen mit Wasser in die Camphencarbonsäure übergeführt; weil mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, setzt sie sich im Kühler in fester Form an. Aus dem kondensierten Wasser schieden sich beim Abkühlen weitere reichliche Mengen Camphencarbonsäure in feinen Kristallen ab. Die auf diese Weise erhaltene Camphencarbonsäure zeigte nach dem Trocknen den richtigen Schmp. 76°. Ein Umkrystallisieren, welches stets mit beträchtlichen Verlusten verbunden ist, erübrigt sich daher bei dieser Darstellungsweise.

¹⁾ Ann. Chem. 366, 44 und 45 (1909).

b) Darstellung der Camphencarbonsäure (Schmp. 76°)
aus dem Hydrobromid vom Schmp. 157°.

Wird das Hydrobromid mit Wasserdämpfen destilliert, so geht ebenfalls Camphencarbonsäure über, die Ausbeute ließ aber im Vergleich mit dem vorher beschriebenen Verfahren zu wünschen übrig, da die letzten Destillationsanteile schleimartig und verunreinigt waren.

Besser gelingt die Bromwasserabspaltung mit Chinolin.

10 g Camphencarbonsäurehydrobromid (Formel X) vom Schmp. 157° wurden mit 50 g Chinolin im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbadschießofen 8 Stunden erhitzt. Das angewandte Chinolin war über Natrium getrocknet und destilliert worden. Das Reaktionsprodukt läßt man in Eiswasser fließen und setzt Salzsäure zu. Es fällt hierbei ein halbfester Niederschlag aus, der beim Stehen im Eisschrank und öfteren Schütteln vollständig fest wird. Der abfiltrierte Niederschlag wird zur Entfernung von noch anhaftendem Chinolin mit verdünnter Salzsäure verrieben, abgesaugt, nachgewaschen und getrocknet. Die Säure läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren und geht als klare Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu einer Masse von wachsartiger Konsistenz erstarrt. Sdp. 156—157° bei 13—14 mm, 132—133° bei 4 mm, 114° bei 1 mm.

0,1954 g gaben 0,5256 g CO₂ und 0,1588 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Gef. f. C (73,28) -0,08%; H (8,95) +0,13%.

In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Säure leicht löslich. Aus Aceton krystallisiert sie in Platten vom Schmp. 76—77°, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigt sie den Schmp. 76°. Eine alkalische Permanganatlösung wird sofort entfärbt. Beim Behandeln mit einer bei 0° gesättigten wäßrigen Bromwasserstoffsäure bildet sie das Camphencarbonsäurehydrobromid vom Schmp. 157° zurück, was durch Schmelzpunktbestimmung der Mischprobe, sowie durch Überführung in die Oxysäure vom Schmp. 176° und Rückverwandlung in die Camphencarbonsäure vom Schmp. 76—77° nachgewiesen wurde. Da es nicht ausgeschlossen war, daß die Camphencarbonsäure eine Rückumlagerung in Bornylencarbonsäure oder deren Bromide durch Eisessig-Bromwasserstoff erfahren konnte, wurde Camphencarbonsäure vom Schmp. 76° fein gepulvert in kon-

zentrierte Eisessig-Bromwasserstofflösung eingetragen und 24 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Camphencarbonsäure löste sich zunächst fast vollständig auf und ergab gegen Ende der Reaktion einen starken Niederschlag, der, in der üblichen Weise weiterverarbeitet, ein krystallinisches Pulver darstellte, das in Ligroin trotz mehrmaligen Auskochens nur in verschwindender Menge in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Ligroins hinterblieben nur einige Krystalle, die das für das β -Hydrobromid der Bornylenreihe so charakteristische, in Natriumcarbonat schwer lösliche Natriumsalz der β -Bromhydrobornylen-carbonsäure nicht ergaben. Das in Ligroin ungelöste Bromid krystallisiert aus Benzol in wasserhellen Würfeln vom Schmp. 157° , erwies sich mithin als identisch mit δ -Bromhydrocamphencarbonsäure (δ -Bromisocamphan-epi-carbonsäure). Eine Umlagerung hatte somit nicht stattgefunden.

4. Anhydrid der festen Camphencarbonsäure.

10 g Oxysäure vom Schmp. 176° werden mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid — auf 1 Mol. Oxysäure 5 Mol. Anhydrid — im Schwickerathkolben zum gelinden Sieden erhitzt. Die Oxysäure geht rasch in Lösung, ein dreistündiges Erhitzen genügt, um die Reaktion, selbst bei größeren Mengen, zu Ende zu bringen. Nach dem Abdestillieren von Essigsäure und Essigsäureanhydrid wird der Rückstand mit Äther aufgenommen und zur Entfernung von Säure mit einer kalten, verdünnten Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Der Äther wird nach dem Trocknen über Sulfat abdestilliert und der Rückstand im Vakuum übergetrieben. Bei einer Außentemperatur des Luftbades von 260 — 270° und einem Druck von 13 bis 15 mm geht das Anhydrid der Camphencarbonsäure bei 205 — 206° als farblose Flüssigkeit unter geringer Zersetzung des Rückstandes über.

0,2292 g gaben 0,6462 g CO_2 und 0,1787 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Gef. f. C (77,14) —0,25 %; f. H (8,83) —0,10 %.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht aus dem Anhydrid die Camphencarbonsäure vom Schmp. 76 — 77° .

5. Camphencarbonsaures Silber.

Das Silbersalz der festen Camphencarbonensäure läßt sich leicht über das Ammoniumsalz gewinnen.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes wird die Camphencarbonensäure in absolutem Äther gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Ammoniumsalz fällt in kleinen Blättchen aus, die nicht hygroskopisch sind und deshalb an der Luft abgesaugt werden können, es wird in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge einer wäßrigen Silbernitratlösung versetzt. Das ausfallende Silbersalz wird abgenutzt, mit wenig Wasser zur Entfernung von etwa überschüssigem Silbernitrat gewaschen, mit etwas Alkohol und absolutem Äther nachgedeckt und im Vakuumexsiccator unter Lichtabschluß getrocknet.

0,2007 g gaben 0,0753 g Ag.

$C_{11}H_{18}O_2Ag$. Gef. f. Ag (37,59) $-0,07\%$.

6. Äthylester der festen Camphencarbonensäure.

Der Äthylester läßt sich leicht aus dem Silbersalz mit Jodäthyl gewinnen. 15 g Silbersalz wurden mit 20 g Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden im Wasserbade auf 99° erwärmt. Beim Einfüllen ist wegen der leicht eintretenden heftigen Reaktion gut zu kühlen. Das ausgeschiedene Halogensilber wird nach beendigter Reaktion abfiltriert, der Ester in Äthyläther aufgenommen und mit Natriumthiosulfat zur Entfernung des abgeschiedenen Jods durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Sulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Ester im Vakuum fraktioniert. Sdp. $121-126^\circ$ bei 15 mm, $128-130^\circ$ bei 22 mm.

0,2350 g gaben 0,6439 g CO_2 und 0,2056 g H_2O .

$C_{15}H_{20}O_2$. Gef. f. C (74,94) $-0,19\%$; f. H (9,68) $+0,11\%$.

Das Produkt zeigt einen angenehmen charakteristischen Estergeruch. Verseifen mit alkoholischem Kali führt zur Camphencarbonensäure vom Schmp. $76-77^\circ$ zurück. Der Ester ist schwach optisch aktiv und dreht in demselben Sinne wie der d-Campher, aus dem er gewonnen wurde. $[\alpha_D^{25}] = +4,04$. Er

wurde von v. Auwers einer vollständigen refraktometrischen Untersuchung unterzogen:

A. Untersuchung des eingesandten Präparates:

$d_4^{17,5} = 0,9894$; daraus $d_4^{17,3} = 0,9896$; $d_4^{16,1} = 0,9907$; $n_D = 1,47310$;
 $n_D = 1,47570$; $n_\beta = 1,48278$; $n_\gamma = 1,48873$ (bei $17,3^\circ$);
 daraus $n_D^{16,1} = 1,47624$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{13}H_{20}O < O''\bar{F}$	58,73	59,02	0,99	1,61
Gef.	59,02	59,30	1,03	1,66
EM	+0,29	+0,28	+0,04	+0,05
EΣ	+0,14	+0,13	+4 %	+3 %

B. Nach erneuter Vakuumdestillation:

$d_4^{17,5} = 0,9888$; $d_4^{17,3} = 0,9890$; $d_4^{16,1} = 0,9901$; $n_D = 1,47281$; $n_D = 1,47551$;
 $n_\beta = 1,48252$; $n_\gamma = 1,48894$ (bei $17,3^\circ$);
 daraus $n_D^{16,1} = 1,47604$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{13}H_{20}O < O''\bar{F}$	58,73	59,02	0,99	1,61
Gef.	59,02	59,31	1,04	1,67
EM	+0,29	+0,29	+0,05	+0,06
EΣ	+0,14	+0,14	+5 %	+4 %

7. Verhalten der festen Camphencarbonsäure bei der Balbianoschen Reaktion.

1 g Camphencarbonsäure wird in 10 ccm Äther gelöst, mit einer bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung von Mercuriacetat, die eine Spur freier Essigsäure enthält, unterschichtet und die Lösung von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Nach einigen Stunden fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich nach eintägigem Stehen der Lösung nicht mehr vermehrt. Abfiltriert und im Exsiccator getrocknet, bildet er ein feines Pulver mit einem Stich ins Gelbe, unlöslich in Wasser und Alkohol. Zur Analyse wird eine abgewogene Menge der Additionsverbindung mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 ccm Wasser in einem kleinen Becherglas übergossen und einige Zeit auf dem Drahtnetz erwärmt. Sie wird hierbei in Quecksilberchlorid und Camphencarbonsäure zerlegt. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren wird das Filtrat mit kochendem Wasser auf etwa 100 ccm aufgefüllt und in die warme Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das ausfallende Quecksilbersulfid wird, wie üblich, weiter behandelt.

0,2956 g gaben 0,1499 g HgS.

$C_{13}H_{20}O_6Hg$. Gef. f. Hg (43,92) $-0,19\%$.

Ein zur Kontrolle angestellter Versuch mit Bornylen-carbonsäure zeigte, daß diese nach monatelangem Stehen unverändert wiedergewonnen wurde.

8. Oxydation der festen Camphencarbonsäure zur Carboxylcamphencamphersäure (Formel XVIII).

10 g Camphencarbonsäure vom Schmp. $76-77^\circ$ wurden mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt und unter Eiskühlung und fortwährendem Rühren 24 g Kaliumpermanganat, in 600 ccm Wasser gelöst, zutropfen gelassen. Die Oxydation dauerte etwa 8 Stunden. Nach beendeter Oxydation wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, der Überschuß an Permanganat mit Alkohol entfernt, vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Die ausgeschiedenen Salze werden mit Wasser wieder in Lösung gebracht, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei keine Fällung entsteht, und durch öfteres Ausschütteln mit Äther das Oxydationsprodukt ausgezogen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein fester Rückstand, der mit einer geringen Menge eines noch Permanganat entfärbenden Öles vermennt war. Der Rückstand wird zur Entfernung des Öles mit Benzol ausgekocht, worin er unlöslich ist. Nach dem Filtrieren und Absaugen des Benzols wurde er in heißem Wasser gelöst, woraus er beim Abkühlen in warzenförmigen Krystallen herauskam. Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt $0,8\text{ g} = 5,9\%$ der Theorie.

Der Schmelzpunkt lag nach zweimaligem Umkrystallisieren bei $234-236^\circ$. Die Proben wurden im Thieleschen Apparat erhitzt; sie schmolzen unter Zersetzung und Gasentwicklung.

0,2161, 0,1881 g gaben 0,4374, 0,3791 g CO_2 u. 0,1302, 0,1152 g H_2O . $C_{11}H_{16}O_6$. Gef. f. C (54,07) $+1,15, +0,91\%$; f. H. (6,61) $+0,13, +0,24\%$.

Die Säure verbrauchte bei der Titration die einer dreibasischen Säure entsprechende Menge von n/10-NaOH.

0,1787 g gaben (21,9) $-0,3$ ccm n/10-NaOH.

0,1565 g gaben (19,2) $-0,5$ ccm n/10-NaOH.

Diese Lösung des Natriumsalzes wurde mit wäßrigem Silbernitrat in das Silbersalz übergeführt.

0,1686 g gaben 0,0942 g Ag.

$C_{11}H_{13}O_8Ag_3$. Gef. f. Ag (57,31) $-1,44\%$.

Die nach dem Auskrystallisieren der Tricarbonsäure verbleibende wäßrige Mutterlauge enthielt in Hauptmenge ein in Wasser leicht lösliches, nicht krystallisierendes Produkt, das noch nicht näher untersucht wurde.

9. Verhalten der Camphen-epi-sec-carbonsäure (Formel IV) bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion.

47,4 g Camphencarbonäure vom Schmp. $76-77^\circ$ wurden in 100 g Eisessig gelöst, mit 10 Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,4 versetzt und im Wasserbade 30 Stunden auf $58-62^\circ$ erwärmt, darauf wurde mit Eisstückchen versetzt, wodurch sich das Reaktionsprodukt als Öl abschied, dieses wurde in Äther aufgenommen und über geglühtem neutralen Natriumsulfat getrocknet. Die ätherische Lösung wurde in ein Fraktionskölbchen gefüllt und der Äther sowie die gelöste Essigsäure abdestilliert, dabei war erforderlich, die letzten Reste der Essigsäure an der Wasserstrahlpumpe unter schwachem Erwärmen der Substanz längere Zeit abzusaugen. Darauf wurde der Kolbeninhalt im Vakuum fraktioniert destilliert. Ein Teil ging im Intervall von $120-155^\circ$ bei 6 mm über. Die Temperatur des Ölbadetes betrug zunächst 170° ; als bei der Innentemperatur von 155° nichts mehr überging, wurde die Vorlage gewechselt und die Temperatur des Ölbadetes auf 190 bis 200° gesteigert. Es destillierte von $168-190^\circ$ eine zähe, kaum noch bewegliche Substanz über, die durch Reiben der Glaswand zum beginnenden Erstarren gebracht werden konnte. Diese höher siedende Fraktion ist ein Gemisch zweier Acetate, sie war durch fraktionierte Destillation nicht weiter zu zerlegen, doch konnten die Bestandteile durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Ligroin voneinander getrennt werden.

10. Trennung und Reinigung der Acetate, sowie ihre Verseifungs- und Spaltungsprodukte.

A. Acetyl- δ -hydroxycamphan-epi-carbonsäure (Acetylborneol-para-carbonsäure), Schmp. 159° (Formel XV).

δ -Hydroxycamphan-epi-carbonsäure (para-Borneol-carbonsäure), Schmp. 180—181° (Formel XVI).

δ -Oxocamphan-epi-carbonsäure (para-Camphocarbon-säure), Schmp. 133—134° (Formel XVII).

Beim Behandeln des Gemenges der Acetate mit Ligroin vom Sdp. 35° (Pentan) bildet sich zunächst eine klare, dickflüssige Lösung, aus der beim Verdünnen mit Ligroin und Reiben der Gefäßwand, mitunter aber auch von selbst ein weißer Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und noch zweimal mit Ligroin digeriert wurde. Aus dem Filtrat fiel nach einiger Zeit noch eine kleine Menge dieser Substanz aus, die ebenfalls abfiltriert, mit Ligroin ausgewaschen und zu dem übrigen hinzugefügt wurde. Der erhaltene Niederschlag zeigte nach dem Trocknen den Schmp. 152°, er wurde nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 159° konstant. Wird die Substanz mit trockenem Äther in der Wärme bis zur Sättigung digeriert, so krystallisiert beim langsamen Verdunsten des Äthers die Acetylborneol-para-carbonsäure in schönen wasserhellen, tafelförmigen Krystallen aus. Die Ausbeute betrug 7 g.

0,1830 g gaben 0,4333 g CO₂ und 0,1362 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₄. Gef. f. C (65,00) -0,40 %; f. H (8,33) ± 0,00 %.

Aus heißem Toluol krystallisiert das Acetat in kleinen Blättchen aus, die aber durch eingeschlossenes Toluol verunreinigt sind und unscharf schmelzen; besser dient verdünnte Essigsäure zum Umkrystallisieren. Zur Darstellung der freien para-Borneolcarbonsäure (Formel XVI) wurden 2 g Acetat in 50 ccm starker Kalilauge gelöst und 1,5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei Anwendung von sehr konzentrierter Kalilauge schied sich das Kaliumsalz der Säure zum Teil in gut ausgebildeten Blättchen ab, die auf Zusatz von Wasser leicht wieder in Lösung gingen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel zunächst nichts aus. Erst nachdem die Lösung eine Stunde

im Eisschrank gestanden hatte, waren schöne helle Nadeln ausgefallen, die aus heißem Wasser umkrystallisiert, blättchenförmige Krystalle mit perlmutterartigem Glanz vom Schmelzpunkt 181° bildeten:

0,1980 g gaben 0,4856 g CO_2 und 0,1619 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Gef. f. C (66,66) +0,22 %; f. H (9,09) +0,06 %.

Die para-Borneolcarbonsäure wird durch alkalische Permanganatlösung zu einer para-Camphocarbonsäure (Formel XVII) oxydiert, 0,6 g Substanz wurden in wäßrigem Natriumcarbonat gelöst und mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entstand kein Niederschlag, doch schieden sich bei längerem Stehenlassen im Eisschrank einige Krystalle ab. Die Lösung wurde ausgeäthert, der Äther über Sulfat getrocknet und abdestilliert. In heißem Wasser ist die Säure ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Sie krystallisiert daraus in zu Büscheln vereinten Nadeln vom Schmp. $133-134^{\circ}$.

0,1676 g gaben 0,4134 g CO_2 und 0,1213 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Gef. f. C (67,31) -0,03 %; f. H (8,22) -0,12 %.

Bei der Titration verbrauchten 0,1000 g Substanz 5,1 ($\pm 0,00$) ccm $n/10\text{-NaOH}$.

B. (d + l)-sec- β -Endo-acetoxycamphan-epi-carbonsäure
[(d + l)-Acetylisborneol-ortho-carbonsäure], Schmp. 116°
(Formel XII).

(d + l)-sec- β -Endo-hydroxycamphan-epi-carbonsäure
[(d + l)-Isorneol-ortho-carbonsäure], Schmp. 169°
(Formel XIII).

(d + l)-Bornylen-epi-carbonsäure (Δ) [(d + l)-Bornylen-carbonsäure], Schmp. $110-111^{\circ}$ (Formel III).

Aus der Ligroinlösung, die von dem bei 159° schmelzenden Acetat befreit war, krystallisierte bei längerem Stehen ein zweites Acetat aus. Es zeigte trotz mehrfachem Umkrystallisieren aus Pentan, worin es in gereinigtem Zustande schwer löslich ist, einen unscharfen Schmelzpunkt von $105-108^{\circ}$. Weiteres Umkrystallisieren aus höher siedendem Ligroin (70

bis 100°) änderte den Schmelzpunkt nicht. Daher wurde die Bertram-Walbaumsche Reaktion mit diesem unreinen Acetat nochmals vorgenommen. Nach der Behandlung erstarrte das von Äther und Eisessig befreite Acetat sofort im Destillierkölbchen. Es wurde aus Ligroin vom Sdp. 70—100° umkristallisiert und daraus in harten, glitzernden Prismen erhalten, die einen scharfen Schmelzpunkt von 116° hatten.

0,2627 g gaben 0,6282 g CO₂ und 0,1978 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₄. Gef. f. C (65,00) +0,22%; f. H (8,33) +0,10%.

Zwecks Verseifung wurden 3 g Acetat mit einer Lösung von 2,5 g Kalihydrat in 5 ccm Wasser versetzt und 12 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Ansäuern fiel ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, der nach einiger Zeit abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde darauf in den Eisschrank gestellt, über Nacht schieden sich noch einige Krystalle aus. Das Filtrat davon wurde ausgeäthert, wodurch noch eine geringe Menge Substanz gewonnen wurde. Die so gewonnenen Proben zeigten den gleichen Schmelzpunkt, Ausbeute 2,4 g. In heißem Toluol ist die Säure ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich, sie schließt von dem Lösungsmittel ein oder enthält Krystalltoluol und schmilzt deshalb unscharf bei 164—166°. Aus heißem Wasser krystallisiert sie dagegen in kleinen schimmernden Blättchen vom scharfen Schmp. 172°.

0,2053 g gaben 0,5022 g CO₂ und 0,1683 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₃. Gef. f. C (66,66) +0,05%; f. H (9,09) +0,10%.

Eine Lösung der Säure in Benzol ist optisch inaktiv. Durch Kaliumpermanganat wird die Säure nicht oxydiert. 1 g Oxysäure wurde in wäßrigem Natriumcarbonat gelöst und mit 2,2 g Kaliumpermanganat in 2 prozent. Lösung einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Aufarbeiten wurde die unveränderte Oxysäure mit dem Schmp. 172° wiedergewonnen. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid, in der Ausführung, wie sie bei dem Gemisch der aktiven Borneolcarbonsäuren von Bredt und Sandkuhl¹⁾ beschrieben worden ist, wurde Bornylencarbonsäureanhydrid und aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge Bornylencarbonsäure erhalten, Schmp. 110—111°. Große charakteristische Krystalle aus Ligroin.

¹⁾ Ann. Chem. 366, 52 (1909).

0,195 g gaben 0,5259 g CO_2 und 0,1561 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Gef. f. C (73,28) +0,05 %; f. H (8,95) -0,02 %.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand aus der Oxysäure vom Schmp. 172° inaktive Camphersäure. 1,5 g Oxysäure wurden mit 21 g Salpetersäure, spez. Gew. 1,27, im Schwickerathkolben 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Säure ging bald in Lösung. Die Flüssigkeit wurde in einer Schale eingeengt. Beim Erkalten schieden sich prismatische Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisiert, in den für Camphersäure charakteristischen Prismen vom Schmp. 202 bis 203° herauskamen.

0,2041 g gaben 0,4455 g CO_2 und 0,1461 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Gef. f. C (59,96) -0,43 %; f. H (8,05) -0,04 %.

Bei der Titration verbrauchten:

0,1063 g (10,6) -0,1 ccm n/10-NaOH.

0,1006 g (10,06) -0,06 ccm n/10-NaOH.

Eine Mischprobe mit inaktiver Camphersäure, erhalten aus inaktiver Borneolcarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, schmolz bei derselben Temperatur von 202 — 203° .

Abspaltung von Essigsäure aus der Acetylborneol-para-carbonsäure und der (d + l)-Acetylisoborneol-ortho-carbonsäure.

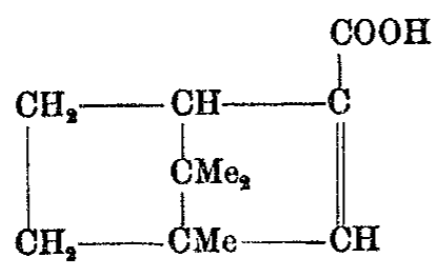
Die bei der Vakuumdestillation der acetylierten Camphen-carbonsäure erhaltene erste Fraktion vom Sdp. 120 — 155° ist ein Gemenge von para-Borneolcarbonsäurelacton, (d + l) Bornylencarbonsäure und einer ungesättigten Säure, die wahrscheinlich mit der Bornylencarbonsäure isomer ist. Wiederholtes Destillieren dieses Anteils bei 6 mm Druck lieferte einen geringen Vorlauf, der von 120 — 145° übergang. Der von 145 bis 155° siedende Anteil war in allen Lösungsmitteln leicht löslich und nicht zum Krystallisieren zu bringen. Beim Verreiben einer Probe mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung blieb ein Teil ungelöst und wurde fest, er zeigte die Eigenschaften eines Lactons. Zwecks Gewinnung dieses Lactons wurde der ganze Kolbeninhalt mit eiskalter, gesättigter Natriumcarbonatlösung im Scheidetrichter durchgeschüttelt und das ungelöst Gebliebene in Äther aufgenommen. Dasselbe Lacton

wurde aus der Acetylborneol-para-carbonsäure vom Schmp. 159° (Formel XV) bei schnellem Erhitzen erhalten. Aus Ligroin umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 182°. Aus Äther wurden schöne nadelförmige Krystalle vom Schmp. 184—187° erhalten. Außer diesem Lacton ergibt die trockene Destillation sowohl der Acetylborneol-para-carbonsäure wie der daraus dargestellten Oxyssäure eine ungesättigte Säure, die aus obiger Natriumcarbonatlösung beim Ansäuern in schleimiger Form ausfällt. Lacton und Säure müssen noch näher untersucht werden.

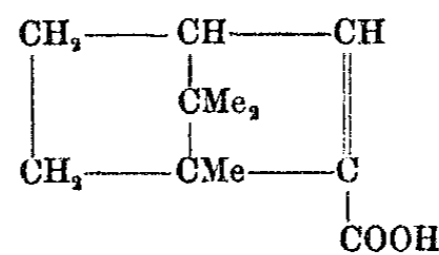
Die (d + l)-Acetylisoborneol-ortho-carbonsäure vom Schmp. 116° (Formel XII) gibt, wie bereits vorher gezeigt wurde, bei der trockenen Destillation (d + l)-Bornylencarbonsäure vom Schmp. 110—111°. Dieselbe Bornylencarbonsäure bildet sich auch bei der Vakuumdestillation des obigen Acetatgemenges. Die Natriumcarbonatlösung, aus der das Lacton mit Äther aufgenommen war, wurde angesäuert, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat fraktioniert destilliert. Fraktion I 145—147°; II 147—149°; III 149—155° bei 6 mm. Die zweite Fraktion begann beim Abkühlen mit Eis zu krystallisieren und war nach zwei Tagen größtenteils erstarrt. Die abgepreßten Krystalle wurden zweimal aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann bei 107—109° und änderte sich nicht bei nochmaligem Umkrystallisieren aus viel Wasser. Bei derselben Temperatur schmilzt die inaktive Bornylen- α' -epi-carbonsäure(1). Eine Mischprobe mit aus inaktivem Campher hergestellter Bornylencarbonsäure schmolz ebenfalls bei 107—109°. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Hydrobromid dargestellt:

In einem gut schließenden Fläschchen mit Glasstopfen wurden 1,5 g der flüssigen Fraktion (120—155°) in 20 ccm Eisessig-Bromwasserstoff gelöst und 24 Stunden geschüttelt. Die Hauptmenge ging in Lösung und fiel gegen Ende der Reaktion wieder aus. Der ganze Inhalt wurde in einem Mörser mit Eisstückchen verrieben, bis die Substanz die schleimige Beschaffenheit verloren hatte, sie wurde dann auf einem Tonteller abgepreßt und getrocknet. Sie krystallisierte aus Pentan in glitzernden Krystallen vom Schmp. 137°; dieser ist identisch mit dem Schmelzpunkt der inaktiven β -Bromhydrobornylen-carbonsäure, die zum Vergleich aus inaktivem Campher dar-

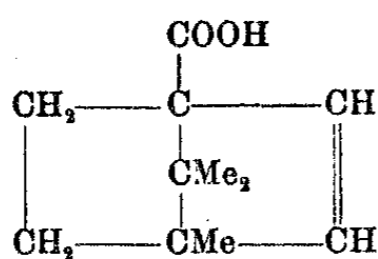
2. Bornylencarbonsäuren.



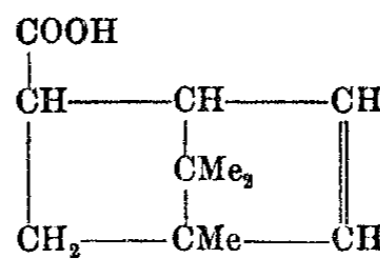
Bornylen-epi-carbonsäure (Δ),
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{\alpha} trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$ -säure 3^β .



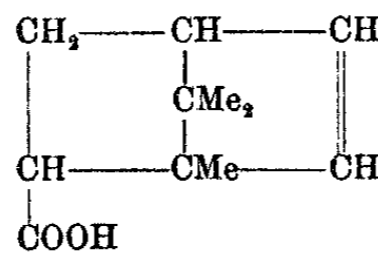
Bornylen-allo-carbonsäure (Δ),
p-Mesomethylen-[1, 1, 2^{\alpha} trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$ -säure 3^α .



Bornylen-epi-tert-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{\alpha} trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$ -säure 2^β .

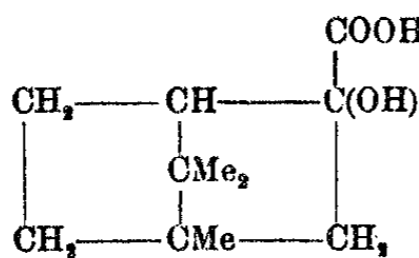


Bornylen-epi-sec-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{\alpha} trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$ -säure $3^{\beta'}$.

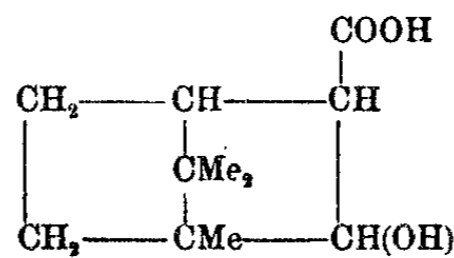


Bornylen-allo-sec-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{\alpha} trimethyl]-
R-hexen $\Delta^{3\alpha}$ -säure $3^{\alpha'}$.

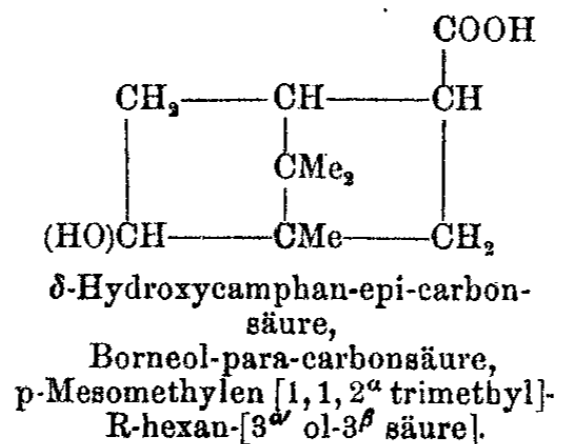
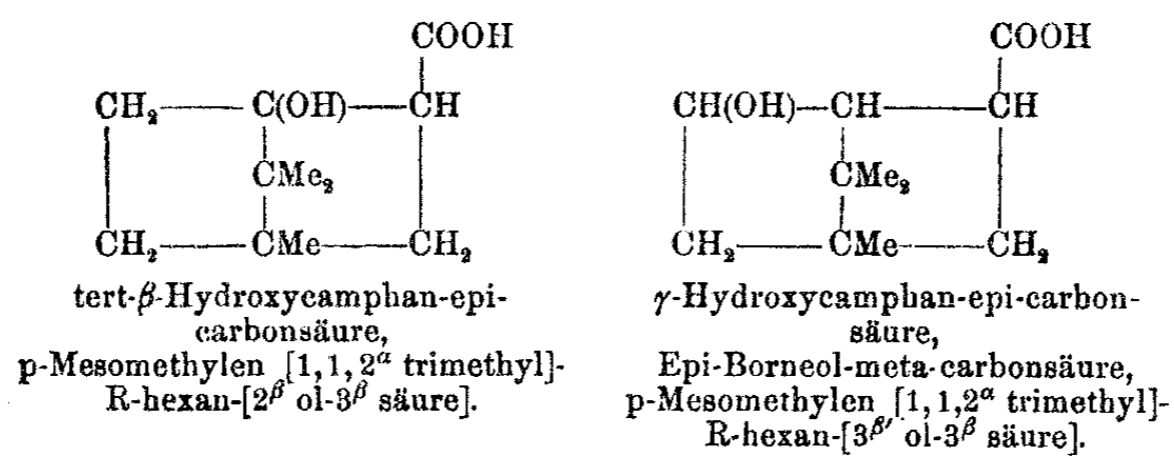
3. Hydroxycamphan-epi-carbonsäuren.



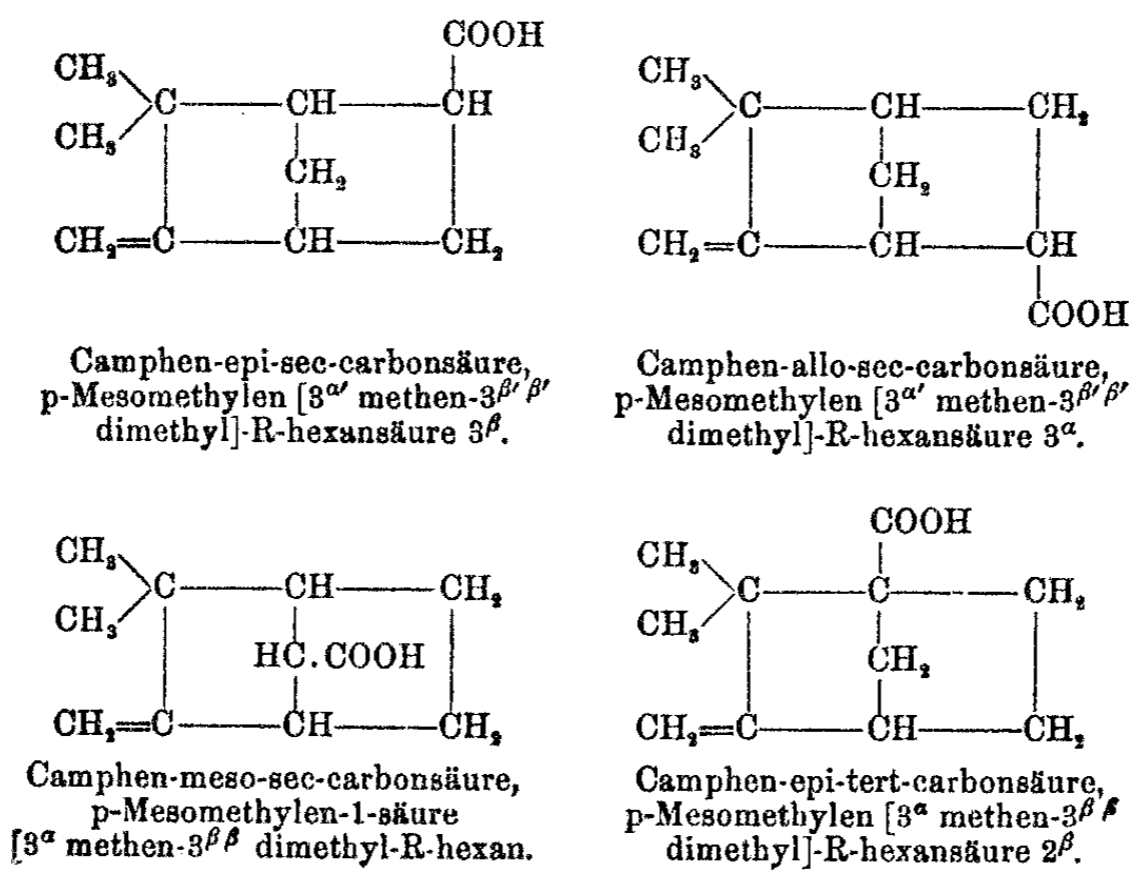
α -Hydroxycamphan-epi-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{\alpha} trimethyl]-
R-hexan [3^β ol-säure].

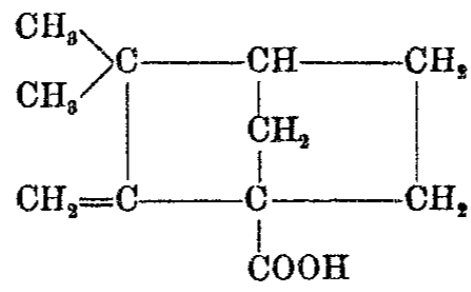


sec- β -Hydroxycamphan-epi-carbon-
säure,
Borneol-ortho-carbonsäure,
p-Mesomethylen [1, 1, 2^{\alpha} trimethyl]-
R-hexan [3^α ol- 3^β säure].



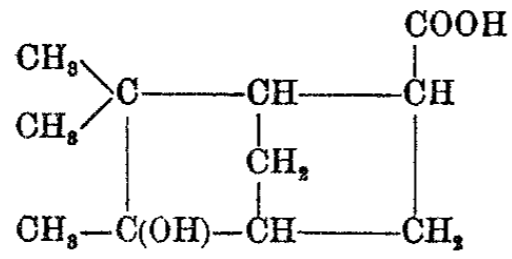
4. Camphencarbonsäure.



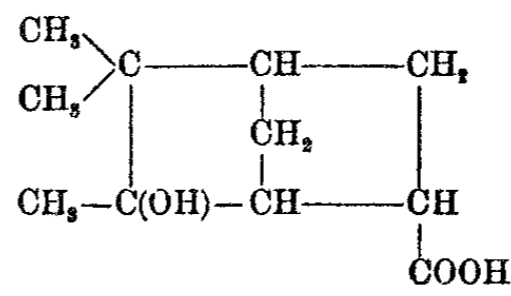


Camphen-*allo-tert*-carbonsäure,
p-Mesomethylen [3^α methen-3^{ββ} dimethyl]-
R-hexansäure 2^α.

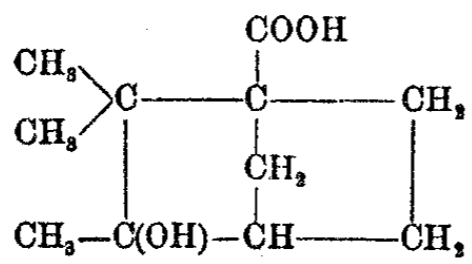
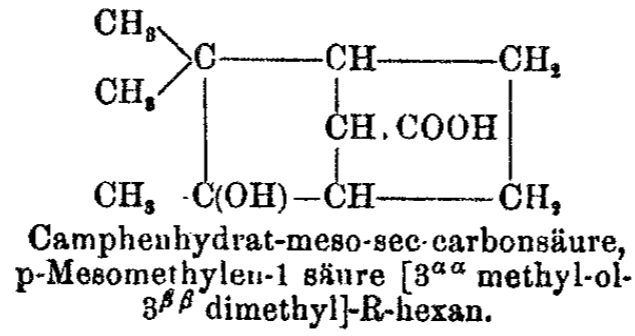
5. Camphenhydratcarbonsäuren.



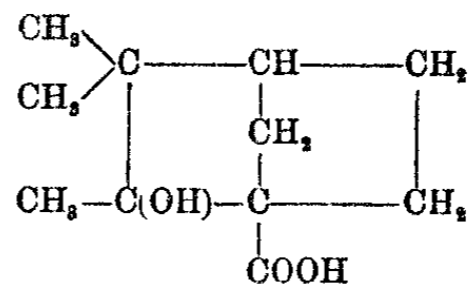
Camphenhydrat-*epi-sec*-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [3^{α'α'} methyl-ol-
3^{β'β'} dimethyl]-R-hexansäure 3^β.



Camphenhydrat-*allo-sec*-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [3^{α'α'} methyl-ol-
3^{β'β'} dimethyl]-R-hexansäure 3^α.



Camphenhydrat-*epi-tert*-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [3^{αα} methyl-ol-
3^{ββ} dimethyl]-R-hexansäure 2^β.



Camphenhydrat-*allo-tert*-carbon-
säure,
p-Mesomethylen [3^{αα} methyl-ol-
3^{ββ} dimethyl]-R-hexansäure 2^α.

Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Piryliumverbindungen. IV.¹⁾

Von

Walther Dilthey.

(Mitbearbeitet von J. Nüsslein, Heinr. Meyer, H. Kaffer.)

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 18. März 1922.)

In der zweiten Mitteilung²⁾ wurden arylierte Pirylium- und Pyridiniumsalze miteinander verglichen. Es wurde gezeigt, daß die Existenzmöglichkeit und auch Beständigkeit der Piryliumsalze durch zunehmende Arylierung nicht wesentlich beeinflußt wird. Tetraphenylpyryliumsalze sind nach den bekannten Methoden leicht erhältlich, Pentaphenylpyryliumsalze zwar etwas schwieriger darstellbar, aber doch recht beständig, was insbesondere bei dem salzsauren Salz zutrifft. Demgegenüber nimmt die „Basizität“ des Pyridins mit zunehmender Phenylierung stark ab, so daß sie in bezug auf die Existenzmöglichkeit der Hydrohalogenide bereits beim 2,4,6-Triphenylpyridin so schwach ist, daß sie bis vor kurzem³⁾ übersehen werden konnte. Nach unseren Versuchen liefern triarylierte Pyridine nicht allein sehr beständige Pikrate, sondern auch, sofern man Wasser ausschließt, gut faßbare Hydrohalogenide, während die Addition von Jodmethyl zwar beobachtet, jedoch nur in seltenen Fällen bis zur Isolierung des Salzes durchgeführt werden konnte. Erst beim 2,4,5,6-Tetraphenylpyridin schien alle salzbildende Kraft gewichen zu sein, da auch kein Pikrat mehr zum Vorschein kam. Dabei arbeiteten wir durchweg in alkoholischer Lösung. Als wir einen solchen Versuch

¹⁾ 3. Mitteilung: Ber. 55, 57 (1922).

²⁾ Dies. Journ. [2] 102, 209 (1921).

³⁾ Reddelien, Ber. 53, 334; W. Dilthey u. F. Kiefer, Ber. 53, 622 (1920).

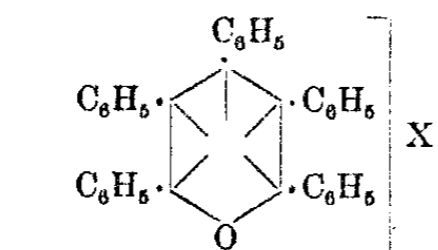
an dem Beispiel des 2 (p-Bromphenyl)-4,5,6-triphenylpyridins jedoch in ätherischer Lösung ausführten, fiel ein Pikrat aus, das bei erhöhtem Schmelzpunkt recht beständig schien, jedoch aus Eisessig oder Alkohol, auch wenn sie Pikrinsäure im Überschuß enthielten, nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden konnte. Danach prüften wir 2,4,5,6-Tetraphenylpyridin selbst in ätherischer Lösung auf Pikratbildungsfähigkeit und erhielten ein normales Pikrat, das seinerzeit übersehen werden konnte, weil es in heißem Alkohol zerfällt und weil sein Schmelzpunkt (192°) nur so wenig über dem der Base liegt, daß wir unreines Pikrat für angefärbte Base gehalten haben.

Pentaphenylpyridin nun löst sich in reichlich Äther *glatt auf. Aber, als wir diese Lösung mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzten, blieb sie tagelang klar. Erst nach dem Verdunsten des Äthers auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ erschienen gelbe Krystalle, die von denen der Komponenten verschieden waren. Ihr Schmelzpunkt lag im Durchschnitt von drei Darstellungen bei 235°, also unter dem der Base (242°). Sie stellen jedoch das sehr labile Pikrat des Pentaphenylpyridins vor, wie zwei an Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführte Analysen zeigen. Viel besser als mittels des Pikrats lassen sich die äußerst schwachen salzbildenden Tendenzen des Pentaphenylpyridins mit Überchlorsäure erweisen, welche zu einem bei 299° schmelzenden, ziemlich beständigen Perchlorat führt.

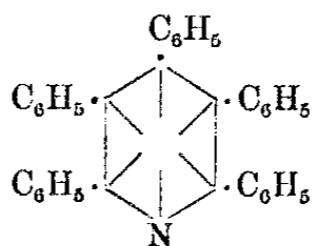
Durch die Feststellung der salzbildenden Fähigkeiten der Tetra- und Pentaphenylpyridine werden unsere bisherigen Vorstellungen über die die Basizität herabsetzende Wirkung bei zunehmender Arylierung nicht beseitigt, sondern nur modifiziert. Während früher bereits beim Triphenylpyridin keine Basizität mehr angenommen wurde, können wir heute solche bei höchstphenylierten Pyridinen einwandfrei nachweisen. Dieses Erkenntnis war nur möglich durch die Berücksichtigung der dissoziierenden Kraft verschiedener Lösungsmittel. Triphenylpyridin ist in heißer konzentrierter Salzsäure zwar löslich — dies läßt auf Salzbildung schließen, da Triphenylpyridin in heißem Wasser unlöslich ist —, scheidet sich jedoch aus dieser Lösung beim Erkalten unverändert wieder ab. Die dissoziierende Kraft des Wassers ist also größer als die säurebindende der Base. Beim Ersatz des Wassers ganz oder teil-

weise durch Alkohol wird die Dissoziation zurückgedrängt und das Salz isolierbar. Bei den Pikraten, die gewöhnlich aus Alkohol hergestellt werden, verhindert die dissoziierende Wirkung des Alkohols erst bei den Tetraphenylpyridinen die Bildung des Salzes, die jedoch in dem noch schwächer dissoziierenden Äther möglich wird. Das Pikrat des Pentaphenylpyridins endlich wird auch durch viel Äther gespalten und kann nur schwierig als Individuum charakterisiert werden. In ihm ist die Bindung zwischen Base und Säure so schwach, daß es sich beim Erhitzen fast wie ein Gemenge verhält, welches unterhalb dem Schmelzpunkt der Base zur Verflüssigung kommt. Es ähnelt daher ganz einer lockeren Molekülverbindung, deren Bindung wir nicht mehr durch Hauptvalenzen auszudrücken pflegen.

Aus dem Gezeigten geht wohl zur Genüge hervor, daß die säurebindende Kraft durch die Arylierung beim Pyridin abnimmt.¹⁾ Halten wir demgegenüber die Leichtigkeit der Darstellung und die große Beständigkeit der Tetra- und Pentaphenylpyryliumsalze, deren halogenwasserstoffsaurer Salze ohne Schwierigkeit erhältlich sind,



Pentaphenylpyryliumsalz
(alle Salzformen sind sehr beständig; Hydrochloride aus Alkohol mit Salzsäure umkrystallisierbar)

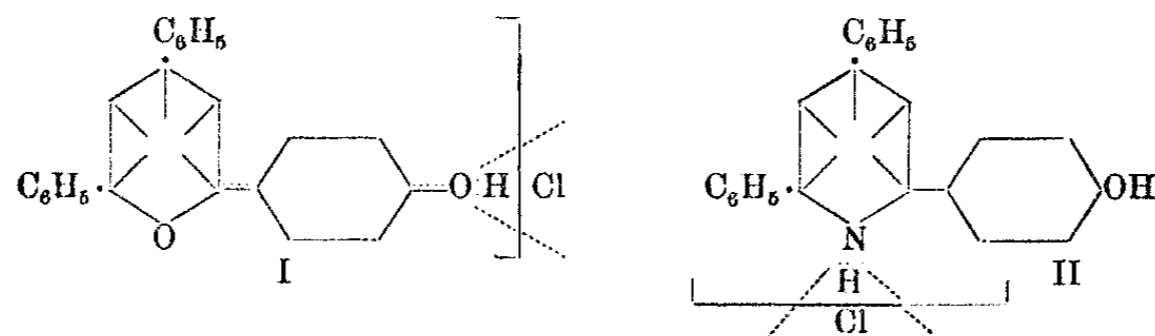


Pentaphenylpyridin
(äußerst schwach basisch, keine Hydrohalogenide, keine Alkyljodide, sehr labiles Pikrat, nur Perchlorat beständig)

so bleibt unsere Schlußfolgerung, daß, wenn man die „basischen“ Eigenschaften am Stickstoff- oder Sauerstoffatom haftend annimmt, in den vorliegenden Verbindungen der Sauerstoff basischer sein muß als der Stickstoff, bestehen. Der Unterschied in der Basizität ist aber nicht mehr so kraß ausgebildet

¹⁾ Auch beim Übergang vom Pyridin selbst zum arylierten Pyridin dürfte dies der Fall sein, obwohl hier die Beobachtung durch die verschiedene Löslichkeit der Basen in Wasser erschwert ist.

wie es früher der Fall schien und deshalb muß der Einwand, der ganze Unterschied könne zurückgeführt werden auf den Umstand, daß es sich im Falle der N-Verbindungen um Additions-, im anderen um Substitutionssalze handle, welchen stets eine größere Beständigkeit zugeschrieben wird als jenen, besonders berücksichtigt werden. Dies kann geschehen durch einen Vergleich von Pyrylium- und Pyridinsalzen mit freiem Hydroxyl in p-Stellung eines oder mehrerer Phenylreste. Als Beispiel sei das 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid¹⁾ I



gewählt, das, mit schwachen Alkalien seine Säure verlierend, in das zugehörige, wasserunlösliche Violon übergeht, sich also durchaus wie ein Anlagerungssalz verhält. In angesäuertem Wasser hingegen ist es durchaus beständig, und es genügt schon eine sehr geringe Essigsäurekonzentration, um den Farbumschlag nach Violett zu verhindern. Das entsprechende Pyridinsalz²⁾ II zeigt nun zwar infolge des die Basizität erhöhenden freien Hydroxyls eine größere Beständigkeit gegenüber Wasser als die zugehörigen hydroxylfreien Salze, und ist z. B. gegenüber konzentrierter Salzsäure beständig. In Wasser aber, auch wenn dasselbe mit Salzsäure angesäuert ist, kann es sich zwar momentan lösen, zerfällt aber alsdann in Säure und Base. Dieses Verhalten kann besonders gut bei den Tri-(p-oxyphenyl)pyridinsalzen beobachtet werden, die sich in destilliertem Wasser zunächst klar lösen, sehr bald aber durch Abscheiden der Base Zersetzung anzeigen; dies wird auch durch 30 Prozent. Essigsäure nicht verhindert. Lösungen von Oxypyryliumsalzen in reinem Wasser sind demgegenüber tagelang haltbar.

¹⁾ Ber. 52, 1195 (1919).

²⁾ Dies. Journ. [2] 102, 209 (1921).

Nur dadurch, daß wir den negativen Rest in allen echten Salzen in die zweite Zone verlegen und ihm keine bestimmte Stelle im positiven Ion zuweisen, also auch die Basizität nicht lokalisieren, können wir derartige Erscheinungen widerspruchlos formulieren.

Versuche.

Pentaphenylpyridin.

Pikrat. Versetzt man eine ätherische Lösung von Pentaphenylpyridin — es ist in Äther schwer löslich — mit einer ebensolchen Lösung von 2—2½ Mol. Pikrinsäure, so bleibt die Lösung vollständig klar und läßt auch nach tagelangem Stehen nichts ausfallen. Erlaubt man jedoch dem Äther auf ⅓—¼ seines Volumens abzdunsten, so bilden sich warzenförmige, gelbe, orange Krystalle oder derbe Prismen, die von den Formen der Base und Säure verschieden sind. Diese Krystalle lassen sich nicht umkrystallisieren und lösen sich nach Wiederherstellung der ursprünglichen Äthermenge wieder ganz auf. Sie werden daher durch Abgießen von der Mutterlauge befreit, ganz kurz mit Äther gewaschen und Schmelzpunkt, sowie Zusammensetzung durch Beobachtung an Präparaten verschiedener Darstellung ermittelt. Als Schmelzpunkte ergaben sich 233°, 235° und 237°, während die Base bei 242° schmilzt.

0,1248 g gaben 8,7 ccm N bei 21° und 741 mm.

0,1188 g „ 9,1 ccm N bei 27° „ 740 mm.

Berechnet für $C_{41}H_{28}O_7N_4$:	Gefunden:
N 8,1	7,89 8,1 %.

Perchlorat. Eine kalte Eisessiglösung von Pentaphenylpyridin versetzt man mit 70 Prozent. Überchlorsäure in geringem Überschuß. Das Perchlorat scheidet sich nach kurzer Zeit krystallinisch ab. Die farblosen Krystalle bekommen beim Auswaschen mit Äther einen grünlichen Stich. Schmp. 299°.

0,1543 g gaben 0,0393 g AgCl.

Berechnet für $C_{45}H_{26}O_4NCl$:	Gefunden:
Cl 6,33	6,3 %.

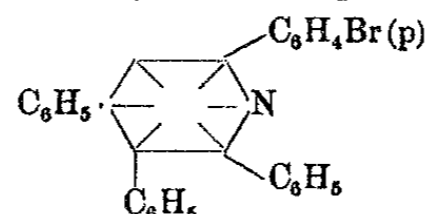
2,4,5,6-Tetraphenylpyridin.

Pikrat. Die bei 182° schmelzende Pyridinbase¹⁾ wird kalt in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Man erhält winzige, gelbe Nadelchen vom Schmp. 192—193°. Zersetzen sich bei Auflösen in Alkohol.

0,0794 g gaben 6,4 ccm N bei 25° und 740 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_7N_4$:	Gefunden:
N 9,15	9,05 %.

2-(p-Bromphenyl)-4,5,6-triphenylpyridin,



Zur Bereitung dieser Verbindung löst man das Eisensalz des ihr entsprechenden Pyryliumchlorids²⁾ in Alkohol und leitet mehrere Stunden Ammoniak in die heiße Lösung. Nach Abfiltrieren vom Eisenschlamm gewinnt man die Base durch Abkühlen. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 172°.

0,2184 g gaben 5,15 ccm N bei 27° und 740 mm.

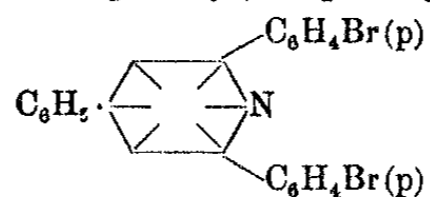
Berechnet für $C_{29}H_{20}NBr$:	Gefunden:
N 3,0	2,6 %.

Pikrat. Aus Äther. Schmp. 226°. Läßt sich nicht ohne Zersetzung aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisieren. Wasser spaltet Pikrinsäure ab.

0,0851 g gaben 6,42 ccm N bei 27° und 737 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{23}O_7N_4Br$:	Gefunden:
N 8,1	8,35 %.

2,6-Di-(p-bromphenyl)-4-phenylpyridin,



Dieses Pyridin wurde analog dem vorigen aus dem Eisensalz des 2,6-Di-(p-bromphenyl)-4-phenylpyryliumchlorid²⁾ er-

¹⁾ W. Dilthey u. Th. Böttler, Ber. 52, 2040 (1919).

²⁾ Wird später beschrieben.

halten. Da die Verbindung mit dem Eisenschlamm ausfällt, muß sie durch verdünnte Salzsäure von demselben befreit werden. Aus Aceton mit Eisessig oder Alkohol farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 196°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leicht in Aceton, Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit schwach grünlichgelber Fluorescenz auf.

0,477 g gaben 11,2 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{15}NBr_2$:	Gefunden:
N 2,7	2,89 %.

Hydrochlorid. Leitet man in die Chloroformlösung der Base Chlorwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit bald intensiv gelb, aber erst nach längerer Zeit fällt das Salz in citronengelben Nadeln aus. Gewichtskonstant getrocknet.

0,4088 g verbrauchten 7,74 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

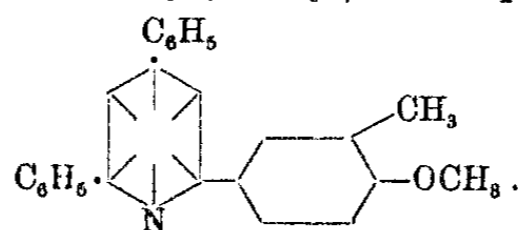
Berechnet für $C_{23}H_{15}NClBr_2$:	Gefunden:
Cl 7,07	7,03 %.

Pikrat. Aus ätherischer Lösung. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 212°.

0,172 g gaben 12,4 ccm N bei 16,5° und 743 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{18}O_7N_4Br_2$:	Gefunden:
N 8,1	8,3 %.

2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin,



Auch dieses Pyridin wird aus der entsprechenden Piryliumverbindung, die später beschrieben wird, mit Ammoniak erhalten. Es bildet aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 112°. Seine Eisessiglösung zeigte lebhaft, gelbstichig grüne Fluorescenz.

0,0864 g gaben 3,35 ccm N bei 25,5° und 733 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}ON$:	Gefunden:
N 3,99	4,27 %.

Pikrat. Beim Zusammengeben der heißen alkoholischen Lösung der Komponenten entsteht sofort ein voluminöser

Arylierte Pyridine und Pyryliumverbindungen. 35

Niederschlag, der, aus Eisessig umkrystallisiert, lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 223—224° ergibt.

0,1321 g gaben 11,45 ccm N bei 19,5° und 741 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{21}O_3N_4$:	Gefunden:
N 9,65	9,86 %.

Hydrochlorid. Aus der heißen alkoholischen Lösung der Pyridinbase durch Sättigen mit Chlorwasserstoff und Zugabe des gleichen Volumens konzentrierter wäßriger Salzsäure. Nach Eiskühlung glaswollartige, grünlichgelbe Krystallfäden vom Schmp. 100—104°. Da die Substanz mit Wasser sofort dissoziiert, konnte sie nur mit Äther gewaschen werden, wurde dann im Kalkexsiccator gewichtskonstant getrocknet.

0,1773 g verbrauchten 4,7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

Berechnet für $C_{25}H_{22}ONCl$:	Gefunden:
Cl 9,14	9,4 %.

2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin.

Die Entmethylierung voranstehender Pyridinbase geschah durch etwa 4 stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure bei 150—160° im Rohr. Das gelbe Hydrochlorid wurde in Alkohol aufgenommen und die Base mit Ammoniak gefällt. Aus etwa 60 Prozent Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 151 bis 152°. Die Verbindung löst sich in Eisessig ohne Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sie unter Salzbildung oberflächlich gelb und löst dann langsam mit gelbstichig grüner Fluorescenz, die nach etwa 14 Tagen in Blau übergegangen ist.

0,1636 g gaben 6,35 ccm N bei 27° und 740 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}ON$:	Gefunden:
N 4,15	4,3 %.

Pikrat. Eine alkoholische Lösung der entmethylierten Pyridinverbindung wurde mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Aus Alkohol schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 232°.

0,1929 g gaben 17,25 ccm N bei 27° und 740 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_3N_4$:	Gefunden:
N 9,89	10,0 %.

Die Mischschmelzprobe dieses Pikrats mit dem der methylierten Verbindung ergab eine Depression auf etwa 216°.

Acetylverbindung. Der Ersatz des Hydroxylwasserstoffatoms obiger Pyridinverbindung durch den Acetylrest geschah durch höchstens $1\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von essigsaurem Natron. Das zunächst ölig erhaltene Reaktionsprodukt erstarrte unter Wasser und ergab nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. $99-101^{\circ}$. Während die Ausgangspyridinbase, ihrer freien Hydroxylgruppe entsprechend, in Alkali leicht löslich ist, ist dies die Acetylverbindung nicht mehr, und auch kurzes Aufkochen vermag sie nicht mehr zu verseifen. Wenig konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Acetylverbindung mit lebhaft grüner Fluorescenz auf, zunächst ohne Abspaltung des Acetyls. Erst nach einiger Zeit findet dies statt, was sich durch Verschwinden der Fluorescenz kund tut. Hiernach fällt Wasser die in Alkali leicht lösliche Base mit freiem Hydroxyl. In Eisessig zeigt die Acetylverbindung lebhaft violettblaue Fluorescenz.

0,121 g gaben 4,3 ccm N bei $26,5^{\circ}$ und 740 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
N	3,69	3,94 %.

Pikrat der Acetylverbindung. Der durch die Acetylgruppe verminderten Basizität der Pyridinverbindung wegen muß dieses Pikrat aus ätherischer Lösung hergestellt werden. Es scheidet sich nach einigen Tagen in gelben, warzenförmigen Krystallen vom Schmp. $126-127^{\circ}$ ab. Auf Umkrystallisieren mußte verzichtet werden.

0,1645 g gaben 13,6 ccm N bei 27° und 740 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6N_4$:		Gefunden:
N	9,21	9,16 %.

Die Reindarstellung des Trimethylens.

Von

Max Trautz und Karl Winkler.

(Eingegangen am 18. März 1922.)

Wenn man das ungeheure Beobachtungsmaterial der organischen Chemie für eine quantitative Behandlung der Umwandlungsvorgänge fruchtbar machen will, für ein Ziel, das der eine von uns (T.) seit 20 Jahren verfolgt, so muß man Grenzfälle untersuchen: Solche, wo wegen der außerordentlichen Größe der Molekeln bereits glatte Additivitäten oder Periodizitäten hervortreten, und andererseits solche, wo derartiges durch die Kleinheit der Molekeln ausgeschlossen ist, also extrem hohe Glieder homologer Reihen und andererseits ihre Anfangsglieder. Das kann heute, nachdem die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit *erfahrungsgemäß*¹⁾ im ganzen klar liegen, mit Nutzen geschehen. Eine Reihe weiterer Arbeiten wird andere Grenzfälle behandeln (besonders geeignet ist eine Reihe von Fällen aus Arbeiten der Herren Wieland und Schlenk).

Es ist bemerkenswert, daß der einfachste Ring, den die organische Chemie kennt, das Trimethylen oder Cyclopropan, bisher noch nie leidlich rein dargestellt worden ist, und daß man auch über seine Umwandlungsverhältnisse noch keine sicheren Kenntnisse besaß, auch seine Eigenschaften bisher erst sehr unvollkommen gekannt hat.

Wir haben deshalb die Reindarstellung des Gases unternommen und einige Eigenschaften von ihm festgelegt. Über seine Umwandlung in Propylen berichten wir a. a. O.

Darstellung des Trimethylens.

Zu diesem Zweck wurde ein Apparat gebaut, der es gestattet, gleichzeitig größere Mengen des Gases zu entwickeln,

¹⁾ M. Trautz, Heidelb. Akad.-Ber. 1917, 14. Abt., Math.-naturw. Kl. Hier die Literatur. Ders., Z. f. anorg. u. allg. Chem. 102, 81 (1918).

zu verflüssigen und zu reinigen. Er sei an Hand der beigegebenen Fig. 1 erklärt, vor allem auch wegen seiner vielfachen Verwendbarkeit für die Zwecke der darstellenden Chemie.

In dem etwa 500 ccm fassenden Schliffkolben *a* wurde aus Trimethylenbromid, Zink und Amylalkohol das Trimethylen entwickelt (100 g Trimethylenbromid, 40 g Zinkwolle, 160 g Amylalkohol). Erwärmt wurde mit dem Bad *b*, das eine gesättigte CaCl_2 -Lösung und ein Thermometer *Th* enthielt. Zwischen 90 und 100° beginnt langsame Gasentwicklung, bei 100 — 115° erfolgt sie lebhaft und bei konstant gehaltener Temperatur sehr gleichmäßig. Von dem Kolben *a* gelangt das Gas in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Schlange *c*,

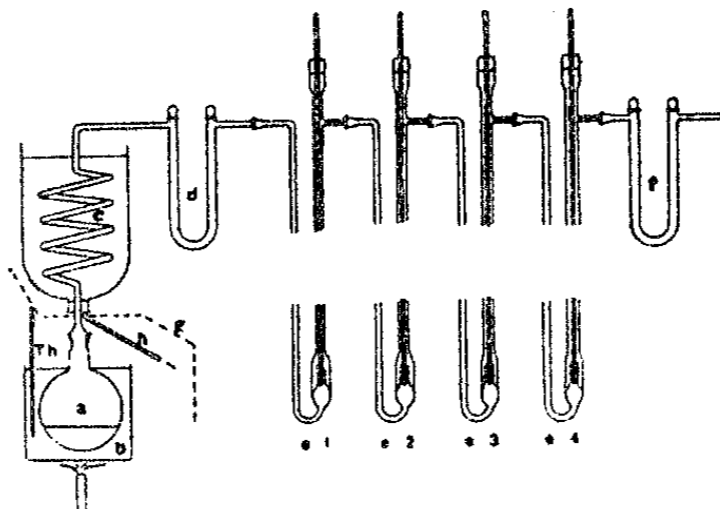
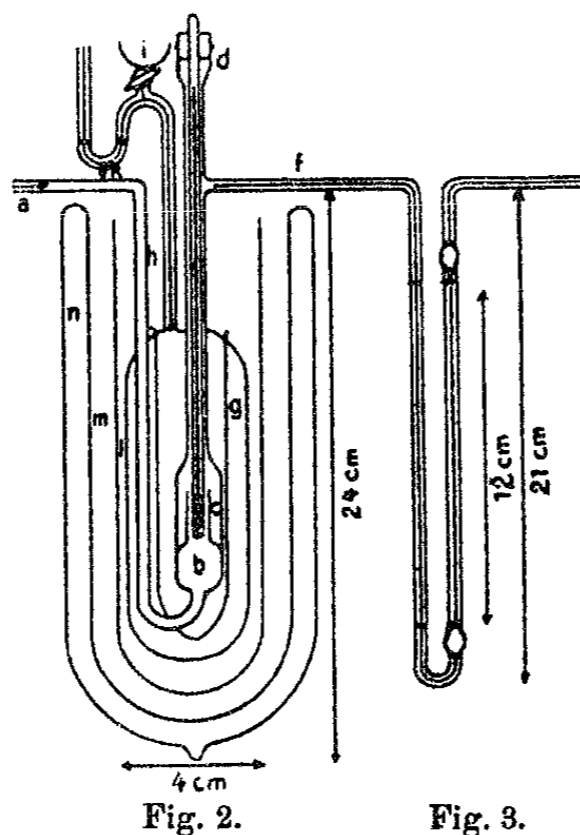


Fig. 1.

in der mitgerissene Alkoholdämpfe kondensiert werden. Das Gas streicht dann durch ein je zur Hälfte mit Chlorcalcium und grob gepulvertem Kali gefülltes U-Rohr *d* und gelangt von da in die vier hintereinandergeschalteten Fraktionierapparate *e*₁, *e*₂, *e*₃, *e*₄, deren Konstruktion unten eingehender beschrieben ist. Hinter dem letzten Fraktionierapparat folgt das U-Rohr *f* mit CaCl_2 zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit. Die Fraktionierapparate befanden sich in versilberten Leerwandgefäßen (Vakuumgefäßen) mit nur einem Durchsichtsstreifen zur Beobachtung des Thermometers. Eine große Asbestscheibe *g*...*g*...*g*... verringerte die Wärmestrahlung nach dem Eis-Kochsalzgemisch und den Leerwandbechern. Das Rohr *h* führte das Schmelzwasser weg.

Die vier Fraktionierapparate waren in Größe und Konstruktion einander vollkommen gleich.

Durch das Rohr *a* (Fig. 2) strömt das Gas ein, wird hier verflüssigt und sammelt sich in dem weiteren Gefäß *b*. In dieses ist das schwach konische Rohr *c* eingeschmolzen, in das der Thermometerkörper mit 1 mm Abstand ringsum genau hineinpaßt. Dadurch werden die absiedenden Gase gezwungen, den Thermometerkörper aufs innigste zu berühren. Am oberen Ende des Rohrs *c* tritt eine Verjüngung von *b* ein, so daß die



Gase gezwungen sind, das Thermometer wieder zu umspülen. Durch diese Einrichtung ist eine einwandfreie Bestimmung der Temperatur des Destillats sichergestellt. Da ferner der Thermometerfaden bis zu den abzulesenden Temperaturgraden vollkommen im Dampfraum bleibt, wird jegliche Berichtigung auf herausragenden Faden überflüssig. Das ist wegen der Größe des Fadenfehlers bei Pentan-(Ligroin- usw.) Thermometern sehr wichtig. Das Thermometer ist bei *d* eingeschliffen oder durch einen gut schließenden Kork geführt, der noch besonders abgedichtet ist. Bei *f* geht das absiedende Gas weg. Der ganze Apparat ist in den Glasmantel *g* eingeschmolzen, der mit reinem Toluol gefüllt ist. Aus *g* heraus führt das Steig-

rohr k , das oben ein kleines Toluolvorratsgefäß i mit Hahn trägt und durch einen Quecksilberfaden in k abgesperrt ist. Ein Kontakt ist bei k eingeschmolzen, ein zweiter endet verschiebbar über der äußeren Quecksilberkuppe. Ein in das Toluolgefäß eingeschmolzener Platindraht von 30 cm Länge dient zur Heizung dieses Miniaturthermostaten. Die Wirkungsweise ist aus der Zeichnung ersichtlich. Wie bei jedem großen Thermostaten wird die Temperatur selbsttätig geregelt. Der Thermostat ist von der stets kälter gehaltenen Toluol-Kohlensäuremischung m im Leerwandbecher n noch durch einen Luftmantel l getrennt. Die vier Wärmeregler zur Unterbrechung der Heizung werden nebeneinander geschaltet und durch zwei Akkumulatoren betrieben. Die Heizung selbst besorgte die 10-Voltleitung mit dem entsprechenden Widerstand. Die ganze Apparatur zeichnet sich durch große Betriebssicherheit aus, und man kann mit ihr die vier verschiedenen Temperaturen der Fraktionierapparate während der ganzen Versuchsdauer auf $\frac{2}{10}^{\circ}$ konstant halten. Die verwendeten Tieftemperaturthermometer erlaubten $\frac{1}{10}^{\circ}$ genau abzulesen und waren wie auch alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Meßinstrumente in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht. Da sich der Siedepunkt des Trimethylens zu $-34,5^{\circ}$ ergab, wurde bei der Darstellung des Trimethylens die Temperatur in e_1, e_2, e_3, e_4 auf $-28,0, -32,5, -36,5, -50,0^{\circ}$ konstant gehalten. Der Siedepunkt von Propylen wurde zu $-47,8^{\circ}$ gefunden und dementsprechend waren auch die Temperaturen bei der gebrochenen Destillation von Propylen wieder anders verteilt usw.

Die Hauptmengen der verflüssigten Gase sammelten sich dann jedesmal in e_3 . Indem man nochmals von dieser Fraktion die ersten und letzten Anteile verwarf, bekam man die reinen Gase von ganz konstantem Siedepunkt. Sie wurden in flüssigem Zustand in starkwandigen Vorratsgefäßen von der Form Ostwaldscher Pyknometer mit etwa 3,5 ccm Inhalt aufbewahrt, die beiderseits abgeschmolzen wurden.

Durch diese Art der Verknüpfung von Entwicklung, Verflüssigung und gebrochener Destillation wird gerade der bei flüssigen Gasen sehr leicht eintretenden Erscheinung des Siedeverzugs in wirksamster Weise begegnet, da die neu ankommenden Gasbläschen stets für eine gute Durchrührung des Destillats

sorgen, was man sonst manchmal mit durchperlendem Wasserstoff erreicht hat. Außerdem wird durch den dauernden Gasstrom die genaue Temperaturmessung in einer Weise begünstigt, wie es sonst nicht zu erreichen ist.

Einige Eigenschaften des Trimethylens.

Zur Sicherheit wurde auch die Dampfdichte bestimmt. Ein dazu geeigneter Apparat war der folgende:

Ein Einstellmanometer für konstanten Nullpunkt trägt ein capillares T-Stück, an dessen einen Ast ein Zweiweghahn angesetzt ist, während der andere in einen rechtwinklig nach abwärts gebogenen Schliff endet. Dieser stellt die Verbindung mit einem etwa 300 ccm fassenden Kolben her, der oben und unten durch einen Hahn verschließbar ist. Zunächst pumpt man durch den unteren Hahn mit einer Wasserstrahlpumpe aus, schließt ihn dann und liest den Druck am Manometer ab. Am Zweiweghahn wird jetzt das Rohr mit dem verflüssigten Gas angesetzt, und die Capillare mit den ersten Gasblasen durchgespült. Dann läßt man durch Umstellen des Hahns das Gas in den Kolben absieden und liest das Manometer nach Schließung des Zweiweghahns wieder ab. Dann wird auch der obere Kolbenhahn geschlossen. War der Kolben vorher mit Luft gefüllt gewogen worden, so wägt man ihn jetzt gasgefüllt. Auswägen mit Quecksilber lehrt sein Volumen kennen. Bei diesen Wägungen gleicht man den Auftrieb des Kolbens durch einen zweiten gleichgroßen auf der Gegenseite aus. Unter Berücksichtigung des Barometerstands, der Temperatur, des Restdrucks der Luft beim Auspumpen, sowie des Gasdrucks berechnet sich die Dampfdichte. Es fand sich 1,45—1,49, während sich aus dem Molargewicht 1,449 für ideales Gas berechnet.

Der Siedepunkt bei 750 mm beträgt $-34,5^{\circ}$, der Erstarrungspunkt ergab sich aus Messungen in flüssiger Luft zu -127° .

Die Dichte des flüssigen Trimethylens wurde bei der Temperatur des Kohlensäure-Toluolgemisches sehr sorgfältig bestimmt, da diese Konstanten später als Grundlage für die Analysierung von Trimethylen-Propylengemischen benutzt werden sollten. Die dazu verwendeten Pyknometer

hatten die in Fig. 3 wiedergegebene Form. Die in das 0,5 mm weite Capillarrohr eingeblasene untere Kugel hatte ein Volumen von etwa 0,4 ccm, die obere nur die Hälfte. Zwischen beide wurde auf beiden Capillaren eine mm-Skale eingeätzt. Das Volumen der größeren Kugel und der einzelnen Abschnitte der Capillaren wurde durch mehrfaches Auswägen mit Quecksilber genau geeicht.

Zur Dichtebestimmung läßt man in das vorher abgewogene, in fester CO_2 + Toluol gekühlte Pyknometer so lange Gas einsieden, bis die Kuppen der Flüssigkeit in beiden Capillaren auf der Skale sichtbar werden. Dann liest man mit einer in das Kühlgemisch eingetauchten Glühlampe die Skalenteile ab und kennt damit das Volumen. Man schmelzt ab und wägt das Röhrchen. Masse durch Volumen dividiert liefert unmittelbar die Dichte.

Es fand sich

Dichte des Trimethylens $d_4^{-70} = 0,720$.

Endlich wurde der Brechungsindex des Trimethylens mit dem Rayleigh-Haber-Interferometer, dessen Einführung in die experimentelle Praxis durch Haber einen großen Fortschritt bedeutete, gemessen. Das Vergleichsgas (reine CO_2) ward durch das einströmende Trimethylen langsam verdrängt. Dabei wandern die Interferenzstreifen langsam, so daß man sie mit Sicherheit zählen kann. Der Ersatz von Luft durch CO_2 als Vergleichsgas setzt die Anzahl der Streifen, die man zählen muß, sehr weit herab und verhütet zugleich das Zerdehnen und Verzerren der Streifen, das beim ersten Einströmen des schweren Trimethylens in die luftgefüllte Kammer sonst unvermeidlich ist. Die Länge der Kammern betrug 1 m. Als Lichtquelle diente ein He-Rohr mit capillarem Mittelstück, dessen Stirnflächen scharf abschneiden, betrieben mit einem kleinen Induktor. Eine starke Sammellinse warf das Bild der Capillare als scharf begrenzten Lichtpunkt auf den Apparatspalt. Die Zählung der Streifen geschah mit Morsetaster, um Zählfehler leichter zu umgehen.¹⁾ Da die Verunreinigung des Gases mit 1—2 v. H. geschätzt werden konnte, so genügte es,

¹⁾ A. v. Dechend, Über die genaue Messung der Lichtbrechung in Gasen. Diss. Heidelberg 1913.

bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur zu arbeiten, ohne der Konstanz beider Größen erheblichere Sorgfalt zuzuwenden. Es ist deshalb auch bei diesen Messungen längst nicht die wunderbare maximale Genauigkeit des Apparats ausgenützt worden.

Bedeutet m die Anzahl der Streifen, λ die Wellenlänge des angewandten Lichts und L die Kammerlänge, so berechnet sich nach der Formel:

$$n - 1 = \frac{m\lambda}{L} + (n - 1)_{\text{CO}_2}$$

aus der mittleren Streifenzahl 981 der Brechungsindex für die He-Linie 5876 Å.

$$n = 1,000977.$$

Aus der Molekularrefraktion berechnet sich nach:

$$\begin{array}{r} 3 \times \text{CH}_2 = 13,853 \\ \text{Dreerring} = 0,7 \\ \hline 14,553 \end{array}$$

$$n - 1 = 0,000647 \text{ statt } 0,000977,$$

also das bei so kleinen Molekeln übliche Ergebnis völligen Versagens der Additivität der Atomrefraktionen.

Zusammenfassung.

1. Trimethylen wird auf 1—2 v. H. rein dargestellt mit einem Apparat, der zur Darstellung und gleichzeitigen Trennung leicht verdichtbarer Gase mit ähnlich gelegenen Siedepunkten allgemein anwendbar ist.

2. Seine Dampfdichte wird mit einem gleichfalls allgemeiner Anwendbarkeit fähigen Apparat, der sehr schnell zu arbeiten erlaubt, zu 1,45—1,49 bestimmt.

3. Seine Dichte im flüssigen Zustand bei -79° wird durch Pyknometermessung sehr genau ermittelt zu 0,720.

4. Der Siedepunkt bei 750 mm ist $-34,5^\circ$, der Schmelzpunkt -127° , der Brechungsindex für Heliumlicht 1,000977 (aus Mol.-Refr. ber. 1,000647).

Heidelberg, 8. März 1922. Physikal.-chem. Abteil. des Chem. Univ.-Laboratoriums.

1824/3

Die Reindarstellung des Propylens.

Von

Max Trautz und Karl Winkler.

(Eingegangen am 18. März 1922.)

Anlässlich der Untersuchung des Trimethylens (vgl. vorige Mitteilung) wurde auch die Feststellung der Eigenschaften reinen Propylens notwendig.

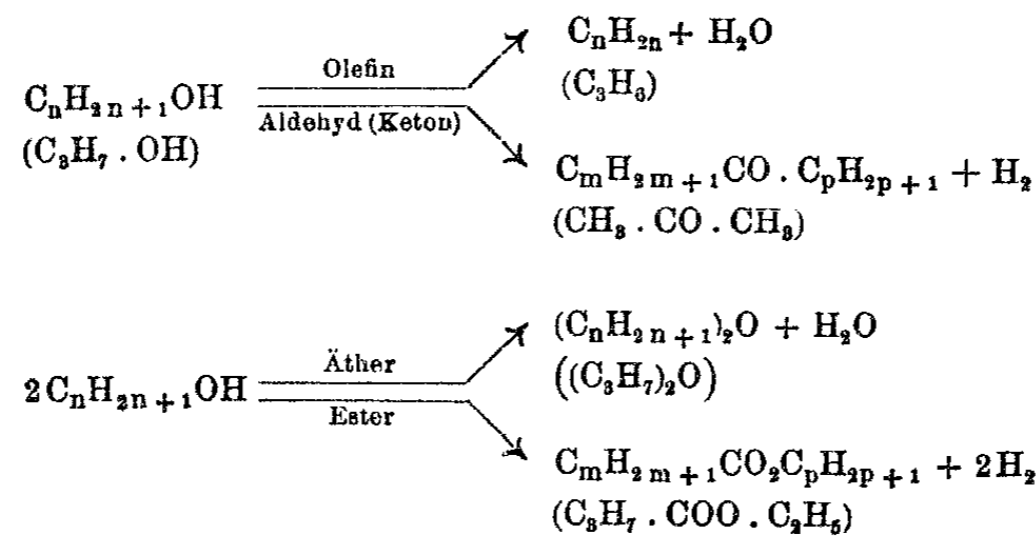
Darstellung von Propylen.

Zuerst wurde Propylen in einer der Darstellung von Trimethylen entsprechenden Weise aus Allylbromid, Alkohol und Zinkstaub dargestellt. Nur verlief hier die Reaktion schon bei viel tieferer Temperatur, etwa zwischen 50 und 60°. Erhitzte man höher, so kam es meist zu einer sehr stürmischen und nicht mehr zu bändigenden Reaktion. Diese Methode wurde jedoch später verlassen, da Allylbromid recht kostspielig ist, wenn größere Mengen Propylen gebraucht werden.

Deshalb wurde die nach Sabatier und Senderens¹⁾ allgemein gültige Reaktion der Wasserabspaltung aus Alkoholen beim Durchleiten durch glühende Röhren in Gegenwart von Al_2O_3 besonders für Propylalkohol und Isopropylalkohol untersucht.

Zugleich läßt sich bei dieser Gelegenheit zeigen, wie Reaktionen der organischen Chemie dynamisch beurteilt werden müssen. Der Alkohol kann hier bei den in Betracht kommenden Bedingungen u. a. vier verschiedene Reaktionswege einschlagen, wie es unten durch die Pfeile veranschaulicht wird:

¹⁾ P. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie.



Wir haben also mindestens vier im Wettbewerb nebeneinander herlaufende Reaktionen und ihre vier Inversen bis zur Einstellung des Gleichgewichts. Das Endergebnis hängt dabei offenbar nur von der Geschwindigkeit der einzelnen Vorgänge und ihrer Gegenreaktionen ab. Schreiben wir die äußerste vereinfachte genäherte Gleichgewichtsisochores für die vier Fälle an:

$$\begin{array}{l}
 \text{I. } \log \frac{(\text{Olefin})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{Alkohol})} = - \frac{Q_{\text{I}}}{4,573 \cdot T} + \frac{3}{2} \log T, \\
 \text{II. } \log \frac{(\text{Keton})(\text{H}_2)}{(\text{Alkohol})} = - \frac{Q_{\text{II}}}{4,573 \cdot T} + \frac{3}{2} \log T, \\
 \text{III. } \log \frac{(\text{Äther})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{Alkohol})^2} = - \frac{Q_{\text{III}}}{4,573 \cdot T}, \\
 \text{IV. } \log \frac{(\text{Ester})(\text{H}_2)^2}{(\text{Alkohol})^2} = - \frac{Q_{\text{IV}}}{4,573 \cdot T} + \frac{3}{2} \log T.
 \end{array}$$

Wenn wir die Konzentrationen (Stoffbezeichnung in Klammer gesetzt) in Mol/L zählen, fällt die Integrationskonstante genähert weg. Links stehen die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten.

Die Wärmetönungen Q berechnen sich aus den in den Tafeln von Landolt-Börnstein-Roth gegebenen Verbrennungswärmen zu folgenden Ungefährbeträgen:

$$\begin{array}{l}
 + Q \text{ für } \text{I. } +5200 \text{ bis } +10800 \text{ cal,} \\
 \quad \text{,, } \text{II. } +7200 \text{ cal,} \\
 \quad \text{,, } \text{III. Zahlen fehlen,} \\
 \quad \text{,, } \text{IV. } -7600 \text{ cal.}
 \end{array}$$

Daraus ergäbe sich, daß die Entscheidung zwischen I, II und IV völlig zugunsten der Esterbildung fele, wenn alle drei Reaktionen bis zum Gleichgewicht liefen. Und zwar um so mehr, je höher die Temperatur. Zwischen der Olefin- und der Ketonspaltung aber könnten die Gleichgewichte recht wohl so liegen, daß Keton und Olefin zugleich im System merklich anwesend wären. Denn innerhalb der heutigen Unsicherheit der calorimetrischen Zahlen sind hier die Wärmetönungen gleich. Da ferner, wie Überschlagsrechnung zeigt, für $T = 673$, also für 400°C der Zahlwert der Konstante — deren Logarithmus in obigen Gleichungen steht — schon für I etwa 5,6 oder weit größer wird, so folgt, daß die Umwandlung des Alkohols in Olefin oder Keton praktisch vollständig sein kann, solange die Esterbildung wegen Trägheit (Fehlen der Katalysatoren) nicht merklich eintritt.

Fügen wir Al_2O_3 als Katalysator hinzu, so wird durch diesen in der Tat ausschließlich die Reaktionsgeschwindigkeit des Olefingleichgewichts in solchem Maße gefördert, daß dadurch alle anderen Reaktionen zurücktreten, und wir fast nur Olefin erhalten. Wir haben es also in der Hand, durch Wahl des geeigneten Katalysators auch jeden anderen Reaktionsverlauf so zu begünstigen, daß er gegenüber den anderen sich noch abspielenden Reaktionen in den Vordergrund tritt.

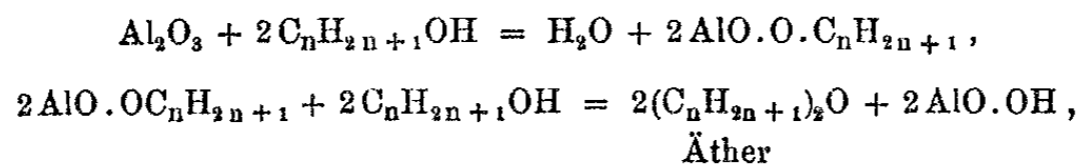
Hinzu kommt aber noch, daß Olefin- und Ketonspaltung des Alkohols als monomolekulare Vorgänge den bimolekularen der Äther- und Esterbildung bei steigender Temperatur mehr und mehr den Rang ablaufen.

Ferner sind diese Reaktionen Beispiele für die Feststellung der günstigsten Bedingungen für die beste Ausbeute eines gesuchten Stoffes. Die Wasserabspaltung aus Alkohol kann in den zwei Richtungen verlaufen, indem sich je nach den gewählten Bedingungen entweder der Äther des betreffenden Alkohols oder der ungesättigte Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} bildet. Das bekannteste Beispiel dafür ist die Äther- bzw. Äthylen-darstellung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Äthylalkohol.

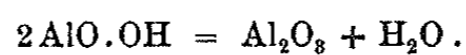
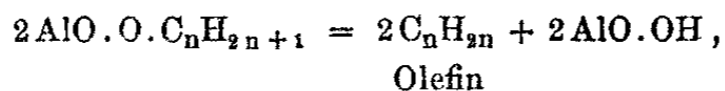
Nimmt man bei der Verwendung von Al_2O_3 als wasserabspaltenden Katalysator die Bildung eines unbeständigen

Aluminats mit dem Alkohol an, so würde sich die Entstehung der beiden Stoffe durch folgende Gleichungen veranschaulichen lassen:

bei niederer Temperatur:



bei höherer Temperatur:



Beim Äthylalkohol kann man so in der Tat durch Arbeiten bei zwei verschiedenen Temperaturen (240 bzw. 340°) entweder überwiegend den Äther oder das Äthylen erhalten.

Beim Propylalkohol tritt jedoch die Ätherbildung gegenüber der Propylenbildung fast ganz zurück, so daß man bei 250° nur wenig Dipropyläther neben viel Propylen erhält. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Reaktionsverlauf immer mehr zugunsten der Propylenbildung; bei 300° erhält man in allerdings langsamer Reaktion schon 90% dieses Kohlenwasserstoffs. Zur Erreichung einer für praktische Zwecke brauchbaren Reaktionsgeschwindigkeit muß man die Temperatur auf 360—400° steigern. Hier ist jedoch wiederum eine Grenze gesetzt, indem bei etwa 400°

1. der Katalysator anfängt, rasch unwirksam zu werden (wahrscheinlich durch molekulare Kondensation des Al_2O_3 , wodurch die wirksame Oberfläche schnell herabgesetzt wird);

2. das Al_2O_3 anfängt, dehydrierend zu wirken, welche Reaktion bei weiterer Temperatursteigerung schließlich vorherrschend wird, wodurch

3. eine weitere Spaltung des Propylens und die Abscheidung kohleartiger Massen auf der Katalysatoroberfläche bewirkt wird.

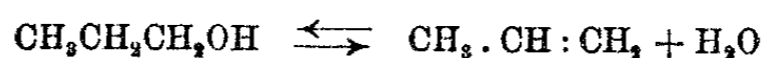
Man sieht also deutlich die Begrenzung des Haltbarkeitsgebiets von Propylen nach oben wie unten, und dies ist bekanntlich entscheidend sowohl für die Möglichkeit der gesuchten

Stoffgewinnung überhaupt als für eine gute Ausbeute. Da bei Propylen dies Gebiet recht weit ist, so bietet seine Darstellung nach diesem Verfahren keine Schwierigkeiten.

Es ist natürlich stets anzustreben, auch die sonstigen günstigsten Bedingungen für die Entstehung des gesuchten Stoffs sowie dessen beste Ausbeute einzuhalten. Dazu gehören in unserem Fall:

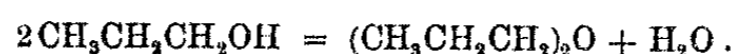
1. Beste Wirksamkeit des verwendeten Katalysators, der bei gegebener Länge des Reaktionsrohrs, bestimmter Durchströmungsgeschwindigkeit und Temperatur die Propylenbildung so beschleunigt, daß eine möglichst vollkommene Überführung des Alkohols in Propylen stattfindet. Die Güte des Katalysators wird in erster Linie durch seine spezifische Oberfläche bestimmt, weshalb seine Darstellung meistens auf eine Fällung in kolloidaler Form und Trocknung bei möglichst niedriger Temperatur hinausläuft.

2. Arbeiten unter vermindertem Druck. Dies begünstigt Diffusion der Gase zum und vom Katalysator und Zerfall des Aluminats, und darin liegt wohl auch die Hauptwirkung. Andererseits sind folgende thermodynamische Schlüsse zu erwägen, wenn sie auch in diesem Fall kaum sehr in Frage kommen. Nach der Gleichung



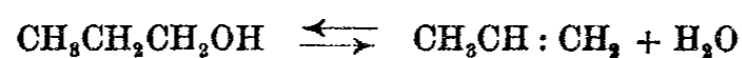
muß eine Verminderung des Drucks nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik das Gleichgewicht unter Vermehrung der Molekelzahl verschieben. Die Rückanlagerung von Wasser wird also erschwert.

Dadurch wird die Erhaltung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs begünstigt, die des Äthers gestört, da letzterer ja ohne Änderung der Molekelzahl sich bildet:



3. Rasche Entfernung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionssystem fördert Berührung des Katalysators mit neuem Ausgangsstoff und ist zugleich eine Hauptbedingung bei allen zu einem chemischen Gleichgewicht führenden Reaktionen, will man den Ablauf der Reaktion in der gewünschten

Richtung möglichst weitgehend fördern. Schreiben wir nach der oben schon angeführten Gleichung



den Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz an:

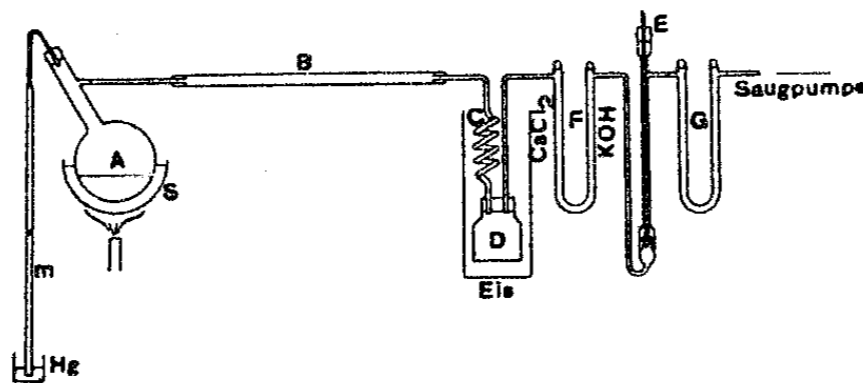
$$K = \frac{C_{\text{Propylen}} \cdot C_{\text{Wasser}}}{C_{\text{Alkohol}}},$$

so sehen wir, daß bei Fortnahme der Reaktionsprodukte die Ausbeute an Propylen steigen muß. Seine Entfernung erfolgt sehr rasch durch Absaugen und Verflüssigung.

4. Verwendung des Isopropylalkohols, da die Wasserabspaltung aus sekundären Alkoholen schneller erfolgt (kleinere Aktivierungswärme) als bei primären, wodurch wiederum die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden kann.

Die Herstellung des Katalysators in seiner wirksamsten Form gelang nach einigen Versuchen. Spätere ergaben, daß Graphittiegelmasse¹⁾ als Katalysator dem aufs sorgfältigste dargestellten Al_2O_3 an Wirksamkeit ebenbürtig, wenn nicht überlegen war.

Die nachfolgend beschriebene Apparatur (vgl. Figur), die in verschiedenen Teilen von der von Sabatier und Senderens



benutzten abweicht, hat sich für die Darstellung größerer Mengen Propylen als sehr brauchbar erwiesen. In dem Kölbchen *A* wurde Propylalkohol oder Isopropylalkohol durch das Salzwasserbad *S* zum Sieden gebracht. Die Dämpfe strichen durch das mit Graphittiegelmasse beschickte, 1 m lange und 10 mm weite Cu-Rohr *B* und traten in eine mit Eis gekühlte Schlange *C*. Hier ver-

¹⁾ Ipatiew, Ber. 35, 1062 (1902); 36, 2015 (1903).

dichteten sich die nicht zersetzten Alkoholdämpfe sowie Wasser und allenfalls andere bei der Reaktion gebildete, tiefer siedende Produkte und sammelten sich in dem kleinen Gefäß *D*. Das Gas ging dann durch das mit CaCl_2 und KOH gefüllte U-Rohr *F* und gelangte in das mit Tieftemperaturthermometer versehene Verflüssigungsrohr *E*, das sich in einem mit Kohlensäure und Toluol gefüllten Leerwandgefäß befand. Hinter ihm, unter Zwischenschaltung des CaCl_2 -Rohrs *G*, schloß sich die Saugpumpe an. Durch schwaches Saugen erhielt man ein geringes Vakuum, wodurch man die bereits hervorgehobene Begünstigung der Wasserabspaltung erreichte und zugleich dem sonst in der Apparatur auftretenden Überdruck begegnete. Außerdem konnte man ein konstantes Absieden des Alkohols an der auf gleicher Höhe gehaltenen Quecksilberkuppe des Manometers *M* überwachen.

Das Cu-Rohr lag in Sand gebettet in einer Eisenrinne, durch einen Verbrennungsofen geheizt. Die Temperatur, die mittels eines Thermoelements gemessen wurde und etwa 400° betrug, konnte räumlich und zeitlich für diesen Zweck genügend konstant gehalten werden. Das in *E* verflüssigte, zwischen 90 und 94% reines Propylen enthaltende Gas wurde in dem bei Trimethylen beschriebenen Apparat der gebrochenen Destillation unterworfen.

Die Ausbeuten an Propylen nach diesem Verfahren sind sehr gut. Man erhält aus 50 g Alkohol etwa 10–12 Liter reines Gas in etwa einer Stunde. Bei Isopropylalkohol stellen sich die Ausbeuten noch etwas besser.

Eigenschaften des Propylens.

Die Dampfdichte, mit dem bei Trimethylen beschriebenen Apparat bestimmt, lieferte Werte, die um 0–2 v. H. höher lagen, als dem Molekulargewicht entspricht.

Die Dichte im flüssigen Zustand bei -79° fand sich zu 0,647, also wesentlich geringer als die des Trimethylens (0,720), bezogen auf Wasser von 4° .

Die spezifischen Volumina von Trimethylen und Propylen in Gemischen der beiden Kondensate verhielten sich bei -79° vollkommen genau additiv. Damit

war eine Analysenmethode für Trimethylen-Propylengemische gewonnen, die auch für andere Fälle ähnlicher Isomerengemische allgemein anwendbar sein wird: Verdichtung der Gemische und Dichtebestimmung des Kondensats. Nennen wir das Volumen des Gemischs V , die beiden unbekanntenteile x und y , die Gesamtmasse (in g) m , so wird offenbar, wenn a das spezifische Volumen reinen Propylens, b das von reinem Trimethylen, der Mischungsregel zufolge:

$$\frac{V}{m} = \frac{x \cdot a + y \cdot b}{x + y}.$$

Hat man x und y auch in Massen (in g) ausgedrückt, so vereinfacht sich dies noch auf

$$V = x a + y b = x a + (m - x) b,$$

weil $m = x + y$ und man hat dann

$$\frac{V - m b}{a - b} = x.$$

Der Siedepunkt des Propylens liegt seiner geringeren Dichte entsprechend über dem des Trimethylens, bei 750 mm bei $-47,8^\circ$. Die jüngsten Angaben von anderer Seite, die 1920 L. Moser¹⁾, gestützt auf die Arbeit von G. S. Newth (1901)²⁾, mitgeteilt hat, bezeichnen die zwischen -41° und -38° übergehenden Anteile als reines Propylen. Hier haben also gewisse unreine Stoffe Verwendung gefunden.

Der Erstarrungspunkt reinen Propylens war nicht zu bestimmen. Denn es blieb in flüssiger Luft noch flüssig.

Der Brechungsindex für He-Licht (5876 Å.) ist mit dem Rayleigh-Haber-Interferometer mit der Gasverdrängungsmethode gegen CO_2 zu 1,00102 bestimmt. Mascart fand mit jedenfalls unreinem Gas 1,001125. Aus den Atomrefraktionen berechnet sich 1,000695, also wie immer bei kleinen Molekeln ganz falsch.

Zusammenfassung.

Eine Anordnung zur katalytischen Darstellung des Propylens aus Propylalkohol oder besser Isopropylalkohol mit

¹⁾ L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen 1920.

²⁾ G. S. Newth, Journ. Chem. Soc. 79, 917 (1901).

52 M. Trautz u. K. Winkler: Die Reindarst. usw.

Graphittiegelmasse als Katalysator (nach Sabatier-Senderens) und eine Anordnung zur Reinigung des Gases wird angegeben. Sein Siedepunkt wird zu $-47,8^{\circ}$ bei 750 mm, seine Dichte bei -79° zu 0,647, sein Brechungsindex für die gelbe He-Linie (5876) zu 1,00102 bestimmt und festgestellt, daß die spezifischen Volumina von Propylen-Trimethylengemischen bei -79° sich innerhalb der Fehlergrenze von etwa 7 v. T. additiv verhalten.

Heidelberg, 8. März 1922. Physikal.-chem. Abteil. des
Chem. Univ.-Laboratoriums.

Fragen der organischen Chemie. I.

Die Geschwindigkeit von Ringsprengungen in Gasen.
Trimethylenisomerisation.

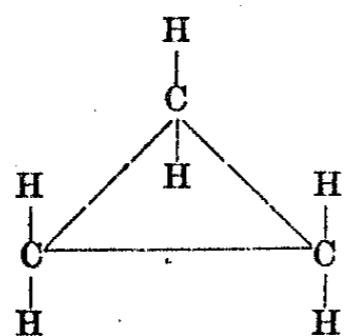
Von

Max Trautz und Karl Winkler.

(Eingegangen am 18. März 1922.)

Zurzeit sind erst zwei gut untersuchte Fälle monomolekularer Gasreaktionen bekannt: Der thermische Zerfall des Phosphins, PH_3 ¹⁾ und der Zerfall von N_2O_5 .²⁾ Nirgends aber ist bisher die Geschwindigkeit und Reaktionsordnung einer Gasisomerisation behandelt worden. Dies ist um so merkwürdiger, als Untersuchungen über Isomerisationen von Flüssigkeiten und Lösungen³⁾ schon oft angestellt worden sind. Und nichts wäre selbstverständlicher, als die Gesetze, die man hier bei verwickelten Molekeln und meist unter dem störenden Einfluß der Lösungsmittel u. a. m. fand, an Reaktionen einfacher Gasmolekeln nachzuprüfen.

Der einfachste und wohl einzig bekanntere Fall von isomeren Gasen bei gewöhnlicher Temperatur liegt bei Trimethylen



und Propylen vor. Für das Trimethylen (= Cyclopropan) nimmt man eine ringförmige Anordnung der CH_2 -Gruppen mit nur einfach gebundenen C-Atomen an, wie aus der nebenstehenden Figur zu ersehen ist. Man denkt sich dabei die C-Atome in einer Ebene liegend,

¹⁾ Max Trautz u. D. S. Bhandarkar, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 106 (1919).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 53 ff. (1921).

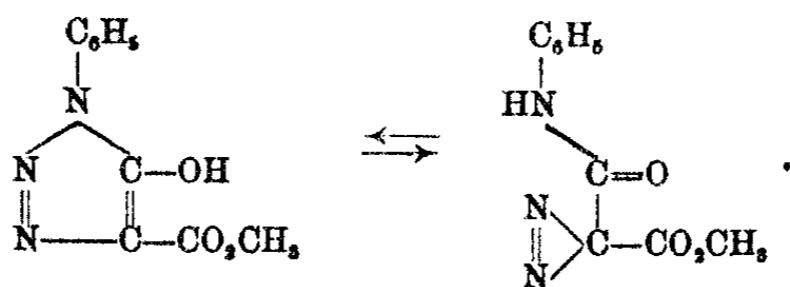
³⁾ Otto Dimroth, Über intramolekulare Umlagerungen. Ann. Chem. 377, 127 (1910); 399, 91 (1913); Kurt H. Meyer, Über Keto-Enolautomerie. Ann. Chem. 380, 212 (1911).

die von zwei zu ihr parallelen Ebenen eingeschlossen wird, und in welchen die mit den C-Atomen verbundenen H-Atome gelagert sind.

Ebenso steht für das Propylen eine kettenförmige Struktur mit einer Kohlenstoffdoppelbindung fest. Wir haben es also mit zwei verschiedenen strukturisomeren Gasen zu tun.

Die Tatsache ferner, daß es sich bei diesen beiden Gasen nicht um eine gewöhnliche Verzweigung der Ketten, sondern um den Übergang eines Rings in eine offene Kette handelt, macht ihre Untersuchung besonders interessant. Die Vorstellungen der Baeyerschen Spannungstheorie erlauben uns wohl, über die Festigkeit der verschiedenen Ringsysteme qualitativ etwas auszusagen. Die Aufstellung einer quantitativen Beziehung zwischen der Geschwindigkeit (richtiger gesagt, der Häufigkeit) der Ringsprengung und den Ablenkungswinkeln der Valenz müßte zum weiteren Ausbau dieser Theorie führen und sie auch mit den die Atome innerhalb der Molekel verknüpfenden Kräften in Zusammenhang bringen. Dies würde bedeuten, daß die stereochemische bisher nur qualitativ angewandte Theorie auch für die chemische Kinetik und Dynamik herangezogen werden könnte.

Die Sprengung des Trimethylenrings würde ferner ein ausgezeichnetes Beispiel liefern, die Gültigkeit der Gesetze der chemischen Kinetik an einem rein innermolekularen Vorgang bei Gasen nachzuprüfen und würde das Gegenstück zu der von Dimroth ausgeführten Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit in Lösung an dem Fall Phenyloxytriazolcarbon säureester \rightleftharpoons Diazomalonesteranilid sein



Allgemein theoretische Erwägungen, wie sie auf Grund der Baeyerschen Spannungstheorie angestellt werden können, lassen einen Zerfall der Trimethylenmolekeln bei hohen Temperaturen erwarten. In dem dreigliedrigen Kohlenstoffring

des Trimethylens ist jede an der Ringbildung beteiligte Valenz um einen Winkel von $24^{\circ} 44'$ aus der normalen Richtung abgelenkt. Die Größe der Ablenkung ist aber ein Maß für die innere Spannung und damit zugleich für die Unbeständigkeit der Molekel.

Was jedoch theoretisch nicht vorauszusehen war und auch beim Heranziehen ähnlicher Reaktionen, wie z. B. dem Verhalten des Acetylens bei verschiedenen hohen Temperaturen nur vermutet werden konnte, waren z. B. die Antworten auf folgende Fragen: Wird die Umwandlung des Trimethylens in Propylen bei hohen Temperaturen meßbar verlaufen und quantitativ, oder wird die Gegenreaktion einsetzen und sich ein Gleichgewicht Trimethylen \rightleftharpoons Propylen einstellen, oder werden störende Neben- und Folgereaktionen eintreten? In erster Linie war hierbei daran zu denken, daß dem Zerreißen des Trimethylenrings eine weitere Aufspaltung der Molekel in einfachere Bruchstücke wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Methan, Äthylen, Acetylen, folgen könnte. Sodann mußte auch an eine Polymerisation von Trimethylen wie Propylen gedacht werden.

Dem strukturchemischen Unterschied dieser beiden Gase entspricht ein thermochemischer. Die Bildungswärme aus den Elementen (Kohle + Wasserstoff) beträgt nach Berthelot $-17,1$ Cal. für Trimethylen, $-9,4$ Cal. für Propylen. Für die Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes sind diese Zahlen kaum sicher genug.

Die gefundenen calorimetrischen Konstanten stehen zwar im Einklang mit der Theorie, nach der der größeren Spannung im Ring auch der größere Energieinhalt der Verbindung entspricht. Gegen die genaue Richtigkeit der Zahlen dürfen wir aber sehr wohl Bedenken tragen, da die Unreinheit der dabei verwendeten Gase zweifellos ist. Daher rühren offenbar auch die großen Differenzen zwischen den von Berthelot und Thomsen gefundenen Zahlen für die Verbrennungswärme.¹⁾ Gewöhnlich (nicht immer!) geht das Isomere mit dem größeren Energievorrat beim Erhitzen in das energieärmere über, wie es auch für den Übergang von Maleinsäure in Fumarsäure

¹⁾ Ber. 24, 650 (1891).

gezeigt ist. Danach müßte sich auch Trimethylen bei hohen Temperaturen in Propylen umwandeln lassen. War dies in der Tat der Fall, so stellte diese Reaktion ein eigenartiges Beispiel zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsordnung bei isomeren Umwandlungen von Gasen dar.

Die bisher erschienenen Schriften behandeln diese Fragen äußerst knapp, und die Ergebnisse der einzelnen Forscher widersprechen sich vielfach. Während Tanatar¹⁾ als erster die Umwandlung von Trimethylen in Propylen auf Grund mehrfacher Versuche behauptete, widerlegten später Wolkoff und Mentschutkin²⁾ diese Angaben und wollten dies durch zahlreiche Versuche auch erhärtet haben. Das Endergebnis ihrer Versuche sprachen sie in dem Satz aus, „daß beim Durchleiten von Trimethylen durch rotglühende Röhren sich keine Spur von Propylen bildet“. Dabei hatten sie die von Tanatar angegebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten. Später bearbeiteten Ipatiew³⁾ und Berthelot⁴⁾ diese Fragen und fanden doch eine Umwandlung bei hohen Temperaturen.

Diese in so krassem Widerspruch zueinander stehenden Versuchsergebnisse erscheinen uns heute verständlich. Denn die Darstellung der Gase geschah bei diesen Forschern stets so, daß ein Gemisch von Trimethylen und Propylen zugleich entstand. Die Verunreinigung des Trimethylens durch Propylen geben sie selbst mit 20—25% an. Die chemischen Reinigungsmethoden reichten aber nicht aus, die Gase zu trennen und sie von Verunreinigungen zu befreien. Ebenso waren die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Trimethylen und Propylen in einem Gemisch der beiden sehr roh. Es wurde meistens die verschiedene Geschwindigkeit, mit der die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe auf Brom einwirken, zur Analysengrundlage genommen; denn während Brom mit Propylen augenblicklich reagiert, wirkt es auf Trimethylen viel langsamer ein. Daß diese Methode natürlich nur angenähert richtige Werte ergeben konnte, liegt auf der Hand.

¹⁾ Ber. 29, 1227 (1896).

²⁾ Ber. 31, 3067 (1898).

³⁾ Ber. 35, 1062 (1902); 36, 2015 (1903).

⁴⁾ Ann. chim. phys. 20, 27.

Aber die erst später gefundene Tatsache¹⁾, daß bei Einwirkung von Trimethylen auf Brom stets auch Propylenbromid entsteht, entzieht dieser Analysenmethode jeden Boden.

Auch die Apparatur, die zur Umwandlung von Trimethylen in Propylen angewendet wurde, war nach unseren heutigen Begriffen recht ursprünglich, das Verfahren in keiner Weise definiert. Als Reaktionsgefäße benutzte man Glasröhren oder Glaskugeln, geheizt wurde mit einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, dessen Temperatur so ungefähr nach Rotglut geschätzt wurde. Das Gas wurde vor und nach dem Versuch in Gasbehältern über Wasser aufgefangen. Ebenso vernachlässigte man den Einfluß der Luft, die sich im Gasmisch und Apparat befand. An Gummiverbindungen und Korkverschlüssen fehlte es natürlich auch nicht. Heute wissen wir, wie sehr die Trimethylenisomerisation durch geringe Mengen Luft beeinträchtigt wird und wie stark die Beeinflussung durch Katalysatoren ist.

Die Reindarstellung von Trimethylen und Propylen und die volumetrische Analyse von Trimethylen-Propylengemischen.

Sollte die Trimethylen-Propylenumwandlung einmal einwandfrei untersucht werden und zu einer exakten Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Gasisomerisationen dienen, so galt es, zunächst die Reindarstellung der beiden Gase und die Bestimmung wenigstens einiger charakteristischer physikalischer Konstanten durchzuführen. Ferner mußte eine einwandfreie Methode für die quantitative Trennung eines Trimethylen-Propylengemischs möglichst auf physikalisch-chemischer Grundlage gefunden werden; denn bei jeder chemischen Methode liegt die Gefahr der Umwandlung nahe.

Von den chemischen Reinigungsmethoden wurde von vornherein wegen ihrer Unzulänglichkeit abgesehen. Es kam hier, wo es sich um die größte Reinheit der Gase handelte, nur die physikalische Reinigung in Frage, d. h. Verflüssigung oder Erstarrenlassen, und darauf gebrochene Destillation. Über diese Fragen und die Analyse von Trimethylen-Propylengemischen vgl. die vorangehenden Mitteilungen.

¹⁾ Gustavson, Chem. Zentralbl. 99, 731.

Experimenteller Teil der Trimethylen-Propylenumwandlung.

Bei der experimentellen Durchführung der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Methode der strömenden Gase gewählt. Das auf Zimmertemperatur befindliche Gas strömt unter konstantem Druck durch das auf konstanter Versuchstemperatur gehaltene Reaktionsgefäß. Volumen des Gases und Durchströmungszeit sind bekannt. Die Analyse erfolgt nach Austritt aus dem Rohr, in unserem Fall durch Verflüssigung der Reaktionsgase und deren Dichtebestimmung in geeigneten Pyknometern. Vorversuche, bei denen reines Trimethylen durch ein capillares Porzellanrohr geleitet wurde, ergaben, daß die Umwandlung bei 550—600° einsetzte. Das nur 30 cm lange Rohr wurde in einem kleinen Silitofen geheizt. Für die genaue Lösung der gestellten Aufgabe waren jedoch diese Versuche zu roh. Die räumliche Verteilung der Temperatur und deren zeitliche Konstanz genügte wegen der notwendigen Rohrlänge nicht. Auch andere im Institut vorhandene Platinöfen waren nicht gut geeignet. Deshalb wurde ein besonderer Ofen gebaut. Räumliche und zeitliche Temperaturkonstanz waren die ersten Forderungen, denen der elektrische Ofen entsprechen mußte. An Hand der Fig. 1 sei hier kurz

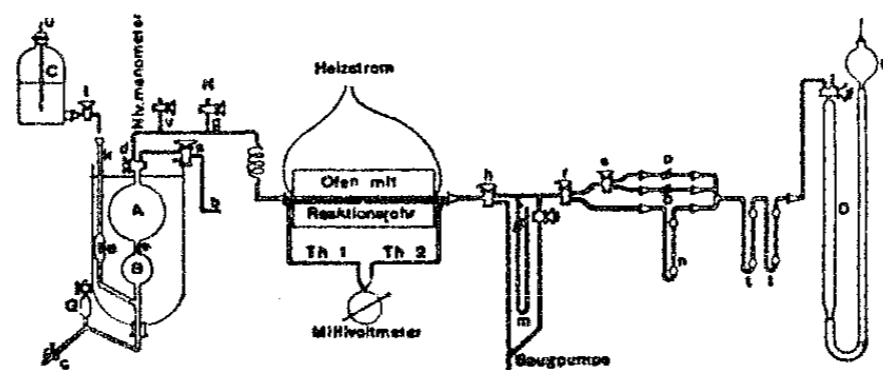


Fig. 1.

der Bau des Ofens sowie die ganze Anordnung des Apparats geschildert, wie er bei den Versuchen benutzt wurde.

Apparatur und Versuchsverlauf.

1. Der Ofen und die Heizung. Der Kern des Ofens bestand aus einem 70 cm langen Eisenrohr, dessen lichte Weite 23 mm und dessen Wandstärke 3 mm betrug. Auf das mit

Asbestpapier gut isolierte Rohr wurde Chromnickelband gewickelt. Der richtige Abstand der Windungen und ihre Verteilung über die ganze Länge des Ofens wurden nach einigen Heizversuchen richtig ermittelt. Dennoch ergab sich später die Notwendigkeit, an den beiden Enden zum Ausgleich des Temperaturabfalls noch besondere Zusatzwicklungen über der ersten anzubringen. Auch in der Mitte der Röhre wurden noch zwei schwächere Zusatzwicklungen angebracht, so daß der Ofen schließlich durch fünf Wicklungen geheizt werden konnte. Man war dadurch in der Lage, jeden Teil des Ofens besonders zu heizen. Durch Einschaltung der passenden Widerstände wurde so schließlich auf eine Länge von 66 cm eine zeitlich konstante Temperatur erhalten, die von Ort zu Ort um höchstens $\pm 4^\circ$ abwich. Um die Chromnickelbandwicklung war wiederum Asbestpapier gewickelt. Das Ganze wurde dann in ein 70 cm langes und 25 cm weites Tonrohr eingebaut. Der Zwischenraum wurde zum Wärmeschutz mit Kieselgur ausgefüllt und die Enden mit starken Asbestscheiben verschlossen. Der ganze Ofen war in einem Eisengestell aufgebaut.

Durch die eiserne Röhre führte das Reaktionsgefäß, eine 1 m lange und 4 mm weite, unglasierte Porzellanröhre, auf beiden Seiten mit Schliffen versehen. An Stelle des Porzellanrohrs konnte auch ein Quarzglasrohr von gleicher Länge und etwas größerer Weite eingeführt werden. Neben dem Reaktionsrohr lagen, von beiden Seiten eingeführt, zwei Thermoelementschutzrohre, die sich in der Mitte berührten. Der noch übrig bleibende Raum in der Eisenröhre wurde mit Graphitpulver vollgestampft, um eine gute Wärmeleitung zu erzielen. Die beiden Silber-Konstantanthermoelemente, die durch einen Wechselschalter mit einem Millivoltmeter verbunden waren, gestatteten, die Temperatur an jedem Punkt des Ofens zu messen. Die Skale des Meßinstruments zeigte eine Einteilung von 5 zu 5 $^\circ$, so daß man bequem auf 1 $^\circ$ genau ablesen konnte. Geheizt wurde mit der 220-Voltleitung unter Vorschaltung der nötigen Widerstände. Bei einer Stromstärke von 10—12 Weber (= Ampere) wurde in rund 30 Minuten die Temperatur von 600 $^\circ$ C erreicht. Daun wurde der Strom durch Einschaltung eines Widerstands so weit abgedrosselt, daß die Temperatur

während der ganzen Versuchsdauer (etwa 2 Stunden) auf $\pm 3^\circ$ konstant blieb.

2. Versuchsverlauf. Ein Versuch spielte sich folgenderweise ab (Fig. 1): Zunächst wurde der ganze Gasbehälter, aus der größeren Kugel *A* mit dem eigentlichen Versuchsvolumen (620 ccm) und der kleinen Kugel *B* mit dem Spülvolumen (etwa 200 ccm) bestehend, bis zu dem Zweiweghahn *a* mit Quecksilber gefüllt. Dann siedete bei *b* aus einem Vorratsgefäß Trimethylen ab und verdrängte zunächst die Luft aus der Capillare bis zum Zweiweghahn *a*. Durch Umstellen von *a* wurde nun Verbindung mit dem Gasbehälter hergestellt und in dem Maß, wie das Gas einströmte, bei *c* das Quecksilber durch einen Quetschhahn abgelassen. Waren *A* und *B* gefüllt, so wurden *a*, *c* und *d* geschlossen. Das Quecksilber wurde in die hochgestellte Mariottesche Flasche *C* gebracht. Jetzt sog eine Wasserstrahlpumpe das Reaktionsgefäß bei *l* und das ganze Röhrensystem von *d* bis *f* 5 mal leer, indem man jedesmal bei *g* reinen Stickstoff eintreten ließ. Dadurch war alle Luft verdrängt. War die Leitung zum letztenmal mit Stickstoff gefüllt, so schloß man den Hahn *e* und pumpte durch Drehen des Zweiweghahns *h* das Reaktionsgefäß und Leitungsstück von *d* bis *h* aus. Dann spülte man in derselben Weise wie vorher mit Stickstoff 5 mal mit Trimethylen durch, indem man jedesmal durch Drehen des Zweiweghahns *d* das Gas in das Reaktionsgefäß entspannte. War inzwischen der Ofen auf konstanter Temperatur, so ließ man durch Drehen von *i* das Quecksilber in die seitliche Füllröhre *k* des Gasometers einfließen, wodurch das Gas mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit daraus verdrängt wurde. Jetzt wurde die Saugpumpe abgestellt, der Gasbehälter durch Drehen von *d* mit dem Reaktionsgefäß verbunden, und das durchströmende Gas entwich zunächst auf dem Weg zur Saugpumpe. Das eigentliche Versuchsvolumen *A* ist durch den Hahn *d* und die Marke *l* begrenzt. Sobald die beiden Quecksilberkuppen die Marken *l* am Verbindungshals zwischen *A* und *B* und *l* an dem in gleicher Weite gehaltenen Füllrohr *k* erreichen, beginnt der eigentliche Versuch. Diese Zeit wird abgelesen, das Gas durch Drehen von *h* in das Pyknometer *n* geleitet. Der Hahn an dem Manometer *m* und der Zweiweghahn *f* an dem kleinen

Gasbehälter *D* werden gleichfalls nach dem Leitungssystem hin geöffnet und der Druck im Reaktionsgefäß und ganzen Apparat durch Senken der Quecksilberkugel *E* an dem Gasometer *D* konstant auf äußeren Atmosphärendruck + 5 mm Überdruck gehalten. Die drei Pyknometer *n*, *o*, *p*, die durch Schliffe mit der Leitung verbunden sind (die Hähne *o* und *p* in der Zeichnung sind durch Pyknometer wie *n* ersetzt zu denken) hängen nebeneinander in einem mit Kohlensäure-Toluol gefüllten Leerwandgefäß und können durch Drehen der Zweiweghähne *r* und *s* der Reihe nach eingeschaltet werden. Die beiden hintereinander geschalteten Pyknometer *t*, *t* in einem zweiten Leerwandbecher dienen zur Sicherheit, falls nicht alles in *n*, *o*, *p* verdichtet wird. Der anschließende Gasbehälter *D* dient zum Auffangen der nicht verflüssigten Reaktionsprodukte, die dann analysiert werden. Hat die Quecksilberkuppe den Hahn *d* erreicht, so wird dieser sowie *f* zuge dreht. Der Versuch ist dann beendet, die Zeit wird abgelesen, und man kennt so die Durchströmungszeit des bekannten Gasvolumens *A*. Sie kann in weiten Grenzen geändert werden, sowohl durch Heben oder Senken des Capillarrohrs *u* in der Mariotteschen Flasche, als auch durch Änderung der an *i* anschließenden Capillare. Der ganze Gasbehälter *A*, *B* ist in den Wasserthermostaten *F* eingebaut, eine etwa 8 Liter fassende Glasglocke, die auf einem Eisengestell ruht. *G* ist eine Luftfalle, in der sich bei *c* etwa eindringende Luftblasen sammeln. Zur Vermeidung des Parallaxenfehlers sind bei *l* kleine Spiegel an der Rückseite angekittet. Eine besondere Kühlung mit wasserdurchflossenen Bleischlangen der beiden aus dem Ofen herausragenden Enden des Reaktionsrohrs, wie sie in den ersten Versuchen angewandt wurde, erübrigt sich, da der Temperaturabfall genügend groß ist, und ein zu schroffer Temperaturwechsel die Haltbarkeit des kostbaren Reaktionsgefäßes gefährdet hätte. Die beiden Porzellanschliffe des Rohrs waren durch geschmolzenen Kautschuk noch besonders abgedichtet. Vor Beginn und nach Ende jedes Versuchs wurde der Apparat auf vollkommene Dichtigkeit geprüft. Sämtliche Schliffe mußten natürlich durch Federn gesichert sein. Nach Beendigung des Versuchs werden die Pyknometer *n*, *o*, *p* an den Schliffen herausgenommen, das Volumen durch Ablesen der Millimeter-

skale, wie früher geschrieben, bestimmt, rechts und links hinter den Schliffen abgeschmolzen und zur Wägung gebracht. Das dritte Pyknometer war bei der durchgeleiteten Gasmenge meist nur noch zur Hälfte gefüllt. Während des Versuchs mußte natürlich darauf geachtet werden, die Hähne *r* bzw. *s* umzustellen, sobald die Kuppe des verflüssigten Gases auf der Millimeterskale gesehen wurde. Bei den Versuchen mit geänderter Konzentration des reagierenden Gases, wo also dem Trimethylen von vornherein eine bestimmte Menge Propylen oder Stickstoff zur Verdünnung beigemischt wurde, ging dem eigentlichen Versuch eine Konzentrationsbestimmung des Gasgemischs voraus. Diesem Zweck diente das bei *v* angeschlossene Einstellmanometer, mit welchem die Teildrucke der nacheinander eingeführten Gase gemessen wurden, woraus sich wegen der Volumenkonstanz die Zusammensetzung des Gasgemischs berechnen ließ.

Die Versuche.

Die ersten orientierenden Versuche mit dem 1 m langen, unglasierten Porzellanrohr von 4 mm lichter Weite ergaben, daß bei etwa 600° C und Durchströmungszeiten von 35 bis 55 Minuten brauchbare und gut wiederholbare Ergebnisse erzielt wurden. Ging man mit der Temperatur wesentlich höher hinauf, so machten sich die eintretenden Nebenreaktionen durch einen sehr beträchtlichen Rest nicht verflüssigter Gase sowie durch Kohleabscheidung im Rohr bemerkbar. Ging man mit der Temperatur andererseits wesentlich herunter, so waren die Umsätze sehr klein, wollte man nicht die Durchströmungszeit des Gases übermäßig stark verlängern.

Versuche bei gleicher Temperatur (600° C) und abgeänderter Strömungszeit.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tafel 1 zusammengestellt und durch die Kurve (Fig. 2) veranschaulicht. (Die Versuchstemperaturen sind überall in Celsiusgraden angegeben, bei der Berechnung ist dafür $T_{\text{abs.}}$ = Versuchstemperatur + 273° zu setzen; Berechnung der Konstanten *k* vgl. w. u.)

Mit wachsender Durchströmungszeit steigt die Kurve stark an, um jedoch bei 50 Minuten scharf umzubiegen und wieder

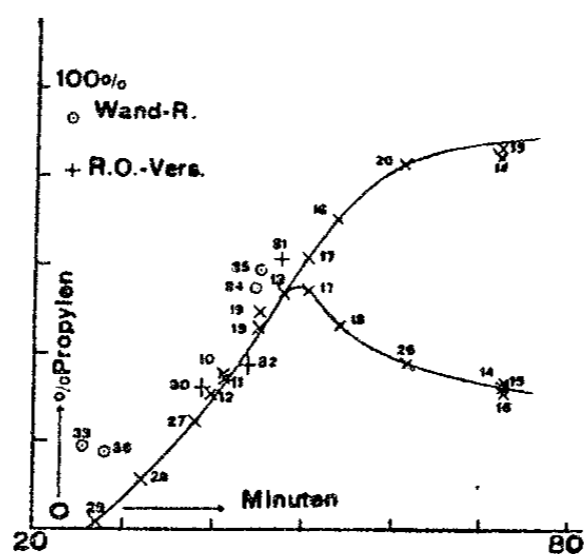


Fig. 2.

stark abzufallen. Dieser Scheitelwert der Kurve, der zuerst unverständlich erscheint, wurde wie folgt aufgeklärt:

Tafel 1.

Versuchsreihe im Porzellanrohr bei 600° mit abgeänderter Durchströmungszeit.

Nr.	Zeit (Min.)	% Propylen		$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
		Gef. (Mittel)	Durch D.D. berichtet	
29	27	1,5	1,5	$1,885 \cdot 10^{-8}$
28	32	11,5	11,5	13,14
27	38	24,0	24,0	28,01
12	40	30,5	30,5	35,30
10	41,5	35,0	35,0	39,56
11	41,5	34,0	34,0	34,5
19	45,5	45,5	49,5	51,14
18	48	52,4	52,4	59,97
17	51	54,1	61,5	72,55
18	54,5	46,5	70,0	85,77
26	62	38,0	83,0	110,9
14	73	33,2	84,5	
15	73	32,4	86,8	85,6
16	73	31,5	—	

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgt (vgl. vorige Mitteilungen) durch Dichtebestimmung des Kondensats bei -79° . Je größer der Gehalt an Propylen wird, desto geringer wird die Dichte. Entstehen jedoch durch Nebenreaktion Polymeri-

sationsprodukte, deren Dichte wiederum größer ist als die von Propylen, so müssen diese die Dichte des Kondensats natürlich in dem Sinn fälschen, daß man zu wenig Propylen findet.

Der Nachweis von Polymeren wurde auf zwei Wegen geführt: Erstens durch Dampfdichtebestimmung des Kondensats in dem bereits beschriebenen Apparat, zweitens durch gebrochene Destillation des Kondensats. Letzteres gestaltete sich bei den geringen Mengen natürlich sehr schwierig und gelang einwandfrei nur bei den Versuchen 14, 15, 16 mit einer Strömungszeit von 73 Minuten. Dort blieb ein kleiner Rückstand von wenigen mm³, der erst zwischen +50 bis 70° siedete und deswegen mit einiger Wahrscheinlichkeit als Hexylen (Sdp. = +69°) angesprochen werden kann. Eine höhere Polymerisierung hätte Produkte mit Siedepunkt nahe 200° oder gar schon feste Produkte geliefert. Die Annahme, daß es sich bei der eingetretenen Polymerisation nur um das Dimere, also Hexylen handelt, scheint nach diesem Befund gestattet. Da die Dichte des Hexylens aus der Literatur bekannt war, konnte man die Verfälschung der Kondensatdichte berücksichtigen und so die wirklichen Umsätze berechnen. Dies geschah natürlich graphisch, indem man aus der Dampfdichtebestimmung die Prozente Polymere fand und aus letzteren wieder die Verfälschung der Dichte. Durch Abziehen der gefundenen Dichte bekam man die wirkliche Dichte und daraus den wirklichen Umsatz. In der Kurve stellen die mit Strich bezeichneten Versuche die so berechneten Werte dar und ergänzen dann in bester Weise den weiteren Verlauf der Kurve, womit umgekehrt wieder eine Stütze für die Annahme des Hexylens gewonnen ist.

Versuchsbeispiel und Berechnung.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse sei hier beispielsweise an Versuch 18 ausführlich durchgeführt.

Versuchsdaten:

Temperatur des Gasbehälters <i>A</i>	18° C
Barometerstand reduziert	755,0 mm
Temperatur des Ofens	600° C
Beginn des Versuchs	4 ³⁰ '
Ende des Versuchs	5 ³³ ' 30''
Zeit <i>T</i>	54' 30''
Nicht verflüssigter Gasrest	17,1 ccm

I. Pyknometer Nr. 13 bis 60 mm

der Skale gefüllt	14,8526 g
leer	14,4606 g
<hr/>	
Masse des Kondensats	0,3920 g
1 mm der Skale (für beide Schenkel des Pyknometers zusammen) bei -79° . . .	0,00098 ccm
0,00098 . 60	0,05880
Vol. des Pyknometers bei -79° bis 0 mm der Skale	0,5133
<hr/>	
Gesamtvolumen	0,5721 ccm
<hr/>	
$\frac{\text{Masse}}{\text{Vol.}} = \frac{0,3920}{0,5721} = 0,6853$ Dichte des Kondensats bei -79°	
	= 47,0 % Propylen.

II. Pyknometer Nr. 11 ergab Kondensatdichte 0,6860
= 46,0 % Propylen
Mittelwert = 46,5 „ „

Die Dampfdichtebestimmung ergab:

Volumen des Kolbens bei 18°	305,0 ccm
Barometerstand reduziert	754,0 mm
Temperatur	18°
Restdruck im Kolben nach Auspumpen	
12 mm, 754 - 12	= 742 mm
305 ccm Luft bei 742 mm und 18° =	
$1,293 \cdot 0,305 \cdot \frac{273}{291} \cdot \frac{742}{760}$	= 0,3612 g
Gewicht des Kolbens mit Luft	= 3,9766 g
(Mit Gegengewicht gewogen)	
	<hr/>
	-0,3612 g
Gefäß + 12 mm Luft	= 3,6154 g
Kolben mit Gas gefüllt	= 3,9014 g
	<hr/>
	-3,6154 g
Masse des Gases	0,2860
Druck nach Füllung des Kolbens mit dem Gas (reduziert)	469 mm
Restdruck der Luft	12 mm
<hr/>	
Teildruck des Gases	457 mm
Dampfdichte = $\frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} = \frac{0,2860}{0,305} \cdot \frac{760}{457} \cdot \frac{291}{273} = 1,665$	
Daraus gefunden: 15,0 % Polymere	
Fälschung der Kondensatdichte	= 0,017
<hr/>	
Gefundene Kondensatdichte	0,6856
Reduzierte Kondensatdichte	0,6686
Berechnetes Propylen	70,0 %.

Die Untersuchung des nichtverflüssigten Gasrests.

Diese wurde nach jedem Versuch in der Weise durchgeführt, daß zunächst mit Brom die schweren Kohlenwasserstoffe sowie das Trimethylen absorbiert wurden. Der Dampfdruck des flüssigen Trimethylen-Propylengemischs bei -80° beträgt etwa 230—250 mm, rund $\frac{1}{3}$ Atmosphäre, so daß stets die diesem Druck entsprechende Menge im Gasrest vorhanden ist. Die Absorption mußte auf längere Zeit ausgedehnt werden, bis Volumenkonstanz erreicht war, da Trimethylen nur langsam mit Brom reagiert. Außerdem werden sich auch bei der Reaktion selbst ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie C_2H_2 , C_2H_4 bilden. Eine Trennung von diesen wurde nicht durchgeführt; die mehrmals vorgenommene Prüfung auf Acetylen fiel negativ aus. Der nach Absorption der Bromdämpfe mit Kalilauge verbliebene Rest wurde nach der Explosionsmethode weiter auf Kohlenwasserstoffe (CH_4 , C_2H_6) sowie H_2 untersucht. Bei kleinen Gasresten war dies schwierig infolge des verdünnenden Stickstoffs aus dem Kreuzstück, so daß die Explosion oft ausblieb, selbst wenn reiner Sauerstoff beigemischt wurde. Außerdem verhinderten geringe Mengen Trimethylen, die bei nicht lange genug ausgedehnter Absorption mit Brom noch vorhanden waren, die Explosion. Aus der Gesamtkontraktion nach der Explosion sowie der Kontraktion nach Absorption der aus CH_4 gebildeter CO_2 mit KOH wurde der CH_4 - bzw. H_2 -Gehalt bestimmt. Tafel A gibt eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse:

Der Gasrest enthält zunächst 6,8 ccm Stickstoff aus dem Kreuzstück von Hahn *h—f*. Diese sind bei der Berechnung in Abzug gebracht.

Die Tafel zeigt, daß bei Temperaturen bis 600° und Strömungszeiten bis 50 Minuten keine wesentliche Aufspaltung des Trimethylens bzw. Propylens in einfachere Bruchstücke stattfindet. Selbst bei Strömungszeiten von 73 Minuten, wie bei Versuch 15 und 16, bilden sich nur 1,1—1,3% CH_4 bzw. H_2 .

Bei Propylen (Vers. 20—25) fällt sofort die viel größere Beständigkeit dieser Verbindung gegen hohe Temperaturen auf, indem selbst bei 105 Minuten (Vers. 21) sich noch kein größerer Gasrest bildet.

Merklich wird der weitere Zerfall gefördert durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche (Vers. 33—36, 44). Trotz der verkürzten Aufenthaltszeit jedes einzelnen Gasteilchens im Reaktionsraum infolge Verkleinerung desselben durch eingeführte Röhrchen bilden sich 1,2—1,3 bzw. 7,0—7,2% CH_4 und H_2 .

Eine besondere Begünstigung der CH_4 - oder H_2 -Bildung durch verschiedenes Gefäßmaterial läßt sich nicht erkennen.

Tafel A.

Die nicht verflüssigten Gasreste von Versuch 10—52.

Nr.	Be- merkungen	Tem- pera- tur	Durch- strömungs- zeit Minuten	Gesamt- gasrest ccm	Analyse %			% bezogen auf Vol. 620 ccm	
					C_nH_{2n}	CH_4	H_2	CH_4	H_2
10	Porz.-Rohr	600°	41,5	10					
11	(Trimethylen)	"	41,5	10,6					
12	"	"	40	10,6					
13	"	"	48	12,8					
14	"	"	73	40,0					
15	"	"	73	41,0	40,0	27,8	28,3	1,2	1,2
16	"	"	73	38,0	36,2	31,2	29,0	1,3	1,1
17	"	"	51	19,2					
18	"	"	54,5	17,1					
19	"	"	45,5	11,2					
20	Propylen	"	59	10,4					
21	"	"	105	20,6					
22	"	"	71	14,8					
23	"	"	80	16,0					
24	"	"	59	10,0					
25	"	"	88	16,6					
26	Trimethylen	"	62	32,0	40,1	30,0	31,6	1,3	1,3
27	"	"	38	10,2					
28	"	"	32	10,0					
29	"	"	27	9,8					
30	Tri. + Prop.	"	39	10,0					
31	Tri. + N_2	"	Keine Bestimmung						
32	Tri. + Prop.	"	44	10,8					
33	Prüfung auf Wand- reaktion	"	41	16,8	41,5	27,4	30,6	1,2	1,3
34			72	36,2					
35			73	38,0					
36			45	18,6					

Tafel A (Fortsetzung).

Nr.	Be- merkungen	Tem- pera- tur	Durch- strömungs- zeit Minuten	Gesamt- gasrest ccm	Analyse %			% bezogen auf Vol. 620 ccm	
					C ₃ H ₈	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂
37	bei ver- schiedenen Tempe- raturen	500°	40	10,0					
38		550	40	10,2					
39		650	40	34,8	38,6	28,3	30,2	1,3	1,4
40		700	41	53,4 nach 10 Min.	35,4	28,6	30,1	8,5	9,0
41	Quarzrohr	600	43,5	42,6	37,2	29,2	28,0	1,7	1,6
42	"	600	28,0	24,0					
43	"	700	28	61,0 (nach 5 Min.)	38,2	26,3	27,0	14,3	14,5
44	mit Quarz- röhrchen	600	29	50,0 (8 Min.)	37,2	29,0	30,5	7,0	7,2
45	Porz.-Rohr	600	31	37,6	(27,8	29,0	12,4	1,4	0,7)?
46	Pipette	550	31	10,0					
47	(groß)	570	31	10,8					
48	"	650	31	50,6 nach 18 Min.	32,0	30,0	36,0	4,4	5,4
49	(mittel)	600	31	11,0					
50	(klein)	600	31	10,0					
51	Tri. + Prop.	600	31	22,4					
52	"	580	31	12,0					

Die starke Temperaturabhängigkeit dieser weiteren Aufspaltung der Gasmolekeln zeigt sich sehr auffällig (Vers. 37 bis 40, 43, 46—48). Oberhalb 650° tritt diese Reaktion schon stark in den Vordergrund, was sich auch durch Bildung einer dünnen Kohlschicht im Reaktionsrohr kundgibt. Bei 700° und 28 Minuten (Vers. 43) werden schon rund 30% des Gases in C, CH₄ und H₂ gespalten, d. h. die Haltbarkeitsgrenze von Trimethylen und wahrscheinlich auch von Propylen ist bei dieser Temperatur überschritten.

Die prozentuale Zusammensetzung des Gasrests ist bei allen Versuchen ziemlich gleich, indem sich durchweg 36—40% Kohlenwasserstoffe und Trimethylen (dem Dampfdruck ent-

sprechend), 28—31% CH₄ und 28—36% H₂ darin finden. In den auf das Gesamtvolumen (620 ccm) des durchgeleiteten Gases bezogenen Prozentzahlen kommt die ziemlich gleichmäßige Bildung von CH₄ und H₂ wie auch das schnelle Ansteigen bei Temperaturerhöhung zum Ausdruck.

Propylenversuche.

In den Versuchen 20—25 sollte festgestellt werden, ob sich ein Gleichgewicht Trimethylen \rightleftharpoons Propylen auch von letzterem ausgehend merklich erreichen läßt. Ferner sollten dabei die sich etwa bildenden Polymerisationsprodukte gefaßt und näher untersucht werden. Die Versuche zeigten jedoch, daß Propylen gegen hohe Temperaturen viel widerstandsfähiger ist als Trimethylen. Die Ofentemperatur betrug bei allen Versuchen 600°, die Durchströmungszeit wurde bis 105 Minuten gesteigert.

Trotzdem wurde nur eine sehr geringe Zunahme der Dichte festgestellt, was wohl eher auf eine geringfügige Polymerisation des Propylens als auf eine Bildung von Trimethylen schließen läßt. Tafel 2 gibt die Versuchswerte in Prozenten Propylen, sowie die gefundenen Dampfdichten. Letztere schwanken noch alle innerhalb der gewöhnlichen Versuchsfehler, so daß sich daraus keine Polymerisation berechnen läßt.

Tafel 2.

Propylenversuche bei 600°.

Nr.	Zeit (Minuten)	% Propylen gef. ohne D.D.-Korrektion	Dampfdichte
20	59	99,3	1,477
24	59	97,8	1,470
22	71	98,6	1,480
23	80	98,0	1,460
25	88	97,2	1,462
21	105	95,4	1,477

Die für reines Propylen berechnete D.D. ist 1,45.

Die für reines Propylen gefundene schwankte zwischen 1,46 und 1,48, so daß auch hier keine Korrektion wegen vorhandener Polymerisation vorgenommen wurde.

Reaktionsordnung. Die folgenden drei Versuche dienten der Feststellung der Reaktionsordnung, indem das Versuchsgas (Trimethylen) bei verschiedenen Konzentrationen durch das Reaktionsgefäß geschickt wurde. Bei Versuch 30 und 32 wurde Propylen, bei 31 Stickstoff beigemischt. Die Zahlen sind in Tafel 3 wiedergegeben, und die Versuche sind auch in die Kurve (Fig. 2) eingetragen. Alle drei Versuche schließen sich gut an die Kurve an. Es liegt also bei der Trimethylen-Propylen-Isomerisation eine monomolekular verlaufende Reaktion vor.

Tafel 3.

Versuche Nr. 30—32 mit variiertem Konzentration zur Feststellung der Reaktionsordnung. Temperatur bei allen drei Versuchen 600°.

Nr.	Zeit (Minuten)	Konzentration (%)	% Propylen nach Abzug des Bei- gemischten	Der Zeit ent- sprechender Wert aus Kurve 1. %
30	39	59,4 Trimethylen 40,6 Propylen	32,0	28,0 ca.
32	44	56,1 Trimethylen 43,9 Propylen	36,7	40,0 „
31	48	49,3 Trimethylen 50,7 Stickstoff	60,8 (bei N ₂ traten störende Nebenprodukte auf, gelbliches Öl, das die Resultate be- einträchtigt)	54,0

Zwei Werte übersteigen also die Kurve um etwa 4—6%, ein Wert liegt darunter mit 3—4%.

Feststellung der Wandreaktion. Es galt noch zu bestimmen, inwieweit wir es bei diesen Versuchen mit einer reinen Gasreaktion zu tun haben, oder ob die Wand des Reaktionsgefäßes den Verlauf der chemischen Reaktion wesentlich beeinflusst. Experimentell ließ sich diese Prüfung sehr leicht so durchführen, daß man durch Einführung von zwei kleineren Porzellanröhrchen in den Reaktionsraum die wirksame Oberfläche und damit das Verhältnis Oberfläche/Volumen vergrößerte. Das Volumen des Reaktionsgefäßes, berechnet auf 66 cm wirkliche Heizlänge, betrug 8,04 ccm, die Oberfläche 82,9 cm². Nach Einführung der beiden Porzellanröhrchen betrug das Volumen noch 4,94 ccm, die Oberfläche 207,3 cm².

Das Verhältnis $O_1/V_1 : O_2/V_2 = 10,3 : 42,1$ war also für den Nachweis einer Wandreaktion, selbst wenn sie schon teilweise durch die reine Gasreaktion zurückgedrängt war, sehr günstig. In der Tat zeigen die Ergebnisse der Versuche 33 bis 36 einen nicht zu verkennenden Einfluß der vergrößerten Oberfläche. Tafel 4 gibt eine Zusammenstellung der Versuche nebst ihrer Umrechnung auf die Kurve, in welcher sie mit der Bezeichnung \odot eingeführt sind.

Tafel 4.

Versuche 33—36 im Porzellanrohr mit zwei eingeführten Porzellanröhrchen zur Prüfung auf Wandreaktion bei 600° C.

	Volumen	Oberfläche	$\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$
Vorher	8,04 cm ³	82,9 cm ²	10,3
Jetzt	4,94 „	207,3 „	42,1

Nr.	Zeit (Min.)	% Propylen		Zeit um- gerechnet auf ursprüngl. Vol. d. Porz.-Rohrs (Minuten)	Daraus % Prop. aus der Kurve	Also m e h r gefunden %
		Gef.	Korrig. nach D.D.			
33	41	19,5	19,5	25,6	0	19,5
36	45	17,6	17,6	28,1	4,0	13,6
34	72	55,0	(65,0?)	45,0	45,0	20,0
35	73	50,0	58,6	45,6	46,0	12,6

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten. War so mit den letzten Versuchen auf rein experimentellem Weg das Vorhandensein einer Wandreaktion bewiesen, so ließ sich darüber auch noch mit Hilfe der Theorie der Gasreaktionen volle Sicherheit gewinnen. Durch die Versuche 12, 37—40 soll der Temperaturkoeffizient der Reaktion bestimmt werden.

Tafel 5 gibt eine Zusammenstellung: Wir sehen, daß der Temperaturkoeffizient, für 10° berechnet, zwischen 500 und 550° nur 1,08, zwischen 650° und 700° = 1,13 beträgt.

Hätten wir es hier mit einer reinen Gasreaktion zu tun, so würden wir für eine Temperatursteigerung von 10° auf eine Zunahme der Geschwindigkeit auf etwa das 1,6 fache rechnen. Die gefundenen niederen Zahlenwerte lassen daher

eher auf Adsorptions- oder Diffusionsprozesse¹⁾ schließen, deren Geschwindigkeit für je 10° Temperaturerhöhung gewöhnlich nur um etwa 20% steigt. Das Ansteigen des Temperaturkoeffizienten zwischen 500 und 700° zeigt uns jedoch gleichzeitig, daß wir uns mit steigender Temperatur auch mehr der Gasreaktion nähern.

Tafel 5.

Versuch Nr. 12, 37—40 im Porzellanrohr bei Temperaturen von 500—700° zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Nr.	Zeit (Min.)	Temperatur	% Propylen	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$q_0 = \frac{4,571 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1}$
37	40	500°	16,0	14,97 · 10 ⁻³	9953 cal
38	40	550	22,0	22,2 „	
12	40	600	30,5	36,0 „	
39	40	650	(39,8) gefunden 43,8 korr. n. D.D.	59,3 „	15950 „
40	41	700	(30,5) gefunden 64,5 korr. n. D.D.	110,4 sec ⁻¹ „	
					22200 „

Der Temperaturkoeffizient beträgt, für 10° berechnet, zwischen 500 und 550° = 1,08, zwischen 650 und 700° = 1,13.

Versuche im Quarzglasrohr.

Die in Tafel 6 zusammengestellten Versuche wurden in einem Quarzglasrohr von 1 m Länge ausgeführt. Das Reaktionsvolumen betrug 16,3 ccm, die Oberfläche 108,0 cm². Bei Versuch 44 wurden in dem Reaktionsraum ebenfalls Quarzglasröhrchen zur Vergrößerung von O/V eingeführt, so daß das Verhältnis $O_1/V_1 : O_2/V_2 = 108,0/16,3 : 218/12,9 = 6,6 : 16,9$ betrug.

Auch diese Versuche ergaben alle eine starke Beteiligung der Wandreaktion. In Tafel 6 sind die Durchströmungszeiten

¹⁾ A. Helmer, Über die langsame Verbrennung des Jodwasserstoffgases. Diss. Heidelberg 1914.

auf die für das Porzellanrohr entsprechenden Zeiten umgerechnet, und dann die gefundenen und berechneten Werte aus der Kurve eingetragen. Es ergibt sich, daß die berechneten, also die durch Dampfdichtebestimmung berichtigten Werte für Quarz und Porzellan gut übereinstimmen. Daraus folgt, daß beide in ungefähr gleicher Weise die Reaktion begünstigen. Die gefundenen Propylenprozentage weichen jedoch gleichmäßig stark voneinander ab, indem wir für das Porzellan viel weniger finden als für Quarz. Daraus geht hervor, daß in dem unglasierten Porzellanrohr die Polymerisation weit mehr begünstigt wird als im Quarzglasrohr.

Tafel 6.

Versuche Nr. 41—44 (im Quarzrohr).

Nr.	Zeit (Min.)	Temperatur	% Propylen		Würde im Porzellanrohr entsprechen:		
			gefunden	berechnet	Zeit (Min.)	% Propylen (nach Kurve I)	
						gefunden	berechnet
41	43,5	600°	63,8	96,5	88	32	93
42	28	600	56,2	76,0	57	44	74
43	28	700	Keine Bestimmung möglich, starke Verkohlung, weiße Rauchbildung im Rohr, dickes öliges, braungefärbtes Kondensat in geringen Mengen, etwa 360 ccm nicht verflüssigter Gasrest. Kondensat siedet bei 70—100°				
44	29	600	51,5	92,8	46,8	50	50

Die berechneten Propylenprozentage für Quarz und Porzellan stimmen fast überein, woraus zu ersehen, daß beide in gleicher Weise die Reaktion begünstigen.

Versuche in pipettenförmigen, glasierten Porzellengefäßen.

Durch diese Versuche war der Weg vorgezeichnet, um zur reinen Gasreaktion zu gelangen. Man mußte mit der Temperatur so hoch heraufgehen, wie dies mit dem Eintritt störender Nebenreaktionen noch verträglich war und zweitens mußte man das Verhältnis V/O möglichst groß wählen.

Letzteres wurde durch Verwendung pipettenförmig erweiterter Porzellengefäße mit glasierter Oberfläche erreicht

Es wurden drei verschiedene Größen benutzt, um auch hier den Einfluß von O/V untersuchen zu können.

Die Länge der Gefäße betrug 37 cm; sie hatten auf beiden Seiten Planschliffe; dünne Hälse mit 1 mm weiten Capillaren führten zu der in der Mitte befindlichen pipettenförmigen Erweiterung, die bei dem größten etwa 2 cm, dem mittleren 1 cm im Durchmesser und beidemale 10 cm in der Länge betrug, bei dem kleinsten ganz wegfiel, so daß wir es nur mit einem sehr kleinen capillaren Reaktionsraum zu tun haben.

Tafel 7.

Versuche Nr. 45—52.

Nr.	Zeit (Min.)	Temperatur	% Propylen		$k =$	
			gef.	aus D.D. bericht.	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
45 größte Pipette	31	600°	39,2	50,2	$64,62 \cdot 10^{-3}$	$44,70 \cdot 10^{-3}$
46	31	550	10,2	10,2	6,873 „	6,508 „
47	31	570	21,8	21,8	17,27 „	15,23 „
48	31	650	54,0	88,4	515,3 „	145,7 „
49 mittlere Pipette	31	600	16,0	16,0	57,07 „	52,84 „
50 kleinste Pipette	31	600	7,9	7,9	101,2 „	96,6 „
51 größte Pipette	31 45,4 Trim. 54,6 Prop.	600	40,0	51,0	66,7 „	45,7 „
52 größte Pipette	31 53,0 Trim. 47,0 Prop.	580	29,8	29,8	26,78 „	22,19 „

Die Heizung dieser Gefäße erfolgte mit einem kurzen, 25 cm langen Platinofen von Heräus. Temperaturmessung und Konstanthaltung erfolgten wie früher. Die Abdichtung der Planschliffe Glas an Porzellan wurde in vollkommenster Weise durch Zwischenlegen eines sehr dünnen Gummihäutchens

erreicht.¹⁾ An der übrigen Anordnung des Apparats wurde nichts geändert. Tafel 7 gibt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. Betrachten wir zunächst die Ergebnisse von Versuch 45. Eine Umrechnung der Zahlen auf das Porzellanrohr würde für die Durchströmungszeit $T = 59$ Minuten ergeben. Daraus entnehmen wir der Kurve für Propylen gefunden: rund 40%, berechnet: rund 80%. Wir sehen also, daß diese Zahlen die von Versuch 45 stark übersteigen. Daraus folgt, daß in dem neuen glasierten Porzellangefäß eine Reaktionsbegünstigung durch die Wand, wenn vielleicht auch nicht ganz vermieden, so doch stark zurückgedrängt ist.

Unmittelbar experimentell konnte hier die Prüfung auf Beteiligung der Wand an der Reaktion nicht durchgeführt werden wie bei dem Porzellan- und Quarzglasrohr; denn ein Einwerfen etwa von Porzellanröhrchen in den Reaktionsraum durch die 1 mm weite Capillare war unmöglich. Deshalb wurden Porzellangefäße von verschiedener Größe gewählt. Die Volumen- und Oberflächengrößen der drei benutzten Gefäße waren folgende:

	Volumen	Oberfläche	O/V
Größtes Gefäß . . .	15,6 ccm	47,1 cm ²	3 : 1
Mittleres „ . . .	3,8 „	20,4 „	6 : 1
Kleinste „ (capill.)	0,86 „	7,85 „	9 : 1

Die Ergebnisse der Versuche bei 600°, 49 (mit mittlerem Gefäß) und Versuch 50 (mit kleinstem Gefäß) zeigen auch hier eine mit steigendem O/V schnell wachsende Zunahme der Wandreaktion.

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Das weitere Kriterium für Gas- oder Wandreaktion wurde auch hier wieder in der Zusammenstellung der Temperaturkoeffizienten gesucht (Tafel 7a).

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei pipettenförmigen Reaktionsgefäßen:

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei dem an sich von vornherein wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf nach I. Ordnung wurde die von Bodenstein und Wol-

¹⁾ Max Trautz u. D. S. Bhandarkar, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 106 (1919).

Tafel 7a.

Versuche Nr. 45—52. Temperaturkoeffizient für 10°, berechnet nach den Konstanten aus:

Temperatur	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$q_0 = \frac{4,571 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{k_2}{k_1}$
	Temperaturkoeffizient pro 10°		$\left(k \text{ nach } \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x} \right)$
570—550°	1,58	1,32	54 800 cal
580—570	1,55	1,41	62 560 „
600—570	1,55	1,43	70 440 „
650—600	1,52	1,27	66 420 „
650—550	1,54	1,36	65 110 „
600—550	1,57	1,47	64 070 „
Mittel:	1,55	1,37	63 900 cal

gast¹⁾ angegebene Formel für pipettenförmig erweiterte Reaktionsgefäße benutzt, wonach

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}.$$

Es bedeutet t = Zeit, die jedes Gasteilchen im Mittel im erhitzten Reaktionsraum weilt. Die Größe t ist offenbar der Durchströmungszeit z in Sekunden und dem Volumen v des erhitzten Reaktionsraums proportional und umgekehrt proportional dem Gesamtvolumen V des in der Zeit z durchgeleiteten Gases, umgerechnet auf Druck und Temperatur des Reaktionsgefäßes während des Versuchs; also

$$t = \frac{x \cdot v}{V}; \quad a = \text{Anfangskonzentration,} \\ a - x = \text{Endkonzentration (wenn } x = \text{umgesetzte Menge).}$$

Berechnen wir nun mit Hilfe der so gefundenen Geschwindigkeitskonstanten die Temperaturkoeffizienten zwischen den verschiedenen Temperaturen von 550—650°, so finden wir einen fast konstanten Wert, im Mittel 1,55.

Berechnen wir den Temperaturkoeffizienten aus den Geschwindigkeitskonstanten, gefunden nach der gewöhnlichen

¹⁾ Z. f. physik. Chemie 61, 422.

Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$, so schwanken diese Werte viel stärker und sind erheblich kleiner, im Mittel 1,37. Wir müssen in unserem Fall der von Bodenstein und Wolgast angegebenen Formel den Vorzug geben.

Der Unterschied zwischen der aus den Versuchen im Porzellanrohr gefundenen Zahl von 1,08—1,13 und der hier gefundenen 1,55 für den Temperaturkoeffizienten ist so groß, daß wir bei dem größten glasierten Porzellangefäß es wohl in der Hauptsache mit reiner Gasreaktion zu tun haben. Dafür spricht auch der Umstand, daß der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur nicht mehr wächst. Wir werden diesen Nachweis weiter unten noch verschärfen durch Feststellung der Beziehung zwischen Temperaturkoeffizient und absoluter Reaktionsgeschwindigkeit. Dazu sind in Tafel 7a noch die Aktivierungswärmen

$$q_0 = \frac{4,573 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

berechnet. Als Mittelwert ergibt sich daraus 63 900 cal bzw. bei Berücksichtigung der Temperaturfunktion T findet man 62 270 cal.

Die Grenze der spektralen Absorption und photochemischen Empfindlichkeit (bei einer Aktivierungswärme von 63 900 bzw. 62 270 cal) berechnet sich aus

$$\lambda = \frac{2,843 \cdot 10^7}{q_0} = 445-457 \mu\mu.$$

Der experimentelle Beweis ist bis jetzt dafür noch nicht erbracht. Doch würde auch ein davon abweichendes Ergebnis der bei Zimmertemperatur durchgeführten Messung nicht gegen die von M. Trautz¹⁾ aufgestellte Theorie verstoßen, sondern erst eine weitere Verschiebung der spektralen Grenze nach dem roten Teile hin würde der Theorie widersprechen.

Die experimentellen Versuche zur Bestimmung von λ sollen in nächster Zeit am hiesigen Institut durchgeführt werden.

Reaktionsordnung. Die letzten Versuche 51 und 52, Tafel 7, dienten nochmals der Feststellung der Reaktionsordnung, diesmal in dem größten pipettenförmigen Reaktionsgefäß. Als Verdünnungsgas wurde beidemal Propylen bei-

¹⁾ M. Trautz, Verlauf der chemischen Vorgänge im Dunkeln und im Licht. Sitzungsber. der Heidelberger Akad. der Wissensch. 1917.

gemischt. Die außerordentlich gute Übereinstimmung von Versuch 51 mit 45, sowie zwischen 52 und 47 bei Berücksichtigung der Temperaturdifferenz von 10° beweist erneut, daß wir es hier mit einer streng nach I. Ordnung verlaufenden Reaktion zu tun haben.

Tafel 7b.

Die kinetische Stoßkonstante.

Die Berechnung ergibt folgende Werte:

Zusätzl. Temperaturfunktion zur genäherten Berücksichtigung der Molarwärmen	$q_0 =$ ($T_2 = 873, T_1 = 823$)	$T = 873$
keine	$q_0 =$ $\frac{4,571 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1}$ $= 63\,900 \text{ cal.}$	$\kappa =$ $k \cdot 10^{\frac{q_0}{4,571 \cdot T}} = 1,00 \cdot 10^{14}$
\sqrt{T}	$\frac{4,571 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \left(\log \frac{k_2}{k_1} - \frac{1}{2} \log \frac{T_2}{T_1} \right)$ $= 63\,080 \text{ cal.}$	$\frac{k}{\sqrt{T}} \cdot 10^{\frac{q_0}{4,571 \cdot T}} = 1,38 \cdot 10^{13}$
T	$\frac{4,571 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \left(\log \frac{k_2}{k_1} - \log \cdot \frac{T_2}{T_1} \right)$ $= 62\,270 \text{ cal.}$	$\frac{k}{T} \cdot 10^{\frac{q_0}{4,571 \cdot T}} = 3,88 \cdot 10^{11}$

Die für die chemische Stoßkonstante gefundenen Werte stimmen gut mit den auch bei anderen Gasreaktionen bisher ermittelten Werten von $\kappa = 10^{12}$ bis 10^{15} überein, wodurch sowohl das Vorhandensein der Gasreaktion als auch die Benützung der richtigen Reaktionsordnung bewiesen ist. Der erste nach der bequemsten Formel gefundene Wert ist natürlich nur sehr roh. Aber auch die beiden anderen stellen nur Ungefährwerte dar, da die verschiedenen T -Potenzen selbst nur Näherungsausdrücke sind und u. a. die spezifischen Wärmeglieder enthalten. Dies kann aber keinen großen Fehler bedeuten. Jedenfalls sind die Unterschiede nicht sehr groß. Denn der von der Gastheorie geforderten \sqrt{T} entspräche $\kappa \cong 10^{12}$, der von der Quantentheorie geforderten einfachen T -Funktion $\kappa \cong 10^{10}$. Genauer

wird sich erst nach Untersuchung weiterer Fälle rechnen lassen. Damit ist für die Gültigkeit der genäherten Geschwindigkeitsisochore

$$k = \kappa \cdot T \cdot e^{-\frac{q_0}{RT}}$$

auch für Isomerisationen der Beweis erbracht.

Zusammenfassung.

1. Die Trimethylenisomerisation zu Propylen bei 600° sowie die Bildung eines Polymeren (wahrscheinlich Hexylen) wurden einwandfrei festgestellt. Ebenso zeigte sich bei diesen Versuchen die größere Beständigkeit des Propylens gegenüber dem Trimethylen.

2. Die Trimethylen-Propylen-Isomerisation wurde als eine streng nach I. Ordnung verlaufende Reaktion festgestellt. Damit wurde überhaupt das **erste Beispiel für den monomolekularen Reaktionsverlauf bei einer Gasisomerisation** geliefert.

3. Die Untersuchung hat gezeigt, daß man den Einfluß der Wand auf die Gasreaktion durch Temperatursteigerung, sowie durch geeignete Wahl des Gefäßmaterials und der Gefäßform stark zurückdrängen kann.

4. Die Aktivierungswärme der Gasreaktion berechnet sich aus den Versuchen bei 550—650° im Mittel zu 63900 cal. Daraus ergibt sich die Grenze der spektralen Absorption und photochemischen Empfindlichkeit zu $\leq 445 \mu\mu$.

5. Die chemische Stoßkonstante berechnet sich unter Annahme einer Aktivierungswärme von 63900 bzw. 62270 cal zu $\kappa = 1,00 \cdot 10^{14}$ bzw. $\kappa = 3,88 \cdot 10^{11}$. Stimmt also auf den bei allen anderen echten Gasreaktionen gefundenen Betrag.

6. Der prozentuale Betrag des weiteren Zerfalls der Trimethylen- bzw. Propylenmolekel in C, CH₄ und H₂ bei höheren Temperaturen wurde durch Gasanalyse festgestellt.

7. Die Gültigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitsisochore für Gasisomerisationen wurde an dem ersten Beispiel für Isomerisation überhaupt bewiesen.

Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

Emil Heuser.

(Eingegangen am 3. Mai 1922.)

Zu der unter diesem Titel in dieser Zeitschrift [Bd. 103, S. 70—102 (1921)] veröffentlichten Arbeit möchte ich bemerken, daß — wie ich soeben feststelle — Herr Geheimrat Prof. Dr. E. Salkowski, auf dessen Arbeiten meine Untersuchungen fußen, im Jahre 1921 in der Zeitschrift für physiolog. Chemie (Bd. 117, S. 48) eine Fortsetzung seiner früheren Arbeiten veröffentlichte. Leider ist mir seinerzeit diese Arbeit völlig entgangen, so daß sie keine Erwähnung gefunden hat, was ich hiermit lebhaft bedauere. Obgleich das Ergebnis meiner Untersuchungen hierdurch im wesentlichen nicht berührt wird, werde ich doch auf einzelne Punkte der Salkowskischen Arbeit in der Fortsetzung meiner Veröffentlichung zurückkommen.

Darmstadt, 20. April 1922.

E. Heuser.

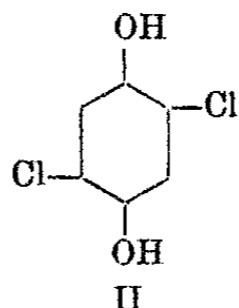
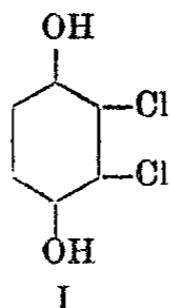
Chlorierung des Hydrochinons.

Von

Alfred Eckert und Rudolf Endler,[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung
der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 12. April 1922).

Durch Behandlung von in Äther gelösten Hydrochinons mit Sulfochlorid (Peratoner und Genco¹⁾ entsteht das 2,3-Dichlorhydrochinon (Formel I). Für uns handelte es sich um die Darstellung größerer Mengen 2,5-Dichlorhydrochinon (Formel II). Aus diesem Grunde haben wir die direkte Chlorierung des Hydrochinons studiert.



Leitet man in eine Mischung von 40 g Hydrochinon und 250 ccm Eisessig Chlor ein (5% über die Theorie für Dichlorhydrochinon), so erwärmt sich die Mischung sehr bald und das Hydrochinon geht unter Braunfärbung vollständig in Lösung. Die Chlorierungsprodukte scheiden sich beim weiteren Einleiten bereits im Einleitungsrohr ab, so daß es sich empfiehlt, ein recht breites Einleitungsrohr für das Chlor zu wählen. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorierungsprodukt in Form von grünlichen Krystallen ab. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes liegt bei 135–137°.

Wir haben dieses Rohprodukt nochmals in Eisessig aufgeschlemmt und wieder mit Chlor behandelt, und die nun er-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1895, I, 272.

haltenen Krystalle mehrmals mit Wasser ausgekocht. Ein Teil des Reaktionsproduktes war im Wasser sehr schwer löslich und bleibt bei diesem Auskochen zurück. Dieser Rückstand schmilzt bei 220°. Für Tetrachlorhydrochinon ist ein Schmelzpunkt von 226° angegeben. Dieses Produkt ist also offenbar identisch mit Tetrachlorhydrochinon.

Der in Wasser lösliche Teil des Reaktionsproduktes wurde wiederholt aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, man erhält dabei schließlich schwach rosa gefärbte Nadeln, die bei 143—145° schmelzen. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz sublimiert und das Sublimat wieder aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz ist 144°. Peratoner und Genco geben für 2,3-Dichlorhydrochinon den Schmp. 144° an.

0,1696 g gaben 0,2694 g AgCl.	
Berechnet für $C_6H_4O_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl ₂ 39,6	39,3 %.

Zur weiteren Identifizierung haben wir daraus 2,3-Dichlorchinon hergestellt. Zu dem Zweck löst man das Dichlorhydrochinon in Eisessig und versetzt diese Lösung mit einer Lösung von Chromsäure. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraungrün, man kocht auf und verdünnt mit Wasser. Dabei scheidet sich ein gelber, stark nach Chinon riechender Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 96—98° schmilzt. Nach Peratoner und Genco schmilzt 2,3-Dichlorchinon bei 96°.

Bei dieser Art der Chlorierung des Hydrochinons entsteht also neben dem Tetrachlorhydrochinon hauptsächlich 2,3-Dichlorhydrochinon. Chloriert man Hydrochinon in der Wärme bei etwa 70° in der Weise, daß gerade nur die theoretische Menge Chlor für Dichlorhydrochinon Anwendung findet, so erhält man trotzdem Tetrachlorhydrochinon und neben 2,3-Dichlorhydrochinon auch noch das von uns gesuchte 2,5-Dichlorhydrochinon. Dieses 2,5-Dichlorhydrochinon krystallisiert in stark glänzenden, weißen Krystallen, die bei 165—168° schmelzen. Der Schmelzpunkt des 2,5-Dichlorhydrochinons ist in der Literatur mit 170° angegeben.

Wir haben uns 2,5-Dichlorhydrochinon auch nach den Angaben der Literatur hergestellt durch Anlagerung von Salzsäure

an Chinon und sind dabei folgendermaßen vorgegangen: 50 g Chinon wurden mit 200 ccm Salzsäure (1,19) auf dem Wasserbade $\frac{3}{4}$ Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 49 g rohes Monochlorhydrochinon vom Schmp. 85—87°. Zur Herstellung des Monochlorchinons wurden die 49 g rohes Chlorhydrochinon in 270 ccm Wasser gelöst und in die auf 10° abgekühlte Lösung langsam unter Köhlen eine mit 27 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzte Lösung von 50 g Kaliumbichromat in 270 ccm Wasser zugetropft. Mit der Temperatur wurde nicht über 15° gegangen. Das Reaktionsgemisch wird zunächst sehr dunkel und dickflüssig, indem sich das entsprechende Chinhydron abscheidet. Beim fortgesetzten Zusatz des Oxydationsmittels hellt sich die Flüssigkeit wieder auf und wird dünnflüssiger. Nachdem alles Oxydationsgemisch eingetragen ist, läßt man eine Stunde in der Kälte stehen, saugt dann ab und wäscht das Chlorchinon mit wenig kaltem Wasser. Man erhält so ein fast reines Monochlorchinon vom Schmp. 55 bis 57°. Aus den Mutterlaugen konnten durch Ausäthern noch 3 g gewonnen werden.

Zur Darstellung des 2,5-Dichlorhydrochinons wurde nun das gewonnene Monochlorchinon in analoger Weise abermals mit Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt. Aus den Mutterlaugen gewinnt man durch Ausäthern noch eine geringe Menge unreines Produkt. Im ganzen wurden aus 50 g Chinon 52 g Dichlorhydrochinon gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man die Substanz rein. Ein Gemisch des durch direkte Chlorierung hergestellten 2,5-Dichlorhydrochinons und des aus Chinon erhaltenen Produktes zeigt keine Depression des Schmelzpunktes, womit die Identität der beiden Stoffe erwiesen ist.

Da die Ausbeute an 2,5-Dichlorhydrochinon beim Chlorieren in der Wärme viel zu wünschen übrig läßt, wurde eine neue Chlorierung des Hydrochinons angesetzt und diesmal in der Kälte gearbeitet. Außerdem wurde nicht die für Dichlorhydrochinon notwendige theoretische Menge Chlor eingeleitet, sondern nur $\frac{3}{4}$ der Theorie. Die Eisessiglösung des Hydro-

chinons wurde gekühlt; sie war nach dem Einleiten durch Abscheidung von Krystallen ziemlich dickflüssig geworden. Durch diese Art der Chlorierung kann man die Bildung von Tetrachlorhydrochinon vermeiden. Die Chlorprodukte konnten durch Umkrystallisieren aus Wasser getrennt werden. Man erhält in der Hauptsache 2,3-Dichlorhydrochinon neben wenig 2,5-Dichlorhydrochinon. Bei einem Versuch entstanden aus 10 g Hydrochinon 2 g reines 2,5-Dichlorhydrochinon.

Eine bessere Ausbeute an 2,5-Produkt wurde erhalten durch Chlorierung von Hydrochinon in Chloroformlösung. Die Lösung färbt sich beim Einleiten des Chlors dunkelbraunrot und scheidet beim Stehen Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser fast reines 2,5-Dichlorhydrochinon darstellen. Auch hier war 2,3-Dichlorhydrochinon entstanden, doch konnten durch die geschilderte Art der Chlorierung immerhin 5 g 2,5-Dichlorhydrochinon aus 10 g Hydrochinon gewonnen werden.

Es wurde auch noch der Dimethyläther des 2,5-Dichlorhydrochinons hergestellt. Man löst 18 g Dichlorhydrochinon und 20 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser. Diese Lösung versetzt man nach und nach mit 45 ccm Dimethylsulfat unter guter Kühlung und ständigem Durchschütteln. Dabei fällt ein rötlichgrauer Niederschlag aus, der aus Alkohol, worin er sich in der Hitze ziemlich leicht löst, umkrystallisiert wird. Man erhält farblose Nadeln, die bei 125—127° schmelzen. Ausbeute an reinem Äther 13 g. Aus der Mutterlauge konnte noch etwas unreiner Äther gewonnen werden.

Über Phenylcarbazol.

Von

Alfred Eckert, Fritz Seidel und Gertrud Endler.

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 12. April 1922).

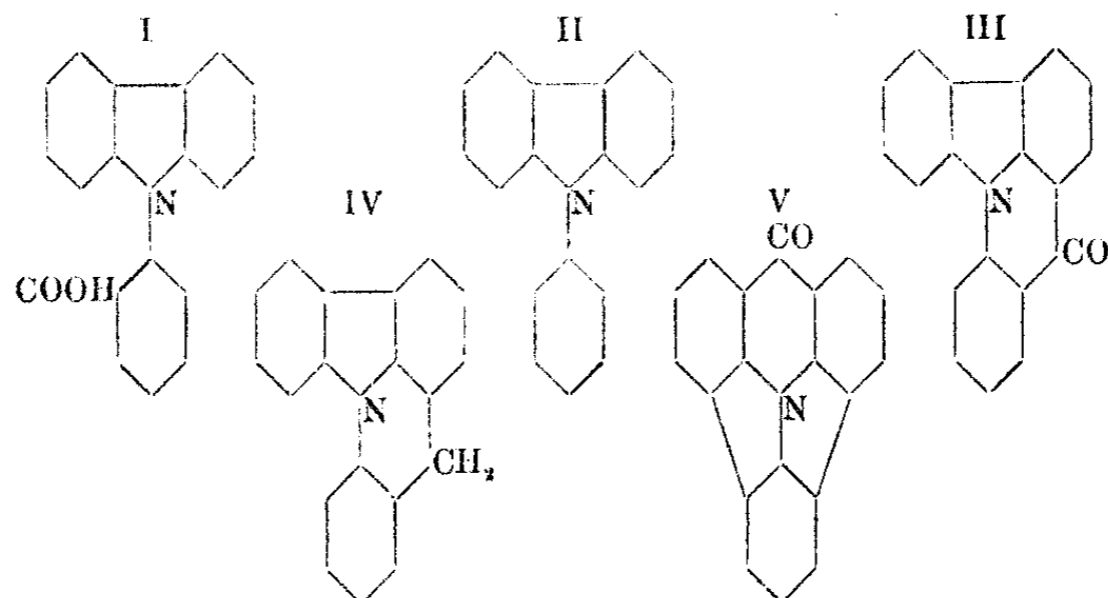
Das Phenylcarbazol wurde von Cassela¹⁾ dargestellt durch Erhitzen von Carbazolkalium mit Brombenzol und Kupferpulver auf 180—200°. Wir kamen auf einem anderen Wege zum Phenylcarbazol.

Es wurde die Einwirkung von o-Halogenbenzoesäuren auf Carbazol untersucht. Wenn man eine Nitrobenzollösung des Carbazols bei Gegenwart von Alkali mit Halogenbenzoesäuren kocht, so reagiert nur die o-Jodbenzoesäure mit befriedigender Ausbeute. o-Chlorbenzoesäure reagiert gar nicht, es gelang auch nicht, ein krystallinisches Reaktionsprodukt zu fassen, wenn man auf Carbazolkalium o-chlorbenzoesaures Kalium bei 320° einwirken läßt. Die Hauptmenge des Carbazols bleibt unverändert und als Reaktionsprodukt erhält man ein unkrystallinisches, braunes Harz. Mit o-Jodbenzoesäure erhält man hingegen eine wohlkrystallisierte Säure, die sich als die erwartete Carbazol-9-benzoesäure (Formel I) erwies. Erhitzt man diese Substanz über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie CO₂ ab und geht in 9-Phenylcarbazol über (Formel II).

Die erwähnte Carbazolbenzoesäure ist geeignet als Ausgangsmaterial für einige weitere Carbazolderivate. So gelang es uns, aus der Substanz durch Wasserabspaltung ein Acridonderivat herzustellen (Formel III). Der Ringschluß gelang sowohl mit Hilfe des Säurechlorids, als auch durch direkte Wasserabspaltung der Säure mit Chlorzink. Dieses Acridon konnte zum Dihydroacridin (Formel IV) reduziert werden. Die

¹⁾ D.R.P. Nr. 224 951.

Versuche, durch Wasserstoffabspaltung ausgehend von III zu dem Ringsystem Formel V zu kommen, schlugen fehl, da die Substanz beim Zusammenbacken mit Aluminiumchlorid nach Scholl¹⁾ nicht reagiert.



Analoge Kondensationen haben wir auch mit Acridon versucht, doch reagiert Acridon und o-Jodbenzoesäure nicht in der Weise, daß das Wasserstoffatom der NH-Gruppe in analoger Weise wie beim Carbazol durch den Rest C_6H_4COOH ersetzt wird. Man erhält vielmehr das Acridon unverändert zurück.

Experimenteller Teil.

Carbazolbenzoesäure: 5 g Carbazol, 5 g o-Jodbenzoesäure werden in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und in diese Lösung nach und nach 5 g Pottasche eingetragen. Nach beendeter Salzbildung fügt man 0,5 g Kupferoxyd zu und erhitzt zum Sieden. Wenn sämtliches Wasser verdampft ist, wird ein Rückflußkühler aufgesetzt und die Masse 5 Stunden gekocht. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich Jodkalium ab und die Schmelze färbt sich dunkel. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser verdünnt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist trüb von unverändertem Carbazol. Man filtriert ab und säuert das Filtrat

¹⁾ Ber. 43, 1734 (1910).

nach dem Erkalten mit Salzsäure an; es fällt ein klebriges Harz aus. Zur Reinigung löst man es in Alkohol, worin es in der Hitze sehr leicht löslich ist, kocht die dunkle Lösung einige Minuten mit Tierkohle und filtriert ab. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in weißen, glänzenden Nadeln aus (Ausbeute 3,3 g an reiner Säure). Diese Säure löst sich sehr leicht in heißem Alkohol und Eisessig, ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 184°.

0,1590 g verbrauchten 5,67 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Für die reine Säure würde man verbrauchen 5,54 ccm.

Aus dieser Titration berechnet sich das Mol.-Gew. für $C_{19}H_{13}O_2N$ 287,21; gef. 281.

0,1108 g gaben 4,9 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	4,88	5,05 %.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grünlichgelber Farbe. Fügt man zu dieser Lösung eine Spur Salpetersäure hinzu, so erhält man eine starke blaugrüne Färbung. Eine ähnliche Farbreaktion gibt diese Lösung mit einer Spur Chromsäure.

Carbazolbenzoesäuremethylester. Zur Veresterung wurden 2 g der Säure mit 40 ccm Methylalkohol und 2 ccm Schwefelsäure 2 Stunden gekocht. Der Ester krystallisiert aus Methylalkohol in langen Nadeln aus. Schmelzpunkt bei 138—140°.

0,0915 g gaben 0,0734 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
OCH ₃	10,3	10,5 %.

Phenylcarbazol: 4 g der Säure wurden in einem Reagenzglas im Bleibade 20 Minuten auf 350—400° erhitzt. Bald nach dem Zusammenschmelzen schäumt die Säure auf; wenn alles CO_2 abgespalten ist, wird erkalten gelassen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise in quantitativer Ausbeute schwach bräunlich gefärbte Blätter, die bei 87—89° schmelzen. Da durch weiteres Umkrystallisieren die braune Färbung nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte, so wurde das Phenylcarbazol über das Pikrat gereinigt. Man löst warm in Äther und versetzt mit Pikrinsäure. Beim

Erkalten und noch mehr beim Abdestillieren des Äthers krystallisiert das Pikrat in langen, roten Krystallen aus, die man aus Äther oder zweckmäßiger aus Benzol oder Ligroin umkrystallisieren kann. In Benzol löst es sich sehr leicht, in Ligroin viel schwerer. Beim Erkalten der Ligroinlösung scheidet sich das Pikrat in glänzenden, roten Nadeln ab vom Schmelzpunkt $126-129^{\circ}$. Zur Zersetzung des Pikrats wurde es mit Sodalösung gekocht und das zurückgewonnene Phenylcarbazol abermals aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das Phenylcarbazol so in rein weißen Blättchen, die bei $94-95^{\circ}$ schmelzen.

0,2183 g gaben 11,2 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N$:	Gefunden:
N 5,76	5,82 %.

Das Phenylcarbazol löst sich sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe; auf Zusatz von Salpetersäure färbt sich die Lösung intensiv blaugrün.

Acridonderivat aus Carbazolbenzoesäure.

Erwärmt man die Carbazolbenzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf höhere Temperatur, so färbt sich die Lösung etwas dunkler und nimmt gleichzeitig eine grünliche Fluoreszenz an. Verdünnt man dann die Schwefelsäure mit Wasser, so bleibt die Flüssigkeit klar, es ist also wohl anzunehmen, daß bei der Ausführung der Kondensation eine Sulfosäure des zu erwartenden Kondensationsproduktes entstanden ist.

Um das zu vermeiden, wurde als Kondensationsmittel Zinkchlorid (Scholl und Noevius¹⁾ verwendet. 30 g Zinkchlorid wurden in einem Tiegel zum Schmelzen erhitzt und in die auf 280° erwärmte Schmelze 1 g Carbazolbenzoesäure fein gepulvert eingetragen. Man hält eine halbe Stunde auf der angegebenen Temperatur und rührt die Schmelze ständig gut durch. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gelöst und das Reaktionsprodukt einigemal mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Zur Reinigung krystallisiert man die Substanz einigemal aus heißem Xylol oder auch aus Eisessig um. Man erhält

¹⁾ Ber. 44, 1080 (1911).

auf diese Weise das Kondensationsprodukt in Form undeutlicher Kryställchen, die bei 190° schmelzen.

0,2139 g gaben 0,6627 g CO_2 und 0,0841 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}$:		Gefunden:
C	84,73	84,5 %
H	4,12	4,4 „

Die Lösung der Substanz in Xylol ist gelb gefärbt und zeigt keine Fluorescenz. In Alkohol löst sich das Kondensationsprodukt viel schwerer mit gelber Farbe und grügelber Fluorescenz. In Schwefelsäure löst es sich mit intensiv gelber Farbe, auf Zusatz von Salpetersäure färbt sich die schwefelsaure Lösung nur eine Spur dunkler, ohne daß man die für Carbazolderivate so charakteristische blaugrüne Färbung erhält. Mit Chromsäure nimmt die schwefelsaure Lösung eine dunkelbraunrote Färbung an.

Auffallend ist der niedrige Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes. Berücksichtigt man jedoch, daß auch das oben beschriebene Phenylcarbazol einen sehr niedrigen Schmelzpunkt aufweist, dann ferner, daß auch das Phenylacridon im Vergleich zum Acridon sehr niedrig schmilzt, so erscheint der niedrige Schmelzpunkt nicht mehr auffallend, da ja das Kondensationsprodukt sowohl als am Stickstoff substituiertes Carbazol, wie auch als am Stickstoff substituiertes Acridon aufgefaßt werden kann.

Zum gleichen Kondensationsprodukt kann man auch auf folgende Weise gelangen: 5 g der Säure werden in Xylol in der Hitze gelöst, zu dieser Lösung 5 g Phosphorpentachlorid zugefügt und so lange gekocht, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. Dann fügt man in Portionen von je 1 g 5 g Aluminiumchlorid zu und erwärmt wieder bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und das Xylol abdestilliert. Das Kondensationsprodukt hinterbleibt als dunkel gefärbte Masse. Zur Reinigung kann man entweder mit Alkohol auskochen, dabei lösen sich hauptsächlich die dunkel gefärbten Verunreinigungen, oder man kocht mit Xylol aus, wobei die dunkel gefärbten Produkte unlöslich zurückbleiben. Man erhält das oben beschriebene Kondensationsprodukt.

Was die Ausbeute anbelangt, so ist die Methode des Ringschlusses mit Zinkchlorid vorzuziehen, da man dabei quantitative Ausbeuten erhält, während nach der letztgenannten Methode die Ausbeute nur etwa $\frac{2}{3}$ der angewandten Säuremenge beträgt.

Zur Reduktion wurde das Acridonderivat in Alkohol in der Hitze gelöst und zur kochenden Lösung metallisches Natrium in bohngroßen Stücken zugesetzt. Die Reduktion ist bereits nach kurzer Einwirkung des Natriums beendet; beim Erkalten krystallisiert das Reduktionsprodukt in schönen, gelben Nadelchen, die zur weiteren Reinigung am besten nochmals aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 158—160°.

0,1265 g gaben 0,4146 g CO₂ und 0,0589 g H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₃ N:		Gefunden:
C	89,37	89,4 %
H	5,14	5,2 „

Über hochkondensierte Derivate des Xanthon.

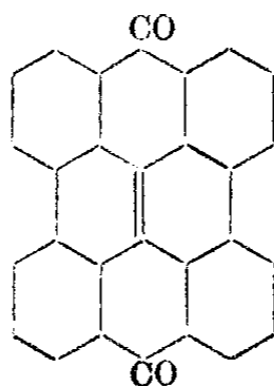
Von

Alfred Eckert und Gertrud Endler.

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 12. April 1922.)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, festzustellen, ob man in gleicher Weise wie beim Anthrachinon auch von anderen cyclischen Ketonen ausgehend zu ähnlichen hochkondensierten Ringsystemen kommen könne, wie es vom Anthrachinon aus möglich ist. Bekanntlich ist durch den neueren Ausbau der Anthrachinonchemie eine Reihe komplizierter Ringgebilde auch technisch als Küpenfarbstoffe sehr wichtig geworden. Eines der interessantesten derartigen Produkte ist das Mesonaphtobianthron:



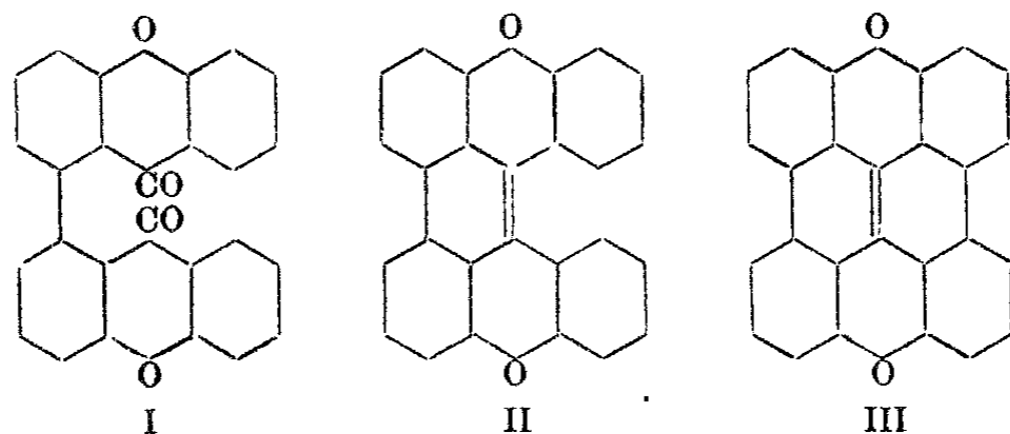
Diese Substanz wurde von Scholl¹⁾ entdeckt. Später wurde von Meyer-Bondy und Eckert²⁾ eine einfache Methode zu ihrer Herstellung angegeben.

Wir prüften, ob man vom Xanthon, Acridon, Fluorenon und endlich vom Benzophenon ausgehend dem Mesonaphtobianthron analog gebaute Stoffe herstellen kann. In dieser Mitteilung wollen wir zunächst über die Xanthonderivate berichten.

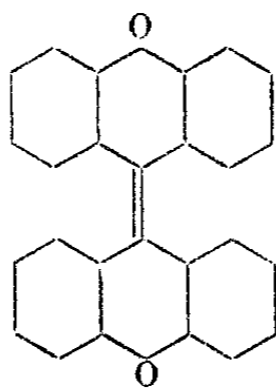
¹⁾ Ber. 43, 1734 (1910).

²⁾ Monatsh. 33, 1011 (1910).

In der Bezeichnung der von uns dargestellten Substanzen wollen wir uns an die Nomenklatur der analogen Stoffe in der Anthracenreihe halten. Es ist also das Diketon der Formel I zu bezeichnen als 1,1'-Dixanthonoyl, der Stoff II als Mesobenzdixanthylen und der Stoff III als Mesonaphtodixanthylen.



Zur Darstellung des Mesonaphtodixanthylen haben wir die verschiedenen Methoden durchgeprüft. Zuerst wurde versucht, ob man vom Dixanthylen ausgehend zur neuen Substanz gelangen kann. Das Dixanthylen



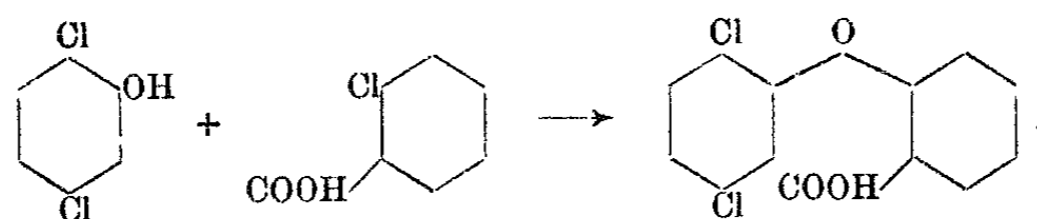
von Gurgenzanz und Kostanecki¹⁾ spaltet aber nicht in so einfacher Weise wie das analog konstituierte Bianthron vier Wasserstoffatome unter Bildung zweier neuer Ringe ab. Während bekanntlich das Bianthron durch Belichtung sehr leicht in Mesonaphtobianthron übergeht, führt uns weder die Belichtung einer Eisessiglösung des Dixanthylen zum Ziel, noch konnten wir durch Erwärmen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid den gewünschten Ringschluß bewirken.

Bei der Belichtung des Dixanthylen in Eisessiglösung bleibt es unverändert. Wenn man Dixanthylen und wasser-

¹⁾ Ber. 28, 2311 (1895).

freies Aluminiumchlorid innigst gemischt erwärmt, so ist die Masse bei 120° bereits teigartig; es wird auch Chlorwasserstoff abgespalten, doch gelang es uns nicht, aus dem Reaktionsprodukt die gewünschte Substanz zu isolieren. Es war vielmehr ein Teil des Dixanthylen unverändert geblieben und der andere Teil weitergehend umgewandelt worden.

Da auf solche einfache Weise die Herstellung des Mesonaphthodixanthylen nicht gelang, haben wir versucht, zuerst das Dixanthonoyl (Formel I) herzustellen. Die Gewinnung des für diese Zwecke benötigten 1-Chlorxanthon ist aber recht umständlich. Es wurde daher an Stelle des Dixanthonoyls das 4,4'-Dichlor-1,1'-dixanthonoyl hergestellt, das sich viel einfacher gewinnen läßt. Als Ausgangsmaterial diente das 2,5-Dichlorphenol von Nöltling.¹⁾ Dieses Dichlorphenol wurde mit o-Chlorbenzoesäure gekuppelt, wobei 2,5-Dichlorphenyläther-6'-carbonsäure erhalten wurde.

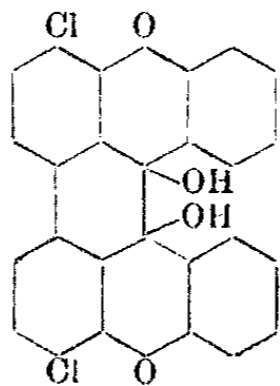


Durch Erwärmen mit Schwefelsäure geht diese Substanz leicht in das 1,4-Dichlorxanthon über. Wie zu erwarten war, ist das in o-Stellung zur CO-Gruppe befindliche Chloratom sehr leicht austauschbar. So konnten wir es durch Erhitzen mit methylalkoholischer Lauge durch OCH₃ ersetzen. Auch mit Anilin, Hydrazin und Ammoniak reagiert die Substanz unter Austritt von Halogen, doch haben wir diese Versuche nicht weiter verfolgt, da sie uns zu weit von unserem gesteckten Ziel abgeführt hätten.

Beim Verschmelzen des Dichlorxanthon mit Kupferpulver wird ebenfalls Chlor eliminiert und zwei Xanthonreste treten zum 4,4'-Dichlor-1,1'-dixanthonoyl zusammen. Die Reduktion dieses Dixanthonoyls zum Dichlormesobenzdixanthylen gelang uns nicht sogleich. Wenn man das Dixanthylen mit Eisessig und Zinkstaub bei Gegenwart von Salzsäure kocht, so bleibt die Hauptmenge unverändert. Nebenher entstehen geringe

¹⁾ Ber. 38, 3510 (1905).

Mengen schmieriger, gelber Produkte. Auch mit konzentrierter Schwefelsäure und Kupferpulver reagiert das Xanthonderivat nicht in der gewünschten Weise. Am besten gelingt die Reduktion, wenn man das Dichlordixanthonoyl mit alkoholischer Lauge und Zinkstaub kocht. Freilich erhält man dabei nicht das Dichlormesobenzdixanthylen, sondern ein anderes Produkt, dem wir auf Grund der Analyse folgende Formel beilegen:



Wir hofften, diese Formel zu stützen durch Überführung dieses Pinakons in ein Anhydrid. (Einen analogen Fall vgl. bei Werner und Grob.¹⁾ Doch gelang uns diese Anhydrierung durch Erwärmen der Substanz mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure auf 200—220° nicht. Die weitere Reduktion des Pinakons gelang durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr. Viel einfacher führt man jedoch die Reduktion durch Erwärmen mit Zinkstaub durch. Wir haben ein inniges Gemisch der Substanz mit Zinkstaub auf 400° erwärmt. Dabei wird gleichzeitig das Chlor eliminiert und man erhält als Produkt der Reaktion Mesobenzdixanthylen (Formel II).

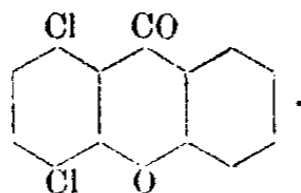
Um den letzten Ring zu schließen, haben wir eine Lösung des Mesobenzdixanthylen in Eisessig belichtet. Diese Lösung ändert sich auch schon nach ganz kurzer Zeit, sie färbt sich intensiv dunkel und nimmt eine blaugrüne Fluorescenz an. Nach längerer Belichtung setzen sich schwarze Krystalle ab. Über die Natur dieser Krystalle vermögen wir vorläufig noch nichts Sicheres auszusagen. Zu dem gewünschten Mesonaphtodixanthylen kommt man, wenn man die Wasserstoffabspaltung nach dem Vorschlage von Scholl²⁾ mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bewerkstelligt.

¹⁾ Ber. 37, 2903 (1904).

²⁾ Ber. 43, 1745 (1910).

Experimenteller Teil.

1,4-Dichlorxanthon,



16 g 2,5-Dichlorphenol und 15 g o-Chlorbenzoesäure werden innig gemischt in eine Lösung von 12,5 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Methylalkohol eingetragen, der Mischung etwas Kupferpulver zugesetzt und das Ganze in einem Schwefelsäurebad im Verlaufe von einer Stunde auf 170° erwärmt. Man hält nach dem Abdampfen des Methylalkohols 5 Stunden auf der angegebenen Temperatur, löst den schwarzen Kuchen aus dem Kolben heraus, säuert an und treibt mit Wasserdampf das nicht in Reaktion getretene Dichlorphenol über. Die gebildete Säure bleibt als dunkel gefärbtes Harz zurück. Man trennt es von der wäßrigen Flüssigkeit, die noch etwas Chlorbenzoesäure enthält, und entfernt geringe Mengen alkaliunlöslicher Anteile durch Auskochen des Harzes mit Sodalösung. Die vereinigten Sodaextrakte werden mit Salzsäure gefällt. Auf diese Weise erhält man die Säure als dunkles Harz. Zur Reinigung preßt man das Harz zunächst auf Ton ab und krystallisiert den Rückstand aus Benzol um. Man erhält die Säure daraus als weißes krystallinisches Pulver, das sehr leicht löslich ist in Alkohol, etwas schwerer in Benzol und das bei 120—124° schmilzt.

0,1805 g gaben 0,1807 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_8O_3Cl_2$:
Cl₂ 25,1

Gefunden:
24,8 %.

Da die Ausbeute an reiner Säure sehr zu wünschen übrig läßt, wurde in der Regel für die Herstellung des 1,4-Dichlorxanthon die rohe harzige Säure verwendet. Man kann sie in Dichlorxanthon überführen, indem man sie in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auflöst und diese Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, das pulverförmig ausgeschiedene Kondensationsprodukt abfiltriert und durch Aus-

kochen mit Sodalösung von alkalilöslichen Bestandteilen befreit. So erhält man auch bei Verwendung harziger Rohsäure das Dichlorxanthon als grau gefärbte Krystallmasse, die zur Reinigung bloß einmal aus Alkohol umkrystallisiert zu werden braucht.

Aus dem genannten Ansatz wurden durchschnittlich 10 g reines Dichlorxanthon erhalten. Das Dichlorxanthon löst sich sehr leicht in Alkohol und Eisessig und krystallisiert daraus in langen, farblosen Nadeln, die bei 159—161° schmelzen.

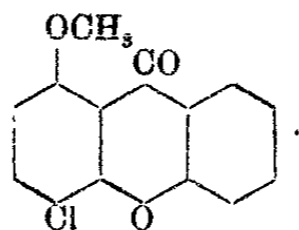
0,2146 g gaben 0,2316 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_6O_2Cl_2$:
Cl₂ 26,76

Gefunden:
26,7 %.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe und hellgrüner Fluoreszenz.

1-Methoxy-4-chlorxanthon,



1 g 1,4-Dichlorxanthon wird mit einer Lösung von 2 g Kalilauge in 20 ccm Methylalkohol 20 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann wird der Überschuß des Methylalkohols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol erhält man sie in Form gelber Nadelchen, die bei 156—158° schmelzen.

0,1179 g gaben 0,1045 g AgJ.

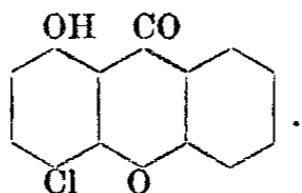
Berechnet für $C_{14}H_6O_3Cl$:
OCH₃ 11,9

Gefunden:
11,7 %.

In konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz mit gelber Farbe und fast ohne Fluoreszenz löslich.

Ein Versuch, auch das zweite Chlor durch Methoxyl zu ersetzen, gelang nicht, selbst wenn man die Einwirkung des Methylats bei 120° vor sich gehen läßt. Die erhaltene Substanz enthält noch Halogen.

1-Oxy-4-chlorxanthon,



2 g 1-Methoxy-4-chlorxanthon werden in 10 ccm Toluol gelöst, 2,5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt und die Lösung eine Stunde gekocht. Dann wird mit Wasser verdünnt und das Toluol mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Das 1-Oxy-4-chlorxanthon krystallisiert in langen, gelben Nadeln, die bei 156° schmelzen.

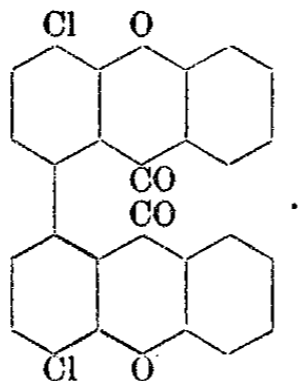
0,1988 g gaben 0,1157 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_7O_3Cl$:
Cl 14,4

Gefunden:
14,4 %.

In verdünnter Kali- oder Natronlauge löst sich die Substanz in der Hitze vollständig mit gelber Farbe auf. Beim Abkühlen dieser Lösung krystallisiert das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Kalium- und Natriumsalz in Form langer Nadeln aus. In Schwefelsäure löst sich die Substanz gelb. Die Lösung fluoresciert nur sehr schwach.

4,4'-Dichlor-1,1'-dixanthonoyl,



5 g Dichlorxanthon werden in 5 g geschmolzenem Naphtalin gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung nach und nach 2,5 g Kupferpulver eingetragen. Nach vollendetem Eintragen wird noch 3 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Dann läßt man erkalten und kocht die gepulverte Masse wiederholt mit Alkohol aus, um das Naphtalin zu entfernen, behandelt mit Salpetersäure, um das überschüssige Kupferpulver heraus-

zulösen, und krystallisiert schließlich zur Reinigung zweimal aus siedendem Nitrobenzol um.

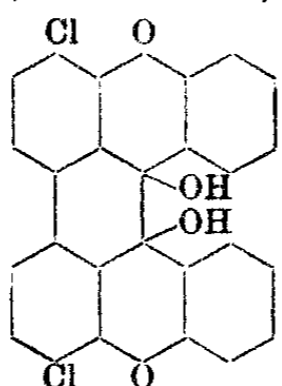
Das 4,4'-Dichlor-1,1'-dixanthonoyl ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Xylol und wird am besten aus Nitrobenzol umkrystallisiert, worin es in der Hitze sehr leicht löslich ist. Es krystallisiert in farblosen, langen Nadeln, die bei 290° noch nicht schmelzen.

0,1284 g gaben 0,3182 g CO₂ und 0,0310 g H₂O.
0,1763 g „ 0,1097 g AgCl.

Berechnet für C ₂₆ H ₁₂ O ₄ Cl ₂ :		Gefunden:
C	67,97	67,6 %
H	2,64	2,7 „
Cl ₂	15,45	15,4 „

In Schwefelsäure löst sich der Stoff sehr schwer mit gelblichgrüner Farbe und schwacher, hellgrüner Fluorescenz.

Reduktion des 4,4'-Dichlor-1,1'-dixanthonoyls,



1 g Substanz wird mit einer Lösung von 5 g Kalilauge in 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und von Zeit zu Zeit Zinkstaub in kleinen Portionen zugesetzt, so daß im ganzen etwa 5 g Zinkstaub verwendet werden. Nach 12 stündigem Sieden unter Rückfluß wird heiß vom Zinkstaub abfiltriert, der Alkohol zur Hälfte abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Man erhält auf diese Weise das Reduktionsprodukt in Form gelber Flocken. Zur Reinigung krystallisiert man aus Toluol oder Eisessig um. Am schönsten krystallinisch erhält man das Pinakon aus Essigsäureanhydrid, in welchem es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Schmp. 276 bis 278°.

0,2118 g gaben 0,5234 g CO₂ und 0,0586 g H₂O.
0,1264 g „ 0,0782 g AgCl.

Hochkondensierte Derivate des Xanthons.

Berechnet für $C_{26}H_{14}O_4Cl_2$:	Gefunden:
C 67,68	67,4 %
H 3,06	3,1 „
Cl ₂ 15,37	15,3 „

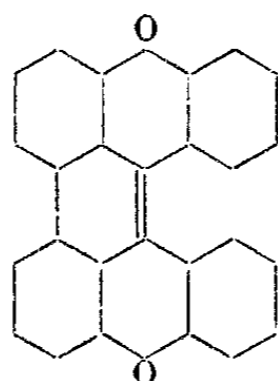


In konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz ziemlich leicht löslich mit gelbroter Farbe und roter Fluorescenz.

Die Substanz kann sehr leicht wieder zum Dichlordixanthonoyl oxydiert werden. Man erwärmt sie zu diesem Zwecke, gelöst in Eisessig, mit der gleichen Gewichtsmenge Chromsäure eine Stunde auf dem Wasserbade. Schon in der Hitze scheidet sich das Dichlordixanthonoyl in Krystallen ab. Nach dem Erkalten wird abfiltriert. Das so erhaltene Produkt ist identisch mit dem früher beschriebenen.

Bei der Belichtung seiner Lösung bleibt das Pinakon unverändert.

Mesobenzdixanthylen,



Zur weiteren Reduktion wurde das Pinakon mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure im Einschlußrohr 2 Stunden auf 180—200° erhitzt. Dadurch tritt Reduktion ein, doch ist das Reaktionsprodukt mit anderen Substanzen stark verunreinigt. Viel zweckmäßiger reduziert man mit Zinkstaub:

1 g des Pinakons wird mit 10 g Zinkstaub in einer Schale fein verrieben, die Mischung in ein Kölbchen gegeben und mit 10 g Zinkstaub überschichtet. Das Kölbchen kommt hierauf in ein auf 400° erhitztes Bleibad und bleibt bei dieser Temperatur 45 Minuten. Dann wird es aus dem Bade entfernt und nach dem Erkalten der Zinkstaub mit Toluol extrahiert. Das Toluol färbt sich bei dieser Extraktion gelbbraun, die Lösung zeigt stark grüne Fluorescenz. Die Lösung wird schließlich stark eingengt und krystallisieren gelassen. Man erhält gelbbraune Kryställchen, die noch nicht vollständig

chlorfrei sind. Zur Entfernung der chlorhaltigen Substanz krystallisiert man zunächst aus wenig Nitrobenzol um, dann zweimal aus viel Eisessig. Besonders leicht löst sich die Substanz in heißem Nitrobenzol; die schönsten Krystalle erhält man jedoch aus Eisessig, in welchem die Substanz auch in der Hitze schwer mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz löslich ist. Beim Erkalten krystallisieren goldgelbe Plättchen, die bei 236—237° schmelzen.

0,1012 g gaben 0,3213 g CO₂ und 0,0353 g H₂O.

Berechnet für C ₂₆ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
C	87,12	86,6%
H	3,94	3,9 „

In Schwefelsäure löst sich die Substanz sehr schwer mit violetter Farbe. Die Lösung wird auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure rot.

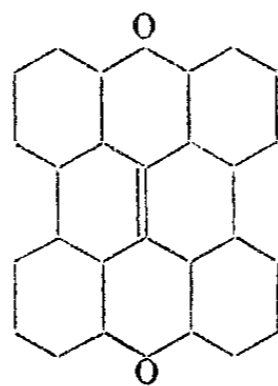
Oxoniumsalze: In ähnlicher Weise wie das Dixanthylen liefert auch das Mesobenzdixanthylen leicht schön krystallisierbare Oxoniumsalze. Wenn man es in Eisessig aufschlemmt und dazu fein gepulvertes Natriumnitrit zusetzt, so tritt Lösung ein. Säuert man nun mit Salzsäure an, so erhält man beim Erkalten der mit Eisen- oder Quecksilberchlorid versetzten Lösung hübsch krystallisierte Eisen- bzw. Quecksilberdoppelsalze, die allerdings recht unbeständig sind, so daß wir von einer Analyse abgesehen haben.

Belichtung des Mesobenzdixanthylens.

Setzt man eine Eisessiglösung der Substanz der Wirkung des Sonnenlichtes aus, so verändert sich das Produkt sehr rasch. Die Lösung nimmt eine blaugrüne Färbung an, mit stark blaugrüner Fluorescenz.

In ähnlicher Weise wie durch Belichtung kann man das Mesobenzdixanthylen auch durch Behandlung mit Chromsäure verändern. Versetzt man seine Lösung in Eisessig in der Hitze mit etwas Chromsäure, so färbt sich die Flüssigkeit fast augenblicklich dunkel blaugrün. Kocht man nun längere Zeit mit einem Überschuß von Chromsäure, so hellt sich die dunkle Lösung nach und nach auf und liefert beim Eindampfen braun gefärbte Krystalle, die beim Umkrystallisieren aus Xylol rein weiß werden. Diese Substanz ist das Dixanthonoyl (Formel I).

Mesonaphtodixanthylen,



1 g Mesobenzdixanthylen wird mit 4 g Aluminiumchlorid innig verrieben, das Gemisch in ein Reagenzglas gefüllt, das mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen wird. Die Mischung wird in einem Schwefelsäurebad 40—50 Minuten auf 140—150° erwärmt. Dabei tritt starke Sinterung auf und gleichzeitig entwickelt sich Chlorwasserstoff. Nach dem Erkalten versetzt man mit verdünnter Salzsäure und kocht das Produkt mehrmals mit Wasser aus. Die erhaltene Substanz wird zur Reinigung zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert.

0,1108 g gaben 0,3538 g CO₂ und 0,0346 g H₂O.

Berechnet für C ₂₆ H ₁₂ O ₂ :		Gefunden:
C	87,62	87,1 %
H	3,40	3,5 „

Das Mesonaphtodixanthylen bildet in reinem Zustande gelbe Krystallnadeln, ähnlich denen des Mesobenzdixanthylen. In Nitrobenzol ist es auch in der Hitze schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rotgelber Farbe.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Erlangen.

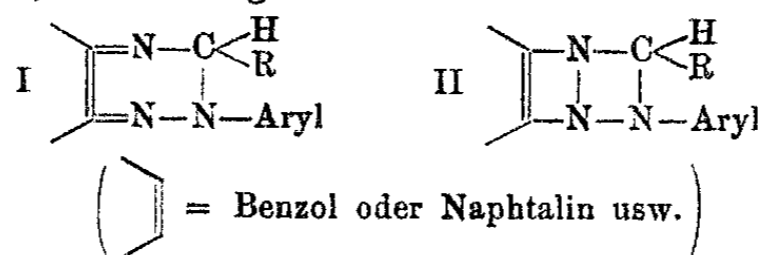
1. Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminoazokörper
mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (I).

Von

Otto Fischer.

(Eingegangen am 22. April 1922.)

Während nach Berju¹⁾ bei der Behandlung von Para-aminoazokörpern mit Aldehyden normale gefärbte Produkte vom Typus der Schiff'schen Basen entstehen, machten die schönen Untersuchungen von Heinr. Goldschmidt und Rosell²⁾ sowie H. Goldschmidt und Polster über die Einwirkung von Aldehyden auf Orthoaminoazokörper berechtigtes Aufsehen, da hierbei farblose Basen erhalten wurden, denen die Konstitution von „Triazinen“ zuerkannt wurde. An der Ausarbeitung des großen erschlossenen Gebietes beteiligten sich außer den Entdeckern namentlich R. Meldola³⁾, ferner M. Busch und E. Bergmann⁴⁾ sowie E. Nölting und Wegelin.⁵⁾ Für die farblosen Basen, die sich durch große Beständigkeit auszeichnen, wurden allgemein Formeln anerkannt wie I oder II:



Von diesen Formeln trägt II etwas mehr der Tatsache Rechnung, daß die Basen farblos sind. Nach beiden Formeln wird nur tertiär gebundener Stickstoff angenommen. H. Gold-

¹⁾ Ber. 17, 1400 (1884).

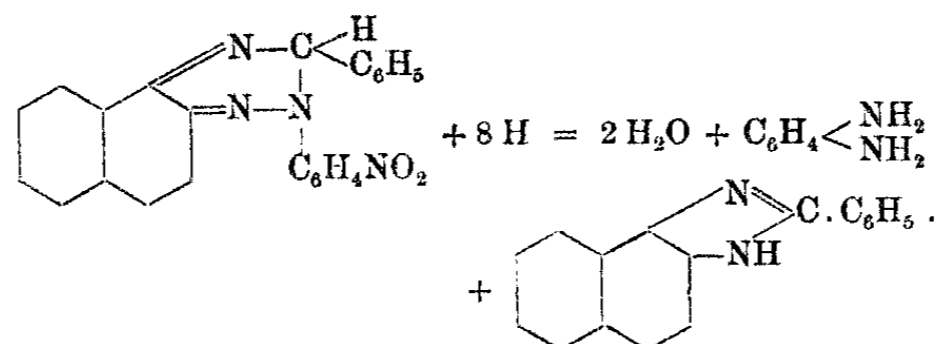
²⁾ Ber. 23, 487—508 (1890); 24, 1000—1010 (1891).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 701.

⁴⁾ Z. f. Farben- und Text.-Ind. IV, Heft 5.

⁵⁾ Ber. 30, 2595 (1897).

schmidt nimmt an, daß die farblosen Körper einfach durch Wasserabspaltung aus dem Aldehyd und dem o-Aminoazokörper, der in der Hydrazoneform reagiere, gebildet würden. Über den Mechanismus der Reaktion sind die Arbeiten von M. Busch sowie R. Meldola von besonderer Bedeutung (vgl. a. a. O.). Besonders der erstere hat klar erkannt, daß die Goldschmidtsche Reaktion durch Carbonsäuren (wie sie oft in den Aldehyden durch Autoxydation vorhanden sind), also durch Benzoesäure, Essigsäure usw., beschleunigt wird, daß Basen die Reaktion hindern.¹⁾ Meldola ließ auf Benzal- β -naphtylamin Benzoldiazoniumchlorid einwirken, bekam dabei ein rotes Harz, das beim Kochen mit Eisessig in die Goldschmidtsche Base aus Benzolazo-o-aminonaphtylamin und Benzaldehyd überging. So sind noch manche schöne Beobachtungen auf diesem Gebiet gemacht worden, die ich übergehe, weil sie ja in der Literatur verbucht sind. Bei meinen Untersuchungen über die Naphtimidazole suchte ich nach einer bequemen Darstellung des μ -Phenyl-1,2-naphtimidazols. Ich fand, daß man diese Substanz zwar durch Einwirkung von Benzoesäure auf salzsaures 1,2-Naphtylendiamin bei Gegenwart von benzoesaurem Natrium darstellen kann, daß aber die Ausbeute dabei sehr zu wünschen übrig läßt. Da stieß ich auf eine Beobachtung Meldolas, daß die aus Nitrobenzoldiazoniumchloriden und β -Naphtylamin und Benzaldehyd erhaltenen Nitroverbindungen der Goldschmidtschen Basen bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die Phenylendiamine und μ -Phenylnaphtimidol gespalten werden — ein Vorgang, den sich Meldola in folgender Weise konstruierte:



¹⁾ Ich kann dem zufügen, daß überhaupt Säuren, auch Mineralsäuren, die Reaktion begünstigen, von den Basen aber auch Pyridin sie beschleunigt, während umgekehrt Piperidin hemmt. Es handelt sich also um katalytische Reaktionen.

Es fiel mir auf, daß bei diesem Prozeß Wasserstoff vom Kohlenstoff sich loslösen müßte, was bei einem Reduktionsvorgang nicht gerade einleuchtend erschien. Dies war die Veranlassung, daß ich die Frage nach der Konstitution der Gruppe der Goldschmidtschen Basen wieder aufnahm und zwar mit Hilfe einer Reihe von jüngeren Kollegen.¹⁾

Die Resultate dieser Arbeiten haben eine befriedigende Aufklärung der wichtigen Reaktion gebracht und seien hier kurz zusammengestellt.

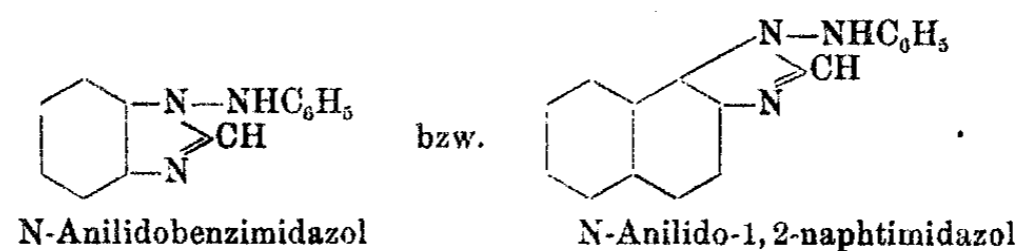
I. Die Einwirkung von Aldehyden auf Orthoaminoazokörper, wie *o*-Aminoazotoluol, Benzolazo-*o*-amino- β -naphtylamin ist nicht prinzipiell verschieden von der Einwirkung der Aldehyde auf Paraaminoazokörper. Es entstehen nämlich schön gefärbte Zwischenprodukte (sog. Schiffsche Basen), wenn man bei der Einwirkung von Aldehyden auf *o*-Aminoazoverbindungen gewisse katalytisch wirkende Substanzen vermeidet. Diese Zwischenprodukte, die sich in manchen Fällen rein darstellen lassen, gehen beim Behandeln mit Eisessig, konzentrierter Ameisensäure, alkoholischer Salzsäure oder Erhitzen mit Pyridin in die farblosen sogenannten Triazine über.

II. Die Goldschmidtschen Basen enthalten eine sekundäre N-Gruppe neben zwei tertiären. Denn sie geben Nitrosamine, Acetylverbindungen, lassen sich methylieren.

III. Die Triazinbasen lassen sich mit Jodwasserstoff in Benz- und Naphtimidazole neben Anilin usw. spalten.

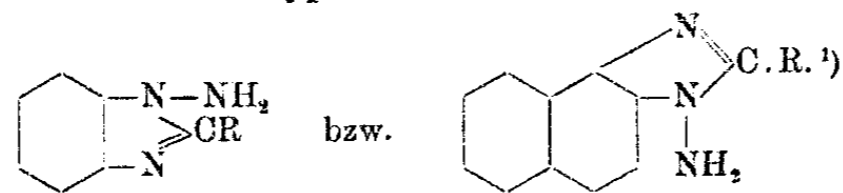
IV. Die Basen lassen sich aus Benz- und Naphtimidazolen mit Anilin, Toluidin usw. synthetisieren, wenn man die Imidazole zuerst mit Hypochloriden in die E. Bambergerschen Chlorimidverbindungen überführt.

V. Die sogenannten Triazine sind nichts anderes als N-Arylidobenz- bzw. Naphtimidazole:

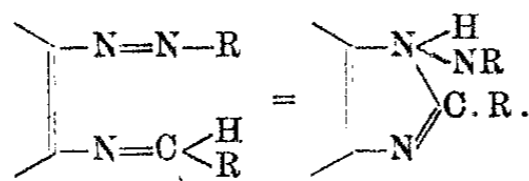


¹⁾ Die Resultate dieser Untersuchungen sind bereits in verschiedenen Dissertationen niedergelegt.

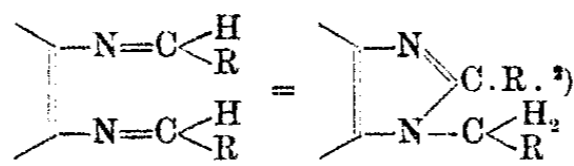
Die unter IV beschriebene Methode wird wahrscheinlich auch zu den N-Amino- oder N-Methylaminobenzimidazolen führen, wie wir dies zu erreichen hoffen. Wir hätten dann die noch einfacheren Typen:



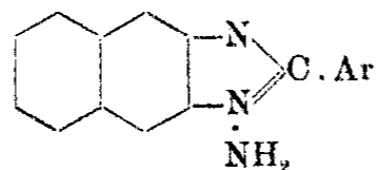
Die Einwirkung von Aldehyden auf Orthoaminoazokörper verläuft also derart, daß zunächst Benzalverbindungen entstehen, die durch Verschiebung von einem Wasserstoffatom vom C an den Stickstoff in das so überaus beständige, daher sich immer bildende, falls dies nur möglich ist, Ringsystem der Imidazole übergehen, wie folgende Bilder zeigen:



Wir haben es also mit einem Analogon der Aldehydbildung aus Aldehyden und o-Diaminen (Ladenburg) zu tun. Diese Reaktion ist ja durch die schönen Versuche von Hinsberg so aufgeklärt worden, daß sich zunächst Benzalverbindungen bilden, die durch Verschiebung von H-Atomen die Aldehydine geben:



¹⁾ Hierher gehört wahrscheinlich auch die von Franzen auf anderem Wege erhaltene Verbindung



[dies. Journ. [2] 73, 545 (1906); 77, 193 (1908).

²⁾ Auch die Umlagerung von Hydrobenzamid in Amarin gehört hierher.

Nach unseren Versuchen muß man die von Goldschmidt eingeführte Bezeichnung als Triazine fallen lassen und die farblosen Basen als N-Arylidobenzimidazole bezeichnen.

Bei der Untersuchung dieser Substanzen wurde noch gefunden, daß fast alle Basen schwer lösliche, zum Teil sehr schwer lösliche Nitrate bilden.

Einwirkung von gewissen Aldehyden auf p-Toluolazo-
β-naphtylamin und o-Aminoazotoluol.

Mitbearbeitet von **Wolfgang Meier**.

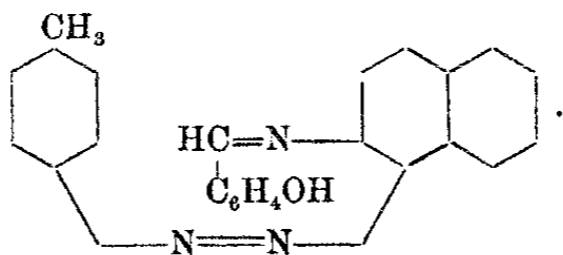
p-Toluolazo-β-naphtylamin und Salicylaldehyd. 2,6 g des bekannten Azofarbstoffs wurden in 15 ccm Methylalkohol heiß gelöst und nun mit 1,5 g Salicylaldehyd versetzt. Man erhitzte etwa 10 Minuten zum Sieden (zweckmäßig unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin), wobei die Lösung dunkler wird. Dann ließ man im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, wobei nach und nach tiefrot gefärbte Prismen auskristallisierten, die man abnutschte und mit wenig Methylalkohol auswusch. Die trockene Substanz wurde in wenig Benzol gelöst, filtriert und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt, wobei dunkelrote Prismen vom Schmp. 162° gewonnen wurden.

0,1309 g gaben 13,25 ccm N bei 16° und 740 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O:	Gefunden:
N 11,51	11,56 %.

Die Substanz unterscheidet sich vom Ausgangsfarbstoff, von dem sie in der Farbe nicht sehr abweicht, sofort beim kurzen Kochen mit Eisessig, wobei die Farbe sich alsbald aufhellt und schließlich hellgelb wird; Wasser fällt dann das entstehende Naphtimidol in fast weißen Flocken. Dies Verhalten zeigen alle in diesen Abhandlungen vorkommenden Zwischenprodukte der Goldschmidtschen Reaktion. Daß die Substanz eine Benzalverbindung ist, läßt sich leicht durch Spaltung in alkoholischer Lösung mit Soda oder verdünnter Natronlauge nachweisen; hierbei wird Salicylaldehyd abgespalten und der ursprüngliche Farbstoff zurückgebildet. Die

Substanz ist demnach als o-Oxybenzal-p-toluolazo- β -naphthylamin zu bezeichnen von folgendem Formelbild:



N-Paratoluido- μ -2-oxyphenylnaphtimidazol. Die vorherige Benzalverbindung läßt sich entweder durch längeres Erhitzen bei Gegenwart von etwas Alkohol, oder durch kurzes Kochen in Eisessig oder Ameisensäure oder alkoholischer Salzsäure auch durch Erhitzen mit Pyridin in die farblose Naphtimidazolbase umlagern. Zu ihrer direkten Darstellung genügt es, molare Mengen des Azofarbstoffs und Salicylaldehyds bei Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbade so lange zu erhitzen, bis die gelbrote Lösung nahezu entfärbt ist, wonach meist schon in der Hitze ein fast weißes, krystallinisches Pulver gewonnen wird, das nach Auswaschen mit verdünnter Essigsäure aus Holzgeist oder Alkohol (auch Eisessig) in reinweißen, derben Krystallen sich ausscheidet. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz von etwa 185° an dunkel und schmilzt dazu unter Zersetzung gegen 192°, sie besitzt sowohl basischen wie schwach sauren Charakter, löst sich zwar in wäßriger Kalilauge nur wenig auf, sofort aber auf Zusatz von Alkohol.

0,1256 g gaben 12,35 ccm N bei 17,2° und 747 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O$:	Gefunden:
N 11,51	11,50 %.

Diacetylverbindung. Bei der Darstellung dieser sowie aller Acetylverbindungen, die im Laufe unserer Untersuchungen aus Goldschmidtschen Basen dargestellt wurden, ist zu bemerken, daß die N-Acetylverbindungen sehr empfindlich gegen Wasser und Luftfeuchtigkeit sind. Will man daher Resultate erreichen, so muß man nicht nur die Basen sorgfältig trocknen, sondern auch bei der Behandlung der Produkte jegliche Feuchtigkeit ausschließen. Bekanntlich liegen die Verhältnisse ebenso bei der Acylierung der Benzimidazole, die man anfangs

nicht durchführen konnte, bis Bistrzycki und Przeworski¹⁾ sowie Gerngross²⁾ dieses Problem gelang.

2 g der trockenen weißen Base wurden mit 20 ccm frisch destilliertem Acetanhydrid etwa 2 Stunden im Sieden erhalten, dann wurde das überschüssige Anhydrid im Vakuum meist abdestilliert, der flüssige Rückstand in ein Schälchen gegossen und noch einige Minuten im Trockenschrank auf 135—140° erhitzt. Dadurch wird nahezu der letzte Rest des Anhydrids beseitigt und die dicke Flüssigkeit erstarrt nun nach und nach im Exsiccator, der mit konzentrierter Schwefelsäure und festem KOH beschickt war, zu einer glasharten Masse, die zerrieben wurde. Aus trockenem Benzol erhielt man weiße, derbe Kristalle, die bei etwa 180° unter Zersetzung schmelzen.

0,1815 g gaben 0,4974 g CO₂ und 0,0857 g H₂O.

0,1751 g „ 14,80 ccm N bei 16,8° und 739 mm.

Berechnet für C ₂₈ H ₃₅ N ₃ O ₃ :		Gefunden:
C	74,80	74,7 %
H	5,15	5,34 „
N	9,35	9,66 „

Die Verbindung, die sowohl am Hydroxylsauerstoff wie an der Imidogruppe acyliert ist, wird durch Salzsäure leicht gespalten.

Kondensation von p-Toluolazo-β-naphtylamin mit Furfurol.

Fural-p-toluolazo-β-naphtylamin. 2,6 g des Azofarbstoffs wurden in 10—15 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 1 g Furfurol 10—15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach mehrtägigem Stehen schied sich die Furalverbindung in schön roten, filzigen Nadeln ab, die man absaugte und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisierte, wobei die gewonnenen Nadeln auch unter dem Mikroskop durchaus einheitlich erschienen. Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 66°. In Eisessig löst sie sich blautichigrot und wird beim Kochen entfärbt.

0,1334 g gaben 14,01 ccm N bei 14° und 753 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O:		Gefunden:
N	12,39	12,38 %

¹⁾ Ber. 45, 3490 (1912).

²⁾ Ber. 46, 1913 (1913).

N-p-Toluido- μ -furylnaphtimidazol. Die Furalverbindung geht durch kurzes Kochen mit Eisessig in die weiße Naphtimidazolbase über. Zu ihrer direkten Darstellung werden 2,6 g des Azofarbstoffs in 10 ccm Alkohol heiß gelöst, dann 1 g Furfurol und 3 ccm Eisessig zugefügt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich in der Wärme nichts mehr abscheidet. Die nach dem Erkalten abgeschiedene, noch etwas gefärbte Krystallmasse ist meist schwer löslich, läßt sich aber aus Eisessig oder besser aus viel Alkohol umkrystallisieren, wobei rein weiße, schöne leichte Nadeln gewonnen werden, die sich beim Erhitzen von 206° an dunkel färben und bei 215° zusammenschmelzen.

0,1265 g gaben 13,81 ccm N bei 15,5° und 745 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_3O$:		Gefunden:
N	12,66	12,39 %.

Nitrosamin. Man löst die Base in nicht zuviel gutem kalten Eisessig und trägt 1 Mol gepulvertes Natriumnitrit in kleinen Portionen unter Schütteln ein und läßt noch $\frac{1}{2}$ Stunde kalt stehen. Man fällt darauf mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um, wobei schöne hellgelbe, derbe Krystalle gewonnen werden, die beim Erhitzen an der Luft, z. B. im Trocknenkasten, sich schon von 100° bräunen, im Capillarröhrchen etwa bei 150—160° sich zersetzen.

0,1679 g (exsiccator trocken) gaben 21,89 ccm N bei 14° u. 742 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4O_2$:		Gefunden:
N	15,22	15,14 %.

Bei der Reduktion des Nitrosamins, z. B. mit Zink oder Zinn in kalter Eisessiglösung, wurde die Nitrosogruppe eliminiert und die ursprüngliche Base zurückgewonnen.

Nitrosamin der Base aus p-Toluolazo- β -naphtylamin und Benzaldehyd.

Die weiße Base, die beim Kochen molarer Mengen der Komponenten in Alkohol-Eisessiglösung entsteht, krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 208° und wird als N-p-Toluido- μ -phenyl-1,2-naphtimidazol zu bezeichnen sein.

0,1837 g gaben 19,2 ccm N bei 16,5° und 743 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3$:		Gefunden:
N	12,0	12,05 %.

Die in Eisessig leicht lösliche Substanz wurde in dieser Lösung gekühlt und mit der berechneten Menge von 1 Mol gepulvertem Natriumnitrit unter lebhaftem Schütteln versetzt. Aus der gelb gewordenen Lösung scheiden sich nach vorsichtigem Zusatz von Wasser hellgelbe, krystalline Flocken ab, die abgesaugt mit Wasser gewaschen wurden. Die Substanz wurde nicht weiter umkrystallisiert, sondern direkt nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysiert. Sie zeigte die Liebermannsche Reaktion.

0,1202 g gaben 15,10 ccm N bei 14,5° und 739 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4O$:		Gefunden:
N	14,81	14,51 %.

Einwirkung von o-Aminoazo-p-toluol auf Aldehyde.

Die hierbei entstehenden farblosen Basen sind schon von Goldschmidt, sowie von Nölting (a. a. O.) teilweise dargestellt und untersucht. Für die aus o-Aminoazo-p-toluol und Benzaldehyd gewonnene Base fanden wir denselben Schmelzpunkt 231° wie vorher Goldschmidt. Auch diese Base gibt, in wenig kaltem Eisessig gelöst, mit gepulvertem Natriumnitrit versetzt, ein gelbes Nitrosamin. Die aus der Lösung mit Wasser ausgefällte Verbindung von grünlichgelber Farbe wurde aus Alkohol in derben, gelben Krystallen gewonnen, die bei 129° schmolzen und sich wenige Grade höher unter Gasentwicklung zersetzen. Sie zeigt die Reaktion von Liebermann; durch Zinn und Salzsäure wurde die ursprüngliche Base wieder erhalten.

0,1887 g gaben 0,5062 g CO_2 und 0,0929 g H_2O .

0,1060 g „ 15,01 ccm N bei 18,2° und 751 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O$:		Gefunden:
C	73,65	73,45 %
H	5,30	5,51 „
N	16,37	16,41 „

Wir bezeichnen die Base als N-p-Toluido- μ -phenyl-3,4-tolimidazol.

Die Oxyverbindung dieser Substanz, die aus Salicylaldehyd und o-Aminoazo-p-toluol in alkoholisch-essigsaurer Lösung sich leicht bildet, wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Verwendung von Tierkohle in schönen

weißen Nadeln erhalten, die bei 197—198° zu einer rötlichen Flüssigkeit schmelzen.

0,1373 g gaben 15,5 ccm N bei 16,2° und 743 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3O$:		Gefunden:
N	12,77	13,0 %.

Diacetylverbindung des Oxykörpers.

2 g der vollkommen trockenen Substanz wurden mit 15 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Benzol 2—3 Stunden zum Sieden erhitzt, dann Benzol und Acetanhydrid im Vakuum abdestilliert und der dicke, schwach bräunliche Rückstand über Schwefelsäure und Ätzkali so lange stehen gelassen, bis die Substanz nicht mehr nach Anhydrid roch. Sie erstarrte dann zu einer glasigen Masse, die zerrieben mikrokristalline Struktur zeigte. Umkristallisiert wurde sie nicht, da sie dabei stark verharzt herauskam. Sie schmilzt schon auf dem Wasserbade.

0,1997 g gaben 0,5286 g CO_2 und 0,1009 g H_2O .

0,1671 g „ 14,65 ccm N bei 15° und 736 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{23}N_3O_3$:		Gefunden:
C	72,6	72,2 %
H	5,6	5,66 „
N	10,16	10,10 „

N-p-Toluido- μ -furyl-3,4-tolimidazol.

Die Kondensation von Furfurol und o-Aminoazo-p-toluol verläuft nicht so glatt wie die vorherige, da stärkere Harzbildung bisher nicht vermieden werden konnte. Das Furfurol muß rein und frisch destilliert sein. Man kochte die Komponenten in nicht zu konzentrierter Lösung in Methylalkohol etwa eine Stunde, setzte dann einige Kubikzentimeter Eisessig zu, erwärmte noch einige Zeit und ließ über Nacht stehen. Die abgeschiedene dunkle Masse mußte 5—7 mal aus Methylalkohol (Tierkohle) umkristallisiert werden, um schließlich weiße, derbe Krystalle vom Schmp. 227° zu liefern. Die Darstellungsmethode bedarf also noch der Verbesserung.

Bei der Kondensation von Furfurol mit o-Aminoazotoluol in wenig warmem Holzgeist unter Zusatz von etwas Piperidin wurde nach längerem Stehen über Schwefelsäure ein dunkelgelbes Zwischenprodukt vom Schmp. 146° beobachtet, also die

Furalverbindung, deren orangefarbige Lösung in Eisessig sich beim Erwärmen aufhellte.

Benzolazo- β -naphtylamin und Aldehyde.

Mitbearbeitet von **H. Schwappacher.**

N-Anilido-1,2-naphtimidazol. Die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzolazo- β -naphtylamin¹⁾ ist schon von Goldschmidt studiert worden.²⁾ Das dort angegebene Darstellungsverfahren ist nicht zweckmäßig. Wir verfahren daher etwas anders: 7 g des Azofarbstoffs, 1 g Paraformaldehyd, 10 ccm absoluten Alkohols und 1 ccm Eisessig wurden 3—4 Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Die nach dem Erkalten in den Röhren vorhandene, noch braun gefärbte Krystallmasse wurde abgesaugt, dann mit etwas Äther gewaschen und einige Male aus Alkohol umkrystallisiert, wobei farblose Tafeln vom Schmp. 184° gewonnen wurden. Zur Reinigung der Base kann man auch zweckmäßig den Umweg über das in feinen weißen Nadeln krystallisierende salzsaure Salz einschlagen. Man löste zu diesem Zwecke die Rohbase in Alkohol, setzte konzentrierte Salzsäure zu und ließ stehen, oder dampfte etwas ein. Die Nadeln schmolzen nach vorherigem Trocknen im Toluolbade bei 254°. Wurde das reine Salz in verdünntem Alkohol gelöst und vorsichtig mit verdünntem Ammoniak versetzt, so fiel die Base rein weiß und krystallinisch aus.

Pikrat der Base. Die Base löste man in möglichst wenig Alkohol und versetzte heiß mit einer molaren Menge von Pikrinsäure in verdünntem Alkohol. Es schieden sich nach dem Erkalten schöne gelbe, spießige Krystalle des Pikrats ab, die man mit Alkohol auswusch. Sie sind ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol oder Wasser. Der Schmelzpunkt wurde bei 206—207° gefunden.

0,1519 g gaben 0,3142 g CO₂ und 0,0459 g H₂O.

0,1476 g „ 22,7 ccm N bei 18° und 729 mm.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₆ N ₆ O ₇ :		Gefunden:
C	56,5	56,4 %
H	3,3	3,4 „
N	17,2	17,3 „

¹⁾ Dargestellt nach Ber. 22, 1376 (1889).

²⁾ Ber. 23, 506 (1890).

Nitrosamin der Base. Die Base wurde in wenig kaltem Eisessig gelöst und unter Kühlung mit 1 Mol. gepulvertem Natriumnitrit nach und nach unter Schütteln versetzt. Die gelb gewordene Lösung ließ man noch $\frac{1}{2}$ Stunde kalt stehen und fügte nun tropfenweise Wasser zu, wobei sich das Nitrosamin direkt schön krystallinisch abschied. Das abgeschiedene, mit Wasser gut ausgewaschene Produkt wurde im Exsiccator getrocknet und aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, wobei lange, gelbe Nadeln gewonnen wurden, die bei $120-121^{\circ}$ unter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther. Sie gibt sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

0,1239 g gaben 0,3215 g CO_2 und 0,0500 g H_2O .
 0,0843 g „ 14,2 ccm N bei 17° und 743 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$:		Gefunden:
C	70,8	70,76 %
H	4,2	4,52 „
N	19,1	19,4 „

Orthotoluolazo- β -naphtylamin und Aldehyde.

Mitbearbeitet von H. Schwappacher.

Der Azofarbstoff aus diazotiertem o-Toluidin und β -Naphtylamin wurde in derselben Weise gewonnen, wie der aus Anilin. Er krystallisiert aus Alkohol in derben prismatischen, dunkelroten Gebilden. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt wurde bei $125-126^{\circ}$ beobachtet.

0,1325 g gaben 18,75 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$:		Gefunden:
N	16,10	16,20 %

Acetylverbindung des Azofarbstoffs. Der Farbstoff wurde mit Eisessig übergossen und durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht. Beim Abkühlen fielen feine hellrote Nadeln aus, die sich durch Reiben mit dem Glasstab oder durch schwaches Anwärmen der Lösung zu einem Brei vermehrten. Nach Trocknen bei 110° schmolz die Substanz bei $150-151^{\circ}$. Sie löst sich in Äther, Alkohol und Benzol ziemlich leicht.

0,1376 g gaben 17,05 ccm N bei 18° und 731 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3O$:		Gefunden:
N	13,85	14,0 %.

o-Toluolazo- β -naphthylamin und Formaldehyd. 8 g des Azofarbstoffs, 1 g Paraformaldehyd, 10 ccm absoluter Alkohol und 1 ccm Eisessig wurden 4 Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand aus schwach gefärbten Täfelchen, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol farblos wurden. Die Ausbeute ist gut. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich leicht, in Äther schwer löslich. Schmp. 166—167°. Man kann bei dieser Darstellung vorteilhaft den Eisessig durch Pyridin ersetzen, wodurch die Ausbeute nahezu quantitativ wird.

0,1284 g gaben 0,3720 g CO_2 und 0,0647 g H_2O .
0,1427 g „ 19,5 ccm N bei 18° und 734 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_3$:		Gefunden:
C	79,08	79,00 %
H	5,53	5,64 „
N	15,38	15,50 „

Das N-o-Toluido-1,2-naphtimidazol zeigt im übrigen ganz dasselbe Verhalten wie die anderen Basen, es gibt schön krystallisierende Salze, sowie auch ein Nitrosamin, das in derselben Weise gewonnen wird, wie die anderen beschriebenen Nitrosamine. Es wurde als gelbes, in Äther leicht lösliches krystallinisches Pulver gewonnen, das sich beim Erhitzen von 100° an dunkel färbt und gegen 130° unter Zersetzung zusammenschmilzt.

0,1242 g gaben 20,4 ccm N bei 20° und 741 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O$:		Gefunden:
N	18,5	18,6 %.

N-o-Toluido- μ -methylnaphtimidazol. Der Azofarbstoff wurde mit absolutem Alkohol zu einem dünnen Brei aufgeschlämmt, dann mit etwas mehr als 1 Mol. Acetaldehyd und etwas Eisessig (oder Pyridin) zersetzt und entweder 1—2 Tage stehen gelassen, oder etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die abgeschiedenen rötlichen Krystalle wusch man mit etwas Äther und krystallisierte aus Alkohol (Tierkohle

Produkte aus o-Aminoazokörpern u. Aldehyden. 115

um. So wurden farblose, in Alkohol, Benzol, Eisessig ziemlich leicht lösliche Prismen vom Schmp. 169—170° gewonnen.

0,1026 g gaben 13,15 ccm N bei 16° und 736 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:		Gefunden:
N	14,63	14,66 %.

Acetylverbindung. Die Base wurde mit 5 Teilen Acetanhydrid und 10 Teilen trockenem Benzol etwa eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, darauf das Benzol und das meiste Anhydrid abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali stehen gelassen. Es schieden sich Würzchen ab, die aus wenig Benzol umkrystallisiert wurden. Die Substanz wurde so in kleinen Prismen erhalten, die äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit sind. Man trocknet im Reagenzröhrchen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr. Der Schmelzpunkt wurde bei 117—118° beobachtet.

0,1458 g gaben 0,4084 g CO_2 und 0,0804 g H_2O .
0,1681 g „ 19,3 ccm N bei 25° und 740 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3O$:		Gefunden:
C	76,5	76,4 %
H	5,8	6,1 „
N	12,8	12,8 „

N-o-Toluido- μ -phenyl-1,2-naphthimidazol. Der Azofarbstoff wurde mit Alkohol zu dünnem Brei zerrieben und etwas mehr als 1 Mol. Benzaldehyd zugefügt. Man kochte nun etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rücklaufkühler und erhielt in fast theoretischer Ausbeute das noch etwas rötlich gefärbte, schwer lösliche Kondensationsprodukt. Zusatz von Eisessig oder Pyridin als Katalysator ist überflüssig, weil der Benzaldehyd etwas Benzoesäure enthält oder durch Autoxydation bildet, die dann katalytisch wirkt. Durch Krystallisieren aus Alkohol bei Gegenwart von etwas Tierkohle wurden schöne farblose Nadeln vom Schmp. 210—211° gewonnen.

0,1610 g gaben 17,55 ccm N bei 18° und 734 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3$:		Gefunden:
N	12,0	12,35 %.

Pikrat. Durch Zusammengießen konzentrierter Lösungen der Base und Pikrinsäure in Alkohol in spießigen, gelben Kry-

stallen gewonnen, zeigt das Produkt den Schmelzpunkt 181 bis 182°.

0,1375 g gaben 17,75 ccm N bei 21° und 741 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{12}N_2O_7$:		Gefunden:
N	14,54	14,6 %.

N-o-Toluido- μ -(oxy-2-phenyl)-naphthimidazol. Bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf o-Toluolazo- β -naphthylamin in konzentrierter alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin läßt sich unschwer eine Oxybenzalverbindung als Zwischenprodukt erkennen. Erwärmt man die Lösung nämlich nur etwa 15 Minuten auf 60° und läßt sie dann über Schwefelsäure stehen, so sind nach 1—2 Tagen neben etwas farblosem Imidazol auch schöne, tief dunkelrote, derbe Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer abgeschieden, die sich vom Azofarbstoff dadurch scharf unterscheiden, daß ihre alkoholische Lösung violettrot ist, die beim Erwärmen mit Eisessig entfärbt wird. Das farblose Endprodukt wird genau wie die vorige Verbindung gewonnen. Es ist in Alkohol schwer löslich, läßt sich aber aus Benzol-Alkohol gut umkrystallisieren und bildet feine Nadeln vom Schmp. 194—195°.

0,1369 g gaben 0,3946 g CO_2 und 0,0662 g H_2O .
0,0978 g „ 10,0 ccm N bei 16° und 747 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O$:		Gefunden:
C	78,8	78,6 %
H	5,2	5,4 „
N	11,5	11,6 „

Die Verbindung gibt sowohl ein Nitrosamin wie auch eine Diacetylverbindung. Letztere ist sehr unbeständig gegen Feuchtigkeit.

N-o-Tolyl- μ -(oxy-4-phenyl)-naphthimidazol. Der Azofarbstoff wurde in molarer Menge mit p-Oxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Eisessig gekocht. Nach etwa 2 stündigem Sieden war die anfangs dunkelrote Lösung hell geworden und schied schon in der Hitze eine beträchtliche Menge von feinen, rötlichen Nadeln ab. Das Produkt wurde aus Benzol-Alkohol in farblosen, körnigen Krystallen erhalten, die bei 228° schmolzen.

Produkte aus o-Aminoazokörpern u. Aldehyden. 117

0,1442 g gaben 0,4160 g CO₂ und 0,0676 g H₂O.
0,1204 g gaben 12,0 ccm N bei 16° und 747 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O:		Gefunden:
C	78,8	78,7 %
H	5,2	5,25 „
N	11,5	11,6 „

Die Substanz löst sich beim Erwärmen in Alkalien.

Nitrosamin. Zur Darstellung zerrieb man die körnigen Krystalle möglichst fein mit Eisessig, setzte dann 1 Mol. gepulvertes Natriumnitrit kalt hinzu, worauf Lösung eintrat. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei das Nitrosamin als gelbes, krystallinisches Pulver abgeschieden wurde. Es ist gegen Hitze unbeständig und wird schon bei 100° zersetzt.

0,1163 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 14,8 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₆ N ₄ O ₂ :		Gefunden:
N	14,2	14,36 %

Diacetylverbindung. Die Substanz wurde mit 15 Teilen Acetanhydrid 1—2 Stunden gekocht. Darauf destillierte man den größten Teil des Acetanhydrids im Vakuum ab. Aus dem noch flüssigen Rückstand schied sich nach längerem Stehen über Ätzkali die Diacetylverbindung in grobkörnigen Krystallen ab. Man ließ sie 2 Tage im Vakuumexsiccator über gepulvertem Ätzkali stehen. Sie schmolzen dann bei 208°.

0,1456 g gaben 0,3894 g CO₂ und 0,0667 g H₂O.
0,1925 g „ 15,05 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₆ N ₃ O ₃ :		Gefunden:
C	74,8	74,7 %
H	5,15	5,2 „
N	9,35	9,56 „

N-o-Toluido-μ-furylnaphtimidazol. Die Kondensation des Azofarbstoffs mit Furfurol in Alkohol bei Gegenwart von etwas Eisessig führt beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr rasch zur Endreaktion. Das Produkt wurde aus Alkohol (Tierkohle) von etwas rötlichem Farbstoff getrennt und krystallisierte in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 194—195°.

0,1321 g gaben 0,3765 g CO₂ und 0,0604 g H₂O.

0,1193 g „ 13,15 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O:		Gefunden:
C	77,8	77,7 %
H	5,0	5,1 „
N	12,4	13,1 „

Die Substanz besitzt basischen Charakter.

Nitrosamin. Auch hier konnte das Nitrosamin in Eisessig mit Natriumnitrit leicht gewonnen werden. Es bildete aus der Eisessiglösung, durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gefällt, gelbe, flockig krystalline Gebilde. Es ist sowohl in Äther wie auch in Alkohol ziemlich schwer löslich. Es wurde im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet und schmolz dann unter Zersetzung gegen 147°.

0,1164 g gaben 15,85 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₂ :		Gefunden:
N	15,2	15,4 %

Mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure gab es sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

Synthese von N-Anilidonaphtimidazolen aus N-Chlornaphtimidazolen und Anilinbasen.

Mitbearbeitet von H. Kracker.

Wie in der Einleitung bemerkt, ist es uns gelungen, die Goldschmidtschen sog. Triazinbasen aus den von E. Bamberger entdeckten N-Chlorimidazolen und Anilin, Toluidin usw. zu synthetisieren. Dabei stellte sich heraus, daß die N-Chlorbenzimidazole wegen ihrer großen Unbeständigkeit weniger geeignet sind zu diesen Versuchen — es bilden sich sehr beträchtliche Mengen dunkel gefärbter Harze. Jedoch konnten die Triazine in kleinen Mengen nachgewiesen werden. Wir werden versuchen, diese Reaktionsbedingungen zu verbessern. Beständiger sind die N-Chlornaphtimidazole, so daß wir in der Lage sind, hier einige definitive Resultate mitzuteilen; jedoch ist zu bemerken, daß die Ausbeuten noch sehr zu wünschen übrig lassen. Als Ausgangsmaterial diente 1,2-Naphtylen-diamin, das aus Benzolazo-β-naphtylamin mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen wurde.¹⁾ Es wurde dabei als zweckmäßig

¹⁾ Vgl. Ber. 22, 1376 (1889).

gefunden, der Schwefelsäure, in welche die essigsaure Lösung des reduzierten Azofarbstoffs hineinfltriert wurde, etwas schweflige Säure zuzusetzen, um die sonst unvermeidliche Rotfärbung des schwefelsauren Salzes zu beseitigen, ebenso wurde der Sodalösung, mit der das Diamin aus dem Sulfat freigemacht wird, etwas schwefligsaures Natron zugesetzt, da dann das freie Diamin schön weiß ausfällt. Kochen mit Tierkohle ist nicht empfehlenswert, da dadurch das Diamin bräunlich wird.

Zur Darstellung des 1,2-Naphtimidazols wurde das Diamin mit 3 Teilen 90 prozent. Ameisensäure einige Stunden gekocht, dann die überschüssige Säure abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Durch Wiederholung der Destillation wird die Base rein vom Schmp. 178°. ¹⁾ Zur Reindarstellung der Verbindung eignet sich auch der Umweg über das salzsaure Salz sehr gut. Dieses schwer lösliche Produkt läßt sich aus salzsäurehaltigem heißen Wasser (Tierkohle) in schönen farblosen Nadelchen vom Schmp. 295—296° erhalten.

1,2-Naphtimidazol-n-chlorid. Zur Darstellung dieser Verbindung geht man entweder von der Base aus, die man in schwach essigsaurer Lösung mit Chlorkalk behandelt oder besser vom salzsauren Salz aus. 5 g des letzteren löste man in 150 ccm Wasser und behandelte nun bei 0° mit in Wasser gesättigter Chlorkalklösung, bis der anfangs beim Umschütteln wieder verschwindende Niederschlag bestehen bleibt. Dieser ballt sich leicht bei kräftigem Schütteln zusammen und setzt sich als bräunlich gefärbte krystallinische Masse an den Wänden des Gefäßes ab. Man gießt von der Flüssigkeit, die höher chlorierte Produkte enthält, ab, wäscht den Niederschlag mehrere Male mit Wasser gut durch und nimmt ihn mit wenig kaltem Alkohol auf, schüttelt kalt mit Tierkohle und überläßt die nun farblose Lösung der Verdunstung bei Zimmertemperatur oder im Vakuum über Schwefelsäure. Die Verbindung scheidet sich in vollkommen farblosen, flachen Prismen oder Tafeln ab, die bei 198—199° schmelzen. ²⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 100, 171 (1920).

²⁾ Es sei hier bemerkt, daß auch die N-gechlorten Benz- und Tolimidazole vollkommen weiß sind — nicht gelb, wie in der Literatur angegeben.

0,1437 g gaben 0,1028 g AgCl.
 0,1840 g „ 22,5 ccm N bei 11° und 727 mm.

Berechnet für $C_{11}H_7N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	17,5	17,7 %
N	13,8	14,0 „

Einwirkung des Imidchlorids auf p-Toluidin.

Man löste das Chlorprodukt in kaltem Alkohol, setzte eine Auflösung von 2 Mol. p-Toluidin in Alkohol zu und ließ 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Masse färbte sich stark dunkel. Darauf destillierte man etwa $\frac{4}{6}$ des Alkohols ab und ließ erkalten. Es schied sich eine teilweise krystallinische, dunkle Masse ab, die man mit ammoniakhaltigem Wasser zur Entfernung des p-Toluidins und des rückgebildeten Naphtimidazols mehrere Male auskochte. Zuletzt wurde nochmals mit Wasser ausgekocht, dem man etwas Essigsäure zusetzte. Der verhältnismäßig geringe Rückstand wurde in heißem Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten der nahezu entfärbten konzentrierten Lösung schieden sich nun derbe, kurze Nadeln ab, die noch zweimal aus Benzol-Alkohol (Tierkohle) umkrystallisiert bei 221—222° schmolzen. Bei der Reinigung geht viel Substanz verloren, so daß die Ausbeute gering ist. Die Substanz war chlorfrei.

0,1880 g gaben 0,5461 g CO_2 und 0,0943 g H_2O .
 0,0911 g „ 12,0 ccm N bei 13° und 747 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	79,1	79,2 %
H	5,5	5,6 „
N	15,4	15,46 „

Das so gewonnene N-p-Toluido-1,2-naphtimidazol zeigt die allgemeinen Eigenschaften der Goldschmidtschen Base. Es bildet in alkoholischer Lösung ein in Form von feinen weißen Nadeln krystallisierendes Salz vom Schmp. 234—235°.

Imidchlorid des μ -Methyl-1,2-naphtimidazols (Äthenyl-1,2-naphtylendiamin).

Das nach bekannten Methoden aus 1,2-Naphtylendiamin und Eisessig erhaltene μ -Methylnaphtimidazol wurde in das salzsaure Salz verwandelt und dieses genau so wie das vorher

beschriebene Naphtimidazol mit Chlorkalk behandelt. Man erhielt die Verbindung aus Alkohol in aus feinen Nadelchen bestehenden Würzchen vom Schmp. 229°.

0,1618 g gaben 0,1085 g AgCl.
0,1487 g „ 16,55 ccm N bei 11° und 747 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₉ N ₂ Cl:		Gefunden:
Cl	16,4	16,6 %
N	12,9	13,15 „

Einwirkung des μ -Methyl-N-chlornaphtimidazols auf Anilin.

Das Chlorprodukt wurde in kalter alkoholischer Lösung mit 2 Mol. alkoholischem Anilin versetzt und im übrigen ebenso verfahren, wie vorher bei der Darstellung des p-Toluido-1,2-naphtimidazols beschrieben. Das schwarzbraune Rohprodukt löste man in kochendem Alkohol, setzte etwas Ammoniak zu und erhitzte längere Zeit mit guter Tierkohle. Aus dem Filtrat erhielt man beim Erkalten zunächst noch etwas gefärbte Täfelchen, die nach 3—4 maligem Umkrystallisieren aus Benzol (Tierkohle) rein weiß wurden und bei 231—232° schmolzen.

0,1757 g gaben 0,5090 g CO₂ und 0,0921 g H₂O.
0,1882 g „ 25,0 ccm N bei 14° und 742 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₅ N ₃ :		Gefunden:
C	79,1	79,0 %
H .	5,5	5,9 „
N	15,4	15,4 „

Zum Vergleich wurde der Körper aus Benzolazo- β -naphtylamin und Acetaldehyd¹⁾ dargestellt. Dieser zeigte dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt und Löslichkeit. Die Mischprobe ergab keine Depression. Es wurden dann noch die salzsauren Salze verglichen, die ebenfalls Übereinstimmung im Schmelzpunkt ergaben, da das nach dem obigen Verfahren gewonnene Salz bei 251—252° schmolz, während nach G. der Schmelzpunkt bei 252° gefunden wurde.

N-p-Toluido- μ -methylnaphtimidazol. Dieser Körper wurde aus dem Imidchlorid und p-Toluidin nach demselben Verfahren, wie oben beschrieben, gewonnen. Das nach 3- bis

¹⁾ Ber. 24, 1000 (1891).

122 O. Fischer: Produkte aus o-Aminoazokörpern usw.

4 maligem Umkrystallisieren aus Benzol in großen, glasklaren, derben Krystallen, die schon an der Luft verwittern, erhaltene Produkt wird beim Trocknen im Toluolbad benzolfrei und schmilzt dann bei 197—198°.

0,1768 g gaben 0,5135 g CO₂ und 0,0959 g H₂O.
0,1452 g „ 19,05 ccm N₂ bei 16° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₇ N ₃ :		Gefunden:
C	79,4	79,2 %
H	5,9	6,07 „
N	14,6	14,7 „

Das zum Vergleich aus p-Toluolazo-β-naphtylamin und Acetaldehyd dargestellte sogenannte Triazin zeigte sich als identisch. Beide Substanzen schmolzen gleich und beim Mischen gab es keine Depression.

2. Beiträge zur Bildung und Eigenschaften des
Fluoresceins.

Von

O. Fischer und Martin Bollmann.¹⁾

Wie O. Fischer und E. König²⁾ fanden, zeichnet sich das aus Phtalsäureanhydrid und 1,6-Dioxynaphtalin gebildete Dioxynaphtofluoran durch die überaus leichte Bildung von sog. Oxoniumsalzen aus. Es konnte mit Vorteil dieses Verhalten zur Reindarstellung des Fluorans benutzt werden, z. B. Abscheidung der salzsauren oder bromwasserstoffsäuren Salze in ätherischer Lösung. Es drängte sich nun die Frage auf, ob man dies Verhalten nicht auch bei anderen ähnlich gebauten Molekeln benutzen könne, sei es zur Reindarstellung, sei es zur Trennung von Nebenprodukten. Wir wandten uns dem Fluorescein zu und fanden, daß in der Tat auch dieses klassische Fluoranderivat ebenso leicht Oxoniumsalze bildet, wie das Naphtofluoran. Eine sehr schöne Erkennung des Fluoresceins beruht z. B. darauf, daß man zur ätherischen Lösung desselben einen Tropfen konzentrierter Salzsäure am Glasstab bringt, es bildet sich dann sofort ein gelber Nebel und nach kurzer Zeit setzen sich gelbe Sternchen am Glase ab. Ebenso verhält sich Brom- und Jodwasserstoff. Die gelben Kryställchen sind Oxoniumsalze. Es ist zwar längst bekannt, daß Fluorescein Additionen von Salzsäure oder Schwefelsäure gibt, aber nicht, daß dies so einfach zu erzielen ist. So hat Gattermann das HCl-Additionsprodukt durch Erhitzen von Fluorescein mit Salzsäure bei 180° unter Druck gewonnen. Ferner ist bekannt³⁾, daß gewisse Fluoresceinäther schon durch Behandlung mit wäßriger Salzsäure sich in der Hitze lösen und beim Erkalten

¹⁾ Vgl. dessen Dissertation: „Monoresorcinphtalein und Oxoniumsalze des Fluoresceins“. Erlangen 1919.

²⁾ Ber. 47, 1076 (1914).

³⁾ Nietzki u. Schröter, Ber. 28, 50 (1895).

labile salzsaure Verbindungen abscheiden, jedoch konnten die Entdecker dieser Reaktion beim Fluorescein selber durch Behandlung mit wäßriger Salzsäure kein Oxoniumprodukt gewinnen. Wir können dies bestätigen. Kocht man aber feingepulvertes Fluorescein mit konzentrierter Salzsäure und setzt bis zur Lösung desselben Alkohol hinzu, so scheidet sich beim Erkalten das rotgelbe Oxoniumsalz sehr schön ab, was zur Reindarstellung des Fluoresceins benutzt werden kann. Dies Verfahren wurde von uns benutzt, um festzustellen, ob sich bei der Fluoresceinbildung aus Resorcin und Phtalsäure, wie bei der Bildung anderer Phtaleine, 2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure als Zwischenprodukt nachweisen lasse. Dieses Produkt ist bekanntlich von A. Baeyer¹⁾ zuerst durch Abbau des Fluoresceins in der Alkalischmelze gewonnen worden (nicht ganz rein). Baeyer nannte die Substanz (Monoresorcinphtalein und fand, daß dieses sowohl beim Erhitzen für sich, wie besonders leicht beim Erhitzen mit Resorcin in Fluorescein übergeht. Rich. Meyer²⁾ erhielt dasselbe Produkt aus Fluoresceinchlorid und Alkali.

Zunächst untersuchten wir, nach dem gleich zu beschreibenden Verfahren, Fluorescein, das wir entweder nach bekannten Methoden selbst darstellten oder aus verschiedenen Fabriken bezogen, auf einen etwaigen Gehalt an Monoresorcinphtalein, konnten aber nur ganz geringe Spuren finden. Dies war nicht zu verwundern, da das Zwischenprodukt bei der Temperatur der Fluoresceinbildung nicht mehr beständig ist (Baeyer), sondern unter Abspaltung von Phtalsäureanhydrid in Fluorescein übergeht. Wir kamen aber zum Ziel, als wir bei der Einwirkung von Resorcin auf Phtalsäureanhydrid Borsäure zusetzten, die durch Bildung von Estern die Reaktionsfähigkeit des Resorcins abschwächt.

Man erhitzte z. B. 11 g Resorcin mit 15 g bei 100° entwässertem Borsäure zunächst auf 130—140°, setzte dann 15 g frisch geschmolzenes Phtalsäureanhydrid zu und ging unter lebhaftem Umrühren mit der Temperatur langsam auf 160 bis 165°, bei der man etwa 1½ Stunde stehen blieb. Die Reaktion

¹⁾ Ann. Chem. 183, 23 (1876).

²⁾ Ber. 28, 431 (1895).

beginnt mit Gelbfärbung der Masse, dann schmilzt letztere zu einem dicken rötlichen Öl zusammen, bis die Masse schließlich dunkelrot und fest wird. Die Masse wurde nun im Dampfstrom in stark verdünnter Natronlauge gelöst, dann die erkaltete rotgelbe Lösung im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure und sofortiges Ausschütteln eine ätherische Lösung erhalten, die fast nur Fluorescein und Monoresorcinphtalein enthielt, da Borsäure, Phtalsäure und unverändertes Resorcin fast ganz im Wasser gelöst bleiben. Die Ätherlösung wurde nun scharf mit Natriumsulfat getrocknet. Hierauf leitete man trockenes HCl-Gas ein, wodurch sich sofort das salzsaure Fluorescein zunächst als gelbe, milchige Trübung, später als roter fester, an den Wänden anhaftender, aus kleinen Blättchen bestehender Niederschlag abschied. Zu beachten ist, daß die Salzsäure vollkommen trocken ist, da sich sonst der Niederschlag schmierig abscheidet. Man leitet so lange HCl-Gas ein, bis eine abgegossene Probe der Ätherlösung hellgelb und beinahe ohne grüne Fluoreszenz erscheint. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und Abdestillieren des Äthers bleibt eine noch rötlich gefärbte, harzige Masse zurück, die beim Reiben krystallinisch wird. Sie wurde zunächst in 40 Prozent Alkohol heiß gelöst, dann mit guter Tierkohle entfärbt und schied nun beim Erkalten gelblichweiße Prismen oder auch Wäzchen ab, die noch 1 bis 2 mal aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Substanz ist dann nahezu farblos, färbt sich beim Erhitzen von 190° an gelb und schmilzt bei 208—209° zu einem rotgelben Öl zusammen. Der Schmelzpunkt liegt also höher, als Baeyer und R. Meyer (etwa 200°) fanden. Die Ausbeute betrug an reinem Produkt 5—6 g.

I. 0,1972 g gaben 0,4682 g CO₂ und 0,0698 g H₂O.
 II. 0,1755 g „ 0,4174 g CO₂ „ 0,0626 g H₂O.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₄ H ₁₀ O ₅ :		I.	II.
C	65,1	64,8	65,2 %
H	3,87	3,96	3,95 „

Zum Vergleich stellten wir das Monoresorcinphtalein nach A. Baeyer dar. Wir erhielten aus 20 g Fluorescein etwa 4,8 g Ausbeute. Die Substanz wurde hierbei ebenso gereinigt,

wie oben angegeben, da das Rohprodukt nicht unbedeutliche Mengen Fluorescein enthielt. Auch hier wurde der Schmelzpunkt bei 208—209° gefunden und die Mischprobe ergab keine Depression.

Monacetylverbindung. Beim Kochen des beschriebenen Produktes mit überschüssigem Acetanhydrid färbt sich die Lösung orangefarbig. Nach 3 stündigem Erhitzen wurde das überschüssige Anhydrid meist abdestilliert, worauf sich alsbald feine, seidenglänzende Nadeln abschieden, die man absaugte, mit Wasser wusch und aus wenig Eisessig krystallisierte. Man erhielt farblose Nadelchen vom Schmp. 161°. Die Substanz färbt sich sowohl beim längeren Trocknen bei 110°, als auch beim Übergießen mit Essigsäure gelblichrot.

I. 0,2037 g gaben 0,4758 g CO₂ und 0,0762 g H₂O.

II. 0,2030 g „ 0,4751 g CO₂ „ 0,0757 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₈ H ₁₂ O ₆ :	I.	II.
C	64,0	63,7	63,8 %
H	4,0	4,19	4,17 „

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten und das Resorcinphtalein vom Schmp. 208° zurückgebildet.

Oxoniumsalze des Fluoresceins. Wie erwähnt, bildet das durch Einleiten von HCl-Gas in ätherische Fluoresceinlösung erhaltene Additionsprodukt rotgelbe Blättchen, die beim Pulvern orangefarbig werden. Das Salz wurde zur Analyse mehrere Male mit Äther, dem etwas absoluter Alkohol zugesetzt war, ausgewaschen, dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali 7 Tage stehen gelassen. Es zeigte sich unverändert.

0,1893 g gaben 0,0756 g AgCl.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₂ O ₅ .HCl:	Gefunden:
Cl	9,6	9,7 %

Das Salz gibt beim mehrfachen Übergießen mit kaltem Wasser nur wenig Salzsäure ab, vielleicht weil es sich schwer damit benetzt, mit heißem Wasser dissoziiert es leicht und war nach 2—3 maligem Auswaschen damit chlorfrei.

Einfacher wird das salzsaure Fluorescein gewonnen, wenn man 1 Teil fein gepulvertes Fluorescein mit 15—20 Teilen

Bildung und Eigenschaften des Fluoresceins. 127

konzentrierter HCl kocht, wobei es nur spurenweise in Lösung geht, und dann ebensoviel Alkohol zusetzt und noch weiter kocht. Die erhaltene dunkelrote Lösung scheidet nach Abfiltrieren und Abkühlen nach und nach das Salz in orangefarbenen Blättchen ab, die man scharf absaugte und mit etwas Alkohol enthaltendem Äther auswusch. Nach 9 tägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali ergab eine Chlorbestimmung folgenden Wert:

0,1752 g gaben 0,070 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,6	9,75 %.

Bromwasserstoffsäures Salz. Dies wurde dargestellt durch Einleiten von reinem gasförmigen Bromwasserstoff in die gut gekühlte Lösung des Fluoresceins in trockenem Äther. Es scheidet sich ein orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag ab, der aus mikroskopisch kleinen Blättchen besteht. Zuweilen wurden auch goldgelbe, durchsichtige Tafeln erhalten. Die Substanz wurde ebenso behandelt wie die vorige. Nach 3 tägigem Stehen im Vakuumexsiccator ergab sich:

0,1793 g gaben 0,0827 g AgBr.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_5 \cdot HBr$:	Gefunden:
Br	19,4	19,6 %.

Dasselbe Salz wurde auch durch Kochen des Fluoresceins mit konzentrierter HBr und Alkohol gewonnen. Beim Abkühlen der roten Lösung schieden sich dieselben orangefarbenen Täfelchen ab. Nach Auswaschen mit Äther-Alkohol und 9 tägigem Trocknen im Vakuum zeigte sich das Salz noch unverändert.

0,2532 g gaben 0,1150 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	19,4	19,3 %.

Jodwasserstoffsaltz. Durch Einleiten von jodfreier HJ in die trockene Ätherlösung des Fluoresceins gewonnen, bildet dieses Salz sternchenförmige, dunkelrote Nadeln. Diese sind beständiger gegen Wasser als die beiden vorherigen Salze. So konnte man noch in dem zehnmal mit heißem Wasser gewaschenen Produkt Jod nachweisen.

Oxoniumsalze der Fluoresceinmethyläther. Es gibt bekanntlich zwei Monomethyläther und zwei Dimethyläther des Fluoresceins — zwei farbige (chinoide) und zwei farblose. Es war nach den Versuchen von Nietzki und Schröter (a. a. O.) bei den Äthyläthern zu erwarten, daß hier noch leichter Oxoniumsalze entstehen würden als beim Fluorescein. Dies ist in der Tat der Fall. Der basische Charakter dieses Moleküls wird also durch Alkylierung der sauren Hydroxylgruppen verstärkt. Die Oxoniumverbindungen aller vier Äther sind stark gefärbt, die beiden farblosen Äther sind also halochrom.

Salzsaures Salz des farbigen (chinoiden) Monomethyläthers. Übergießt man den Äther mit konzentrierter HCl, so wird er orangefarbig, geht aber auch beim Erwärmen nur spurenweise in Lösung, setzt man Alkohol zu, so geht zwar ein beträchtlicher Teil mit orangeroter Farbe in Lösung, jedoch ein großer Teil des Oxoniumsalzes löst sich nicht und läßt sich direkt abfiltrieren und durch Waschen mit Alkohol-Äther reinigen. Derselbe Körper kommt beim Erkalten aus der orangefarbigem Lösung, und zwar hier in schönen Täfelchen. Man trocknet mehrere Tage über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuumexsiccator.

0,1753 g gaben 0,0659 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_6 \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl 9,17	9,18 %.

Der in alkoholischer Salzsäure unlösliche Rückstand ergab denselben Chlorgehalt.

0,1921 g gaben 0,0728 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 9,17	9,27 %.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Substanz gegen 200° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 242° .

Das Bromwasserstoffoxoniumsalz wurde in derselben Weise gewonnen und verhält sich auch in den Lösungsverhältnissen dem salzsauren durchaus analog.

0,1693 g gaben 0,0751 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_6 \cdot HBr$:	Gefunden:
Br 18,74	18,84 %.

Die Salze werden durch heißes Wasser wieder dissoziiert.

Bildung und Eigenschaften des Fluoresceins. 129

Das salzsaure Salz des farblosen Fluoresceinmonomethyläthers wird leicht erhalten durch Erwärmen des Äthers mit konzentrierter HCl, wobei eine schöne gelbe Lösung entsteht, aus der sich beim Erkalten dunkelgelbe Blättchen abscheiden, die beim Erhitzen sich bei 170—173° zersetzen unter Rotfärbung.

0,1953 g gaben 0,0741 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,17	9,27 %.

Das Bromwasserstoffsaltz wird ebenso gewonnen und bildet schöne gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Oxoniumsalze der beiden Fluoresceindimethyläther.

Der farbige Dimethyläther (Schmp. 208°) löst sich beim kurzen Erwärmen in konzentrierter Salzsäure, ohne dabei verseift zu werden. Nach dem Abkühlen der orangefarbenen Lösung wurden schöne gelbrote Nadelbüschel gewonnen, die man absaugte und mit Äther, dem etwas absoluter Alkohol zugesetzt war, gut auswusch. Die Krystalle wurden dann einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Das Salz wird beim Erhitzen bei etwa 114° zersetzt unter Dunkelrotfärbung.

0,1497 g gaben 0,0516 g AgCl.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5 \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl	8,8	8,6 %.

Das analog dargestellte bromwasserstoffsäure Salz bildet orangerote, büschelförmig gruppierte Blättchen, die sich bei etwa 172° unter Zersetzung tief carminrot färben.

0,1695 g gaben 0,0729 g AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5 \cdot HBr$:	Gefunden:
Br	18,14	18,25 %.

Wir überzeugten uns dadurch von der Tatsache, daß beim kurzen Kochen des Dimethyläthers mit konzentrierter HCl oder HBr nicht etwa Verseifung zum Monomethyläther stattgefunden habe, daß wir durch Behandlung der Salze mit verdünntem Ammoniak wieder den bei 208° schmelzenden Äther zurückerhielten.

Die Salze des farblosen Dimethyläthers (Schmp. 198°) bilden sich beim Kochen mit verdünnter HCl oder HBr. Das erstere bildet dunkel gefärbte Nadelchen, die, im Capillarrohr erhitzt, sich gegen 140° entfärben.

0,1893 g gaben 0,069 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,84	8,93 %.

Das bromwasserstoffsäure Salz, durch Lösen des Äthers in 20 Prozent. heißer HBr dargestellt, bildet orangefarbige Blättchen, die sich schon bei etwa 92° zersetzen. Mit Äther-Alkohol gewaschen und 5 Tage im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, ergab die Analyse:

0,1957 g gaben 0,0840 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	18,14	18,24 %.

Auch ein Sulfat des farblosen Dimethyläthers läßt sich leicht gewinnen. Zu diesem Zweck wird der Äther in absolutem Alkohol gelöst, dann etwas mehr wie 1 Mol. kalte, konzentrierte Schwefelsäure, ebenfalls in Alkohol gelöst, zugesetzt und nun zu der intensiv gelben Lösung Äthyläther zugegeben, wobei sich das Sulfat zunächst als gelbe Wolke abscheidet, die sich zu rötlichgelben, mikroskopischen Tafelchen verdichtet. Das Sulfat schmilzt bei etwa 212° zu einem roten Öl zusammen.

Nach dreitägigem Stehen im Vakuumexsiccator ergab sich folgendes:

0,1883 g gaben 0,990 g BaSO₄.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₆ O ₃ .H ₂ SO ₄ :	Gefunden:
S	7,0	7,2 %.

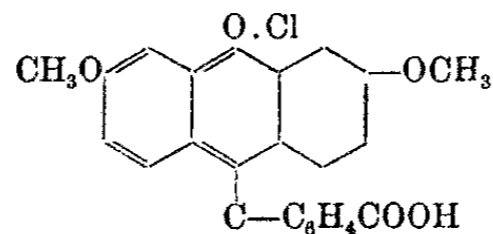
A. Baeyer¹⁾ hatte schon vor langer Zeit gefunden, daß Fluorescein mit Schwefelsäure eine Verbindung eingeht, die er für ein Anhydrid hielt. Es ist jedoch zu bemerken, daß seine Analysenwerte auch für eine additive Verbindung von Fluorescein und Schwefelsäure stimmen. Was nun die Konstitution dieser Oxoniumsalze des Fluoresceins und seiner Äther anbelangt, so könnte man sowohl beim Fluorescein sowie bei

¹⁾ Ann. Chem. 183, 26 (1876).

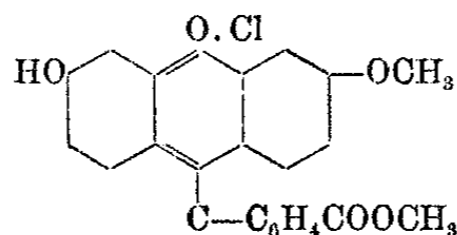
Bildung und Eigenschaften des Fluoresceins. 131

den farbigen Monomethyl- und Dimethyläthern eine molekulare Addition an den Fluoransauerstoff annehmen. Dies ist aber unwahrscheinlich bei den farblosen Äthern, deren Oxoniumsalze ebenfalls stark gefärbt sind. Es ist daher wahrscheinlicher, daß diese Salze orthochinoid konstituiert sind, wie dies übrigens A. Green und King¹⁾ für die Oxoniumsalze des Hydrochinonphtaleins ebenfalls annehmen.

Das salzsaure Oxoniumsalz, z. B. des farblosen Dimethyläthers, wäre dann folgendermaßen zu schreiben:



während das Oxoniumsalz des farbigen Dimethyläthers, analog formuliert, die Konstitution



haben müßte.

Die Formulierungen von Nietzki und Schröter (a. a. O.) scheinen uns die Sache nicht so gut auszudrücken.

Erlangen, April 1922.

¹⁾ Ber. 41, 3434 (1908).

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest.

Über neue Synthesen der Isoferulasäure.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 22. April 1922.)

Für die Gewinnung der Isoferulasäure ist man bis jetzt auf ein Naturprodukt, das Hesperidin¹⁾, ein Glucosid der Aurantiaceen, angewiesen, als dessen eines Spaltungsprodukt man die Isoferulasäure erhält. Synthetisch wurde die Isoferulasäure von Tiemann und Nagai²⁾ durch partielle Alkylierung der Kaffeesäure dargestellt. Bei dieser Reaktion entsteht die Isoferulasäure in schlechter Ausbeute; auch ist das Produkt nach den Angaben von Tiemann und Will sehr unrein³⁾, da der Schmelzpunkt der nach diesem Verfahren erhaltenen Isoferulasäure um 12° von dem der natürlichen Isoferulasäure abweicht. Da die Gewinnung der Isoferulasäure aus dem Naturprodukt umständlich ist und die erwähnte Synthese unbefriedigende Ergebnisse liefert, suchte ich ein Verfahren ausfindig zu machen, nach dem man die Isoferulasäure synthetisch gewinnen könnte.

Zunächst ging ich von der 3-Nitro-4-methoxyzimtsäure (I) aus, die bereits von Einhorn und Grabfield⁴⁾ durch Nitrierung des Anisaldehyds und darauffolgende Kondensation mit Natriumacetat nach Perkin erhalten wurde. Diese Verbindung wurde mit Eisensulfat und Ammoniak zur 3-Amido-4-methoxyzimtsäure (II) reduziert; und letztere lieferte mittels der Diazo-

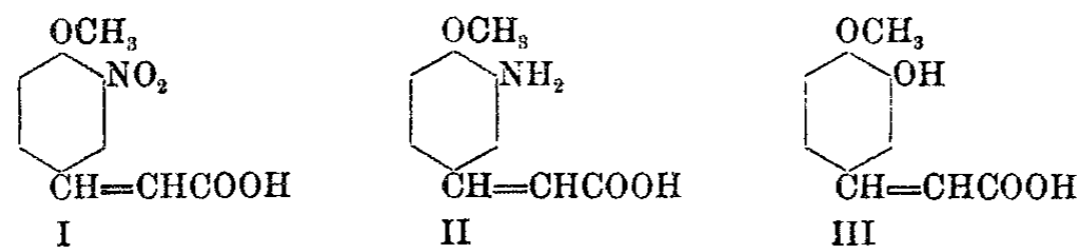
¹⁾ F. Tiemann u. W. Will, Ber. 14, 955 (1881).

²⁾ Ber. 11, 654 (1878).

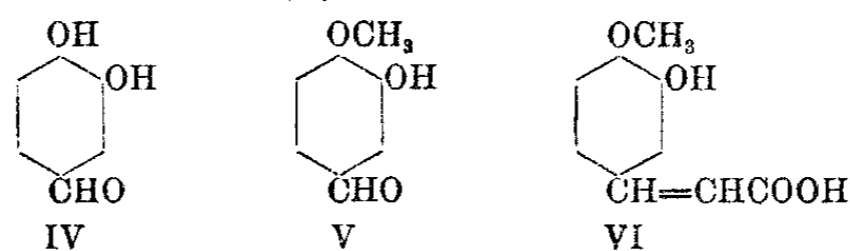
³⁾ Ber. 14, 965 (1881).

⁴⁾ Ann. Chem. 243, 372 (1888).

reaktion die Isoferulasäure (III). Da die Ausbeute an Isoferulasäure beim Verkochen der Diazolösung mit Wasser nur sehr gering ist, so ist dieses Verfahren zu ihrer Gewinnung ungeeignet.



Bei einer zweiten Synthese der Isoferulasäure ging ich vom Protocatechualdehyd (IV) aus, dessen Monokaliumsalz man nach Bertram¹⁾ so alkylieren kann, daß bei der Reaktion hauptsächlich Isovanillin (V) entsteht.



Dieser Aldehyd liefert bei der Kondensation mit Malonsäure in Gegenwart von Eisessig nach Claisen unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung Isoferulasäure (VI). So gewonnene Isoferulasäure hat einen ganz scharfen Schmelzpunkt; das Verfahren eignet sich zur synthetischen Gewinnung der Isoferulasäure.

Experimenteller Teil.

4-Methoxy-3-amidozimtsäure.

Den Nitroanisaldehyd stellte ich mit geringer Abänderung nach den Angaben von Einhorn und Grabfield²⁾ dar. 25 g Anisaldehyd wurden in 500 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bei -15° bis -10° mit 9,5 ccm Salpetersäure (1,4), in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, langsam versetzt und hierauf eine Stunde lang stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, filtriert und aus verdünntem Alkohol

¹⁾ D.R.P. Nr. 63007; vgl. auch Pauly, Schübel u. Lockemann, Ann. Chem. 383, 326 (1911).

²⁾ A. a. O.

umkrystallisiert. 100 g Aldehyd lieferten 82 g reine Nitroverbindung. Schmp. 83—84°.

Der Nitroaldehyd wurde nach der Vorschrift der genannten Forscher in 4-Methoxy-3-nitrozimtsäure übergeführt und das Rohprodukt aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Aus 82 g Nitroaldehyd wurden 45 g Nitromethoxylimtsäure erhalten. Einhorn und Grabfield geben als Schmelzpunkt der Verbindung 140° an. Ich fand den Schmelzpunkt bei 248—249°. Wegen dieser großen Abweichung habe ich die Verbindung erneut analysiert; das Ergebnis stimmte auf die Mononitromethoxylimtsäure. Worauf diese große Differenz zurückzuführen ist, vermag ich nicht anzugeben. Vielleicht liegt ein Druckfehler in der Abhandlung von Einhorn und Grabfield vor, oder auch ein Fall von Polymorphie, da ja die Zimtsäure eine trimorphe Substanz ist.

15 g Nitromethoxylimtsäure wurden in einem Gemisch von 25 ccm konzentriertem Ammoniak und 50 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung fügt man auf einmal zu einer heißen Mischung von 135 g Ferrosulfat mit 375 ccm Wasser und 275 ccm konzentriertem Ammoniak. Man erwärmt dann 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, filtriert heiß und säuert das Filtrat mit Eisessig an, wobei die Aminosäure ausfällt. Ausbeute 9 g. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Xylol umkrystallisiert.

0,1519 g gaben 0,3469 g CO₂ und 0,0805 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N:		Gefunden:
C	62,17	62,21 %
H	5,69	5,88 „

Die Verbindung bildet hellgelbe Krystalle, die bei 179 bis 180° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton; in Benzol und Xylol ist sie in der Kälte schwer löslich, leicht dagegen in der Wärme; in Ligroin fast unlöslich.

Die Umwandlung der Aminosäure in Isoferulasäure wurde unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt; stets war die Menge der gebildeten Oxysäure gering und als Hauptprodukt entstand ein amorpher Körper.

3 g Aminosäure wurden in einem Gemisch von 9 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 1,3 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser bei 40—50° diazotiert.

Die klare Lösung wurde mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt; dabei schied sich die Diazoverbindung aus, die abfiltriert, mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und in wenig Wasser gelöst wurde. Diese Lösung wurde in eine siedende, verdünnte Kupfersulfatlösung einfließen gelassen und bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Umsetzungsprodukt auf dem Filter gesammelt, mit 1 1/2 Liter Wasser ausgekocht und heiß filtriert. Nach einigem Stehen schied sich die Oxysäure aus, die zur weiteren Reinigung aus Essigsäureäthylester und Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert wurde.

0,1230 g gaben 0,2775 g CO ₂ und 0,0580 g H ₂ O.		
Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₄ :		Gefunden:
C	61,86	61,52 %
H	5,15	5,23 „

Die Substanz schmolz bei 228° und war auch in allen übrigen Eigenschaften mit Isoferulasäure identisch.

Isoferulasäure.

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial nötigen Isovanillins löst man 16 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm 95 prozent. Alkohol auf, kühlt ab und fügt 40 g Protocatechualdehyd und 44 g Jodmethyl hinzu. Die Flüssigkeit wird unter Rückfluß auf dem Wasserbade 10 Stunden lang erwärmt und dann der Alkohol abdestilliert. Die mit Wasser versetzte Reaktionsmasse wird sechsmal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Den Rückstand destilliert man im Vakuum, wobei die Substanz unter 10 mm Druck zwischen 163 und 166° übergeht. Man muß rasch destillieren, damit sich das Ableitungsrohr nicht verstopft. Ausbeute 22,7 g. Für die Kondensation ist es nicht nötig, das Isovanillin von den geringen Mengen Vanillin zu befreien, sondern man kann das Rohprodukt direkt auf Isoferulasäure wie folgt verarbeiten.

22,7 g Aldehyd wurden mit 23 g Malonsäure und 23 ccm Eisessig auf dem lebhaft siedenden Wasserbade 10 Stunden lang erhitzt und das Gemisch bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wobei sich das Kondensationsprodukt abschied. Der

136 F. Mauthner: Neue Synthesen der Isoferulasäure.

Körper wurde filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen, dann aus 1½ Liter siedendem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich die Isoferulasäure in farblosen Krystallen aus, deren Menge 4,6 g betrug. Schmp. 228°. Die beiden Analysen rühren von verschiedenen Darstellungen her.

0,1568 g gaben 0,3547 g CO₂ und 0,0745 g H₂O.
 0,1513 g „ 0,3425 g CO₂ „ 0,0719 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₄ :		Gefunden:	
C	61,85	61,68	61,72 %
H	5,15	5,27	5,27 „

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde noch das Acetylderivat hergestellt.

1 g Isoferulasäure wurde mit 10 ccm Eisessig und 5 ccm Acetylchlorid eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen, die Ausscheidung filtriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 199°. ¹⁾

0,1527 g gaben 0,3433 g CO₂ und 0,0712 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:	
C	61,02	61,30 %	
H	5,09	5,24 „	

Die Arbeit wird fortgesetzt.

¹⁾ A. a. O.

Über die Zusammensetzung des Buchenkernöles
(Oleum fagi silvaticae).

Von

A. Heiduschka und P. Roser.

(Eingegangen am 18. Mai 1922.)

1026/312

Frühere Untersuchungen über das Buchenkernöl haben sich in der Hauptsache mit den physikalischen Konstanten desselben befaßt und es ist bis jetzt folgendes¹⁾ bekannt geworden:

Spezifisches Gewicht	0,92—0,9225
Erstarrungspunkt	—16,5 bis —17,5
Verseifungszahl	191—196,3
Jodzahl	111,2—120 u. 104,4
Hehnerzahl	95,16

Über die Fettsäuren des Öles ist in der Literatur²⁾ nur angegeben:

Schmelzpunkt der Fettsäuren	24°
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	17°
Jodzahl der Gesamtfettsäuren	114,

außerdem soll der Hauptbestandteil der Fettsäuren Olein sein, neben wenig Palmitin und Stearin.

Abweichungen in Beziehung auf das spezifische Gewicht wurden von Vaubel³⁾ gefunden, dasselbe schwankte zwischen 0,9099—0,9169. Die Refraktion war bei ihm 1,4729—1,4732 bei 15°. Das Öl, das uns zur Untersuchung vorlag⁴⁾, zeigte eine Abweichung in bezug auf die Refraktion. Bei 15° fanden wir sie zu 1,4752, während das spezifische Gewicht mit den früheren Zahlen übereinstimmte. Ferner war auch gute Über-

¹⁾ Lewkowitsch, Chem. Techn. d. Fette, Öle u. Wachse 2, 93.

²⁾ Z. f. öffentl. Chemie, Heft 13, Juli 1919, XXV. Jahrg.

³⁾ Lewkowitsch, Chem. Techn. d. Fette, Öle u. Wachse 2, 93.

⁴⁾ Warm gepreßt.

einstimmung zwischen den physikalischen Konstanten des untersuchten Öles mit den früheren Angaben zu verzeichnen.

Um einen genaueren Einblick in das Verhalten der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren zu bekommen, wurden zuerst die Gesamtfettsäuren aus dem Öle dargestellt, deren Jodzahl und Molekulargewicht mit dem aus der Jodzahl und der Verseifungszahl des Öles berechneten Werte gut übereinstimmen, sie wurden zu 95,2% gefunden.

Die quantitative Trennung dieser Fettsäuren in gesättigte und ungesättigte wurde nach dem Verfahren von Varrentrapp, wie es Lewkowitsch beschreibt¹⁾, vorgenommen. Es beruht auf der Löslichkeit der Bleisalze, der flüssigen Fettsäuren in Äther, während die Bleisalze der festen Fettsäuren in diesem Lösungsmittel fast unlöslich sind. Doch können dadurch nur angenäherte Werte erhalten werden, weil geringe Mengen der festen Fettsäuren in die ätherische Lösung übergehen, während die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren zum Teil ungelöst bleiben. Trotz öfterem Wiederholen der Trennung konnten wir hier keine übereinstimmenden Resultate erhalten.

Um die quantitative Trennung noch genauer vorzunehmen, verfahren wir nach dem Verfahren, wie es Felser und Heiduschka²⁾ in Anlehnung an die Kreissche Arbeitsweise ausgearbeitet haben, es beruht auf der Fällung der in Äther gelösten Fettsäuren mit alkoholischer Bleiacetatlösung.

Die nähere Untersuchung der flüchtigen Fettsäuren konnte unterlassen werden, da die Reichert-Meisslsche wie die Polenskesche Zahl unter 0,1 lagen. Die Trennung der ungesättigten Säuren wurde 1. nach der Halogenierung und 2. nach der Anlagerung von OH-Gruppen durchgeführt. Die flüssigen Fettsäuren hierzu wurden nach dem Verfahren von Tortelli und Ruggeri gewonnen.

Bei dem Additionsverfahren, also bei der Anlagerung von Brom an die Doppelbindungen, wurde nun zuerst ein in Äther-Eisessig unlöslicher Stoff erhalten, der den Schmp. 177° hatte und in mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisierte. Aus Mangel an Substanz konnte hier nur noch der Bromgehalt

¹⁾ Chem. Techn. d. Fette, Öle u. Wachse 1, 378.

²⁾ Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M. 38, 258.

und das Molekulargewicht festgestellt werden; aber diese Bestimmungen zeigten, daß der erhaltene Stoff völlig mit der Hexabrom- α -linolensäure übereinstimmte.

Im weiteren Verlauf der Bromierung ergab sich eine in Petroläther unlösliche Substanz mit dem Schmp. 114°. Das mikroskopische Bild zeigte weiße Nadelchen, die in Rosettenform angeordnet waren. Die Jodzahl der entbromten Säure stimmte mit der theoretischen Jodzahl der freien Säure gut überein, der Bromgehalt betrug 53,3%, so daß es sich also nur um Tetrabrom- α -linolsäure handeln konnte.

Das Trennungsverfahren mit Petroläther ist jedoch nicht quantitativ, wie Farnsteiner und Heiduschka und Lüft hervorheben, weil die flüssige Dibromölsäure stets einen Teil der Tetrabromide in Lösung hält und zwar nach Farnsteiner etwa 4—5% α -Linolsäure. Heiduschka und Lüft haben das Verfahren für quantitative Zwecke erheblich verbessert, so daß nur etwa 3,5% Tetrabrom- α -linolsäure gelöst bleiben. Ihre Arbeitsweise wurde nun genau eingehalten und wir erhielten aus dem Buchenkernöl 9,02% α -Linolsäure, wozu noch 1,63% α -Linolsäure addiert werden müssen, die 3,5% Tetrabrom- α -linolsäure entsprechen.

Nachdem der Petroläther abdestilliert war, wurde zuletzt noch ein flüssig bleibender, dunkelbrauner Anteil erhalten, der nach den Resultaten der Elementaranalyse und nach dem Bromgehalt und Jodzahl als Ölsäuredibromid angesprochen werden mußte und es sich hier also nicht um ein Gemisch mit flüssiger Tetrabromlinolsäure handeln konnte. Nach diesen Untersuchungen bestehen die ungesättigten Fettsäuren aus α -Linolensäure, α -Linolsäure und Ölsäure und in den gefundenen Prozentzahlen ausgedrückt aus

0,45 %	α -Linolensäure
10,65 „	α -Linolsäure
88,96 „	Ölsäure
100,06 %	

Bei der Anlagerung von OH-Gruppen erhielten wir Dioxystearinsäure, entsprechend der Ölsäure und Tetraoxystearinsäure, entsprechend der Linolsäure. Die Hexaoxystearinsäure, die der Linolensäure entspricht, konnte nicht isoliert werden, was aber wohl erklärlich ist, wenn man bedenkt, daß das

Buchenkernöl nach der Halogenadditionsmethode nur geringe Mengen von Linolensäure (0,45%) ergab und das Oxydationsverfahren nur qualitative Resultate liefert.

Um nun einen genaueren Einblick in die Zusammensetzung der festen Fettsäuren zu bekommen, wurde versucht, eine qualitative Trennung des Fettsäuregemisches zu erreichen. Zwei Verfahren, die fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und die fraktionierte Magnesiumacetatfällung nach Heintz¹⁾ genügten, um diese Trennung durchzuführen und nach jeder dieser beiden Methoden konnten wir das Fettsäuregemisch in zwei gleiche Anteile mit verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedenem Molekulargewicht zerlegen, und zwar in Palmitin- und Stearinsäure.

Aus der fraktionierten Fällung aus absolutem Alkohol konnten durch Vereinigung nahe beieinander schmelzender Fällungen zwei Anteile erhalten werden, die nach erneutem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 60° und 68° hatten und durch das Molekulargewicht als Palmitin- und Stearinsäure identifiziert werden konnten.

Bei der fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat nach Heintz wurden ebenfalls zwei Säureanteile erhalten, die das Molekulargewicht 264,6 und 287,7 aufwiesen; der Befund des ersten Verfahrens wurde somit bestätigt.

Zur Prüfung auf schwer lösliche Fettsäuren mit noch höherem Molekulargewicht, zu denen die Arachin- und Lignocerinsäure gehören, wurde das Verfahren von Kreis und Roth²⁾, das auf der Schwerlöslichkeit dieser Säuren in Alkohol beruht, angewandt; es konnte aber keine dieser Säuren nachgewiesen werden.

Mit Hilfe der quantitativen Bestimmungsart für feste Fettsäuren nach Hehner und Mitchell³⁾ erhielten wir zwei Säuren, welche die Schmelzpunkte und die Molekulargewichte der Palmitin- und Stearinsäure aufwiesen.

Die Ausbeute betrug nach diesem Verfahren für Palmitinsäure 55,62%, für Stearinsäure 39,35%, somit zusammen 94,97% des festen Fettsäuregemisches. Da das Gemisch aber

¹⁾ Dies. Journ. [2] 66, 1 (1855).

²⁾ Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M. 25, 81 (1913).

³⁾ Analyst 1896, 32.

Die Zusammensetzung des Buchenkernöles. 141

noch eine Jodzahl von 6,36 hatte, so mußte der fehlende Teil aus ungesättigten Fettsäuren bestehen. Der Gehalt an diesen läßt sich aus der Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren (117,36) nach folgender Gleichung berechnen:

$$100 : 117,36 = x : 6,36,$$

$$x = 5,42 \text{ ‰}.$$

Das feste Fettsäuregemisch bestand somit aus

55,62 ‰ Palmitinsäure
39,35 „ Stearinsäure
5,42 „ ungesättigte Fettsäuren.

Im Buchenkernöl sind somit an festen Fettsäuren

58,57 ‰ Palmitinsäure
41,43 „ Stearinsäure.

An Unverseifbarem konnte im vorliegenden Öle 0,815 ‰ nachgewiesen werden; das Vorkommen des Phytosterins wurde durch das Acetat bewiesen.

Die bei unseren Untersuchungen erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Das in Arbeit genommene Buchenkernöl enthält folgende Säuren: α -Linolensäure, α -Linolsäure, Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Der unverseifbare Anteil besteht im wesentlichen aus Phytosterin.

Die quantitative Zusammensetzung der Fettsäuren dieses Öles war folgende auf 100 g Öl berechnet:

α -Linolensäure	0,39 ‰
α -Linolsäure	9,19 „
Ölsäure	76,69 „
Palmitinsäure	4,88 „
Stearinsäure	3,45 „
Unverseifbare Bestandteile . .	0,82 „

und auf 100 g Fettsäure berechnet:

α -Linolensäure	0,41 ‰
α -Linolsäure	9,72 „
Ölsäure	81,22 „
Palmitinsäure	5,17 „
Stearinsäure	3,65 „

Praktischer Teil.**I. Physikalische und chemische Eigenschaften des Buchenkernöles.**

Das zur Untersuchung vorliegende Öl wurde in einer Ölmühle im Großbetriebe durch Warmpressung der Bucheckern gewonnen. Es war von klarer, goldgelber Farbe ohne besonderen Geruch und von angenehmem Geschmack. Bei 0° blieb es vollkommen flüssig, erst bei -17° schied sich aus dem Öle feste Teile ab.

Die Bestimmung der Konstanten, die in der üblichen Weise durchgeführt wurde, ergab folgende Werte:

1. Das spezifische Gewicht war bei 15° 0,9221.
2. Das Lichtbrechungsvermögen wurde mit dem Zeisschen Butterrefraktometer gemessen; die Refraktometerzahl war bei 40° 61,8; daraus wurde der Brechungsexponent $n_D^{40} = 1,4671$ gefunden. Bei 15° war die Refraktometerzahl 74,5; daraus $n_D^{15} = 1,4752$.
3. Die Ebene des polarisierten Lichtes wurde durch das Öl nicht gedreht.
4. Die Hexabromidprobe nach Hehner und Mitchell¹⁾ verlief negativ, es wurde weder eine Fällung noch eine Trübung erzielt. Um die Trockenfähigkeit zu prüfen, wurde 0,1 g Öl auf eine Glasplatte von 8 qcm gestrichen, nach 8 Tagen hatte das Öl, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, ein dünnes Häutchen.
5. Die Elaidinprobe zeigte nach 24 Stunden eine geringe Elaidinabscheidung (gelbbraune Masse).
6. Die Säurezahl war 2,404; es sind somit freie Fettsäuren nur in geringer Menge vorhanden.
7. Die Verseifungszahl wurde zu 190,45 gefunden.
8. Die Bestimmung der Jodzahl wurde nach dem vom Deutschen Arzneibuche gezeigten Verfahren nach Hübl ausgeführt.

Es wurde gefunden bei zweistündiger Einwirkungsdauer der Jodlösung:

0,2350 g Öl verbrauchten 22,61 cem $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Gefundene Jodzahl: 111,01.

¹⁾ Analyst 1898, 313.

9. Die Reichert-Meisslsche und die Polenskesche Zahl lagen unter 0,1. Dies zeigt, daß das Öl keine mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren enthält und ebensowenig mittlere Glieder der Essigsäurereihe, wie Capryl-, Caprin-, Laurin- und Myristinsäure.

10. Die Hehnersche Zahl war 95,24.

11. Die Acetylzahl wurde nach dem Filtrierverfahren von Lewkowitsch ausgeführt; sie wurde zu 4,19 gefunden. Da bei allen Ölen kleine Acetylzahlen gefunden werden (sie sind auf Mono- und Diglyceride, vielleicht auch auf die unverseifbaren Anteile zurückzuführen), so ist nicht gesagt, daß Oxy-säuren im Buchenkernöl vorhanden sein müssen.

12. Die Ätherzahl war 188,05.

Bei den verschiedenen Farbenreaktionen auf Pflanzenöle verhielt sich das Buchenkernöl folgendermaßen:

1. Bei der Welmanschen Probe¹⁾ mit Phosphormolybdänsäure und Salpetersäure ging die zuerst auftretende grüne Färbung nach Zusatz von Ammoniak in Blau über.

2. Mit Salpetersäure (D. = 1,4) wurde die gelbe Farbe des Öles beim Schütteln nicht verändert.

3. Die Furfurol-Salzsäurereaktion nach Baudouin ergab leichte Rosafärbung, während die

4. Soltsiensche Zinnchlorürprobe kein Ergebnis erzielte.

5. Mit konzentrierter Schwefelsäure nach Heydenreich gab es eine braune bis orange Färbung.

II. Untersuchung der Fettsäuren des Buchenkernöles.

A. Darstellung der Gesamtfettsäuren und quantitative Trennung derselben.

Einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung des Öles kann nur eine eingehendere Untersuchung der Fettsäuren geben. Es wurde deshalb zuerst danach gestrebt, die Fettsäuren in ihrer gesamten Menge und zugleich den Gehalt derselben an gesättigten und ungesättigten Säuren zu erhalten.

¹⁾ Pharmaz. Ztg. 36, 739 (1891).

Nach folgender Arbeitsweise wurde dies bestimmt:

10 g Öl wurden mit 20 ccm 50 prozent. Kalilauge verseift, der Alkohol verjagt, die Seife mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure (10 prozent.) zerlegt. Die dabei sich abscheidenden Säuren wurden in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wurde durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von der Salzsäure befreit, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Kohlensäurestrom abdestilliert. Die im Vakuumexsiccator getrockneten Säuren wogen 9,5182 g, d. i. 95,18% des Öles. Bei 15° schieden sich einige feste Teile ab, während die Hauptmenge flüssig blieb. Die Jodzahl dieser Gesamtfettsäuren war 114,95.

0,2392 g verbrauchten 23,83 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Gefundene Jodzahl: 114,95.

Berechnet man die Jodzahl der Fettsäuren aus der Jodzahl des Öles (= 111,01) und den Prozentgehalt des Öles an Fettsäuren (= 95,18) so findet man

$$\frac{111,01 \cdot 100}{95,18} = 116,6,$$

was mit der gefundenen Jodzahl fast übereinstimmt.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts der Gesamtfettsäuren wurde zuerst die Verseifungszahl dieser Säuren nach der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

Angewandte Menge: 1,0154 g, verbraucht 7,32 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoholische KOH.

Verseifungszahl: 199,3.

Molekulargewicht: 281,5.

Das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren wurde auch aus der Verseifungszahl des Öles berechnet und zwar nach der Methode von W. Arnold.¹⁾

Die Verseifungszahl der Fettsäuren berechnet sich aus der Verseifungszahl des Öles:

$$\frac{190,45}{1 - 190,45 \cdot 0,0002258} = x,$$

$$x = 199,0.$$

¹⁾ Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M. 10, 12 (1905).

Daraus das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren:

$$M \times 199,0 = 56100$$

$$M = 281,9.$$

Der aus der Verseifungszahl der Fettsäuren und aus der Verseifungszahl des Öles berechnete Wert stimmt, wie ersichtlich, gut überein.

Nachdem die Gesamtmenge der Fettsäuren bestimmt war, war es nun vor allem wichtig, den Gehalt der beiden Hauptgruppen: der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren quantitativ festzustellen. Es wurde dabei nach zwei Verfahren gearbeitet, wobei das erste nach Varrentrapp und Lewkowitsch¹⁾, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, nicht so gute Resultate ergab, wie das zweite.

Der Gang der ersten Trennung war folgender:

3 g der Fettsäuren wurden mit Kalilauge neutralisiert und die Seifenlösung mit Bleiacetatlösung versetzt. Die ausgeschiedenen Bleisalze wurden mit Äther extrahiert, die in Lösung gehenden Bleiseifen der ungesättigten Säuren mit Salzsäure zerlegt, die ätherische Lösung vom Äther durch Abdestillieren im Wasserstoffstrom befreit und die Fettsäuren gewogen. Die im Äther ungelöst gebliebenen Bleisalze wurden in gleicher Weise mit Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren in Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers gewogen.

Das zweite Verfahren nach Heiduschka und Felser²⁾ wurde folgendermaßen ausgeführt:

1 g Gesamtfettsäuren wurden in 100 ccm Äther gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer geringen Menge alkoholischer 7 prozent. Bleiacetatlösung gefällt. Die Lösung wurde auf Eis gestellt und der nach wenigen Stunden sich absetzende Niederschlag in einen Scheidetrichter filtriert und gut mit Äther ausgewaschen. Die in Lösung befindlichen Bleisalze der ungesättigten Säuren wurden mit Salzsäure zerlegt, die Salzsäure durch Waschen mit Wasser entfernt, der Äther getrocknet und von der Lösung im Wasserstoffstrom abdestilliert.

¹⁾ Lewkowitsch, Chem. Techn. d. Fette, Öle u. Wachse 1, 380.

²⁾ Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M. 38, 243 (1919); vgl. auch Kreis, Chem.-Ztg. 21, 451 (1895).

Die zurückbleibenden Säuren wurden im Exsiccator getrocknet und gewogen.

Die Salze der festen Fettsäuren wurden vom Filter ebenfalls in einen Scheidetrichter gebracht, mit Salzsäure zerlegt und in analoger Weise wie die flüssigen Säuren weiter behandelt und schließlich gewogen.

Auf diese Weise erhielten wir mehrere übereinstimmende Resultate.

Nach der Varrentrappschen Trennung resultierten so aus 3,0998 g Fettsäuren 2,85 g ungesättigte und 0,2492 g gesättigte Fettsäuren, oder 100 g Fettsäuren enthalten 91,26 g ungesättigte und 8,21 g gesättigte Fettsäuren.

Nach der Methode von Heiduschka und Felser aus 1,130 g Fettsäuren 1,0312 g ungesättigte und 0,0997 g gesättigte Fettsäuren, oder 100 g Fettsäuren enthalten 91,26 g ungesättigte und 8,82 g gesättigte Fettsäuren.

In 100 g Öl (Hehnersche Zahl = 95,24) sind demnach 86,91 g ungesättigte und 8,4 g gesättigte Fettsäuren.

Die Jodzahl der ungesättigten Säuren wurde zu 117,36 gefunden:

0,2168 g verbrauchten 22,03 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Gefundene Jodzahl: 117,36.

B. Die ungesättigten Fettsäuren des Buchenkernöles.

Darstellung und Trennung der Bromderivate der ungesättigten Fettsäuren.

30 g der Fettsäuren, hergestellt nach dem Verfahren von Tortelli¹⁾ und Ruggeri, wurden in 60 ccm Äther, dem 200 ccm Eisessig zugesetzt waren, gelöst und der die Lösung enthaltende Kolben in Eiswasser auf etwa 5° abgekühlt. Hierauf wird aus einem Tropftrichter eine Mischung von 1 Teil Brom und 2 Teilen Eisessig langsam in kleinen Teilen zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine gelbbraune Farbe aufweist, der Kolben befindet sich dabei stets in Eiswasser. Nach zweitägigem Stehen auf Eis hatte sich ein geringer Niederschlag gebildet.

¹⁾ Lewkowitsch, Chem. Techn. d. Fette, Öle u. Wachse 1, 384.

Untersuchung des in Äther-Eisessig unlöslichen
Anteiles.

Der bei der eben geschilderten Behandlung der ungesättigten Fettsäuren gebildete Niederschlag wurde auf der Nutsche abgesaugt und so lange mit 50 Prozent kalter Äther-Eisessigmischung gewaschen, bis sich nichts mehr löste. Das Filtrat wurde zur späteren Weiterbehandlung zurückgestellt. Der Rückstand wurde auf Ton getrocknet, war rein weiß und wog 0,3678 g, entsprechend 1,2294% der ungesättigten Fettsäuren.

Der erhaltene Stoff war in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und Petroläther schwer löslich, in heißem Alkohol und heißem Eisessig aber leicht löslich; er krystallisierte aus diesen Lösungen in mikroskopisch kleinen Nadeln aus.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig schmolz die Substanz bei 177°. Es handelte sich hier somit um das Bromadditionsprodukt der α -Linolensäure. Da aber nur eine geringe Menge davon erhalten worden war, konnte nur noch die Brombestimmung und das Molekulargewicht bestimmt werden, um die Säure zu identifizieren. Die Hexabrom- α -linolensäure zeigte dabei folgendes Verhalten:

a) Brombestimmung nach Carius.

- I. 0,1120 g gaben 0,1686 g AgBr.
II. 0,0940 g „ 0,1388 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₈ H ₃₀ O ₂ .Br ₃ :		I.	II.
Br	63,32	64,06	62,84 %.

b) Molekulargewichtsbestimmung: Die Titration der Säure wurde in Anlehnung an die Arbeitsweise von Farnsteiner¹⁾, wie er sie für diese Säure beschrieben hat, ausgeführt; die Säure wurde mit 10 ccm Benzol und nachträglich noch mit 10 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung erfolgte. Die Titration mit $\frac{1}{20}$ -n. Kalilauge und Phenolphthalein als Indikator wurde in der Weise vorgenommen, daß

¹⁾ Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M. 2, 1 (1899).

der Kolben während des Zutropfens der Lauge in eine Schale mit heißem Wasser gehalten wurde.

0,1006 g verbrauchten zur Neutralisation 2,6 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2 \cdot Br_6$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 757,5	758,86.

Untersuchung des in Äther-Eisessig löslichen, in Petroläther unlöslichen Anteiles.

Das Filtrat der Hexabromlinolensäure wurde vom Äther durch Destillation befreit und dann 12 Stunden auf Eis gestellt; der Niederschlag, der sich gebildet hatte, wurde abgesaugt. Das Filtrat desselben wurde zur Entfernung des Eisessigs in 5 Liter Wasser gegossen; es schied sich dabei eine dunkle, ölige Masse aus, die nach mehrmaligem Waschen mit Wasser in Äther gelöst und in dieser Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde. Der Äther wurde hierauf wieder abdestilliert, der dickflüssige Rückstand in 100 ccm Petroläther gelöst und dann 12 Stunden auf Eis gestellt. Der entstandene Niederschlag wurde mit dem ersten Niederschlag vereinigt und auf Ton getrocknet. Das Filtrat davon wurde zur Weiterbehandlung zurückgestellt.

Die Gesamtmenge des in Petroläther unlöslichen Bromproduktes war 5,8 g. Der Stoff hatte braune Farbe und bildete perlmutterglänzende Schüppchen; zur Reinigung wurde er in heißem Petroläther über Tierkohle filtriert und umkrystallisiert. Nach dem Erkalten schieden sich rein weiße Nadelchen aus, die in Rosettenform angeordnet waren und den Schmelzpunkt 114° hatten; diese Krystallform und dieser Schmelzpunkt ist der Tetrabrom- α -linolsäure eigen. Die 5,8 g wurden aus 30 g der Fettsäuren gewonnen, was einem Gehalt von 19,33% Tetrabrom- α -linolsäure, entsprechend 9,02% α -Linolsäure, gleichkommt.

Zur weiteren Identifizierung der Tetrabrom- α -linolsäure wurde noch bestimmt:

a) Analyse:

0,2288 g gaben 0,3034 g CO_2 und 0,1118 g H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2 \cdot Br_4$:	Gefunden:
C 36,00	36,16 %
H 5,38	5,47 „

b) Brombestimmung nach Carius:

I. 0,7210 g gaben 0,9046 g AgBr.
 II. 0,2368 g „ 0,2994 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ .Br ₄ :		I.	II.
Br	53,33	53,39	53,87 %.

c) Molekulargewichtsbestimmung: Die Säure wurde in 30 ccm neutralem heißen Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{20}$ -n. Kalilauge und Phenolphthalein titriert.

I. 0,1482 g verbrauchten zur Neutralisation 4,95 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH.
 II. 0,1937 g „ „ „ 6,46 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ .Br ₄ :		I.	II.
Mol.-Gew.	600,0	599,4	599,8.

d) Bestimmung des tetrabrom- α -linolsauren Kaliums: Die Säure wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge im Überschuß versetzt; der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 105° getrocknet.

0,4238 g gaben 0,413 g K₂SO₄.

Berechnet für C ₁₈ H ₃₁ O ₂ .Br ₄ K:		Gefunden:
K	6,13	6,35 %.

e) Darstellung der α -Linolsäure C₁₈H₃₂O₂ aus der Tetrabrom- α -linolsäure C₁₈H₃₂O₂.Br₄.

1 g der Säure wurde mit 5 g geraspelttem Zink und 15 ccm 96 prozent. Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. In dem Maße, wie die Entbromung vor sich ging, löste sich die Substanz auf. Die alkoholische Lösung wurde vom überschüssigen Zink abgegossen und der größte Teil des Alkohols abdestilliert. Der Rest, der das Zinksalz und den Äthylester der Säure enthält, wurde, um diese Verbindungen abzuscheiden, in 100 ccm Wasser gegossen. Nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) wurde das Gemisch 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann in einem Scheidetrichter zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde verdampft und der Rückstand zur Verseifung des Esters mit 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kalilauge erhitzt. Der vom Alkohol befreite Rückstand wurde in Wasser gelöst, im Scheidetrichter abermals mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit trockenem Natriumsulfat entwässerte

ätherische Lösung wurde vom Äther getrennt und die zurückgebliebene Säure, ein gelbes Öl, im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erkalten des entbromten Reaktionsgemisches schied sich das Zinksalz der α -Linolsäure in weißen Krystallen aus; die Unlöslichkeit des Zinksalzes in kaltem Alkohol ist nach Farnsteiner¹⁾ für die α -Linolsäure charakteristisch. Die Jodzahl dieser Säure war 179,3.

0,2002 g verbrauchten 30,83 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Berechnete Jodzahl: 181,4.

Der gefundene Wert beweist, daß die erhaltene Säure die α -Linolsäure ist.

Untersuchung des in Äther-Eisessig und im Petroläther löslichen Anteiles.

Aus dem Filtrat, das von der festen Tetrabrom- α -linolsäure abfiltriert wurde, wurde der Petroläther im CO_2 -Strome durch Destillation entfernt und der Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Es hinterblieb eine ölige, flüssige, dunkelbraune Masse, die 42,59 g wog.

Folgende Untersuchungen wurden damit ausgeführt:

a) Analyse:

0,2650 g gaben 0,4757 g CO_2 und 0,1849 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 \cdot \text{Br}_2$:		Gefunden:
C	48,88	48,96 %
H	7,75	7,88 „

b) Brombestimmung nach Carius:

I. 0,2360 g gaben 0,2023 g AgBr.

II. 0,2664 g „ 0,2272 g AgBr.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 \cdot \text{Br}_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
Br	36,18	36,48	36,29 %

c) Molekulargewichtsbestimmung: Die Bestimmung wurde, wie bei der Tetrabrom- α -linolsäure beschrieben, ausgeführt:

I. 0,2088 g verbrauchten zur Neutralisation 9,51 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

II. 0,3147 g „ „ „ 14,36 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 \cdot \text{Br}_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
Mol.-Gew.	441,9	439,03	438,3

¹⁾ Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M. 2, 1 (1899).

d) Darstellung der entbromten Säure und Bestimmung der Jodzahl derselben.

5 g der Masse wurden, wie schon beschrieben, durch Kochen mit geraspeltem Zink und Alkohol entbromt; es wurde ein hellgelbes Öl erhalten. Die Jodzahl dieser Säure wurde zu 82,8 und 83,66 gefunden:

I.	0,2482 g	verbrauchten	17,65 ccm	$\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.
II.	0,2128 g	„	15,13 ccm	$\frac{1}{10}$ -n. „ ¹⁾
		Berechnete Jodzahl der Ölsäure . . .		90,07
		Gefundene Jodzahl . . .	I. 82,8	II. 83,66

Aus diesen Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, daß hier Dibromölsäure vorhanden ist. Es ist jedoch in Betracht zu ziehen, daß die Trennung der Tetrabrom- α -linolsäure und der Dibromölsäure keine quantitative ist; es kann also noch Tetrabrom- α -linolsäure sich in Lösung befinden. Nach Heiduschka und Lüft²⁾ bleiben im Durchschnitt 3,5% Tetrabrom- α -linolsäure = 1,63% Linolsäure in der Dibromölsäure gelöst; der Bromgehalt der letzteren Säure wurde ja auch etwas höher gefunden. Wie vorher³⁾ erwähnt, wurden 42,59 g Substanz erhalten, was 141,95 g Dibromölsäure, entsprechend 90,59% Ölsäure, gleichkommt. Es sind deshalb von diesen 90,59% Ölsäure noch 1,63% abzuziehen und zu der erhaltenen Linolsäure von 9,02% 1,63% dazu zu zählen; es wurden somit 10,65% α -Linolsäure und 88,96% Ölsäure gefunden.

Die ungesättigten Fettsäuren bestehen nach den vorhergehenden Untersuchungen aus:

0,45 %	α -Linolensäure
10,65 „	α -Linolsäure
88,96 „	Ölsäure.

Darstellung und Trennung der Oxydationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren.

30 g der nach dem Bleisalzätherverfahren hergestellten Fettsäuren wurden mit 36 g Kalilauge (D. = 1,27) neutralisiert, die Seife in 2 Liter ausgekochtem Wasser gelöst und mit

¹⁾ Vgl. Fahrion, Chem.-Ztg. 1893, Nr. 25, 434.

²⁾ Arch. d. Pharm. 257, Heft 1, 55.

³⁾ Vgl. S. 150.

2 Liter 1,5 prozentiger Kaliumpermanganatlösung in dünnem Strahle unter stetem Umrühren versetzt, wobei dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur in dem Reaktionsgemisch unter 10° lag. Die Lösung wurde 10 Minuten stehen gelassen und dann unter stetem Umrühren und Schütteln so lange schweflige Säure eingeleitet, bis der bei der Oxydation ausgeschiedene Braunstein völlig gelöst, der sich bildende voluminöse Niederschlag rein weiß war und das Gemisch schwach sauer reagierte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton gestrichen und im Vakuumexsiccator getrocknet. — Das Filtrat desselben, das die wasserlöslichen Oxydationsprodukte enthielt, wurde zur späteren Weiterbehandlung einstweilen zurückgestellt.

Der getrocknete Niederschlag, eine schwach gelbe Masse, wog 19,98 g. Um ihn zu reinigen, wurde er mit frisch geglühtem Seesande fein verrieben und im Soxhletapparate mit Petroläther 3—4 Stunden zur Entfernung von Nichtoxysäuren extrahiert, bis sich nichts mehr löste. In Lösung gingen 4,01 g einer gelblichen, wachstartigen Masse vom Schmp. $30,5^{\circ}$. Die Jodzahl dieser Masse war 41,65.

0,2474 g verbrauchten 7,27 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Fehlingsche Lösung wurde von dieser Masse reduziert, sie bestand somit aus nicht oxydierten Fettsäuren und sekundären Oxydationsprodukten, die durch Spaltung des Fettsäuremoleküls entstehen.

Die Gesamtausbeute an Oxysäuren betrug demnach 19,98 bis 4,01 g = 15,97 g, d. i. $53,2\%$ der flüssigen Fettsäuren.

Der in Äther lösliche Anteil des Niederschlages.

Die gereinigten Oxysäuren wurden nunmehr mit Äther extrahiert, bis sich nichts mehr löste, was etwa 50—60 Stunden in Anspruch nahm.

Im Äther hatten sich 3,4486 g einer Säure gelöst, die, aus Alkohol umkrystallisiert, in Form eines weißen, glänzenden Pulvers erhalten wurde. Unter dem Mikroskop zeigte der Stoff rhombische Tafeln und nach mehrmaligem Umkrystallisieren war sein Schmp. 131° .

Die Zusammensetzung des Buchenkernöles. 153

a) Analyse:

0,1790 g gaben 0,4492 g CO₂ und 0,1842 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (OH) ₂ :		Gefunden:
C	68,35	68,45 %
H	11,39	11,52 %

b) Molekulargewichtsbestimmung: Die Substanz wurde in 25 ccm heißem Alkohol gelöst und mit 1/10-n. Kalilauge und Phenolphthalein titriert.

0,2592 g verbrauchten zur Neutralisation 7,64 ccm 1/10-n. KOH.

Berechnet für C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (OH) ₂ :		Gefunden:
Mol.-Gew.	316	317,22

Diese Ergebnisse zeigen, daß die vorliegende Säure Dioxy-stearinsäure ist, die sich aus Ölsäure gebildet hatte.

Der in Äther unlösliche Teil des Niederschlages.

Der nach dem Ausziehen mit Petroläther und Äther verbliebene Rückstand wurde 7 mal mit je 2 Liter Wasser ausgekocht und die wäßrige Lösung heiß filtriert. Das Filtrat trübte sich sofort, bei längerem Stehen setzte sich ein flockiger Niederschlag ab, welcher filtriert wurde. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen ergaben folgendes Bild:

1. Fällung = 0,353 g	Schmelzpunkt 158,5°
2. „ = 0,261 g	„ 157,5°
3. „ = 0,263 g	„ 158,5°
4. „ = 0,222 g	„ 168°
5. „ = 0,196 g	„ 170°
6. „ = 0,115 g	„ 169°
7. „ = 0,655 g	„ 169°

Gesamtmenge = 1,465 g

Der Schmelzpunkt der letzten vier Fällungen liegt dem Schmelzpunkt der Tetraoxystearinsäure am nächsten, es wurden daher diese vier Fällungen vereinigt und aus Eisessig mehrere Male umkrystallisiert. Es resultierte so ein seidenglänzendes, sich fettig anfühlendes Pulver vom Schmp. 173°, das unter dem Mikroskop lange Nadeln mit rhombischen Prismen zeigte. In heißem Alkohol war der Stoff leicht löslich. Zur Feststellung, ob es sich wirklich um Sativinsäure handelte, wurden folgende Untersuchungen ausgeführt:

a) Analyse:

0,1500 g gaben 0,3410 g CO₂ und 0,1389 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (OH) ₄ :		Gefunden:
C	62,08	62,02 %
H	10,40	10,36 „

b) Molekulargewichtsbestimmung: Die Säure wurde, wie bei der Dioxystearinsäure, gelöst und titriert:

0,2190 g verbrauchten zur Neutralisation 5,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Berechnet für C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (OH) ₄ :		Gefunden:
Mol.-Gew.	348,0	350,77.

Die Säure ist nach diesen Befunden als die Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure anzusprechen; damit ist ein weiterer Beweis für das Vorhandensein der Linolsäure erbracht.

c) Bestimmung der Acetylsäure- und Acetylverseifungszahl: Um außerdem in dieser Oxysäure die Anzahl der Hydroxylgruppen festzustellen, wurde die Säure acetyliert und hierauf aus der so erhaltenen Tetraoxyacetylsteearinsäure die Säurezahl und die Verseifungszahl bestimmt.

1. Bestimmung der Acetylsäurezahl:

0,3275 g verbrauchten zur Neutralisation 1,29 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH, daraus berechnet sich die Säurezahl zu 110,12.

2. Bestimmung der Acetylverseifungszahl:

0,1276 g wurden mit 38,8 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH verseift, die überschüssige Kalilauge mit 14,34 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl zurücktitriert, daraus berechnet sich die Verseifungszahl zu 537,8.

Die Acetylzahl ist demnach $(537,8 - 110,12) = 427,68$.

Das Verhältnis der Säurezahl zur Acetylzahl ist $\frac{110,12}{427,68}$ = annähernd $\frac{1}{4}$. Es folgt daraus, daß vier Acetylgruppen an die Stelle von OH-Gruppen getreten sind, entsprechend der Formel C₁₈H₃₂O₂(OH)₄.

Untersuchung der in Wasser gelösten Oxydationsprodukte.

* Das bei der Oxydation zurückgestellte Filtrat¹⁾ wurde mit Kalilauge neutralisiert und auf etwa 200 ccm eingedampft. Nach dem Ansäuern mit 10 Prozent Schwefelsäure schieden

¹⁾ Vgl. S. 152.

sich aus der Lösung braune, ölige Tropfen ab, die filtriert und getrocknet wurden. Sie wogen 1,86 g. Diese Masse wurde nun mit Seesand verrieben und im Soxhletapparate mit Äther 2 Stunden extrahiert, um sekundäre Oxydationsprodukte zu entfernen. Es lösten sich im Äther 3,4 g einer braunen, salbenartigen Masse, deren Jodzahl 2,16 war und welche die Aldehydreaktion zeigte; es handelte sich hier somit in der Hauptsache um Spaltungsstoffe der Fettsäuren.

Die so gereinigte geringe Menge der Oxysäure wurde nun mit 3 Liter Wasser ausgekocht, um sie vom Seesande zu trennen. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung weiße Flocken aus, die abfiltriert und auf Ton getrocknet wurden. Der Stoff hatte den Schmp. 162°, in heißem Wasser war der Stoff etwas löslich; aus heißem Alkohol umkrystallisiert, stieg der Schmelzpunkt auf 169°.

Die Oxysäure konnte eine Hexaoxystearinsäure vorstellen, es gibt deren drei und zwar eine, die Isolinusinsäure vom Schmp. 173—175°, eine Linusinsäure vom Schmp. 203—205° und eine von Heiduschka und Lüft¹⁾ gefundene, die γ -Hexaoxystearinsäure mit dem Schmp. 245°. Hier konnte nur die Isolinusinsäure in Betracht kommen, da der Schmelzpunkt von 169° der gefundenen Säure am nächsten lag, dieselbe ist aber in heißem Wasser leicht löslich, während die gefundene es nicht war. Da nur eine ganz geringe Menge der Säure erhalten worden war, auch bei nochmaliger Oxydation von 30 g Öl wurde nicht mehr erhalten, konnte nur noch das Molekulargewicht bestimmt werden.

Molekulargewichtsbestimmung: Die Säure wurde in 30 ccm heißem neutralen Alkohol gelöst und titriert.

0,0564 g verbrauchten zur Neutralisation 1,54 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Gefundenes Molekulargewicht: 347,0.

Daraus geht deutlich hervor, daß es sich hier um die Tetraoxystearinsäure handelt, deren Molekulargewicht 348,0 ist. Eine Hexaoxystearinsäure wurde bei dem Oxydationsverfahren somit nicht gefunden, während bei der Bromaddition eine Hexabromstearinsäure, allerdings nur in geringer Menge, erhalten wurde; dies ist wohl auf die Tatsache zurückzuführen,

¹⁾ Arch. d. Pharm. 257, Heft 1, 59.

daß das Oxydationsverfahren wegen der entstehenden sekundären Oxydationsprodukte nur qualitative Ergebnisse erzielt. Aus den Untersuchungen ist aber zu ersehen, daß sowohl die Bromadditionsmethode wie auch das Oxydationsverfahren im wesentlichen zu denselben Resultaten führten.

C. Die gesättigten Fettsäuren des Öles.

Darstellung dieser Fettsäuren aus dem Öle.

Die bei der Darstellung der ungesättigten Fettsäuren nach dem Bleisalz-Ätherverfahren erhaltenen, in Äther unlöslichen Bleisalze¹⁾ wurden mit 20 Prozent. Salzsäure zerlegt und die freien Säuren in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von der Salzsäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Kohlensäurestrom abdestilliert. Aus 60 g Öl wurden 5,3 g einer gelblichweißen, festen Masse erhalten. Die Jodzahl dieser Masse war 35,41.

0,2236 g verbrauchten 6,8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.
Gefundene Jodzahl: 35,41.

Aus der Jodzahl ist ersichtlich, daß noch flüssige Fettsäuren in den festen enthalten waren; zur weiteren Trennung von diesen ungesättigten Säuren wurde die Masse zuerst auf Ton getrocknet, hierauf in wenig Alkohol gelöst und auf 0° abgekühlt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge war der Schmelzpunkt der Säuren 51°; ein Zeichen, daß ziemlich hochmolekulare Fettsäuren vorhanden sind. Die Jodzahl war jetzt 6,36.

0,1708 g verbrauchten 0,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Molekulargewichtsbestimmung der festen Fettsäuren:

0,0628 g, verseift mit 13,56 ccm ca. $\frac{1}{20}$ -n. KOH,
= 20 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Bernsteinsäurelösung,
zurücktitriert 8,65 ccm $\frac{1}{20}$ -n. „
Gefundenes Molekulargewicht: 255,3.

Um einen genaueren Einblick in die Zusammensetzung der festen Fettsäuren zu bekommen, wurden folgende Untersuchungen ausgeführt:

¹⁾ Vgl. S. 147.

a) Fraktionierte Krystallisation aus Alkohol.

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß die Löslichkeit der festen Fettsäuren in Alkohol mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Der noch vorhandene Rest an ungesättigten Fettsäuren bleibt in der Mutterlauge.

1,8622 g Substanz wurden in so viel absolutem Alkohol durch Erwärmen gelöst, daß sich bei 15° keine festen Teile abschieden und die Lösung klar blieb. Nach 12 stündigem Stehen bei 0° wurde der entstandene Niederschlag auf dem Büchnerschen Trichter abfiltriert und der Schmelzpunkt bestimmt; dieses Verfahren wurde mehrere Male wiederholt und erhielten wir folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schmelzpunkt	60°	55°	55°	54,5°	54°.

Da sich der Schmelzpunkt der ersten Fällung von den anderen Fällungen wesentlich unterschied, wurde die erste Fällung für sich nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Trocknen bei 50° betrug der Schmp. 68°. Der Schmelzpunkt der Fällungen II—V war fast gleich, sie wurden daher vereinigt und ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert; der Schmelzpunkt war hierauf 60°.

Der Schmelzpunkt der ersten Fällung deutet auf Stearinsäure (Schmp. 69°), der der anderen Fällungen auf Palmitinsäure (Schmp. 62,5°).

Molekulargewichtsbestimmung der ersten Fällung mit Schmp. 68°:

0,0854 g, verseift mit 15,41 ccm ca. $\frac{1}{20}$ -n. KOH,
 = 15 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Bernsteinsäurelösung,
 zurücktitriert 9,36 ccm $\frac{1}{20}$ -n. „
 Gefundenes Molekulargewicht: 282,3
 Molekulargewicht der Stearinsäure: 284,4.

Molekulargewichtsbestimmungen der Fällungen II—V mit Schmp. 60°:

0,0494 g, verseift mit 15,41 ccm ca. $\frac{1}{20}$ -n. KOH,
 = 15 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Bernsteinsäurelösung,
 zurücktitriert 11,6 ccm $\frac{1}{20}$ -n. „
 Gefundenes Molekulargewicht: 259,32
 Molekulargewicht der Palmitinsäure: 256,2

Durch diese Molekulargewichtsbestimmung wurde bestätigt, daß es sich um Stearin- und Palmitinsäure handelt.

b) Fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat nach Heintz.¹⁾

Das Filtrat des Niederschlages wurde nach dem Abstumpfen der freien Essigsäure mit Ammoniak wieder mit der gleichen Menge Magnesiumacetat gefällt. Auf diese Weise erhielten wir 9 Fällungen, die folgendes Bild ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gewicht der Fällung	0,0514	0,0808	0,0588	0,0522	0,0434 g
Schmelzpunkt	55,5°	55°	55°	54°	54,5°
	VI.	VII.	VIII.	IX.	
Gewicht der Fällung	0,0838	0,0882	0,0898	0,0184 g	
Schmelzpunkt	54,5°	54,5°	56°	56°	

Die Fällungen I—III und VIII und IX mit fast gleichem Schmelzpunkt wurden vereinigt; dieser Säureanteil ist im nachstehenden mit A bezeichnet. Die Fällungen IV—VII wurden ebenfalls vereinigt und mit B bezeichnet.

Beide Fraktionen wurden nun zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, danach war der Schmelzpunkt des Säureanteils A = 57°, der des Anteils B = 54,5°. Hierauf wurde das Molekulargewicht bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmung des Säureanteils A:

0,0958 g, verseift mit 14,71 ccm ca. $\frac{1}{20}$ -n. KOH,
= 15 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Bernsteinsäurelösung,
zurücktitriert 9,38 ccm $\frac{1}{20}$ -n. „

Gefundenes Molekulargewicht: 287,7.

Molekulargewichtsbestimmung des Säureanteils B:

0,0684 g, verseift mit 14,71 ccm ca. $\frac{1}{20}$ -n. KOH,
= 15 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Bernsteinsäurelösung,
zurücktitriert 9,54 ccm $\frac{1}{20}$ -n. „

Gefundenes Molekulargewicht: 264,6.

Wie zu ersehen ist, führte auch dieses Verfahren ebenso wie das erste, die fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, zu einer Trennung der Fettsäuren, denn der Säureanteil A deutet unzweifelhaft auf Stearinsäure und der Säureanteil B auf Palmitinsäure hin.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 66, 1.

Prüfung auf schwer lösliche Fettsäuren.

Die Prüfung auf schwer lösliche feste Fettsäuren, wie Arachinsäure und Lignocerinsäure, verlief negativ. Diese Untersuchung wurde nach Kreis und Roth¹⁾ ausgeführt. Dieses Verfahren beruht darauf, daß die schwer löslichen Säuren mittels Bleiacetat abgeschieden und durch Alkohol von den übrigen Fettsäuren getrennt werden.

Quantitative Bestimmung der festen Fettsäuren.

Die quantitative Bestimmung der festen Fettsäuren wurde nach der Methode von Hehner und Mitchell²⁾ ausgeführt.

a) Bestimmung der Palmitinsäure:

1,3942 g der festen Säuren des Öles wurden in 100 ccm der bei 0° gesättigten Palmitinsäurelösung gelöst; nach 12 stündigem Stehen bei 0° hatte sich eine reichliche Menge Niederschlag abgeschieden, er wurde abgesaugt und mit wenigen ccm der gesättigten Palmitinsäurelösung gewaschen: nach nochmaligem 12 stündigen Stehen hatte sich abermals eine geringe Menge Niederschlag gebildet. Das Gewicht der Säure betrug 0,7754 g, somit Prozentgehalt 55,62. Die Säure hatte den Schmp. 61° und das Molekulargewicht 259,4.

b) Bestimmung der Stearinsäure:

In analoger Weise, wie bei der Palmitinsäure angegeben, wurde 96 prozent. Alkohol bei 0° mit Stearinsäure gesättigt (1,5 g Stearinsäure, Schmp. 69°, in 500 ccm Alkohol gelöst). Hierauf wurden 1,1396 g Substanz in 100 ccm der bei 0° gesättigten Stearinsäure gelöst und die Lösung auf Eis gestellt. Nach 2 Tagen wurde die ausgeschiedene Säure rasch auf dem Büchnerschen Trichter abgesaugt; bei nochmaligem Kühlen gab das Filtrat keine Ausscheidung mehr.

Das Gewicht der Säure betrug	0,4484 g
Somit Prozentgehalt	39,35
Schmelzpunkt	67,5°
Molekulargewicht	280,2

Sowohl die Palmitinsäure als auch die Stearinsäure wurden als fast reine Säuren erhalten.

¹⁾ Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M. 25, 81 (1913).

²⁾ Analyst 1896, 32; vgl. auch Heiduschka und Felser, Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M. 38, 253 (1919).

Da nun die Jodzahl des festen Fettsäuregemisches noch 6,36 betrug, so mußte noch eine geringe Menge flüssiger Fettsäuren in den festen gelöst sein; aus der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren (117,36) kann man die in den festen Fettsäuren noch enthaltenen flüssigen Fettsäuren berechnen und nach der Gleichung:

$$100 : 117,36 = x : 6,36$$

$$x = 5,42 \text{ g flüssige Fettsäuren.}$$

Die Ausbeute betrug also 55,62% Palmitinsäure, 39,35% Stearinsäure und 5,42% flüssige Fettsäuren.

Die festen Fettsäuren des Buchenkernöles bestehen somit aus 58,57% Palmitinsäure und 41,43% Stearinsäure.

III. Die unverseifbaren Anteile.

Die Bestimmung der unverseifbaren Anteile in der üblichen Weise durch Verseifung des Öles und Ausäthern der Seife ergab aus 10 g Öl 0,0815 g = 0,815%. Die erhaltenen Krystalle zeigten die für Phytosterin charakteristischen Formen und gaben die typischen Reaktionen.

Dresden, am 7. Mai 1922.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn.

Über bicyclische und polycyclische Verbindungen mit
Brückenbindung.

Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und seine Abkömmlinge.

Von

Hans Meerwein.

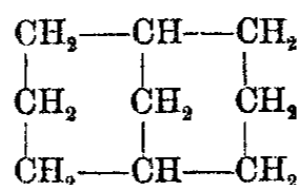
Mitbearbeitet von Franz Kiel, Gustav Klösger und Edwin Schoch.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingegangen am 2. Juli 1922.)

Unsere Kenntnisse der bicyclischen und polycyclischen Verbindungen mit Brückenbindung beschränken sich, soweit es die rein carbocyclischen Verbindungen betrifft, im wesentlichen auf die wenigen Typen, die uns in den bicyclischen Terpenen und Campherarten von der Natur geliefert werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß sich diese Klasse von Verbindungen dem synthetischen Aufbau bisher nur in sehr beschränktem Maße zugänglich erwiesen hat.¹⁾

Nachdem es mir in Gemeinschaft mit W. Schürmann²⁾ vor einiger Zeit gelungen war, eine äußerst einfache und glatt verlaufende Synthese von Abkömmlingen des Bicyclo-[1,3,3]-nonans



¹⁾ Eine Zusammenstellung der Arbeiten, welche sich mit der synthetischen Darstellung bicyclischer Verbindungen mit Brückenbindung befassen, wurde in der ersten Abhandlung (Ann. Chem. 398, 197 Anm. 1) gegeben; vgl. auch E. Mohr, dies. Journ. [2] 98, 325 (1918).

²⁾ Ann. Chem. 398, 196 (1918).

aufzufinden, hielt ich es daher für der Mühe wert, diese Verbindungsklasse etwas eingehender zu untersuchen. Hierbei leiteten mich zwei Gesichtspunkte: Einmal erschien mir ein Vergleich der physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften des Bicyclononans und seiner einfachsten Derivate mit den entsprechenden Verbindungen der Campherreihe von Interesse, andererseits hoffte ich aus einer eingehenden Untersuchung Anhaltspunkte für die räumliche Anordnung der Kohlenstoffatome in diesen bicyclischen Verbindungen zu gewinnen.

Konstruiert man sich mit Hilfe der Atommodelle die Raumformel des Bicyclo-[1,3,3]-nonans, so ergibt sich, wie die folgende Wiedergabe zeigt, die Möglichkeit einer völlig spannungslosen Anordnung der 9 Kohlenstoffatome.

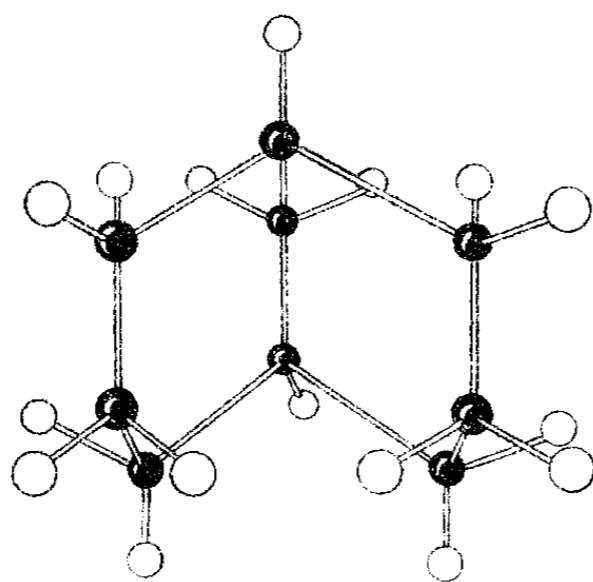


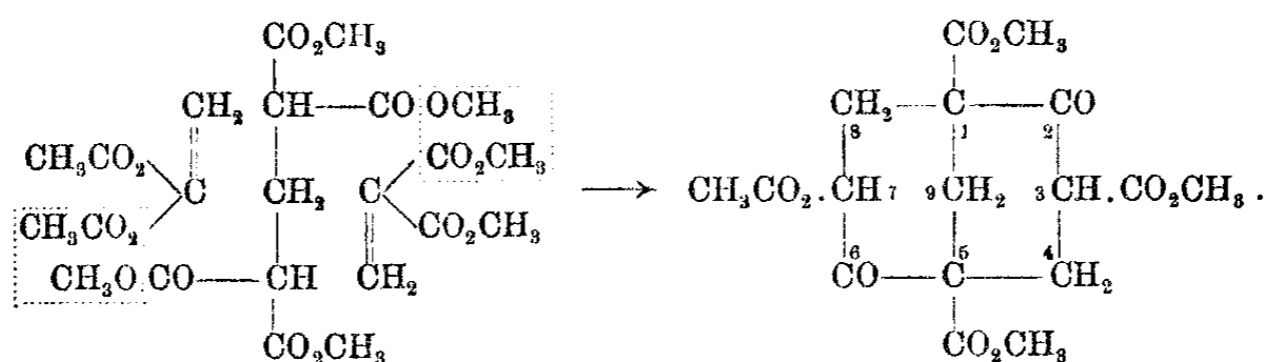
Abb. 1.

Hierdurch erklärt sich einerseits die große Bildungsneigung, andererseits die Beständigkeit der Bicyclononanderivate. Man wird daher wohl auch mit der Möglichkeit des Vorkommens eines derartigen Ringsystems in den Molekülen natürlicher Stoffe rechnen dürfen. Bisher ist allerdings nur ein stickstoffhaltiger Abkömmling desselben im Pseudopelletierin in der Natur aufgefunden worden.

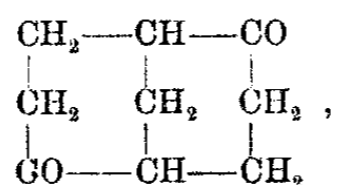
Noch von einem anderen Gesichtspunkte aus beansprucht die Raumformel des Bicyclononans ein gewisses Interesse, da in ihr die Anordnung der Kohlenstoffatome die gleiche ist, wie sie nach den Untersuchungen von Laue und Bragg im Diamantkrystall vorliegt.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen bildet der Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäureester-1,3,5,7. Derselbe entsteht, wie ich in Gemeinschaft mit W. Schürmann gefunden habe, leicht und in guter Ausbeute durch Einwirkung von Natriummethylat auf ein Gemisch von 1 Mol. Methylen-bismalonsäureester und 2 Mol. Me-

thylen-monomalonsäureester, wie man es durch Kondensation von 3 Mol. Formaldehyd mit 4 Mol. Malonsäureester unter Zusatz von Piperidin erhält. Die Kondensation vollzieht sich unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäureester nach folgendem Schema:



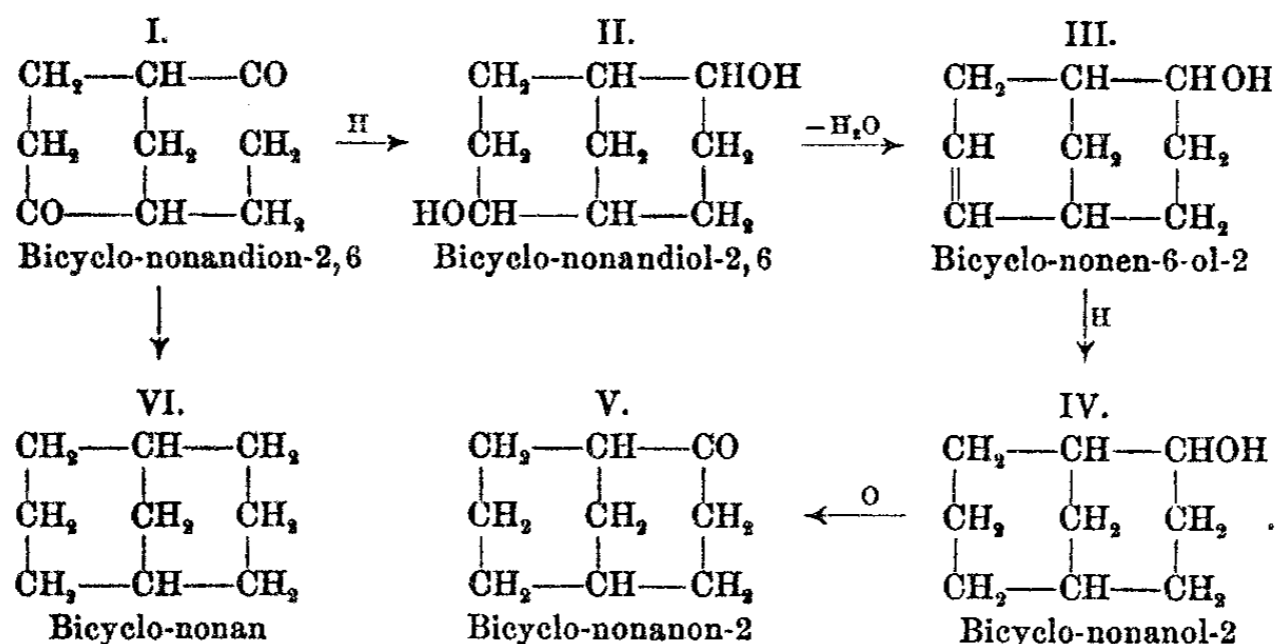
Durch Abspaltung der vier Carbmethoxygruppen erhält man aus diesem Tetracarbonsäureester in quantitativer Ausbeute das Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6



dessen Konstitution in der ersten Abhandlung durch Abbau einwandfrei sichergestellt wurde.

Durch einfache Umformungen ließen sich, ausgehend von diesem Diketon, das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und eine Reihe seiner einfachsten Derivate erhalten. Reduziert man das Diketon (I) in wäßriger Lösung mit Natriumamalgam, so entsteht neben einer weiter unten zu besprechenden Verbindung das entsprechende Glykol, das Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6 (II). Beim Erwärmen mit etwa 35 Prozent. Schwefelsäure geht letzteres unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in das Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-ol-2 (III) über, das sich mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz glatt zum Bicyclo-[1,3,3]-nonanol-2 (IV) reduzieren läßt. Durch Chromsäure wird letzteres zum Bicyclo-[1,3,3]-nonanon-2 (V), dem eigentlichen Analogon des Camphers oxydiert. Das Bicyclo-[1,3,3]-nonan (VI) selbst wurde aus dem Disemicarbazon des Bicyclononandions durch Erhitzen mit Natriumäthylat nach der Methode

von Wolff¹⁾ dargestellt. Folgende Zusammenstellung erläutert diese Übergänge:



Sämtliche Verbindungen besitzen große Krystallisationsfähigkeit und zeigen mit den korrespondierenden Derivaten der Campherreihe eine zum Teil überraschend große Ähnlichkeit. Die Verbindungen III, IV und V besitzen einen ausgesprochen campherartigen Geruch, insbesondere ist das Bicyclononanol in seinem Geruch vom Isoborneol kaum zu unterscheiden. Das Bicyclononan gleicht in Aussehen und Geruch völlig dem Camphan. Typisch ist ferner die große Flüchtigkeit dieser Substanzen, ihre große Sublimationsneigung und die für die Verbindungen der Campherreihe charakteristische Plastizität der Krystalle. Ähnlich wie der Campher und eine Reihe seiner Derivate lassen sich diese Verbindungen nicht pulverisieren, sondern drücken sich beim Reiben zu einer durchscheinenden, paraffinähnlichen Masse zusammen. Auch die geringe Neigung zur Überschmelzung, d. h. die große Krystallisationsgeschwindigkeit, verbunden mit einer geringen Schmelzwärme, teilen diese Verbindungen mit den bicyclischen Terpenderivaten. Alle diese Eigenschaften scheinen demnach für bicyclische Verbindungen mit Brückenbindung charakteristisch zu sein und nur in untergeordnetem

¹⁾ Ann. Chem. 394, 86 (1912).

Maße durch die Anzahl der Ringglieder und den Eintritt von Methylgruppen verändert zu werden.¹⁾

Ein Vergleich der physiologischen Wirkung des Bicyclononanons und Bicyclononanols mit derjenigen des Camphers wurde in liebenswürdigster Weise von Herrn Dr. Josef Schüller am pharmakologischen Institut der Universität Leipzig angestellt.

Injiziert man einem Kaninchen 1 g Campher in Öl gelöst pro kg Tier subkutan, so erfolgen nach etwa 10—20 Minuten auf ein Stadium gesteigerter Erregung mehrere typische Krampfanfälle. Danach ist das Tier wieder mehr oder weniger normal.

Eine analoge Behandlung mit Bicyclononanon bewirkte keine Erregung und keine Krampfanfälle, vielmehr macht sich in diesem Falle eine lähmende Wirkung bemerkbar. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde verschwinden diese Erscheinungen, und das Tier erholt sich wieder vollkommen.

Bei dem gleichen Versuche mit Bicyclononanol zeigte das Tier im Verlaufe der ersten $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde deutliche Zeichen von Erregung, aber keine Krampfanfälle.

Bei einem durch Chloralhydrat stark geschädigten Froschherzen (7 Pulsschläge pro Minute) bewirkt Auftröpfeln einer 10prozent. Bicyclononanon- bzw. Bicyclononanol-Öllösung keine Herzschlagsteigerung.

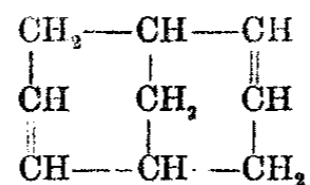
Ebensowenig ließ sich durch intravenöse Injektion einer mit Bicyclononanon bzw. Bicyclononanol gesättigten Ringerlösung eine Blutdrucksteigerung beim Kaninchen nach vorhergehender starker Vergiftung durch Chloralhydrat beobachten.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß eine Parallele zwischen dem Bicyclononanon und Campher hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung nicht besteht.

Unter den oben wiedergegebenen Umwandlungsreaktionen des Bicyclononanons beansprucht, wie ich glaube, die glatte Überführung des Glykols (II) in den ungesättigten Alkohol, das Bicyclononenol (III), beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure eine etwas eingehendere Erörterung. Es erscheint auffällig, daß die Reaktion so glatt bei der Abspaltung

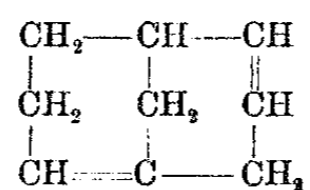
¹⁾ Vgl. E. Mohr, dies. Journ. [2] 98, 331 (1918).

von 1 Mol. Wasser stehen bleibt und nicht, wenigstens teilweise, darüber hinaus zum zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem Bicyclononadien, führt.¹⁾ Alle bisherigen Versuche, die zweimalige Wasserabspaltung zu erzwingen, verliefen ergebnislos. Es wurde stets entweder das Bicyclononenol oder bei energischer Einwirkung eine völlig verharzte Masse erhalten, ohne daß nachweisbare Mengen des zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffs entstanden waren. Dies Ergebnis ist auffallend, da sich nicht einsehen läßt, warum das $\Delta^{2,6}$ -Bicyclononadien



ein so geringe Beständigkeit besitzen sollte.

Ich halte es daher für wahrscheinlicher, daß die Abspaltung des zweiten Moleküls Wasser aus dem Bicyclononandiol, wenn sie erzwungen wird, aus sterischen Gründen nicht zu einem $\Delta^{2,6}$ -Bicyclononadien obiger Formel führt, sondern in anderer Richtung verläuft, indem unter Zwischenbildung des nach der Bredtschen Regel²⁾ unbeständigen $\Delta^{2,5}$ -Bicyclononadiens



unter Aufrichtung der Kohlenstoffbrücke ein Methylcyclooctatrien entsteht, dessen leichte Polymerisationsfähigkeit ohne weiteres verständlich erscheint.

Das verschiedene Verhalten der beiden Hydroxylgruppen im Bicyclononandiol ist zunächst überraschend, da bei der in der Ebene geschriebenen Formel des Glykols die beiden

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Ein analoges Verhalten zeigt, wie ich inzwischen mit Herrn G. Klösgen gefunden habe, das 2,6-Diamino-bicyclononan. Beim Erhitzen seines Dichlorhydrats geht es unter Abspaltung von nur 1 Mol. Ammoniumchlorid in das 2-Amino-bicyclononen-6 über. Auch bei dieser Reaktion entsteht kein Bicyclononadien.

²⁾ Ann. Chem. 395, 28 (1913); Bredt u. Holz, dies. Journ. [2] 95, 134, 144 (1917).

Hydroxyle völlig gleichartig gebunden erscheinen. Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn man der Formulierung des Glycols die eingangs wiedergegebene Raumformel des Bicyclononans zugrunde legt. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die Raumformel des Bicyclonandiols in zwei verschiedenen Ansichten:

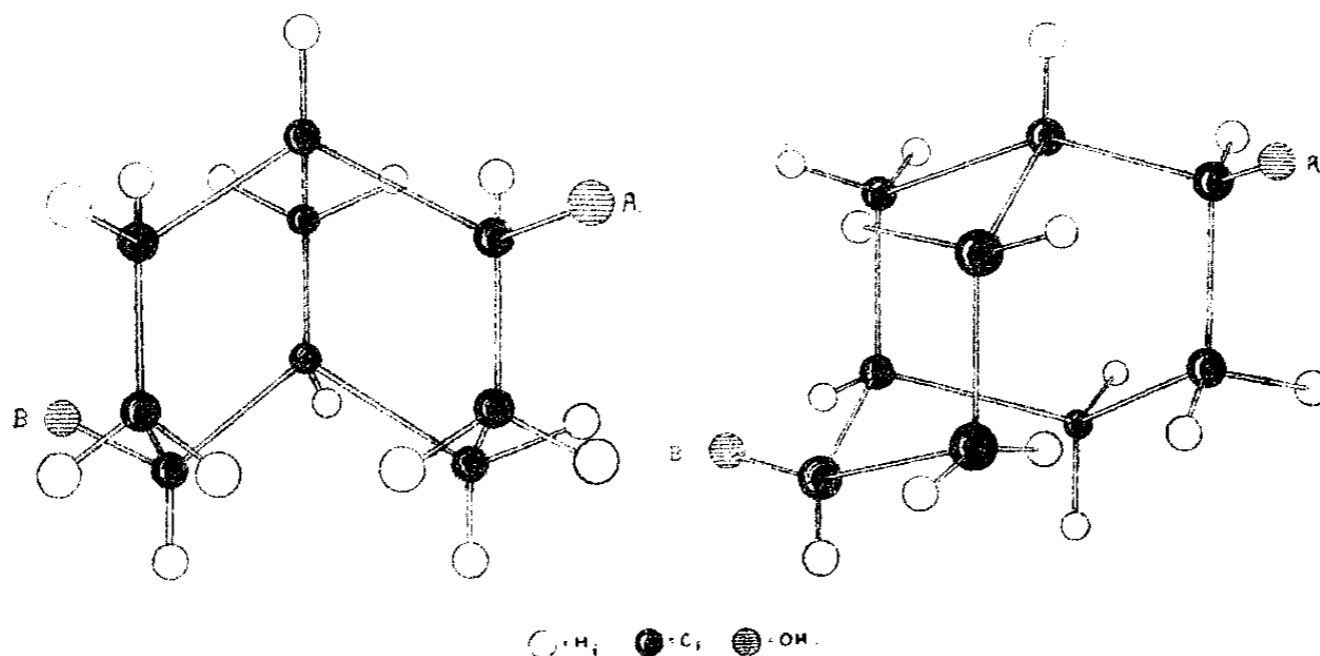


Abb. 2.

Abb. 3.

Man erkennt leicht, daß in dieser räumlichen Formel die beiden Hydroxyle nicht gleichartig gelagert sind. Die Hydroxylgruppe *A* liegt mit einem der Wasserstoffatome der benachbarten CH_2 -Gruppe in einer Ebene, während die Hydroxylgruppe *B* sich gegenüber den Wasserstoffatomen der benachbarten CH_2 -Gruppe in verschiedenen Ebenen, also gewissermaßen in einer *trans*-Stellung oder besser gesagt *meso-trans*-Stellung¹⁾ befindet. Danach erscheint es verständlich, daß sich die beiden Hydroxyle hinsichtlich ihrer Neigung zur Wasserabspaltung und der Richtung, nach der dieselbe erfolgt, verschieden verhalten.

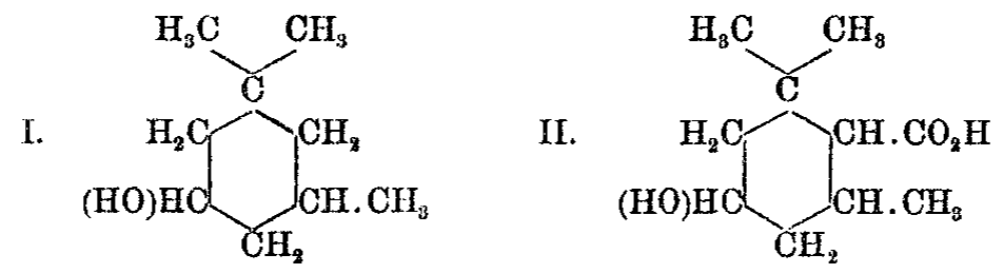
In der oben wiedergegebenen Formel des Bicyclonandiols befinden sich die beiden Hydroxyle zueinander in der *trans*-Stellung.²⁾ Die stereoisomere *cis*-Form des Glykols, wie

¹⁾ Vgl. Bredt, Ann. Chem. 395, 29 (1913).

²⁾ Auf dieser *trans*-Stellung der beiden Hydroxyle beruht letzten Endes ihr verschiedenes Verhalten bei der Wasserabspaltung. Eine

sie bei der Reduktion ähnlich gebauter Diketone, z. B. bei dem Übergange des p-Diketohexamethylens in Chinit, neben

ähnliche Verschiedenheit der stereoisomeren Formen von Hydroxylverbindungen hinsichtlich der Leichtigkeit der Wasserabspaltung wurde von Knoevenagel [Ann. Chem. 297, 199 (1897)] beim Dihydroisophorol (I) sowie von Merling u. Welde [Ann. Chem. 366, 192 (1909)] bei der δ -Oxy-cyclogeraniolan-carbonsäure (II) gemacht:



Mir scheinen diese Beobachtungen nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß im Cyclohexan, ebenso wie im Bicyclononan, die Kohlenstoffatome des Hexamethylenringes nicht in einer, sondern in zwei Ebenen, d. h. völlig spannungslos gelagert sind. In diesem Falle ist die Lage der Hydroxylgruppen in den cis- und trans-Formen obiger Verbindungen gegenüber den Wasserstoffatomen der benachbarten CH_2 -Gruppe in gleicher Weise verschieden, wie dies für das Bicyclononandiol entwickelt wurde.

Bei der Annahme eines nicht ebenen Baues des Cyclohexanringes sollten, wie von Sachse [Ber. 23, 1363 (1890); Ph. Ch. 10, 203 (1892)] ausführlich dargelegt wurde, das Cyclohexan und seine Monosubstitutionsprodukte in zwei verschiedenen Formen existieren, die sich durch folgende Formelbilder wiedergeben lassen:

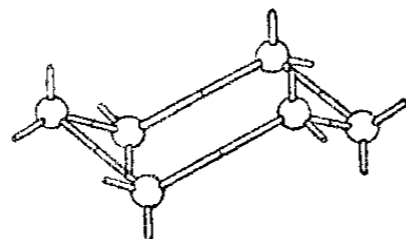


Abb. 4.

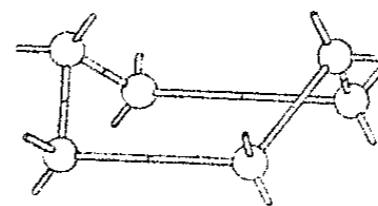
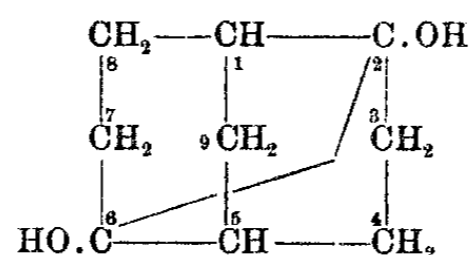


Abb. 5.

Daß sich diese Isomerie bisher in keinem Falle hat realisieren lassen, ist darauf zurückzuführen, daß die beiden Formen ohne nennenswerten Energieaufwand ineinander übergehen können, so daß sich die durch die jeweiligen Substituenten begünstigte Form bzw. ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen momentan herstellt. Auch auf die chemischen Umformungen der Hexamethylderivate, z. B. Wasserabspaltung, Anhydridbildung von Dicarbonsäuren usw. hat die Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Form aus dem gleichen Grunde im allgemeinen keinen Einfluß. Nur unter besonderen Bedingungen, so in bicyclischen Ringsystemen und anscheinend auch durch Anhäufung von

der trans-Form entstehen, konnte trotz sorgfältigster Krystallisation niemals beobachtet werden. An ihrer Stelle bildet sich bei der Reduktion des Bicyclononandions, bedingt durch die eigenartige Anordnung der Kohlenstoffatome ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Glykol, dem nach seinem Verhalten und Umwandlungen die Formel eines tricyclischen Pinakons



zuerteilt werden muß. Dem A. v. Baeyerschen Vorschlag¹⁾ in bezug auf die Nomenklatur tricyclischer Ringsysteme folgend, bezeichne ich dieses Pinakon als Tricyclo-[1, 3², 3⁶, 0]-nonandiol-2,6.

Der zunächst vielleicht überraschende leichte Übergang der bicyclischen Verbindung in die tricyclische, verschwindet bei räumlicher Betrachtungsweise. Ich gebe daher auch hier die nebenstehende Raumformel des Tricyclononandiols wieder, aus der hervorgeht, daß die in diesem polycyclischen Ringsystem herrschende Spannung nur gering ist.

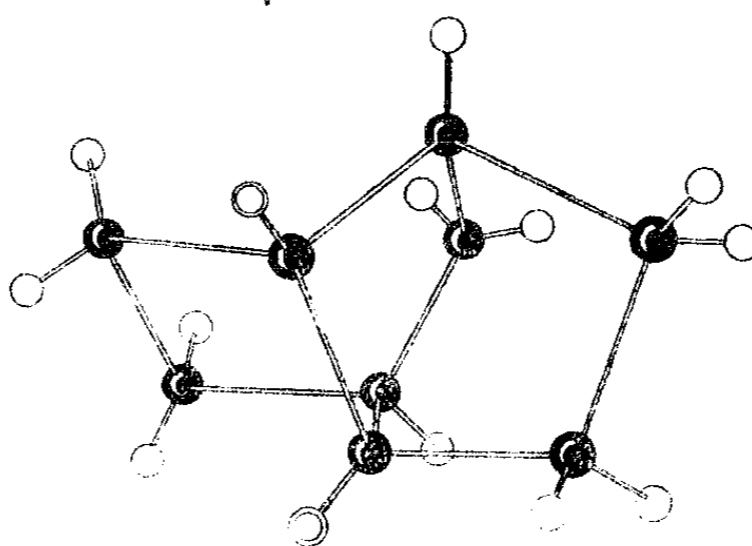


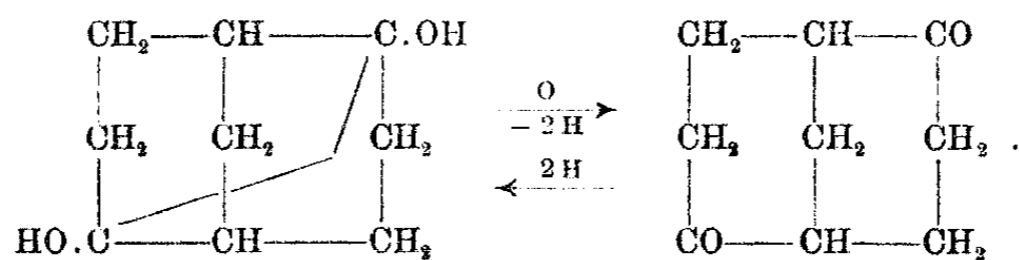
Abb. 6.

Methylgruppen erlangt das Molekül eine derartige Starrheit, daß der Übergang der beiden Formen ineinander erschwert wird, was sich in dem oben angeführten, verschiedenen chemischen Verhalten stereoisomerer Formen zu erkennen gibt. In diesen Fällen scheint mir unter Umständen auch die Möglichkeit zur Realisierung der beiden verschiedenen Formen des Cyclohexanringes gegeben. Vgl. E. Mohr, dies. Journ. [2] 98, 321 (1918).

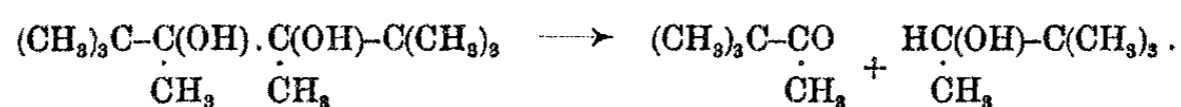
¹⁾ Ber. 46, 2110 (1913).

Die Formel des tricyclischen Pinakons von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$ gründet sich auf folgendes Verhalten: Die Verbindung ist monomolekular, was außer durch die Molekulargewichtsbestimmung durch den niedrigen Schmelzpunkt (141°) und die wenn auch geringe Dampflichkeit bewiesen wird. Sie enthält keine Carbonylgruppe, da sie nicht mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid reagiert, noch auch durch energische Reduktion mit Natriumamalgam verändert wird. Dagegen liefert sie glatt eine wohlkrystallisierte Diacetyl- und Dibenzoylverbindung, sowie ein Diphenylurethan. Gegenüber wasserentziehenden Mitteln ist das Pinakon außerordentlich beständig. Erst durch Kochen mit mindestens 70 Prozent Schwefelsäure wird es verändert unter Bildung einer dem Methylcyclohexanon ähnlich riechenden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Verbindung. Die Ausbeuten an dieser Substanz sind jedoch so gering, daß ihre weitere Untersuchung nicht möglich war.

Auf den ersten Blick überraschend ist das Verhalten des Pinakons gegenüber Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung. Hierbei wird es quantitativ unter Verbrauch eines Sauerstoffatoms und Fortoxydation zweier Wasserstoffatome in das ursprüngliche Bicyclononandion zurückverwandelt:

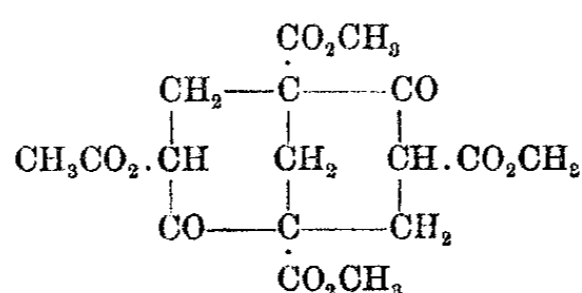


Der tricyclische Ring wird also mit derselben Leichtigkeit gesprengt, mit der er gebildet wird. Eine ähnliche leichte Spaltung zwischen den hydroxyltragenden Kohlenstoffatomen ist jedoch bei Pinakonen mehrfach beobachtet, ja man kann sagen, für diese Verbindungen geradezu charakteristisch. Ganz besonders ausgeprägt tritt diese Eigenschaft z. B. beim Pinakon des Pinakolins hervor, das bei den verschiedenartigsten Reaktionen in Pinakolin und Derivate des Pinakolinalkohols zerfällt:



Auch die aromatischen Pinakone werden beim Erhitzen glatt in 1 Mol. Keton und 1 Mol. Alkohol gespalten. Die leichte Rückverwandlung des tricyclischen Pinakons in das bicyclische Diketon verliert damit ihren auffallenden Charakter. Gerade die Tatsache, daß bei diesem Übergange, wie analytisch festgestellt worden ist, nur ein Sauerstoffatom verbraucht wird, während zur Umwandlung des Glykols in das Diketon zwei Sauerstoffatome erforderlich sind, scheint mir einer der wichtigsten Beweise für die angenommene Formulierung zu sein.

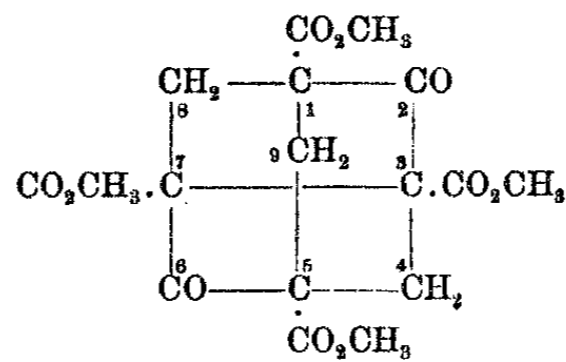
Eine weitere, ebenso leicht verlaufende Umwandlung des Bicyclononanringes in eine tricyclische Verbindung habe ich gemeinsam mit Herrn E. Schoch beim Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester



beobachtet.

Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich auf das eigenartige und charakteristische Verhalten des Kupfersalzes dieses β -Ketonsäureesters hingewiesen. Erhitzt man dieses Salz, so schmilzt es zunächst zu einer dunkelgrünen Schmelze, die sich beim höheren Erhitzen unter Abscheidung von metallischem Kupfer zersetzt, während ein rasch erstarrendes Öl abdestilliert. Durch Krystallisation aus Amylalkohol erhält man die Verbindung in farblosen Blättchen, die bei 247—248° schmelzen. Die gleiche Substanz entsteht durch Einwirkung von Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters.

Die Verbindung enthält zwei Wasserstoffatome weniger, als der ursprünglicher Ester, besitzt keine sauren Eigenschaften mehr und zeigt mit Eisenchlorid keine Farb-reaktion. Bildungsweisen und Eigenschaften beweisen, daß eine tricyclische Verbindung von folgender Formel



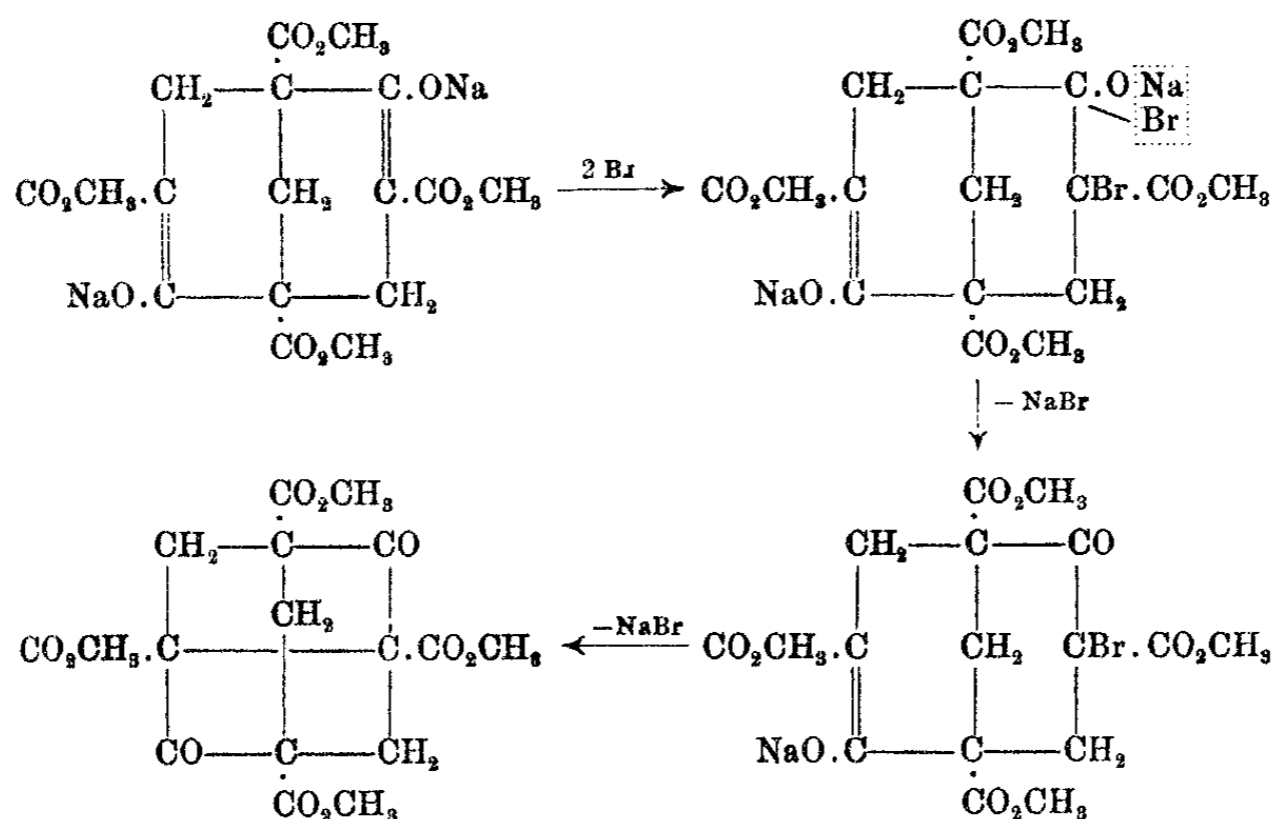
vorliegt. Systematisch ist dieselbe als Tricyclo-[1,3³,3⁷,0]-nonandion-2,6-tetracarbonsäureester-1,3,5,7 zu bezeichnen.

Die Beschaffung größerer Mengen dieses tricyclischen Esters bereitete anfangs Schwierigkeiten. Die Bildungsweise durch Destillation des Kupfersalzes kommt als Darstellungsmethode nicht in Betracht. Aber auch die Einwirkung von Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters lieferte unbefriedigende und vor allen Dingen ganz unregelmäßige Resultate, bis ich dazu überging, diese Reaktion in ihre einzelnen Phasen zu zerlegen.

Auf Grund der Untersuchungen von K. H. Meyer¹⁾ über die Anlagerung von Brom an die Enolformen der β -Keton-säureester und β -Diketone war anzunehmen, daß bei der Einwirkung von Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters zunächst das Natriumsalz des monogebromten Esters entsteht, das dann durch intramolekulare Alkylierung in den tricyclischen Ester übergeht. Folgende Formeln (S. 173) geben den mutmaßlichen Reaktionsverlauf wieder.

Durch Einwirkung von zwei Atomen Brom auf das Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters gelang es leicht, den monogebromten Ester zu gewinnen. Dieser Ester läßt sich nun in der Tat durch Einwirkung von Natriummethylat in alkoholischer Lösung mit vorzüglicher Ausbeute in den tricyclischen Ester überführen, wenn dafür gesorgt wird, daß während der ganzen Reaktion das Natriummethylat niemals im Überschuß vorhanden ist, da der tricyclische Ester selbst durch geringe Mengen Natriummethylat in weiter unten zu erörternder Weise verändert wird.

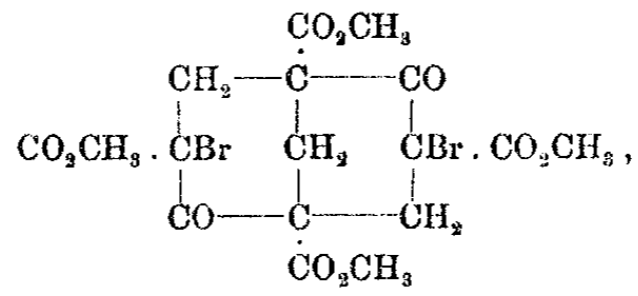
¹⁾ Ann. Chem. 380, 215 (1911).



Durch diese Darstellung des tricyclischen Esters ist einmal der Reaktionsmechanismus der Einwirkung von Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters im Sinne des oben wiedergegebenen Reaktionsschemas erwiesen, andererseits auch die Konstitution der tricyclischen Verbindung sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Für die präparative Darstellung des tricyclischen Esters ist die Isolierung der einzelnen Zwischenprodukte nicht erforderlich; man kann vielmehr in einfachster Weise so verfahren, daß man zu der alkoholischen Lösung des bicyclischen Esters zunächst 1 Mol. alkoholisches Natriummethylat und hierauf 2 Atome Brom ebenfalls in alkoholischer Lösung zufließen läßt. Zu der so erhaltenen Lösung bzw. Suspension des monobromten Esters läßt man unter kräftigem Rühren ein zweites Molekül Natriummethylat in dem Maße zutropfen, daß die Lösung niemals alkalisch wird. Die Ausbeuten an tricyclischem Ester betragen nach diesem Verfahren etwa 90% der Theorie.

Überraschend ist bei dieser Reaktion die Leichtigkeit, mit der die Bildung der tricyclischen Verbindung erfolgt. Die Neigung zur Bildung dieses Ringsystems ist so groß, daß der 3,7-Dibrom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester



den man leicht durch Einwirkung von 4 Atomen Brom auf das Dinatriumsalz des bicyclischen Esters erhält, beim Erhitzen für sich, unter Abspaltung von elementarem Brom in den tricyclischen Ester übergeht. Eine ähnliche kernsynthetische Reaktion unter direkter Abspaltung von Brom ist meines Wissens bisher nicht bekannt geworden.

Verständlich wird dieser leichte Übergang des bicyclischen Ringsystems in das tricyclische erst bei räumlicher Betrachtungsweise. Die beiden folgenden Formelbilder, die den räumlichen Bau des tricyclischen Esters von zwei verschiedenen Seiten wiedergeben, zeigen, daß in dem Molekül dieser

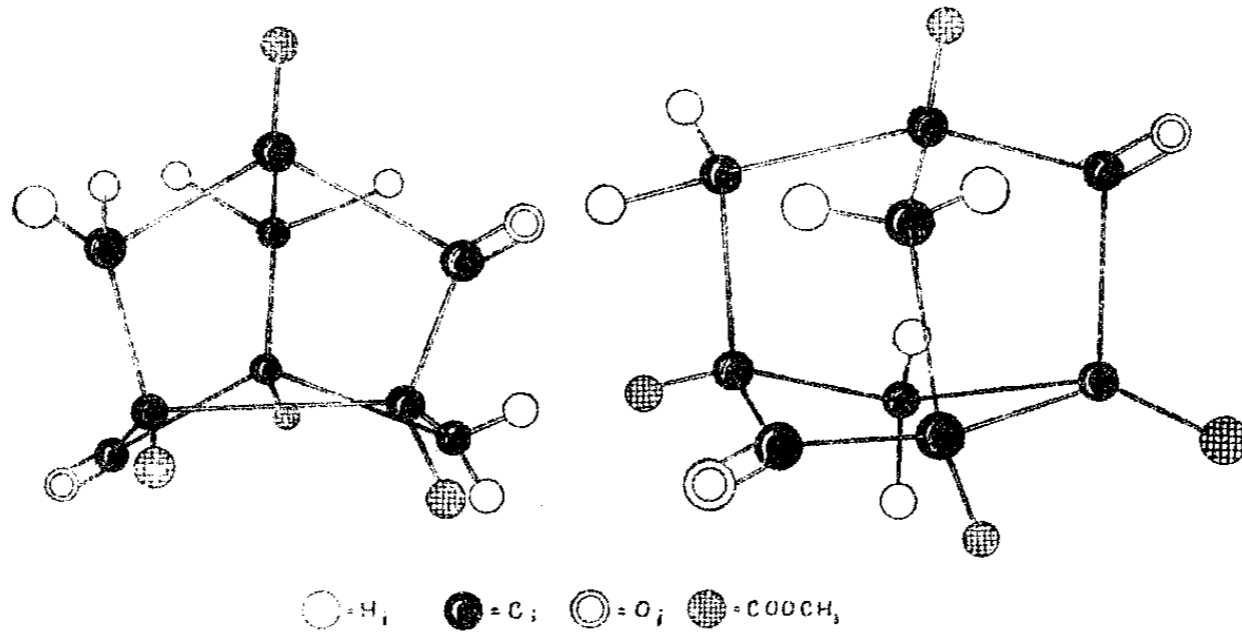


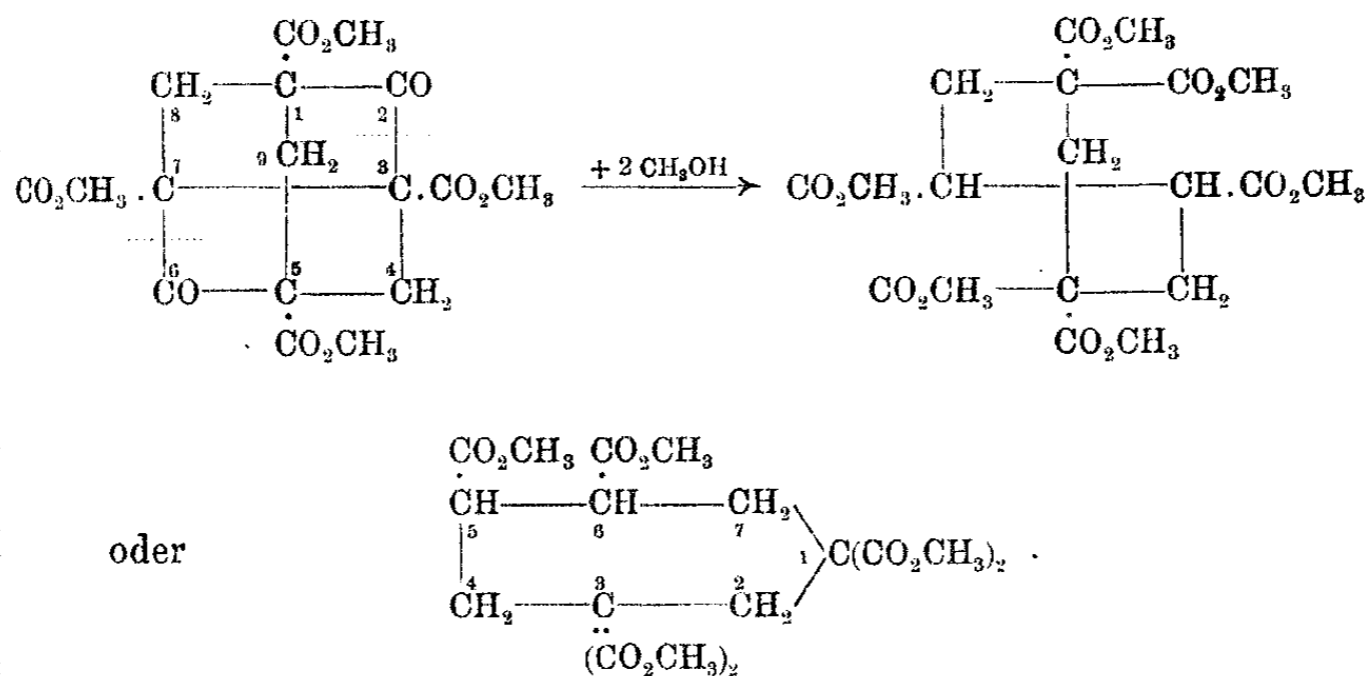
Abb. 7.

Abb. 8.

kompliziert gebauten Verbindung nur eine geringe Spannung zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden ist.¹⁾

¹⁾ Vergleicht man die Raumformel des tricyclischen Esters mit derjenigen des Tricyclonandiols (S. 169), so sieht man, daß in diesen zwei Verbindungen die beiden möglichen spannungsfreien Formen des Cyclohexanringes (vgl. Anm. 2, S. 168) enthalten sind. Da beide Verbindungen so leicht aus Derivaten des Bicyclononans entstehen, so

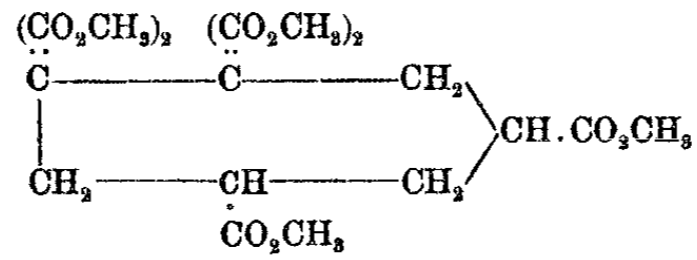
So widerstandsfähig der Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester gegen hohe Temperaturen ist, da er sich nahezu unzersetzt unter gewöhnlichem Druck destillieren läßt, so empfindlich ist er, wie schon angedeutet, gegenüber alkalischen Agentien. Über die hierbei auftretenden Umwandlungen gab die Einwirkung von Natriummethylat auf den Ester Aufschluß. Schüttelt man den tricyclischen Ester mit 1 Prozent Natriummethylatlösung in der Kälte, so ist nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden der gesamte Ester in eine neue Verbindung vom Schmp. 128° übergegangen. Dieselbe ist aus dem tricyclischen Ester durch Aufnahme von 2 Mol. Methylalkohol entstanden, besitzt also die Zusammensetzung $C_{20}H_{26}O_{12}$. Die Verbindung enthält, wie die Bestimmung der Methoxylzahl und die Verseifung mit Barytwasser ergibt, 6 Carbmethoxygruppen. Ihre Entstehung kann daher wohl kaum anders als durch zweimalige Aufspaltung des tricyclischen Ringes gedeutet werden:



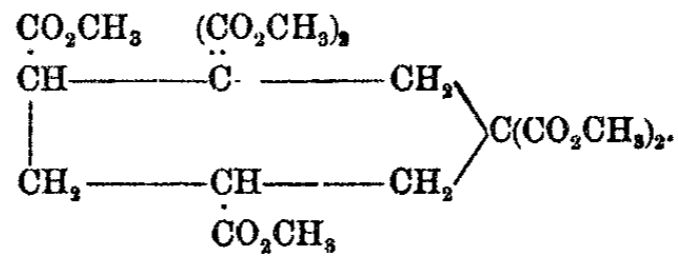
Das Umwandlungsprodukt ist also ein Cycloheptanhexacarbonsäureester. Ist die Aufspaltung des tricyclischen Esters zwischen den Kohlenstoffatomen 1,2 und 5,6 bzw. 1,2 und 6,7 eingetreten, so gelangt man, wie sich leicht

folgt daraus, daß selbst in diesem starren bicyclischen Ringsystem die beiden spannungsfreien Formen des Cyclohexanringes ohne nennenswerten Energieaufwand ineinander übergehen können.

ableiten läßt, zu folgenden beiden isomeren Cycloheptan-hexacarbonsäureestern:

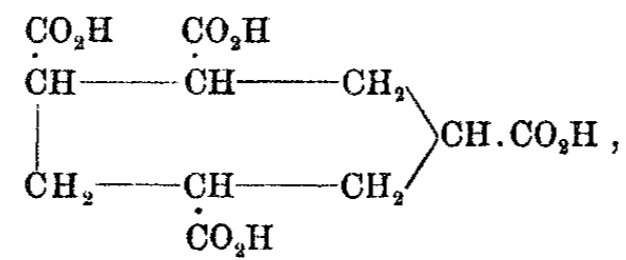


und



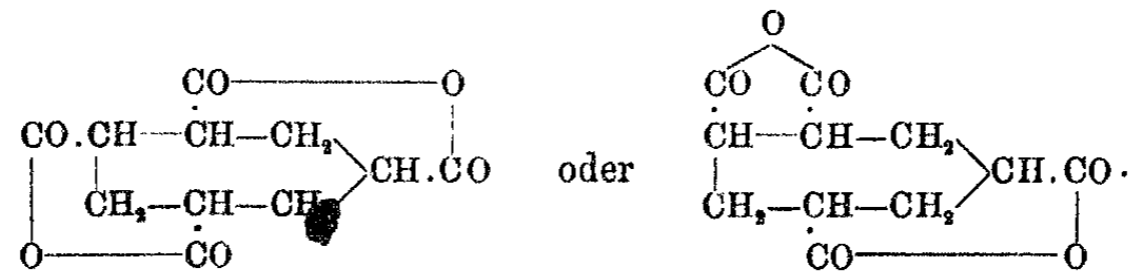
Ich habe keine Versuche zur Entscheidung zwischen diesen drei möglichen Formeln unternommen.

Durch Verseifung mit Barytwasser und vorsichtige Zersetzung des entstehenden Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die zugehörige Cycloheptan-hexacarbonsäure, welche beim längeren Kochen mit Wasser unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd in eine Tetracarbonsäure übergeht. Diese kann nur folgende Formel besitzen:



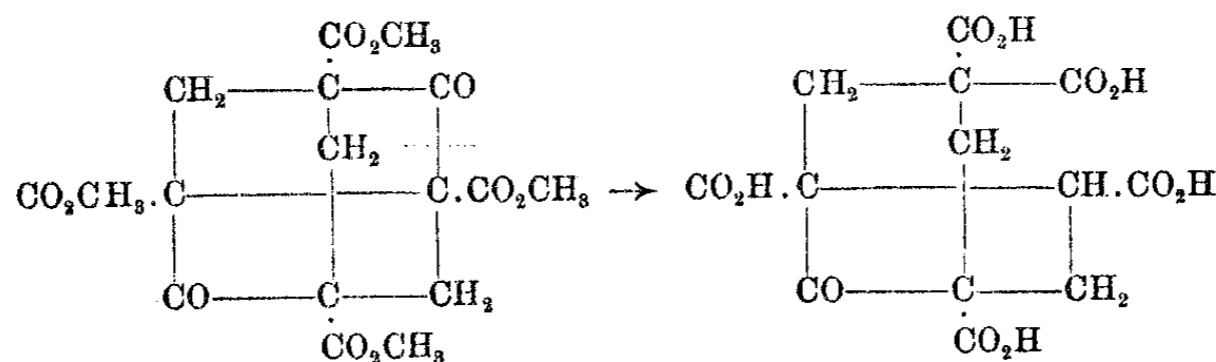
da aus allen drei, oben wiedergegebenen Hexacarbonsäuren die gleiche Tetracarbonsäure entsteht. Die Säure ist also eine Cycloheptan-1,3,5,6-tetracarbonsäure.

Durch längeres Erhitzen auf 220—230° oder durch Kochen mit Acetylchlorid geht die Cycloheptan-tetracarbonsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in ein Dianhydrid über, für das folgende beiden Formeln zur Auswahl stehen:

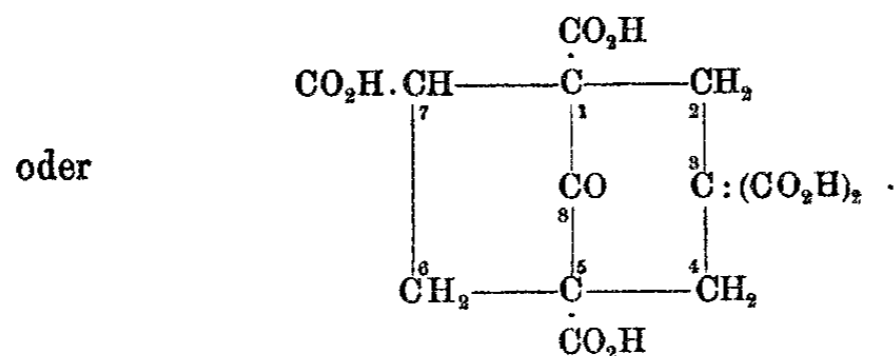


Da der tricyclische Ester nahezu spannungslos gebaut ist, scheint mir aus der spielend leicht erfolgenden Umwandlung desselben in ein Cycloheptanderivat hervorzugehen, daß auch in diesem monocyclischen Ringsystem keine oder nur eine geringe Spannung herrscht, daß also die Kohlenstoffatome im Cycloheptanring nicht in einer, sondern in mehreren Ebenen verteilt sind. Andernfalls müßte man die wenig wahrscheinliche Annahme machen, daß die ursprünglich spannungsfrei gelagerten Kohlenstoffatome freiwillig in einen Spannungszustand übergehen.¹⁾

Während die Einwirkung von alkoholischem Natrium-methylat auf den Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester sofort unter zweimaliger Aufspaltung des Ringes zu einer monocyclischen Verbindung führt, scheint es durch Verseifung des tricyclischen Esters mit Barytwasser zu gelingen, die Reaktion bei der Aufspaltung nur eines Ringes aufzuhalten und so zu einer bicyclischen Verbindung zu gelangen. So erhielt ich bei dieser Verseifung und nachheriger Zerlegung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure eine Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_{11}$, die sich demnach von der Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäure durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet. Nach der Titration ist die Säure fünf-basisch. Beim Erhitzen auf 240° spaltet sie Kohlendioxyd, aber kein Wasser ab. Alle diese Eigenschaften lassen sich zwanglos erklären, wenn man bei der Verseifung des tricyclischen Esters mit Barytwasser eine einmalige Aufspaltung des Ringes in folgendem Sinne annimmt:



¹⁾ Vgl. E. Mohr, dies. Journ. [2] 103, 316 [1918]; Windaus und Hückel, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-physik. Kl. 1921, S. 15; Derx, Rec. 41, 327 [1922].



Die Säure wäre als Bicyclo-[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure-1,3,3,5,7 zu bezeichnen. Bei der Annahme einer Ringsprengung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 entsteht eine isomere Säure mit anderer Verteilung der Carboxylgruppen.

Die Untersuchung dieser bicyclischen Verbindung ist deshalb nicht zu einem abschließenden Ergebnis gekommen, weil es nicht gelang, ihre Bildungsbedingungen genau festzulegen. Bei scheinbar völlig analog ausgeführten Verseifungen wurden Gemische der bicyclischen Säure mit der durch zweimalige Ringspaltung entstehenden Cycloheptan-hexacarbonsäure erhalten, die sich nicht von einander trennen ließen. Ich mußte daher darauf verzichten, den Konstitutionsbeweis dieser bicyclischen Verbindung einwandfrei zu führen.

Die außerordentlich leichte Aufspaltbarkeit des Tricyclononandion-tetracarbonsäureesters durch Natriummethylat und andere alkalische Agenzien ist auf Grund der Dieckmannschen¹⁾ Untersuchungen über die Acetessigesterkondensation und deren Umkehrung nicht weiter überraschend. Nach seinen Versuchen verläuft die Acetessigesterbildung im allgemeinen um so leichter, je saurer der entstehende β -Ketonsäureester ist. Umgekehrt werden die stark sauren β -Ketonsäureester durch Natriumalkoholat schwer, die schwach bzw. nicht sauren β -Ketonsäureester dagegen leicht wieder rückwärts in ihre Komponenten gespalten.

Dadurch erklärt es sich, daß der stark saure Bicyclononandion-tetracarbonsäureester beim Kochen mit Natriummethylat in alkoholischer Lösung entsteht²⁾, während der

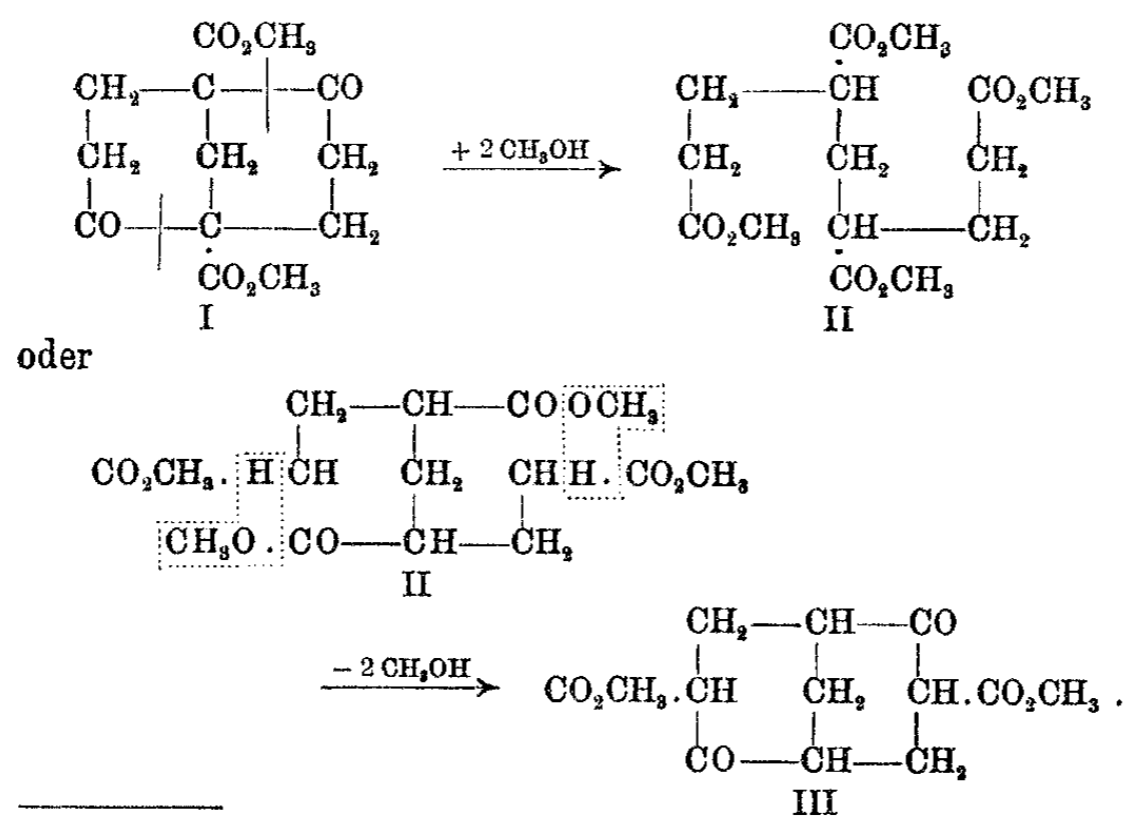
¹⁾ Ber. **33**, 2670 (1900); **41**, 1260 (1908); Ann. Chem. **317**, 40 (1901).

²⁾ Auch der stark saure Succinylobernsteinsäureester sowie der Phloroglucin-dicarbonensäureester entstehen leicht beim Er-

nicht saure tricyclische Ester durch das gleiche Reagens schon in der Kälte mit Leichtigkeit gespalten wird.

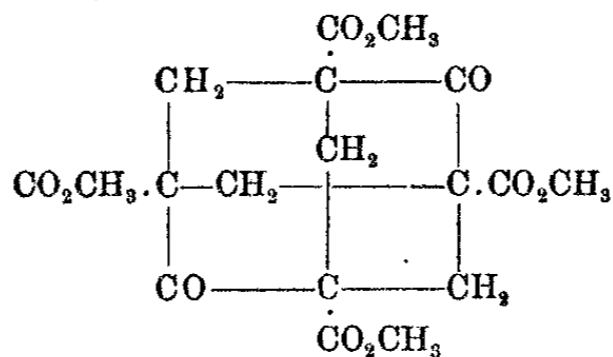
In sehr eklatanter Weise tritt dieser Zusammenhang zwischen Acidität und Spaltbarkeit bei β -Ketonsäureestern im Verhalten des seinerzeit von mir dargestellten Bicyclo-nonandion-1,5-dicarbonsäureesters gegenüber Natriummethylat hervor. Erwärmt man diesen nicht sauren Ester in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat, so geht er in den ebenfalls bereits von mir beschriebenen stark sauren Bicyclononandion-3,7-dicarbonsäureester über.

Rein äußerlich besteht diese Umwandlung also in einer Wanderung der Carbmethoxygruppen von der 1,5-Stellung in die 3,7-Stellung. Die Reaktion ist so zu erklären, daß der nicht saure Bicyclo-nonandion-1,5-dicarbonsäureester (I) durch das Natriummethylat unter Aufnahme von 2 Mol. Alkohol zu einem acyclischen Tetracarbonsäureester, dem Methylendiglutarsäureester (II) aufgespalten wird, der sich in zweiter Phase unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol zu dem sauren Bicyclo-nonandion-3,7-dicarbonsäureester (III) zusammenschließt:



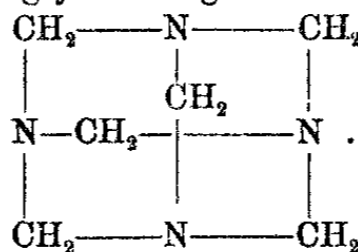
hitzen von Bernsteinsäureester bzw. Malonsäureester mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung. Man erhält nach dieser Darstellungsmethode sofort reine Produkte in vorzüglicher Ausbeute.

Die Empfindlichkeit des tricyclischen Esters gegenüber alkalischen Agenzien erklärt es auch, warum die Versuche durch Einwirkung von Methyljodid und ähnlichen Substanzen auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters zu einer tricyclischen Verbindung von folgender Formel



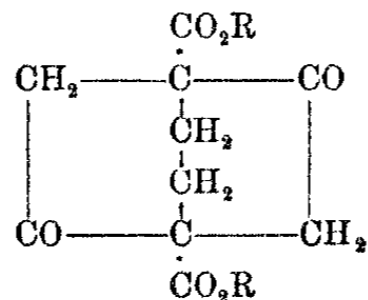
zu gelangen, nicht zum Ziele führten, obwohl in diesem tricyclischen Ringsystem die zehn Ringkohlenstoffatome, wie ein Blick auf die oben wiedergegebene Raumformel des Bicyclononans leicht erkennen läßt, völlig spannungslos mit einander verbunden sind.¹⁾ Es läßt sich eben unter den üblichen Arbeitsbedingungen das vorübergehende Auftreten freien Alkalis kaum vermeiden, wodurch der eventuell gebildete, nicht saure tricyclische Ester sofort gespalten wird.²⁾ Ich beabsich-

¹⁾ Ein analoges Ringsystem liegt im Hexamethylentetramin vor:



Die völlig spannungslose Anordnung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome läßt die große Stabilität und Bildungstendenz dieser Verbindung verständlich erscheinen.

²⁾ Aus demselben Grunde dürften auch die von A. v. Baeyer (Ber. 25, 2132 [1892]) angekündigten Versuche zur Synthese der bicyclischen Verbindung:



durch Umsetzung von Äthylenbromid mit dem Dinatriumsalz des Succinylornsteinsäureesters gescheitert sein.

tige diese Versuche, gestützt auf die jetzt gewonnenen Erfahrungen, erneut aufzunehmen.

Der spezielle Teil der vorliegenden Arbeit zerfällt in folgende drei Abschnitte:

I. Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und einige seiner einfachsten Derivate, mitbearbeitet von F. Kiel und G. Klösgen.

II. Über das Tricyclo-[1,3²,3⁶,0]-nonandiol-2,6, mitbearbeitet von G. Klösgen.

III. Über den Tricyclo-[1,3³,3⁷,0]-nonandion-2,6-tetracarbonsäureester-1,3,5,7, mitbearbeitet von E. Schoch.

Spezieller Teil.

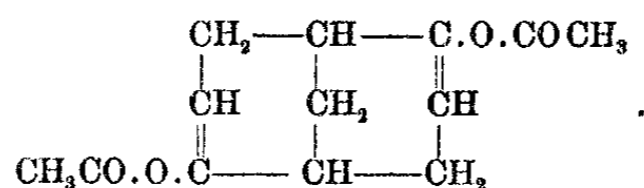
Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Die Darstellung des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters wurde gegen früher nur wenig geändert. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Kochen des aus Methylene- und -bismalonsäureester bestehenden Estergemisches mit alkoholischem Natriummethylat auf mindestens 8 Stunden auszudehnen, bis die ganze Masse durch Abscheidung des Natriumsalzes erstarrt ist. Das Erwärmen darf nicht unterbrochen werden, da das Reaktionsgemisch sonst zu heftig stößt. Die Ausbeute an Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester beträgt 225 g aus 500 g rohem Estergemisch = 66% der Theorie.

Die Verseifung des Tetracarbonsäureesters zur Dimethylestersäure mit Barytwasser geschah wie früher. Die Spaltung der Dimethylestersäure zum Bicyclononandion führen wir durch einstündiges Erhitzen mit der doppelten Menge Wasser auf 220° im Stahlrohrautoklaven mit Glaseinsatz aus. Es können so leicht 25—30 g Estersäure auf einmal gespalten werden. Als beste Reinigungsmethode für das Bicyclononandion hat sich die Destillation unter vermindertem Druck erwiesen.

In Ergänzung der früheren Angaben über das Bicyclononandion sei noch dessen unerwartetes Verhalten bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure angeführt. Hierbei entsteht glatt eine ungesättigte Diacetyl-

verbindung, die sich von der Dienolform des Diketons ableitet:



Die analoge Dibenzoylverbindung konnte nicht in reiner Form erhalten werden, obwohl die reichliche Abscheidung von salzsaurem Pyridin bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Pyridin auf das Bicyclononandion das Eintreten der Reaktion anzeigt. Die Beobachtungen mahnen erneut¹⁾ zur Vorsicht bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid zu Konstitutionsbestimmungen.

5 g Bicyclononandion werden mit 30 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden im Ölbad auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Zugabe von Wasser und gelindes Erwärmen zerstört. Das sich abscheidende, rasch erstarrende, dunkel gefärbte Öl, wird abgesogen, mit Soda-lösung gewaschen, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Man erhält das Diacetyl-bicyclo-[1,3,3]-nonadien-2,6-diol-2,6 in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 78—79°. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff entfärbt. Bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz erhält man unter teilweiser Eliminierung der Acetoxygruppen ein Gemisch von Bicyclononan, Acetyl-bicyclononanol-2 und der unten beschriebenen Diacetylverbindung des Bicyclononandiols-2,6 vom Schmp. 35°.

I. 0,1936 g gaben 0,4683 CO₂ und 0,1218 H₂O.

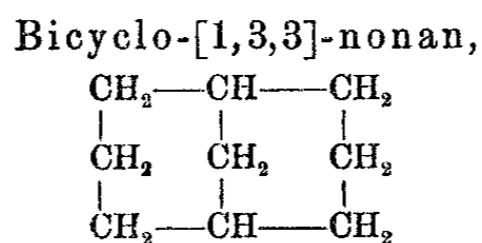
II. 0,3685 g verbrauchten nach 1 stündigem Kochen 3,29 ccm n/1-alkoholische Kalilauge.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ O ₄	Gefunden:	
		I.	II.
C	66,1	65,99	— %
H	6,83	7,04	— "
V.-Z.	47,5	—	50,1 .

¹⁾ Lees, Chem. Zentralbl. 1903, I, 71; Mannich, Ber. 41, 564 (1908); K. H. Meyer, Ann. Chem. 398, 62 (1913).

I. Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und einige seiner einfachsten Derivate.¹⁾

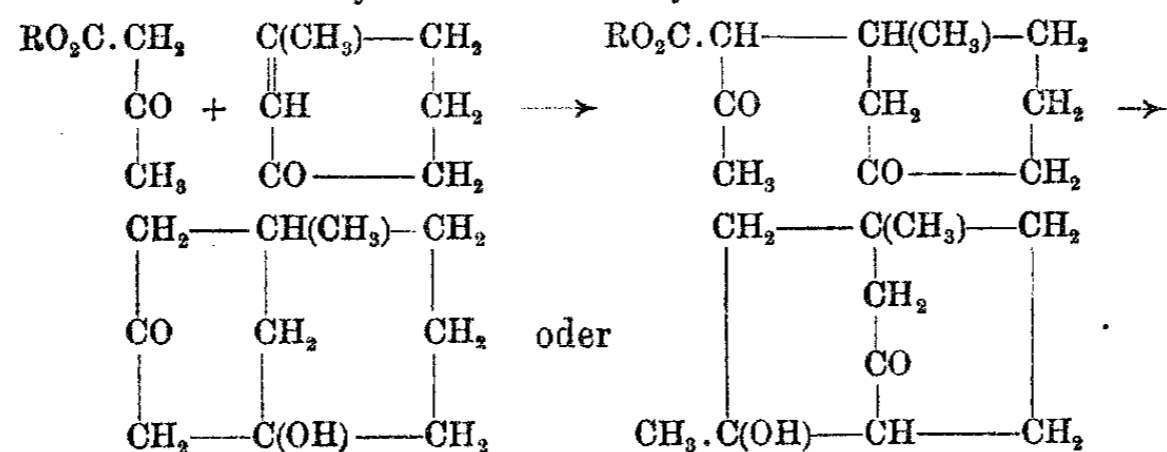
(Mitbearbeitet von F. Kiel und G. Klösger.)



Das Bicyclononan wurde aus dem Disemicarbazon des Bicyclononandions durch Erhitzen mit Natriumäthylat nach der Methode von Wolff²⁾ erhalten.

Das noch nicht beschriebene Bicyclononandion-disemicarbazon entsteht leicht. Es ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln; aus Eisessig läßt es sich umkristallisieren. Weißes Pulver vom Schmp. 226° unter Braunfärbung.

¹⁾ Als Bicyclo-[1,3,3]-nonanderivate werden von P. Rabe [Ber. 36, 225 (1903); 37, 1667, 1671 (1904); Ann. Chem. 360, 265 (1908)] eine Reihe von Verbindungen aufgefaßt, die durch Anlagerung von Acetessigester an cyclische α, β -ungesättigte Ketone (Methylcyclohexanon, Carvon) entstehen. Wie folgendes Schema zeigt, können bei dieser Reaktion sowohl Bicyclooctan- wie Bicyclononan-derivate entstehen:



Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Formeln wurde bisher nicht erbracht. Wie bereits von E. Mohr [dies. Journ. [2] 98, 328 (1918)] betont wurde, sind in beiden Ringsystemen die Kohlenstoffatome spannungslos angeordnet. Ihre Bildung erscheint daher von diesem Gesichtspunkte aus vollkommen gleich begünstigt. Weitere Bicyclononanabkömmlinge wurden von Knoevenagel [Ann. Chem. 281, 39, 87 (1894); Ber. 36, 2136 (1903)] und Stobbe und Mitarbeitern [dies. Journ. [2] 86, 209, 226, 232 (1912)] beschrieben. Über eine Kritik dieser Formeln siehe E. Mohr, dies. Journ. [2] 98, 326 (1918).

²⁾ Ann. Chem. 394, 156 (1912).

0,1746 g gaben 47,2 ccm N bei 13° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_2N_3$:		Gefunden:
N	31,6	31,84 %.

5 g Disemicarbazon werden mit einer Auflösung von 5 g Natrium in 50 ccm absolutem Äthylalkohol vermischt und im Rohrautoklaven 6 Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit Wasserdampf destilliert, wobei das leicht flüchtige Bicyclononan schon mit den Alkoholdämpfen übergeht. Es wird aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser als schneeweiße Krystallmasse gefällt. Dieselbe wird, da sie sich schlecht filtrieren läßt, mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols gründlich mit Wasser ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird 2 Stunden über Natrium erhitzt und hierauf destilliert: Siedep. 168,5—170°. Ausbeute 40 % der Theorie.

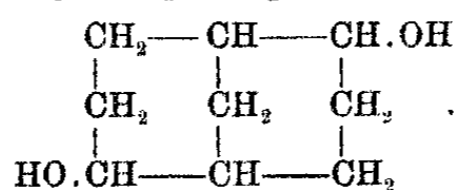
Das Bicyclononan bildet eine schneeweiße, plastische Masse, welche den gesättigten bicyklischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere dem Camphan in Geruch und Aussehen gleicht. Es sublimiert leicht. Durch Sublimation oder Krystallisation aus Eisessig oder Methylalkohol, in denen es ziemlich schwer löslich ist, erhält man das Bicyclononan in federförmigen Krystallen vom Schmp. 145—146°. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird nicht entfärbt.

I. 0,1390 g gaben 0,4464 g CO_2 und 0,1658 g H_2O .
 II. 0,1352 g „ 0,4331 g CO_2 „ 0,1643 g H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	C_9H_{16} :	I.	II.
C	87,10	87,59	87,36 %
H	12,90	13,30	13,60 „

Reduktion des Bicyclononandions:

trans-Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6,



60 g Bicyclononandion werden in 1750 ccm Wasser gelöst und unter Einleiten eines Kohlendioxydstromes und kräftigem

Turbinieren bei 20—25° so lange 3½ prozentiges Natriumamalgam in Portionen von 50 g hinzugegeben, bis eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin keine Trübung mehr gibt. Diese Reaktion auf unverändertes Bicyclononandion ist sehr empfindlich, sie zeigt das Diketon noch in einer Verdünnung von 1:10000 deutlich an. Verbraucht werden 1150 g 3½ prozentiges Natriumamalgam entsprechend 4,4 Atomen Wasserstoff. Die Lösung wird vom Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert, hierauf wieder schwach sodaalkalisch gemacht und zur Trockne verdampft. Das Eindampfen muß im Vakuum geschehen, da sonst infolge der Flüchtigkeit der Reduktionsprodukte erhebliche Verluste entstehen. Der Rückstand wird fein pulverisiert, im Exsiccator vollständig getrocknet und im Soxhletapparat mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibt das Reduktionsprodukt als farblose Krystallmasse zurück. Ausbeute 57 g.

Wie im theoretischen Teil auseinander gesetzt, besteht das Reduktionsprodukt aus einem Gemisch des trans-Bicyclononandiols mit dem weiter unten beschriebenen Tricyclononandiol. Das Mengenverhältnis an beiden Verbindungen beträgt bei obiger Arbeitsweise etwa 1:1. Mit steigender Konzentration der Lösung und tieferen Temperatur nimmt der Gehalt an Bicyclononandiol zu. Durch langsame fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol oder Essigäther lassen sich die beiden Verbindungen voneinander trennen, wobei sich das Bicyclononandiol zuerst in Form durchsichtiger Oktaeder abscheidet. Erst später erscheinen die Nadeln bzw. Spieße des Tricyclononandiols. Durch nochmalige Krystallisation aus Methylalkohol oder Essigäther gewinnt man das trans-Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6 rein vom Schmp. 219°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigäther und Aceton, unlöslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine charakteristische Farbreaktion, welche wahrscheinlich auf der leichten Umwandlung desselben in das weiter unten beschriebene Bicyclononenol beruht. Löst man das Bicyclononandiol in Alkohol und fügt das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so erhält man eine

intensiv rotviolette Lösung vom Aussehen einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung. Nimmt man an Stelle des Alkohols Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel, so tritt die Färbung schon nach Zusatz von $\frac{1}{3}$ Volumen Schwefelsäure ein, und zwar ist die Farbe saphirblau. Ähnliche Farbreaktionen zeigen das Cyclohexadien¹⁾, Sylvestren²⁾, Carvestren und das Cholesterin.³⁾ Die Natur dieser Farbreaktionen ist bisher unaufgeklärt.

- I. 0,2791 g gaben 0,7049 g CO₂ und 0,2608 g H₂O.
 II. 0,2731 g „ 0,6892 g CO₂ „ 0,2527 g H₂O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C ₉ H ₁₆ O ₂ :		I.	II.
C	69,18		68,90	68,85 %
H	10,33		10,45	10,35 „

Die Diacetylverbindung des Bicyclononandiols entsteht durch dreistündiges Erwärmen des Glykols mit der 3—4 fachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Sie bildet ein farbloses Öl vom Siedep.₁₇ 173—174°, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt; Schmp. 35°.

- I. 0,1426 g gaben 0,3395 g CO₂ und 0,1036 g H₂O.
 II. 0,4978 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 4,12 ccm n/1-alkoholische Kalilauge.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ :		I.	II.
C	64,97		64,95	— %
H	8,39		8,13	— „
V.-Z.	46,71		—	46,44 .

Dibenzoylverbindung des Bicyclononandiols. 0,5 g Bicyclononandiol werden in 10 g Pyridin gelöst und 1,5 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung mittels eines Kapillarhebers zugetropft. Nach sechsstündigem Stehen gießt man in überschüssige verdünnte Schwefelsäure und krystallisiert das ausfallende, rasch erstarrende Öl aus Alkohol um. Glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 96—97°.

- 0,2049 g gaben 0,5691 g CO₂ und 0,1276 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₃ H ₃₄ O ₄ :		Gefunden:	
	C	75,79		75,77 %
H	6,64		6,97 „	

¹⁾ v. Baeyer, Ber. 25, 1840 (1892).

²⁾ Wallach, Am. Chem. 239, 27 (1887).

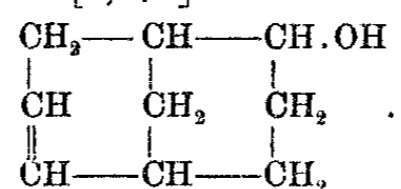
³⁾ Liebermann, Ber. 18, 1804 (1885).

Zum Zweck des Vergleichs mit dem unten beschriebenen Tricyclonandiold wurde das Bicyclonandiold unter quantitativer Verfolgung des Chromsäureverbrauchs zum Bicyclonandion zurückoxydiert.

0,8834 g Bicyclonandiold werden in wenig Eisessig gelöst und bei 30° (bei niedrigerer Temperatur findet nur eine schwache Einwirkung statt) allmählich mit einer $\frac{1}{1}$ normalen Lösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig versetzt. Bis zu einem Zusatz von etwa 22 ccm macht sich das Eintreten einer Reaktion durch Wärmeentwicklung bemerkbar. Hierauf wurde ein Überschuß von Chromsäure, insgesamt 32,42 ccm hinzugefügt und nach einstündigem Stehenlassen bei 25° die unverbrauchte Chromsäure mit $n/2$ -Ferrosulfatlösung zurücktitriert. Verbraucht: 25,46 ccm $n/1$ -Chromsäure, entsprechend 2,25 Atomen Sauerstoff. Die Oxydationslösung wurde im Vakuum fast zur Trockne verdampft mit reichlich Wasser aufgenommen und mit einer Auflösung von 2 g Phenylhydrazin in wenig Essigsäure versetzt, worauf sich das Diphenylhydrazon des Bicyclonandions sofort abscheidet. Dasselbe wird abgesogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 1,773 g Diphenylhydrazon, entsprechend 0,8314 g Bicyclonandion, berechnet 0,8605 g. Die Rückverwandlung des Bicyclonandiols in das Diketon ist demnach unter Verbrauch von etwa 2 Atomen Sauerstoff annähernd quantitativ vor sich gegangen.

Wasserabspaltung aus dem Bicyclonandiold:

Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-ol-2,



Für die Gewinnung des Bicyclonenols aus dem Bicyclonandiold ist eine Trennung desselben von dem bei der Reduktion des Diketons gleichzeitig entstehenden Tricyclonandiold nicht erforderlich, da letzteres von der verdünnten Schwefelsäure nicht angegriffen wird und die Abtrennung des mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Bicyclonenols keine Schwierigkeiten bietet. 25 g des rohen Reduktionsproduktes werden in einem mit Tropftrichter versehenen Fraktionskolben in

100 ccm 23 prozent. Schwefelsäure gelöst und im Ölbad auf 145° erhitzt. Nachdem ca. 40 ccm Wasser abdestilliert sind und die Schwefelsäure eine Konzentration von 38 % erreicht hat, beginnt die Wasserabspaltung, wobei gleichzeitig das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Bicyclononenol als farblose Krystallmasse übergeht. Um eine stärkere Säurekonzentration und dadurch bedingte Verharzung zu vermeiden, läßt man aus dem Tropftrichter in dem Maße Wasser zutropfen, als dasselbe abdestilliert, so daß die Schwefelsäure stets eine Konzentration von 38 % beibehält. Die Temperatur des Ölbadades darf 145° nicht übersteigen. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Bicyclononenol wird abgesogen, getrocknet und zur Reinigung unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei es bei $224\text{--}226^{\circ}$ übergeht. Es ist außerordentlich flüchtig und sublimiert leicht in Nadeln, die bei 133° schmelzen. Das Bicyclononenol ist ausgezeichnet durch einen intensiven campherartigen Geruch. Beim Reiben drückt es sich zu einer plastischen Masse zusammen. Auf Wasser gestreut zeigt es ähnliche, lebhaftere Bewegungen wie der Campher. In allen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt es die schon beim Bicyclononandiol beschriebenen Farbreaktionen.

Beim Aufbewahren zerfließt das Bicyclononenol allmählich zu einem dicken, gelblichen Öl. Diese Veränderung beruht, wie wir feststellten, auf einer freiwilligen Oxydation des Bicyclononenols durch den Luftsauerstoff.

0,2125 g gaben 0,6090 g CO_2 und 0,1931 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$:		Gefunden:
C	78,20	78,18 %
H	10,21	10,17 „

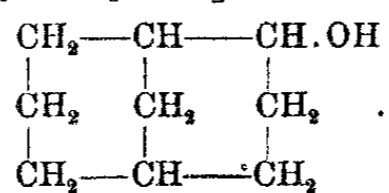
Die Acetylverbindung des Bicyclononenols entsteht durch Einwirkung der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte. Farbloses Öl, von intensivem, an Tannennadeln erinnerndem Geruch; Siedep.₁₂ $111\text{--}112^{\circ}$.

I. 0,2554 g gaben 0,6846 g CO_2 und 0,2105 g H_2O .

II. 0,4566 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 2,60 ccm n/1-alkoholische Kalilauge.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ :	I.	II.
C	73,3	73,13	— %
H	8,95	9,22	— „
V.-Z.	31,11	—	31,95 .

Bicyclo-[1,3,3]-nonanol-2,



Eine Auflösung von 19 g Bicyclononenol in 70 ccm Eisessig werden mit 2 g Platinmohr versetzt und in einer Schüttelente unter einem Überdruck einer Quecksilbersäule von 535 mm mit Wasserstoff geschüttelt. Es tritt geringe Erwärmung bis auf 40° ein und der Wasserstoff wird rasch absorbiert. Nach zweistündigem Schütteln war die berechnete Menge Wasserstoff absorbiert und die Reduktion zum Stillstand gekommen. Der Platinmohr wird abgesogen, mit Eisessig gewaschen, und das Bicyclononenol aus dem Filtrat mit Wasser ausgefällt. Die sich abscheidende farblose Krystallmasse wird abgesogen, in Äther aufgenommen, zur Entfernung anhaftender Essigsäure mit Sodalösung ausgeschüttelt, über Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausbeute 17 g = 88% der Theorie. Das Bicyclononenol wird durch Sublimation gereinigt und zeigt dann den Schmp. 185°. Es ist leicht flüchtig und besitzt einen dem Isoborneol täuschend ähnlichen Geruch. In allen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

0,2079 g gaben 0,5903 g CO₂ und 0,2148 g H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₆ O:	Gefunden:
C	77,08	77,46 %
H	11,51	11,56 „ .

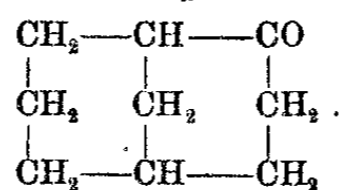
Die Acetylverbindung des Bicyclononenols bildet sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure schon in der Kälte. Sie bildet ein farbloses, nach Tannennadeln riechendes Öl vom Siedep.₂₀ 128°.

I. 0,1969 g gaben 0,5223 g CO₂ und 0,1778 g H₂O.

II. 0,3445 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 1,89 ccm n/1-alkoholische Kalilauge.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{11}H_{18}O_2$:	I.	II.
C	72,48	72,37	— %
H	9,96	10,1	— „
V.-Z.	30,18	—	30,78 .

Bicyclo-[1,3,3]-nonanon-2,



8,5 g Bicyclononanol werden allmählich mit einer aus 6,8 g Kaliumbichromat, 5,8 g konzentrierter Schwefelsäure und 34,8 ccm Wasser bereiteten Beckmannschen Chromsäuremischung (enthaltend $1\frac{1}{10}$ Atom verfügbaren Sauerstoff) versetzt. Die Oxydation vollzieht sich bei $85-90^\circ$ innerhalb 30 Minuten, wobei sich die Masse allmählich vollkommen verflüssigt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Bicyclononanon mit Dampf übergetrieben, wobei es sich im Kühlrohr als weiße Krystallmasse absetzt. Erhalten 7 g = 83,5% der Theorie.

Zur Reinigung wurde das Bicyclononanon in üblicher Weise in das unten beschriebene Semicarbazon übergeführt und dasselbe nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mit 15 Prozent Oxalsäure zerlegt. Das so gewonnene Bicyclononanon bildet eine farblose, krystallinische Masse von intensivem Camphergeruch. Schmelzp. 150° . Es läßt sich nicht pulverisieren, sondern drückt sich wie der Campher zu einer plastischen, durchscheinenden Masse zusammen.

0,1945 g gaben 0,5554 g CO_2 und 0,1827 g H_2O .

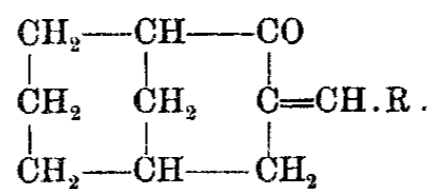
	Berechnet für $C_9H_{14}O$:	Gefunden:
C	78,20	77,90 %
H	10,21	10,51 „ .

Das Semicarbazon bildet farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmp. $180-181^\circ$.

0,1204 g gaben 22,5 ccm N bei 21° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}N_2O$:	Gefunden:
N	21,53	21,6 % .

Mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd kondensiert sich das Bicyclonanon in Gegenwart von Natriumalkoholat zu einer gut krystallisierenden Benzyliden- und Cinnamylidenverbindung, denen folgende Formeln zukommen:



Die Benzylidenverbindung bildet aus Alkohol fast farblose Nadeln vom Schmp. 127—128°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe lösen.

0,1756 g gaben 0,5459 g CO₂ und 0,1259 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ O:		Gefunden:
C	84,91	84,81 %
H	8,02	8,02 „

Die Cinnamylidenverbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 116—117°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe.

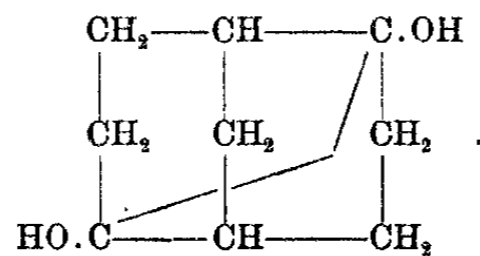
0,1666 g gaben 0,5216 g CO₂ und 0,1205 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O:		Gefunden:
C	85,66	85,40 %
H	7,99	8,09 „

II. Über das Tricyclo-[1,3²,3⁶,0]-nonandiol-2,6.

(Mitbearbeitet von F. Kiel und G. Klösger.)

Darstellung des Tricyclo-[1,3²,3⁶,0]-nonandiols-2,6,



Wie bereits oben mitgeteilt, besteht das bei der Reduktion des Bicyclononandions mit Natriumamalgam erhaltene Produkt aus einem Gemisch von etwa 50% Bicyclo- und 50% Tricyclonandiol, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus

Methylalkohol oder Essigester trennen lassen. Viel leichter aber gewinnt man reines Tricyclononandiol aus der bei der Darstellung des Bicyclononens im Kolben zurückbleibenden schwefelsauren Lösung. Zu diesem Zweck versetzt man dieselbe mit überschüssigem Bariumcarbonat, filtriert heiß, wäscht mit heißem Wasser wiederholt nach und dampft die klare, fast farblose Lösung im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird aus Essigäther oder wenig Alkohol umkrystallisiert, und das Tricyclononandiol auf diese Weise in Form glänzender Nadeln vom Schmp. 141° erhalten. Das Tricyclononandiol ist löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther, schwer löslich in Äther, Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff. In heißem Wasser löst es sich leicht, in kaltem wenig und kann daher auch aus Wasser umkrystallisiert werden. Mit Wasserdämpfen ist es merklich flüchtig. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos auf. Mit etwa 70 prozentiger Schwefelsäure gekocht, spaltet es anscheinend Wasser ab unter Bildung einer dem Methylcyclohexanon ähnlich riechenden, leicht flüchtigen Verbindung.

0,1769 g gaben 0,4557 g CO_2 und 0,1448 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$:		Gefunden:
C	70,13	70,25 %
H	9,09	9,15 „

Durch Chromsäure in Eisessig wird das Tricyclononandiol leicht unter Verbrauch von 1 Atom Sauerstoff zum Bicyclononandion zurückoxydiert. 1,3241 g Tricyclononandiol werden in wenig Eisessig gelöst und bei 25° allmählich mit einer $\frac{1}{1}$ -norm. Chromsäure-Eisessiglösung versetzt. Die Oxydation vollzieht sich weit leichter als beim Bicyclononandiol. Nach Verbrauch von etwa 17 ccm (entsprechend etwa 1 Atom Sauerstoff) tritt bei weiterer Zugabe von Chromsäure keine Wärmeentwicklung mehr auf. Nach Zusatz von insgesamt 26,98 ccm Chromsäurelösung bleibt das Gemisch bei Zimmertemperatur 1 Stunde stehen, worauf die unverbrauchte Chromsäure mit $n/2$ -Ferrosulfatlösung zurücktitriert wird. Verbraucht: 18,75 ccm entsprechend 1,09 Atomen Sauerstoff. Die Abscheidung des entstandenen Bicyclononandions in Form seines Diphenylhydrazons erfolgte in der beim Bicyclononandiol

angegebenen Weise. Erhalten 2,913 g Diphenylhydrazon entsprechend 1,335 g Bicyclononandion, berechnet 1,307 g. Das Tricyclononandiol geht also bei der Oxydation mit Chromsäure unter Verbrauch von nur einem Atom Sauerstoff quantitativ in das Bicyclononandion über.

Da wir anfangs vermuteten, in dem Tricyclononandiol den durch unvollständige Reduktion entstandenen Ketonalkohol vor uns zu haben, versuchten wir auf verschiedene Weise, Kondensationsprodukte mit Phenylhydrazin, Semicarbazid sowie mit Aldehyden zu gewinnen. In keinem Falle trat jedoch eine Reaktion ein. Dagegen ließ sich leicht eine Diacetyl- und Dibenzoylverbindung sowie ein Diphenylurethan gewinnen.

Die Diacetylverbindung des Tricyclononandiols wird durch dreistündiges Erwärmen mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhalten. Beim Erkalten scheiden sich tafelförmige Krystalle ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 121°. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird nicht entfärbt.

- I. 0,2216 g gaben 0,5336 g CO₂ und 0,1542 g H₂O.
- II. 0,5614 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 4,72 ccm n/1-alkoholische Lauge.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₉ H ₁₈ O ₄ :	I.	II.
C	65,55	65,6	— %
H	7,56	7,78	— "
V.-Z.	47,15	—	47,22 .

Dibenzoylverbindung des Tricyclononandiols. 1 g Tricyclononandiol, in 10 g Pyridin gelöst, werden tropfenweise mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch, das sofort salzsaures Pyridin abschied, wurde nach dem Stehen über Nacht in überschüssige verdünnte Schwefelsäure gegossen und das ausfallende, rasch erstarrende Öl aus Äther umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 153—154°.

- I. 0,2176 g gaben 0,6109 g CO₂ und 0,1208 g H₂O.
- II. 0,3548 g verbrauchten nach einstündigem Kochen 1,98 ccm n/1-alkoholische Lauge.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{23}H_{22}O_4$:	I.	II.
C	76,24	75,5	— %
H	6,07	6,07	— "
V.-Z.	31,0	—	31,3 .

Diphenylurethan des Tricyclononandiols. 3,2 g Tricyclononandiol (1 Mol.) werden mit 5 g Phenylisocyanat (2 Mol.) im trocknen Kölbchen auf vorgewärmtem Sandbad rasch zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei mit Benzol verrieben abgesogen und mit Benzol nachgewaschen. Ausbeute 6 g. Zur Trennung von nebenher entstandenem Diphenylharnstoff wird das Reaktionsprodukt in der Kälte mit Chloroform extrahiert, von ungelöstem Diphenylharnstoff abfiltriert und die Chloroformlösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Man gewinnt auf diese Weise das Diphenylurethan in Form feiner Nadeln vom Schmp. 201°.

I. 0,1558 g gaben 0,4004 g CO_2 und 0,0927 g H_2O .

II. 0,1996 g „ 12,2 ccm N bei 14° und 752 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{13}H_{14}O_4N_2$:	I.	II.
C	70,4	70,09	— %
H	6,1	6,6	— "
N	7,1	—	7,08 "

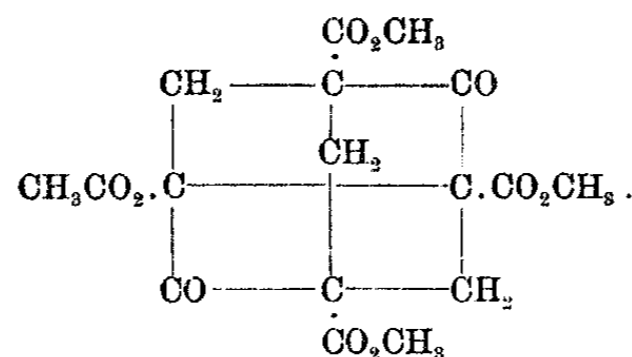
Im Hinblick auf die Bedeutung, die das Diphenylurethan für den Nachweis der zwei Hydroxylgruppen im Tricyclononandiol besitzt, haben wir, um jeden Irrtum auszuschließen, eine quantitative Spaltung des Diphenylurethans mit Kalilauge ausgeführt.

2 g Diphenylurethan werden mit 10 ccm 5 prozentiger alkoholischer Kalilauge 9 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Es hatten sich reichliche Mengen von Kaliumcarbonat abgeschieden. Der Rohrinhalt wird mit Wasserdampf destilliert; der Rückstand nach dem Neutralisieren im Vakuum zur Trockne verdampft und mit Chloroform extrahiert, lieferte 0,75 g Tricyclononandiol (berechnet 0,78 g) vom Schmp. 141°. Im Dampfdestillat wurde das übergegangene Anilin unter Verwendung von Kongorot als Indikator mit n/1-Salzsäure titriert. Verbraucht: 11,64 ccm n/1-Säure, entsprechend 1,08 g Anilin, berechnet 0,95 g. Damit dürfte das Vorliegen eines Diphenylurethans bewiesen sein.

III. Über den Tricyclo-[1, 3³, 3⁷, 0]-nonandion-2, 6-tetracarbonsäuremethylester-1, 3, 5, 7.

(Mitbearbeitet von E. Schoch.)

Darstellung des Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäuremethylesters,



50 g Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester werden mit einer Auflösung von 3 g Natrium (1 Atom) in 100 ccm absolutem Methylalkohol übergossen. Der Ester geht zunächst in Lösung, nach kurzer Zeit aber scheidet sich das Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters als weißes Krystallpulver ab. Zu dieser Suspension läßt man langsam und unter Rühren eine Auflösung von 21 g Brom (2 Atome) in 50 ccm Methylalkohol zutropfen. Das Natriumsalz setzt sich, sobald es mit dem Brom in Berührung kommt, zum Monobrom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester (s. unten) um, der ebenfalls zum größten Teil ungelöst bleibt. Zu der Suspension fügt man tropfenweise unter kräftigem Rühren eine Auflösung von 3 g Natrium (1 Atom) in 25 ccm Methylalkohol. Um einen Überschuß von Natriummethylat, der die Aufspaltung des gebildeten Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters bewirken würde, zu vermeiden, versetzt man die alkoholische Suspension mit einigen Tropfen Phenolphthalein und unterbricht die Zugabe des Natriummethylats, sobald die schwache Rosafärbung nur langsam wieder verschwindet. Der abgeschiedene Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester wird abgesogen, mit Alkohol, hierauf zur Entfernung des Bromnatriums mit Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten 44,5 g = 89 % der Theorie.

Der Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäuremethylester ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, Xylol und Amylalkohol. In Alkohol und Aceton ist er

kaum löslich. Aus Xylol und Eisessig krystallisiert er in farblosen, schön ausgebildeten Prismen, aus Amylalkohol in Blättchen vom Schmp. 247—248°. Mit Eisenchlorid zeigt er keine Farbreaktion. In Ammoniak und verdünnter Natronlauge ist er im Gegensatz zum Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester unlöslich, durch konzentrierte Alkalien wird er allmählich unter Aufspaltung und Verseifung gelöst.

- I. 0,1941 g gaben 0,3789 g CO₂ und 0,0854 g H₂O.
 II. 0,1879 g „ 0,3651 g CO₂ „ 0,0836 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₇ H ₁₈ O ₁₀ :	I.	II.
C	53,4	53,25	53,01 %
H	4,7	4,92	4,98 „

Methoxylbestimmung:

- I. Nach Zeisel. 0,2164 g gaben 0,5182 g AgJ.
 II. Nach Kirpal und Bühn. 0,2231 g verbrauchten 23,1 ccm n/10-Silbernitrat.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₃ H ₆ O ₆ (OCH ₃) ₄ :	I.	II.
OCH ₃	32,47	31,65	32,13 %

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, haben wir anfangs die oben beschriebene Darstellungsmethode des Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters in ihre einzelnen Phasen zerlegt, indem wir das Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters sowie dessen Monobromsubstitutionsprodukt isolierten, das dann durch Behandlung mit Natriummethylat in den tricyklischen Ester übergeführt wurde.

Im Verlaufe unserer Bemühungen, eine brauchbare Methode zur Darstellung des tricyklischen Esters aufzufinden, erhielten wir ferner durch Einwirkung von vier Atomen Brom auf das Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters dessen Dibromsubstitutionsprodukt. Die Ergebnisse dieser Versuche seien an dieser Stelle kurz mitgeteilt.

Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters.

Übergießt man den fein pulverisierten Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester mit einer etwa 3 prozentigen Auflösung

von 1 Atom Natrium in absolutem Methylalkohol, so geht er zunächst vollkommen in Lösung. Nach einigen Minuten beginnt dann die Abscheidung des schwerlöslichen Mononatriumsalzes in Form eines weißen, krystallinischen Pulvers. Diese Erscheinung ist wohl so zu erklären, daß sich der Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester mit dem Natriummethylat zu einem leicht löslichen Additionsprodukt vereinigt, das dann unter Abspaltung von Methylalkohol in das schwer lösliche Mononatriumsalz übergeht. Durch Wasser wird das Mononatriumsalz zersetzt, indem es in 1 Mol. freien Ester und 1 Mol. des wasserlöslichen Dinatriumsalzes übergeht.

0,8152 g verbrauchten 7,6 ccm n/10-Salzsäure.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_{10}Na$:		Gefunden:
Na	5,67	5,54 %.

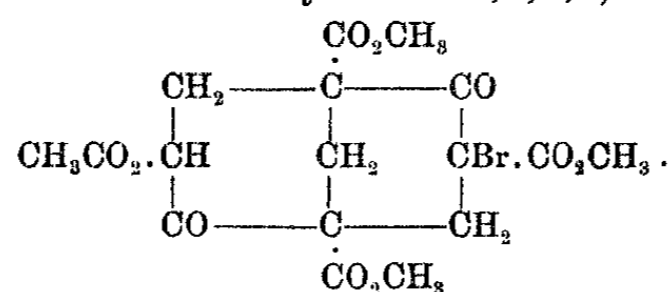
Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters.

Durch Einwirkung von 2 Atomen Natrium auf den Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester in methylalkoholischer Lösung gewinnt man dessen Dinatriumsalz als farbloses, krystallinisches, hygroskopisches Pulver, das sich spielend in Wasser auflöst.

0,5518 g verbrauchten 2,55 ccm n/1-Salzsäure.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_{10}Na_2$:		Gefunden:
Na	10,74	10,63 %.

3-Brombicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7,



10 g Mononatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters werden in 50 ccm Methylalkohol suspendiert und unter kräftigem Umschütteln mit einer Auflösung von 4 g Brom (2 Atome) in 15 ccm Methylalkohol tropfenweise versetzt. Das Salz geht allmählich in Lösung und nach kurzer Zeit be-

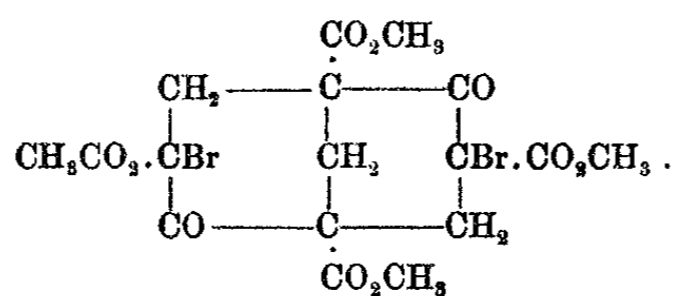
ginnt die Abscheidung des Brom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters, der abgesogen mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Gut ausgebildete Rhomboeder vom Schmp. 154°. Ausbeute 9 g. Die Monobromverbindung löst sich in Ammoniak und verdünnter Natronlauge und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

Die Brombestimmung wurde nach dem von K. H. Meyer¹⁾ zur Titration von α -Bromketonen angewandten Verfahren ausgeführt:

0,2681 g verbrauchten 11,28 ccm n/10-Thiosulfat.

Berechnet für $C_{17}H_{10}O_{10}Br$:	Gefunden:
Br 17,26	16,81 %.

3,7-Dibrombicyclo-[1, 3, 3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7,



10 g Dinatriumsalz des Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters werden in 30 ccm Methylalkohol suspendiert und unter Eiskühlung und kräftigem Umschütteln allmählich mit einer eiskalten Lösung von 9,3 g Brom (5 Atome) in 30 ccm Methylalkohol versetzt. Das Dinatriumsalz verschwindet vollständig und nach etwa 5 Minuten scheidet sich die Dibromverbindung als krystallinisches Pulver ab. Sie wird abgesogen mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol oder Xylol umkrystallisiert. Der Dibrom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester bildet farblose Prismen, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen. Hierbei entweicht elementares Brom und der Rückstand besteht aus dem Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester. Auch beim Kochen mit Natrium und Zinkstaub in Xylollösung geht die Dibromverbindung in den tricyklischen Ester über. Beim Kochen mit Zinkstaub und

¹⁾ Ann. Chem. 380, 217 (1911).

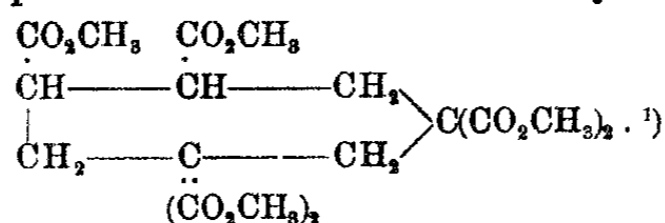
Alkohol wird dagegen der Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester zurückgebildet. Die Dibromverbindung ist unlöslich in Ammoniak und Alkalien und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, wodurch sie sich von der ihr sonst sehr ähnlichen Monobromverbindung unterscheidet.

- I. 0,1794 g gaben 0,2234 g CO₂ und 0,0550 g H₂O.
 II. 0,4791 g verbrauchten 34,6 ccm n/10-Thiosulfat.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₁₀ Br ₂ :	Gefunden:	
		I.	II.
C	37,65	37,25	— %
H	3,35	3,31	— „
Br	29,49	—	28,86 „.

Aufspaltung des Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters mit Natriummethylat:

Cycloheptan-hexacarbonsäuremethylester,



10 g Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester werden mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol 1/2 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Der gebildete Cycloheptan-hexacarbonsäureester wird abgesogen, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Erhalten etwa 11 g. Die Umwandlung verläuft also quantitativ.

Der Ester ist leicht löslich in Chloroform und Aceton (im Gegensatz zum Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester), schwerer in Eisessig, Amylalkohol und Xylol, in der Kälte fast unlöslich in Methyl- und Athylalkohol. Aus Amylalkohol erhält man ihn in weißen Nadeln, aus Methyl- oder Äthylalkohol in schönen, großen Prismen, die bei 128° schmelzen. Der Ester ist unlöslich in Alkalien und gibt keine Eisenchloridreaktion.

- 0,1928 g gaben 0,3622 g CO₂ und 0,1010 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₂₀ O ₁₂ :	Gefunden:	
C	51,11	51,25	%
H	5,87	5,86	„.

¹⁾ Über die beiden weiteren möglichen Formulierungen des Cycloheptan-hexacarbonsäureesters vgl. den theoretischen Teil.

Methoxylbestimmung nach Kirpal und Bühn.

0,2347 g verbrauchten 30,85 ccm n/10 Silbernitrat.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_8(OCH_3)_6$:	Gefunden:
OCH_3 41,71	40,79 %.

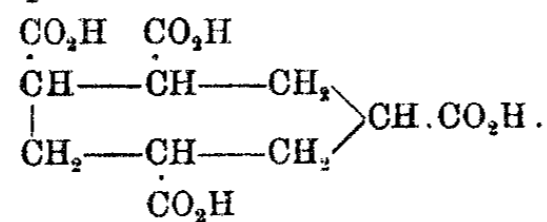
Cycloheptan-hexacarbonsäure.

10 g Cycloheptan-hexacarbonsäureester werden mit 20 g krystallisiertem Barythydrat und 100 ccm Wasser 3 Stunden im Paraffinbad unter kräftigem Rühren auf 105° erhitzt. Das sich abscheidende Bariumsalz wird abgesogen, mit Wasser gewaschen und mit der auf Grund einer Bariumbestimmung berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte wäßrige Lösung der Cycloheptan-hexacarbonsäure wird im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei Temperaturen oberhalb 40° vermieden werden müssen. Die konzentrierte Lösung wird dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure mehrere Tage stehen gelassen, bis sich die Hexacarbonsäure in eine vollkommen trockne, schaumige Masse verwandelt hat. In dieser Form enthält die Säure nach der Analyse 2 Mol. Wasser. Beim Auflösen in Eisessig oder Eisameisensäure scheidet sich die wasserfreie Säure langsam als feinkristallinisches Pulver vom Schmp. 177° unter Zersetzung ab. Ausbeute 5,2 g. Die Cycloheptan-hexacarbonsäure ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, schwerer in Eisessig und Ameisensäure.

- I. 0,1849 g gaben 0,2933 g CO_2 und 0,0650 g H_2O .
 II. 0,1929 g verbrauchten 6,2 ccm n/2 Lauge.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{13}H_{14}O_{12}$:	I.	II.
C	48,1	43,27	— %
H	3,9	3,93	— „
Äquiv.	60,36	—	62,23 .

Cycloheptan-tetracarbonsäure-1,3,5,6,



5 g Cycloheptan-hexacarbonsäure werden mit 25 ccm Wasser und einer Spur Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt, bis die

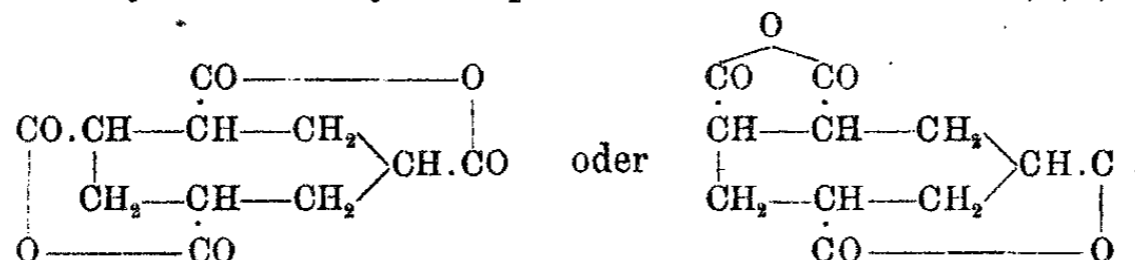
Kohlendioxydentwicklung vollkommen beendet ist. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich die Tetracarbonsäure fest abscheidet. Aus Eisessig oder Eisameisensäure umkrystallisiert, zeigt sie den Schmp. 233°. Ausbeute 2,5 g.

Die Cycloheptan-tetracarbonsäure ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Aceton, Eisessig und Ameisensäure. Sie scheint in verschiedenen stereoisomeren Formen aufzutreten, auf deren Reindarstellung jedoch verzichtet wurde, da theoretisch fünf verschiedene Isomere möglich sind. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht die Cycloheptan-tetracarbonsäure in ein Dianhydrid über.

- I. 0,1835 g gaben 0,3220 g CO₂ und 0,0878 g H₂O.
- II. 0,2206 g verbrauchten 6,45 ccm n/2 Natronlauge.
- III. 0,2940 g verloren bei 240° 0,0378 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₁₁ H ₁₄ O ₈ :	I.	II.	III.
C	48,2	47,87	—	— %
H	5,1	5,35	—	— „
Äquiv.	68,5	—	68,40	— „
2H ₂ O	13,1	—	—	12,86 „

Dianhydrid der Cycloheptan-tetracarbonsäure-1,3,5,6,



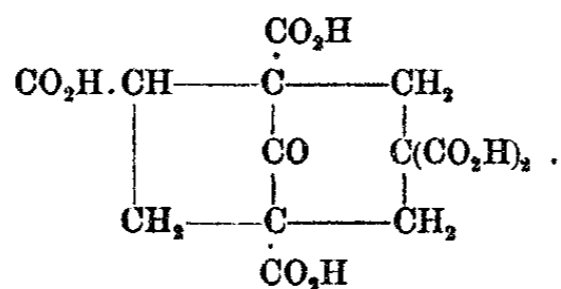
Leichter wie durch direktes Erhitzen bildet sich das Dianhydrid der Cycloheptan-tetracarbonsäure durch Kochen mit Acetylchlorid. 2 g Cycloheptan-tetracarbonsäure werden mit 10 g Acetylchlorid auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Salzsäureabspaltung gekocht. Die nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids zurückbleibende Krystallmasse wird aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Schmp. 197—198°. Das Anhydrid ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Eisessig, Ameisensäure und Essigsäureanhydrid. In Wasser und Sodalösung löst es sich nicht.

- 0,1524 g gaben 0,3084 g CO₂ und 0,0577 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₆ :	Gefunden:
C	55,45	55,22 %
H	4,23	4,24 „

Verseifung des Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureesters mit Barytwasser:

Bicyclo-[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure(?),



5 g Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäureester werden unter kräftigem Rühren mit 10 g Barythydrat und 50 ccm Wasser 7 Stunden lang im Paraffinbad auf 105° erhitzt. Es scheidet sich ein Bariumsalz ab, das mit der dem Bariumgehalt äquivalenten Menge Schwefelsäure in gelinder Wärme zerlegt wird. Aus der filtrierten Lösung erhält man beim Eindampfen die Säure als zähflüssigen Syrup, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Krystallisation aus Eisameisensäure erhält man schön ausgebildete, durchsichtige Prismen, die bei 184—185° unter Zersetzung schmelzen. Erhalten 3 g.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Aceton, Ameisensäure und Essigester schwer löslich. Beim Erhitzen auf 240° spaltet sie 2½ Moleküle Kohlendioxyd, aber kein Wasser ab. Nach obiger Formel sollte man die Abspaltung von drei Molekülen Kohlendioxyd erwarten.

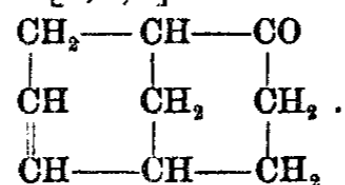
- I. 0,1682 g gaben 0,2798 g CO₂ und 0,0499 H₂O.
 II. 0,1312 g verbrauchten 3,8 ccm n/2 Lauge.
 III. 0,2034 g verloren bei 240° 0,0641 g CO₂.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ O ₁₁ :	Gefunden:			%
		I.	II.	III.	
C	45,35	45,38	—	—	°/o
H	3,5	3,32	—	—	„
Äquiv.	68,8	—	69,05	—	„
3 CO ₂	38,36	—	—	31,51	„.

Nachtrag bei der Korrektur. Während der Drucklegung der vorstehenden Abhandlung habe ich in Gemeinschaft mit Herrn G. Klösgen noch einige weitere Abkömmlinge des Bicyclononans: das Bicyclononen-6-on-2, das 2,6-Diamino-bicyclononan und das 2-Amino-bicyclononen-6

dargestellt. Ihre Beschreibung möge an dieser Stelle erfolgen, da sich später schwerlich eine Gelegenheit zur Veröffentlichung dieser Ergebnisse finden wird.

Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-on-2,



10 g Bicyclonenol (S. 187) werden in wenig Eisessig gelöst und allmählich mit einer Auflösung von 5,3 g Chromsäureanhydrid (entsprechend $1\frac{1}{10}$ Atom Sauerstoff) in 10 ccm 50 prozent. Essigsäure versetzt. Die Temperatur wird durch Kühlung auf 20—25° gehalten. Nach beendeter Oxydation wird mit Dampf destilliert, das Destillat ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, halbfeste Rückstand wird mit einer Auflösung von 10 g Semicarbazidchlorhydrat, 7,5 g wasserfreiem Natriumacetat in 30 ccm Wasser versetzt, und Alkohol bis zur Mischung hinzugefügt. Das sich nach einigen Tagen abscheidende Semicarbazon wird abgesogen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 190,5—191°.

0,1496 g gaben 28,0 ccm N bei 20° und 761 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₅ ON ₃ :		Gefunden:
N	21,7	21,88 %.

Aus dem Semicarbazon wird das Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-on-2 durch Erwärmen mit 10 prozent. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Es bildet eine weiße, plastische Masse von campherartigem Geruch. Schmp. 82°, Siedep. 213—217°. Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird langsam, Brom in Tetrachlorkohlenstoff momentan entfärbt. Das Bicyclononenon zeigt in noch weit höherem Grade als das Bicyclonenol die Eigenschaft, sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zu oxydieren.

0,2147 g gaben 0,6220 g CO₂ und 0,1730 g H₂O.

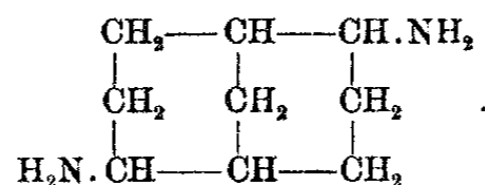
Berechnet für C ₉ H ₁₂ O:		Gefunden:
C	79,4	79,04 %
H	8,89	9,01 " "

Die in üblicher Weise gewonnene Cinnamylidenverbindung des Bicyclononens bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbliche Nadeln vom Schmp. 117°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe.

0,1570 g gaben 0,4957 g CO₂ und 0,1010 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ O:		Gefunden:
C	86,35	86,13 %
H	7,24	7,19 „

trans-2,6-Diaminobicyclo-[1,3,3]-nonan,



Das 2,6-Diaminobicyclononan wurde aus dem Dioxim des Bicyclononandions durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen. Die Reduktion des Dioxims verläuft insofern anders als diejenige des Bicyclononandions selbst, als nur ein einziges Reduktionsprodukt und zwar das dem trans-Bicyclononandiol-2,6 in stereochemischer Hinsicht entsprechende trans-2,6-Diamino-bicyclononan entsteht. Die gleiche Lagerung der Hydroxyl- und Amino-gruppen in beiden Verbindungen folgern wir aus dem gleichartigen Verhalten derselben bei der Wasser- und Ammoniak-abspaltung. Dieselbe führt in beiden Fällen nicht bis zum Bicyclononadien, sondern bleibt nach der Abspaltung von 1 Mol. Wasser bzw. Ammoniak stehen unter Bildung des Bicyclononen-6-ols-2 bzw. des 2-Aminobicyclononens-6. Ein Erklärungsversuch für dieses auffallende Verhalten wurde bereits im theoretischen Teil gegeben.

10 g Bicyclononandion-dioxim werden in 250 ccm absoluten Alkohols gelöst, und in die siedende Lösung allmählich 25 g Natrium eingetragen, wobei die Temperatur des Ölbadens bis auf 150° gesteigert wird, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist. Hierauf wird der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert und der feste Rückstand mit überhitztem Dampf von 160—170° destilliert und das übergehende Diaminobicyclononan in überschüssiger vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung bleibt das Dichlorhydrat des 2,6-Diamino-bicyclononans als

bräunlich gefärbte Krystallmasse (15,2 g) zurück und wird durch Verreiben und Waschen mit Alkohol gereinigt; erhalten 11,8 g = 90,7 % der Theorie. Es bildet ein farbloses, nicht hygroskopisches Krystallpulver.

Zur Gewinnung des freien Diamino-bicyclononans werden 5 g des salzsauren Salzes mit 7,5 g fein gepulvertem, frisch geschmolzenem Ätzkali gemischt und in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage der Vakuumdestillation unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 210° geht das Diamino-bicyclononan unter 28 mm Druck zwischen 140 und 147° als farbloses, dickflüssiges Öl über. Durch nochmalige Destillation über Bariumoxyd wird es völlig rein und wasserfrei gewonnen. Die Ausbeute ist quantitativ. Das 2,6-Diamino-bicyclononan bildet eine durchsichtige, krystallinische Masse vom Siedep.₁₄ 125—130°. Es besitzt einen stark basischen Geruch und zerfließt an der Luft rasch unter Aufnahme von Wasser.

- I. 0,2698 g gaben 43,6 ccm N bei 16° und 758 mm.
 II. 0,2497 g verbrauchten 31,9 ccm n/10-Salzsäure.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₉ H ₁₈ N ₂ :	I.	II.
N	18,6	19,04	— %
Äquiv.	77,1	—	78,08 .

Die Diacetylverbindung entsteht leicht beim Vermischen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (3 Mol.). Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther oder Essigsäureanhydrid büschelförmig angeordnete, glänzende Nadeln vom Schmp. 214°.

- I. 0,1884 g gaben 0,3301 CO₂ und 0,1262 g H₂O.
 II. 0,2313 g „ 23,5 ccm N bei 24° und 765 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₃ H ₂₂ O ₂ N ₂ :	I.	II.
C	65,5	65,07	— %
H	9,3	10,2	— „
N	11,76	—	11,8 „ .

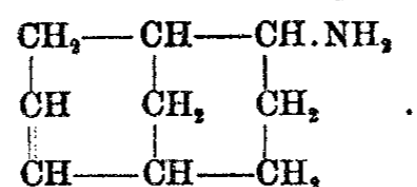
Die Dibenzoylverbindung wird aus dem salzsauren Salz durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnen. Nach dem Krystallisieren aus Eisessig bildet sie undeutliche Krystalle vom Schmp. 351° (korr.).

206 H. Meerwein: Bicyclononan u. Abkömmlinge.

0,1172 g gaben 0,3303 g CO₂ und 0,0831 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₆ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	76,2	76,8%
H	7,2	7,9 „

2-Amino-bicyclo-[1,3,3]-nonen-6,



24 g des salzsauren Diamino-bicyclononans werden in Portionen von 6 g in kleinen Rundkölbchen unter ständigem Schütteln über freier Flamme erhitzt, bis die gesamte Substanz an die Kolbenwandungen sublimiert ist. Die braungefärbte Masse wird in wenig Wasser aufgenommen und nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge mit Dampf destilliert. Das mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige 2-Amino-bicyclononen-6 wird in überschüssiger Salzsäure aufgefangen. Das beim Eindampfen der salzsauren Lösung zurückbleibende salzsaure Salz wird nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung mit überschüssigem pulverisiertem Ätzkali im Vakuum destilliert, wobei ein farbloses, mit Wassertropfen vermischtes Öl übergeht. Dasselbe wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung scharf über Ätzkali getrocknet, und das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Öl zweimal im Vakuum über Bariumoxyd destilliert.

Man gewinnt so das 2-Amino-bicyclononen-6 als farblose, durchscheinende, krystallinische Masse vom Schmp. 37,5° und dem Siedep.₁₇ 104°. Beim Aufbewahren zerfließt es rasch infolge von Autoxydation zu einem gelben Öl. Das Amino-bicyclononen besitzt einen stark basischen, gleichzeitig an Coniin und Nicotin erinnernden Geruch. In Wasser ist es wenig löslich. In schwefelsaurer Lösung wird es von Kaliumpermanganat augenblicklich oxydiert.

I. 0,1715 g gaben 15,4 ccm N bei 20° und 755 mm.

II. 0,4573 g verbrauchten 33,64 ccm n/10-Salzsäure.

Berechnet für		Gefunden:	
	C ₉ H ₁₅ N:	I.	II.
N	10,2	10,39	— %
Äquiv.	137,1	—	135,9 „

Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle.

Von

B. Rassow und **K. Hoffmann.**

1047

[Aus der technologischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der
Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. August 1922.)

Die technische Darstellung von Schwefelkohlenstoff beruht auf der Einwirkung von Schwefeldämpfen auf glühende Kohle. In der Belieferung mit freiem Schwefel ist die deutsche Industrie aber im weitgehenden Maße auf die Einfuhr aus dem Auslande angewiesen. Es wäre daher von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung, wenn es möglich wäre, aus gebundenem Schwefel, an dem in Deutschland kein Mangel ist, Schwefelkohlenstoff darzustellen, zumal er als Rohstoff der Viscose-seidenindustrie in wachsenden Mengen gebraucht wird. Auch anderen Gebieten der angewandten Chemie, wie der Kautschukindustrie, die beträchtliche Mengen Schwefelkohlenstoff zum Kaltvulkanisieren verarbeitet, und der Schädlingsbekämpfung, wäre mit Verbilligung und größerer Belieferung an Schwefelkohlenstoff gedient. Die deutschen Bodenschätze weisen nun neben nicht eben reichlichen Vorkommen an Sulfiden große Mengen von gebundenem Schwefel in Form von Sulfaten besonders in denen des Magnesiums und Calciums auf.¹⁾ Die Not der Kriegsjahre hat uns gelehrt, wie wir diese Schwefelquellen nutzbar machen können. Durch Reduktion von Magnesiumsulfat mit Kohle²⁾ oder mit Schwefelwasserstoff³⁾, ferner

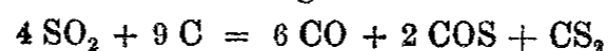
¹⁾ Riesenfeld, dies. Journ. 100, 116 (1920).

²⁾ Bad. Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. Nr. 300763 und Hann. Kaliwerke D.R.P. Nr. 312775.

³⁾ Chem. Fabrik Rhenania D.R.P. Nr. 300716.

durch Glühen von Calciumsulfat für sich¹⁾ oder mit Kohle²⁾ hat man Schwefeldioxyd erzeugt, das meist auf Schwefelsäure oder auch auf freien Schwefel weiter verarbeitet wurde. Es lag daher nahe, die Frage zu prüfen, ob man Schwefeldioxyd unmittelbar, ohne es erst in freien Schwefel überzuführen, zur Schwefelkohlenstoffdarstellung verwenden könnte. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle untersucht.

Wenn Schwefeldioxyd mit glühender Kohle in Berührung kommt, so ist zu erwarten, daß der stark reduzierend wirkende Kohlenstoff den Sauerstoff an sich reißt und Schwefel frei wird. Ist Kohlenstoff im Überschuß zugegen, wäre es wohl möglich, daß Schwefelkohlenstoff entsteht. So hat denn auch Berthelot³⁾ Schwefelkohlenstoff erhalten, als er durch eine Schicht glühender Holzkohle einen mäßig geschwinden Schwefeldioxydstrom leitete. Doch fand er, daß nur ein Teil des frei gewordenen Schwefels wirklich in Schwefelkohlenstoff überging; ein Teil blieb ungebunden oder trat als Kohlenoxysulfid auf. Berthelot glaubte, den Vorgang bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle durch die Gleichung:

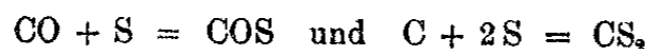


ausdrücken zu können. Da er sich nur auf eine Analyse des Gasmisches beschränkte, gibt er nicht an, welche Mengen freien Schwefels er bekam. Der Berthelotschen Formel entsprechend sind also nur 50% vom Schwefelgehalt des Schwefeldioxyds in Schwefelkohlenstoff umgewandelt. Bei Berücksichtigung des ungebundenen Schwefels wäre demnach der Reaktionsverlauf im Sinne der Schwefelkohlenstoffdarstellung noch ungünstiger.

Nach Berthelots Ansicht verläuft die Reaktion so, daß sich zunächst freier Schwefel und Kohlenmonoxyd bildet:



und daß dann Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff gemäß den Gleichungen:

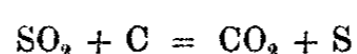


¹⁾ Chem.-Ztg. 39, 282.

²⁾ Bad. Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. Nr. 306313.

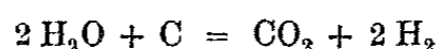
³⁾ Compt. rend. 96, 298 (1886); vgl. auch Régi u. Desjardins, D.R.P. Nr. 36711; Chem. Ind. 1886, 347.

entstehen. Mit dieser Deutung des primären Vorganges — der Reduktion — steht jedoch nicht im Einklang, was Eilvert¹⁾ beobachtete, als er Schwefeldioxyd durch ein rotglühendes Ver-
brennungsrohr bei Gegenwart von nur geringen Mengen Holzkohle leitete. Nur Schwefeldampf und Kohlendioxyd fand er neben unverbrauchtem Schwefeldioxyd. Geringe Mengen von Kohlenmonoxyd glaubte er auf eingedrungene Luft zurückführen zu können, da er ein entsprechendes Volumen Stickstoff gefunden hatte. Das Auftreten von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff hat er nicht beobachtet. Es ist also anzunehmen, daß wegen der geringen Menge der angewendeten Kohle die Einwirkung bei der Reduktion im Sinne der Gleichung:

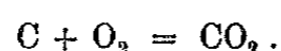


stehen geblieben ist.

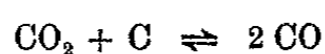
Bei der analogen Reduktion von Wasserdampf durch glühende Kohle²⁾ und der direkten Oxydation von Kohlenstoff durch freien Sauerstoff³⁾ sind Anzeichen gefunden, daß auch hier zunächst die höchste Oxydationsstufe erreicht wird:



und



Erst der überschüssige Kohlenstoff reduziert bei höherer Temperatur in steigendem Maße Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd, so daß sich das Gleichgewicht:



einstellt. Somit ist es nicht verwunderlich, wenn Lipsius⁴⁾ bei den hohen Temperaturen des elektrischen Flambogens aus Kohle und Schwefeldioxyd nur Kohlenmonoxyd und Schwefel erhalten hat.

Wenn also der primäre Vorgang zu Schwefel und Kohlendioxyd führt, so wäre zu untersuchen, wie sich weiterhin das System: Schwefeldampf, Kohlendioxyd und fester Kohlenstoff verhält.

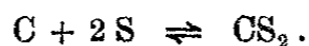
¹⁾ Chem. News 1885, II, 52, 183.

²⁾ Farup, Z. f. anorg. Chem. 50, 276 (1906).

³⁾ Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen 1905, S. 157.

⁴⁾ Lipsius, Ber. 23, 1637 (1890).

Wie schon Berthelot¹⁾ zeigte, ist die Umsetzung von Kohlenstoff mit Schwefel zu Schwefelkohlenstoff niemals vollständig. Er ließ nämlich in zwei konzentrischen Röhren, deren äußere mit Holzkohle beschickt war, Schwefeldampf auf die Kohle einwirken, und gleichzeitig durch die innere leere Röhre Schwefelkohlenstoffdampf strömen, und fand dabei, daß bei der gleichen Temperatur, bei der sich Schwefelkohlenstoff bildet, auch wieder Zerfall eintritt. Es stellt sich also bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff aus Schwefel und Kohlenstoff immer ein Gleichgewicht ein:



Auch Stein²⁾ machte dieselbe Beobachtung. Damit steht im Einklang, daß bei der technischen Darstellung von Schwefelkohlenstoff³⁾ selbst bei der günstigsten Temperatur von 800 bis 900° nur eine Ausbeute von höchstens 90% zu erzielen ist, während ungefähr 10% des angewandten Schwefels ungebunden bleiben.

Aus der Verbrennungswärme haben Favre und Silbermann⁴⁾, Berthelot⁵⁾ und besonders Thomsen⁶⁾ geschlossen, daß Schwefelkohlenstoff eine endotherme Verbindung sei. Nach Thomsens Untersuchungen beträgt die negative Wärmetönung, auf amorphen Kohlenstoff und auf rhombischen Schwefel bezogen, 26010 cal. Doch weist er schon selbst darauf hin⁷⁾, daß die negative Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs auf die Überführung des festen Schwefels in den gasförmigen Zustand zurückzuführen ist. So hat denn auch Koref⁸⁾ ein völlig von Thomsens Befund abweichendes Ergebnis erhalten, als er auf anderem Wege die Wärmetönung der Schwefelkohlenstoffbildung bestimmte. Er untersuchte experimentell den Dissoziationsgrad des Gleichgewichtes:



¹⁾ Compt. rend. 67, 1251 (1869).

²⁾ Dies. Journ. 106, 316 (1869).

³⁾ Vgl. Enzykl. der techn. Chem. 10, 185 (1922).

⁴⁾ Ann. chim. phys. 34, 450.

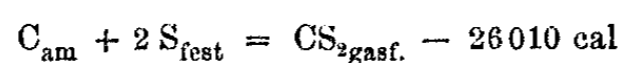
⁵⁾ Ann. chim. phys. [6] 22, 183.

⁶⁾ Ber. 16, 2616 (1883); Th. U. II, 411.

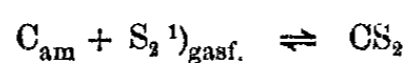
⁷⁾ Th. U. II, 378.

⁸⁾ Z. f. anorg. Chem. 66, 73 ff. (1910).

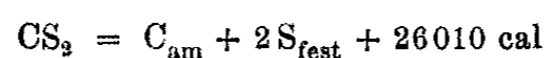
bei Temperaturen zwischen 800° und 1000° und errechnete aus den so erhaltenen Konstanten mit Hilfe der Gleichung der Reaktionsisochore einen positiven Wert von 12500 cal für die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs. Es sind aber ganz verschiedene Grundlagen, auf die Thomsens und Korefs Berechnung sich beziehen. Thomsen hat aus den Verbrennungsprodukten — Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd — den thermischen Gehalt des Schwefelkohlenstoffs berechnet. Die thermischen Daten der schwefelhaltigen Verbrennungsprodukte sind jedoch von der Oxydation des festen Schwefels abgeleitet. Thomsen hat also eine Reaktion:



berechnet, während Koref aus dem Dissoziationsgrad des Gleichgewichtes:



seinen Zahlenwert gewonnen hat. So ist es denn offenbar kein Widerspruch mit Korefs Befund einer positiven Wärmetönung, wenn Schwefelkohlenstoffdampf bei gewöhnlicher Temperatur durch Initialzündung unter Zerfall in Kohlenstoff und festen Schwefel explodiert²⁾, also die Eigenschaft einer endothermen Verbindung (analog C_2H_2) aufweist. Hierbei findet die Umkehrung des von Thomsen berechneten Vorganges:



statt, da die Existenz des zweiatomigen Schwefelmoleküls nur auf Temperaturen über 800° beschränkt ist.

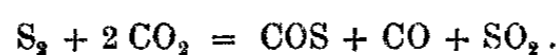
In unserem System ist der durch die Reduktion frei werdende Schwefel auch in Gasform, also der Hauptmenge nach als Molekül S_2 anzunehmen; demnach wäre bei der Einwirkung des frei gewordenen Schwefels auf den überschüssigen Kohlenstoff auf positive Wärmetönung zu rechnen.

Außer mit Kohlenstoff kommt jedoch der freie Schwefel auch mit Kohlendioxyd, das den Sauerstoffgehalt des reduzierten Schwefeldioxyds trägt, in Berührung. Nach Berthelots

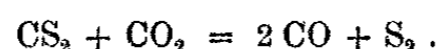
¹⁾ Bei den in Betracht kommenden Temperaturen über 800° liegt nach Deville und Troost [Ann. chim. phys. 58, 257 (1860)] das zweiatomige Molekül S_2 vor.

²⁾ Thorpe, Journ. Chem. Soc. 55, 220 (1889).

Angaben¹⁾ findet auch hier bei Glühhitze Reaktion statt nach der Gleichung:



Ferner zeigten Meyer und Schuster²⁾, daß Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff beim Durchleiten durch glühende Röhren aufeinander einwirken:



Bei der für die Schwefelkohlenstoffbildung günstigsten Temperatur von über 800° können jedoch diese Reaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Denn Kohlendioxyd ist bei dieser Temperatur durch die überschüssige Kohle schon weitgehend zu Kohlenmonoxyd reduziert. Nach Boudouard³⁾ ist in dem System: $CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$ bei 800° das Gleichgewicht bis auf 94% zugunsten des Kohlenmonoxyds verschoben. Allerdings stellt sich das Gleichgewicht langsam ein; doch zeigte sich bei Anwendung von Holzkohle, die auch für eine Darstellung von Schwefelkohlenstoff am geeignetsten wäre, die größte Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. Da nach Korefs Dissoziationsbestimmungen⁴⁾ auch die Einstellung des Schwefelkohlenstoffgleichgewichtes langsam erfolgt, würde sich zur Verwirklichung der gedachten Schwefelkohlenstoffdarstellung aus Schwefeldioxyd die Anwendung eines langsamen Gasstromes empfehlen. Ferner ist die Geschwindigkeit der Kohlendioxydreduktion bei 925° so groß, daß Boudouard bei dieser Temperatur die Bestimmung des Gleichgewichtes mit strömendem Kohlendioxyd vornehmen konnte, während er bei tieferen Temperaturen im stationären System arbeitete. Es ist also bei einer Temperatur zwischen 800° und 900° doch auf beträchtliche Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu rechnen, so daß auch im strömenden System bei Temperaturen über 800° die Reduktion sich dem von Boudouard aus dem stationären System abgeleiteten Betrage annähern wird.

Die Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd ist ein endothermer Prozeß; er verbraucht 38 750 cal.

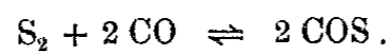
¹⁾ Compt. rend. 96, 298 (1886).

²⁾ Ber. 44, 1831 (1911).

³⁾ Ann. chim. phys. [7] 24, 5 (1901).

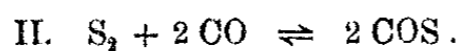
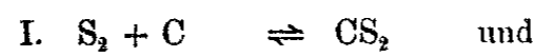
⁴⁾ Z. f. anorg. Chem. 66, 73 (1910).

Schwefeldampf und Kohlenmonoxyd treten aber leicht zu Kohlenoxysulfid zusammen.¹⁾ Die Reaktion ist jedoch — ebenso wie die Bildung von Schwefelkohlenstoff — nicht vollständig; auch Kohlenoxysulfid dissoziiert. Es handelt sich also auch hier um ein Gleichgewicht:



Aus Bestimmungen der Verbrennungswärme hat Thomsen²⁾ die Wärmetönung der Kohlenoxysulfidbildung aus Kohlenmonoxyd und festem Schwefel als positiv mit 8030 cal berechnet, gibt jedoch ferner an, daß „bei Temperaturen, wo der Schwefel als Dampf zugegen ist, die Wärmetönung einen Wert von 12040 cal erreicht“. Woher Thomsen diesen Wert ableitet, ist nicht ersichtlich. Bestimmungen des Dissoziationsgrades von Kohlenoxysulfid sind nicht bekannt. Es ist aber anzunehmen, daß sich aus ihnen eine höhere Bildungswärme errechnen ließe, da Korefs Bestimmungen des Dissoziationsgrades vom Schwefelkohlenstoff einen bei weitem höheren Wert ergeben haben, als sich aus den Verbrennungswärmen errechnet. Sicherlich ist die Wärmetönung der Kohlenoxysulfidbildung (aus Kohlenoxyd und Schwefeldampf) größer als die der Schwefelkohlenstoffbildung, also größer als der von Thomson gefundene Wert von 8030 cal (bzw. 12040 cal), da nach Koref bereits Schwefelkohlenstoff eine Wärmetönung von 12500 cal (auf Schwefeldampf bezogen) hat.

Der bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle frei werdende Schwefel wird also hauptsächlich in zweifacher Weise weiter in Reaktion treten.



Beide Reaktionen sind unvollständig; es bleibt also immer ein gewisser Teil des Schwefels ungebunden; sie führen nur zu einem Gleichgewicht. Beide Produkte: Schwefelkohlenstoff sowie Kohlenoxysulfid dissoziieren mit steigender Temperatur mehr und mehr bis zum völligen Zerfall. Da sie aber in unserem System gleichzeitig zugegen sind, wird das Fort-

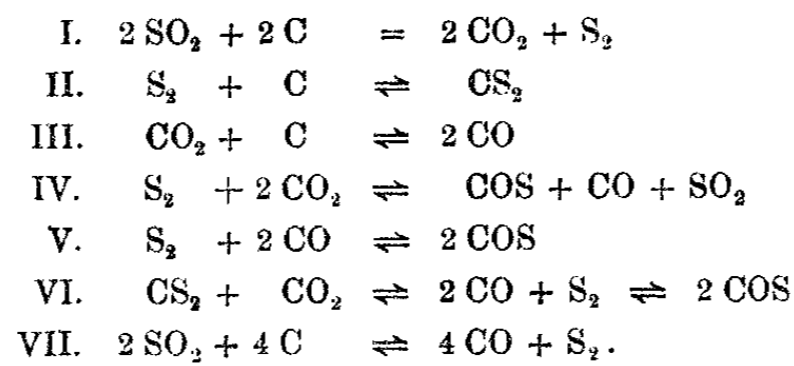
¹⁾ v. Thann, Ann. Chem. Suppl. 5.

²⁾ Ber. 16., 1618 (1883).

schreiten der Dissoziation langsamer erfolgen, als die jedes Stoffes für sich, weil sowohl durch Spaltung von Schwefelkohlenstoff, als auch von Kohlenoxysulfid das gleiche Dissoziationsprodukt: Schwefeldampf S_2 gebildet wird.

Die Bildung von Kohlenoxysulfid in unserem System ist jedoch offenbar begünstigt. Während Schwefelkohlenstoff aus Schwefeldampf und festem Kohlenstoff entsteht, der zwar im Überschuß zugegen ist, muß doch die Bildung von Kohlenoxysulfid im Vorteil sein, weil sie als Reaktion zweier gasförmiger Stoffe stattfindet. Außerdem ist — weitgehende Reduktion von Kohlendioxyd vorausgesetzt — auch Kohlenmonoxyd in großen relativen Mengen vorhanden; entstehen doch dann aus 1 Mol Schwefeldioxyd 2 Mol Kohlenmonoxyd. Es kommen also auf 1 Mol Schwefeldampf (S_2) 4 Mol Kohlenmonoxyd. Mithin würde schon die Hälfte des Kohlenmonoxyds genügen, um den gesamten frei gewordenen Schwefel für die Bildung von Kohlenoxysulfid zu verbrauchen, wenn diese Reaktion allein stattfände. Auch bei nicht vollständiger Reduktion von Kohlendioxyd ist also eine im Verhältnis zum Schwefeldampf überwiegende Menge Kohlenmonoxyd zugegen. Das Auftreten von Schwefelkohlenstoff ist aber trotzdem möglich, da ja die Bildung von Kohlenoxysulfid nie vollständig ist, also immer Schwefel ungebunden bleibt, der dann für Schwefelkohlenstoff verfügbar ist. Schreitet zudem die Dissoziation von Kohlenoxysulfid mit steigender Temperatur weiter fort, so kann sich mehr Schwefelkohlenstoff bilden — unter der Voraussetzung, daß die Dissoziation von Schwefelkohlenstoff langsamer zunimmt, als die von Kohlenoxysulfid, da dessen Bildungswärme größer ist als die von Schwefelkohlenstoff, für die Thomsen sogar negative Werte angibt — bis auch dessen Dissoziation merklich einsetzt. Schließlich ist zu bedenken, daß beim Eintritt des Schwefeldioxydstromes in die glühende Kohleschicht zunächst kein Kohlenmonoxyd zugegen ist, also der Schwefel schon mit Kohle zu Schwefelkohlenstoff zusammentreten kann, während erst die Reduktion zu Kohlenmonoxyd einsetzt. Doch stört hierbei die Gegenwart von Kohlendioxyd, das weder gegen Schwefeldampf, noch gegen Schwefelkohlenstoff indifferent ist, aber offenbar nicht so lebhaft wie das ungesättigte Kohlenmonoxyd auf Schwefeldampf einwirkt.

Es kommen also bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle folgende Reaktionen zur Geltung:



Eine Beurteilung des Vorherrschens der einen oder der anderen Reaktion, die voneinander teils abhängig, teils unabhängig sind, ist möglich.

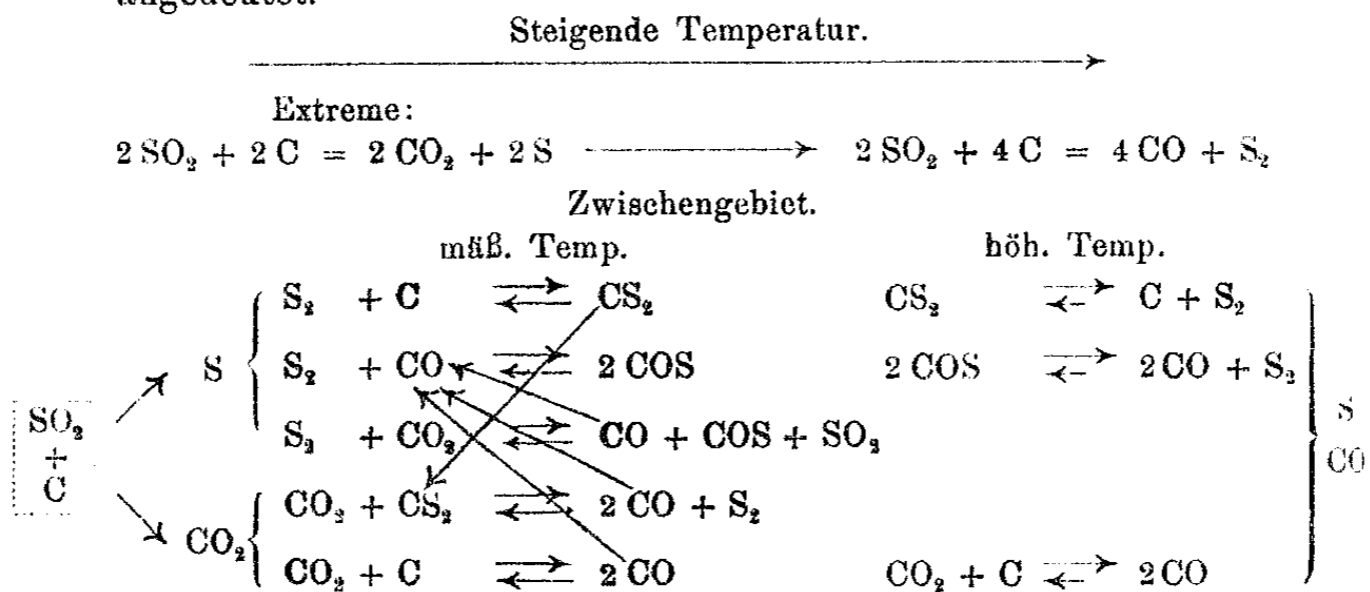
Der primäre Vorgang (Gleichung I): die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Schwefeldioxyd wird oberhalb einer gewissen Temperatur vollständig sein, da (der Voraussetzung gemäß) Kohlenstoff im Überschuß vorhanden ist; auch würde daran entsprechend Gleichung IV nachgeliefertes Schwefeldioxyd nichts ändern können. Dagegen ist die Schwefelkohlenstoffbildung, die Gleichung II wiedergibt, unvollkommen: bei mäßiger Temperatur verläuft sie zu träge; außerdem sorgt der Einfluß der Gleichung VI dafür, daß bereits entstandener Schwefelkohlenstoff durch Kohlendioxyd in freien Schwefel und Kohlenmonoxyd verwandelt wird, die unter sich weiter zu Kohlenoxysulfid (nach Gleichung V) zusammentreten werden. Mit steigender Temperatur wird zwar die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmen, aber auch die Dissoziation des Schwefelkohlenstoffs mehr und mehr sich geltend machen. Die durch Gleichung II dargestellte Reaktion kann also nur zu einem Optimum der Schwefelkohlenstoffbildung führen.

Das Gleichgewicht III wird trotz des Überschusses an Kohlenstoff erst bei höheren Temperaturen vollständig sein. Kohlendioxyd ist (nach Boudouard) bei 650° noch zu 61 Vol.-Proz. vorhanden, bei 800° jedoch nur noch zu 7%. Infolge der Zunahme des Kohlenmonoxyds im Gasgemisch würde somit die Gleichung V immer größeren Einfluß gewinnen, wenn nicht gleichzeitig mit steigender Temperatur der Zerfall des Kohlenoxysulfids merklicher würde. Aber das Auftreten von Kohlenoxysulfid ist auch bei mäßiger Temperatur sicherlich

bereits sehr beträchtlich, da es ja nach IV und VI ebenfalls entsteht.

Gleichung VII stellt schließlich den Reaktionsverlauf bei hohen Temperaturen dar; nur freier Schwefel und Kohlenmonoxyd sind die Endprodukte der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle.

Durch folgendes Schema seien die gegenseitige Beeinflussung der Reaktionen und die Gebiete ihres Vorherrschens angedeutet.



Zu welchem Ergebnis, insbesondere zu welcher Verteilung des aus dem reduzierten Schwefeldioxyd stammenden Schwefels: auf Schwefelkohlenstoff, auf Kohlenoxysulfid oder auf ungebundenen Schwefel, wirklich die bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auftretenden Reaktionen führen, konnte nur das Experiment lehren.

Vorversuche.

Um nachzuweisen, ob überhaupt die Bildung von Schwefelkohlenstoff erfolgt, wurde ein Schwefeldioxydstrom durch eine Schicht entwässerter glühender Holzkohle geleitet. Die Temperatur wurde im Gasofen von beginnender Rotglut bis zur höchst erreichbaren Glühhitze variiert, die jedoch noch nicht den Schmelzpunkt des Hartglases erreichte. Das ausströmende Gasgemisch wurde in einem Liebigschen Kühler vorgekühlt, wobei sich freier Schwefel absetzte, und trat dann in eine Kolonne waschflaschenartig hergerichteter Reagenzgläser ein, die mit Eis-Kochsalzmischung auf ungefähr -20° gekühlt

waren, so daß zwar Schwefelkohlenstoff, aber nicht Kohlenoxysulfid, das bei $-47,5^{\circ}$ siedet, kondensiert werden konnte. Obwohl die Kohle längere Zeit im lebhaften Stickstoffstrom entwässert worden war, bis keine Spur von Kondenswasser an dem kalten Ende der Röhre mehr zu beobachten war, trat unmittelbar nach dem Einleiten des Schwefeldioxyds wieder Wasserabscheidung auf. Das Reaktionsgas hatte deutlich Schwefelwasserstoffgeruch. Die Holzkohle mußte also trotz des Ausglühens im Stickstoffstrom noch beträchtliche Mengen von wasserstoffhaltigen Substanzen enthalten, die mit dem Schwefeldioxyd oder mit den durch seine Reduktion entstehenden Produkten teils Wasser, teils Schwefelwasserstoff gebildet hatten; auch wurde freier Wasserstoff im Endgas gefunden. Schwefelkohlenstoff war nicht nachzuweisen. Daher wurde bei den nächsten Versuchen im Chlorstrom geglühte Holzkohle verwendet und für völlige Trockenheit des Stickstoffs, der zum Ausspülen des Rohres vor der Reaktion diente, und des Schwefeldioxyds gesorgt. So gelang es denn, Schwefelkohlenstoff bei Anwendung mäßiger Strömungsgeschwindigkeit und lebhafter Rotglut zu erhalten. Nach der Kondensation des freien Schwefels und des Schwefelkohlenstoffs war das Restgas geruchlos und brennbar; beim Annähern eines brennenden Spanes entzündete es sich und brannte mit blauer Flamme, wobei sich Schwefel als Ring in der Nähe der Ausströmungsöffnung absetzte, mit Luft gemischt explodierte das Gas kräftig: Zeichen für die Anwesenheit von Kohlenoxysulfid. Bei lebhafterer Strömungsgeschwindigkeit fanden sich auch bei höherer Temperatur fast ausschließlich Kohlendioxyd und Schwefel, entsprechend Bilvarts¹⁾ Befund. Für eine exakte Verfolgung des Reaktionsverlaufes konnte jedoch die Kondensation nicht genügen, es mußte daher zunächst eine Methode gesucht werden, die sämtliche Reaktionsprodukte quantitativ zu bestimmen gestattet.

Analytisches.

Wenn man Schwefeldioxyd auf glühende Kohle einwirken läßt, ist ein Gasgemisch als Reaktionsprodukt zu erwarten, das aus Schwefeldämpfen, Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlen-

¹⁾ Chem. News 1885, II, 52, 183.

stoffdämpfen, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd besteht. Schwefeldämpfe sind daraus leicht durch Kondensation oder Filtration zu entfernen und durch Wägung zu bestimmen. Jedoch machte es erhebliche Schwierigkeiten, eine exakte Methode zur Trennung der vier anderen Bestandteile zu finden, um die Zusammensetzung des entstehenden Gasgemisches zu ermitteln. Der nächstliegende Weg: die volumetrische Gasanalyse konnte nicht zum Ziele führen. Kohlenoxysulfid reagiert¹⁾ mit Wasser, als Absperrflüssigkeit wäre also nur Quecksilber in Betracht gekommen, dessen Beschaffung in solchen Mengen aber nicht möglich war. Außerdem wäre eine teilweise Kondensation der Schwefelkohlenstoffdämpfe zu befürchten gewesen. Diese Schwierigkeiten hätten sich vielleicht dadurch vermeiden lassen, daß zwischen Gasometer und Reaktionsrohr unmittelbar hinter dem Ofen von Zeit zu Zeit eine Probe des Gasgemisches entnommen wäre, um sie über Quecksilber aufzufangen. Aber auch dann mußte eine rein gasanalytische Methode versagen, weil es an spezifischen Absorptionsmitteln für die Trennung von Kohlenoxysulfid, Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd fehlt. Denn wäßrige Kalilauge, das übliche Absorptionsmittel für Kohlendioxyd, reagiert auch mit Kohlenoxysulfid und zwar unter Bildung von Kaliumcarbonat und Kaliumsulfid²⁾; andererseits ist sie auch gegen Schwefelkohlenstoff nicht indifferent, sondern gibt damit Kaliumcarbonat und Kaliumdithiocarbonat.³⁾ Alkoholische Kalilauge, die unter der bekannten Xanthognatreaktion⁴⁾ Schwefelkohlenstoff absorbiert, führt auch nicht zu einer Trennung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid, weil dieses in analoger Weise unter Bildung von aethyl-thiokohlensaurem Kalium absorbiert wird.⁵⁾

Berthelot hat auf die verschiedenen Einwirkungsgeschwindigkeiten der eben angeführten Reagenzien eine Trennung aufzubauen versucht. Er hat Kohlendioxyd durch

¹⁾ Than, Jahresber. 1867, 155.

²⁾ Treadwell, Quant. Analyse 1917, 652.

³⁾ $3\text{CS}_2 + 6\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{K}_2\text{CS}_2$ Berzelius, nach Beilstein I., 879.

⁴⁾ Zeise, Berz. Jahresber. 3, 80 (1824).

⁵⁾ Klason, dies. Journ. 36, 64 (1887).

verdünnte und Kohlenoxysulfid durch konzentrierte wäßrige Kalilauge, danach Schwefelkohlenstoff durch konzentrierte alkoholische Kalilauge und schließlich Kohlenmonoxyd durch Kupferchlorürlösung absorbiert. Jedoch bezeichnet er selbst diese Methode als sehr wenig zuverlässig.¹⁾ Die Menge des frei gewordenen Schwefels hat er nicht bestimmt.

Die Methode ist neuerdings von A. Stock und Mitarbeitern feiner ausgearbeitet worden²⁾; man bedarf jedoch zur Vollen- dung einer Analyse eines Zeitraumes von 3 Tagen; wir ziehen aus diesem Grunde und auch wegen der größeren Genauigkeit der CS₂-Bestimmung das unten beschriebene Verfahren vor.

Auch gegen Ammoniak verhalten sich Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff so ähnlich, daß keine Trennung damit zu erreichen ist: Kohlenoxysulfid ergibt thiocarbamidsaures Ammon³⁾, Schwefelkohlenstoff dithiocarbamidsaures Ammon.⁴⁾

Silbernitrat oder essigsäures Blei in neutraler oder saurer Lösung geben mit Kohlenoxysulfid ebenso wie mit Schwefelkohlenstoff Schwefelsilber und Schwefelblei; desgleichen fällt, wie der Versuch ergab, Kohlenoxysulfid aus einer alkoholischen, mit einigen Prozent Anilin versetzten, auf 60° erwärmten Silbernitratlösung, die Schmitz-Dumont⁵⁾ als gutes Absorptionsmittel für Schwefelkohlenstoffdämpfe aus Gasen angibt, ebenso Schwefelsilber aus wie Schwefelkohlenstoff. Es stellte sich dabei ferner heraus, daß Kohlenoxysulfid von diesem Reagens mit großer Begierde absorbiert wird, so daß auch für Kohlenoxysulfid allein ein gutes Absorptionsmittel gegeben wäre.

Auch andere in der Literatur angegebene Mittel, Schwefelkohlenstoff aus Gasgemischen zu entfernen, wurden auf ihre Brauchbarkeit für die quantitative Bestimmung untersucht: wie Kautschukschnitzel, Baeyer-Kohle⁶⁾ und Alkalizellulose⁷⁾, jedoch ohne befriedigenden Erfolg. Nur ein Reagens bildete mit dem einen der beiden so ähnlichen Gase eine gut definierte Verbindung, ohne mit dem anderen zu reagieren. Es ist Tri-

¹⁾ Ann. chim. phys. 30, 554 (1883). ²⁾ Ber. 52, 672 (1919).

³⁾ $\text{COS} + 2\text{NH}_3 = \text{O} : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{SNH}_2$.

⁴⁾ $\text{CS}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{S} : \text{C} \begin{matrix} \text{SNH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, Zeise, Berz. Jahresber. 4, 96 (1825).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1897, I, 510. ⁶⁾ D.R.P. Nr. 290556 u. 310092.

⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1913, II, 1003.

äthylphosphin, das mit Schwefelkohlenstoff ein Additionsprodukt¹⁾ ergibt, ohne Kohlenoxysulfid zu binden.²⁾ Da uns dieses Reagens nicht in so großen Mengen zur Verfügung stand, um eine Absorptionspipette zu füllen, und da sich bei der Addition ein kristallisierter, gut wägbare Körper abscheidet, wurde auf eine rein gasanalytische Methode verzichtet und eine gewichtsmäßige Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd durchgeführt.

Zuvor wurde der Schwefeldampf zur Kondensation gebracht; das Gas wurde dann durch eine Lösung von Triäthylphosphin im fünffachen Volumen absoluten Äther geleitet. In lebhafter, durch die Verdünnung gemäßigter Reaktion bildet sich das schön rote kristallisierte Additionsprodukt.³⁾ Schon geringe Spuren färben die ätherische Lösung rosa, ehe noch die Abscheidung der Kristalle erfolgt. Zur Bestimmung wurden die roten Kristalle von überschüssigem Triäthylphosphin getrennt, im Goochtiigel mit Wasser gewaschen und scharf abgesaugt, bis der durchdringende Geruch des freien Phosphins verschwunden ist, und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Das Gas besteht nunmehr nur noch aus Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, deren Trennung keine weiteren Schwierigkeiten macht; kommt es doch nur darauf an, Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd zu scheiden; dieses Ziel wäre leicht durch das oben erwähnte Absorptionsmittel für Kohlenoxysulfid erreicht: anilinhaltige alkoholische Silbernitratlösung bei 60°. Jedoch bot eine Angabe von Treadwell⁴⁾ eine vorteilhaftere Methode, weil sie gleichzeitig Kohlendioxyd zu absorbieren und zu bestimmen gestattet, ein wesentlicher Vorzug im Sinne der Vereinfachung der Apparatur. Diese Methode beruht auf der bereits erwähnten Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf konzentriertes Ammoniak; es bildet sich thiocarbamidsaures Ammon. Dem konzentrierten Ammoniak ist jedoch Calciumchloridlösung zugesetzt; es wird

¹⁾ A. W. Hofmann, Ber. 13, 1732 (1880); Ann. Chem. Suppl. 1, 26 (1861).

²⁾ A. W. Hofmann, Ber. 2, 73 (1869).

³⁾ $(C_2H_5)_3P-CS_2$, Hantzsch, Ber. 40, 1513 (1907).

⁴⁾ Treadwell, Quant. Analyse 1917, 654.

also auch Kohlendioxyd unter Bildung von Calciumcarbonat (oder zunächst carbamidsaurem Ammon) absorbiert. Versetzt man nun nach Beendigung des Versuchs die Absorptionsflüssigkeit mit einer neutralen Wasserstoffsperoxydlösung, erwärmt und hält einige Zeit auf Siedetemperatur, so wird das thiocarbamidsaure Ammon zu Ammoniumsulfat und Ammoniumcarbonat oxydiert; da Ca^{++} -Ionen zugegen sind, fällt Calciumcarbonat aus, ebenso wie aus dem durch Siedehitze zersetzten carbamidsauren Ammon. Der Niederschlag wird abfiltriert mit ausgekochtem (CO_2 -freien) Wasser gründlich gewaschen, in gemessener Menge $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure gelöst und mit $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert.

Da 1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl 0,022 g Kohlendioxyd entsprechen, ergibt die Multiplikation der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter HCl mit 0,022 das Kohlendioxyd in Gramm. Das Kohlendioxyd stammt aber sowohl aus der Oxydation von Kohlenoxysulfid, als auch aus dem freien Kohlendioxyd; zur Berechnung des freien Kohlendioxyds muß daher von dieser Zahl die dem Kohlenoxysulfid äquivalente Menge abgezogen werden (siehe unten).

Das Filtrat enthält Calcium- und Ammoniumsulfat. Nach Einengen zum Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks und Ansäuern mit Salzsäure wird SO_4 in bekannter Weise als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

Der Schwefelgehalt aus COS ergibt sich dann durch Multiplikation mit dem Faktor 0,1374; denn

$$\text{BaSO}_4 : \text{S} = 233,49 : 32,06 = 0,1374.$$

Daraus folgt für COS:

$$\text{COS} : \text{S} = 60,06 : 32,06,$$

oder auf BaSO_4 bezogen:

$$\text{COS} = \frac{0,1374 \cdot 60}{32} = 0,2576 \text{ BaSO}_4.$$

Also die gefundene Anzahl Gramm Bariumsulfat mit 0,2576 multipliziert, ergibt die Menge Kohlenoxysulfid in Gramm.

Da bei der Oxydation des thiocarbamidsauren Ammons durch Wasserstoffsperoxyd eine dem Kohlenoxysulfid äquivalente Menge Kohlendioxyd entsteht, gilt die Proportion:

$$\text{COS} : \text{CO}_2 = 60 : 44.$$

Daraus folgt:

$$\text{CO}_2 = \frac{44}{60} \cdot \text{COS}.$$

Da aber

$$\text{COS} = 0,2576 \text{ BaSO}_4$$

war, ergibt sich

$$\text{CO}_2 = \frac{44 \cdot 0,2576}{60} \cdot \text{BaSO}_4,$$

oder

$$\text{CO}_2 = 0,1889 \text{ BaSO}_4.$$

Diese Menge Kohlendioxyd wird, wie oben erwähnt, von dem durch Titration gefundenen Werte abgezogen, um das freie Kohlendioxyd zu finden.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes an Kohlenmonoxyd im Endgas, das nur noch aus diesem Gase und aus dem vom Nachspülen stammenden Stickstoff besteht und über Wasser aufgefangen wurde, wird in bekannter Weise mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ausgeführt. Da das Volumen des Endgases bekannt ist, ergibt die Berechnung leicht das Volumen und unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur und des Druckes das Gewicht des Kohlenmonoxyds.

Um die Vollständigkeit der Absorption zu prüfen, wurde zunächst die Bestimmung einer bekannten Menge Schwefelkohlenstoff, mit der ein Stickstoffstrom beladen war, ausgeführt. Dazu wurde trockner, sauerstoffreier Stickstoff in mäßiger Geschwindigkeit durch eine tarierte Menge Schwefelkohlenstoff geleitet und in zwei Absorptionsgefäßen von der auf Seite 227 beschriebenen Form mit ätherischer Triäthylphosphinlösung gewaschen. Augenblicklich bildeten sich in der Zuleitungsröhre rote Kristalle, die sie nach kurzer Zeit verstopften. Daher wurde bei dem nächsten Versuch die Absorptionsflüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern Wasser unterschichtet; schon bei Beginn des Einleitens stellte sich lebhaftere Rotfärbung ein, und es setzten sich bald rote Kristalle ab, die sich nach und nach zusammenklumpten, während sich die Gefäßwände mit einem feinen Netzwerk bedeckten. Erst nachdem im ersten Gefäß fast die ganze Flüssigkeit, deren Menge infolge des Abdunstens des Äthers abgenommen hatte, verschwunden war, trat auch im zweiten Gefäß Rötung und schließlich Kristallausscheidung ein, ein Zeichen, daß schon

Schwefelkohlenstoff aus Kohle u. Schwefeldioxyd. 223

ein Gefäß genügt, um bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit, die die gleiche war wie bei den eigentlichen Versuchen, einen Gasstrom quantitativ von Schwefelkohlenstoffdämpfen zu befreien. Die Niederschläge wurden dann im Goochtiiegel gesammelt, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. So wurden unter wechselnden Bedingungen vier Bestimmungen ausgeführt; bei zwei Bestimmungen hatte das Gefäß mit Schwefelkohlenstoff Zimmertemperatur, jedoch war die Dauer des Durchleitens, mithin also auch die absolute Menge des Schwefelkohlenstoffs, verschieden. So wurde gefunden:

Gewichtsverlust des tarierten Schwefelkohlenstoffgefäßes:

1. 0,2418 g 2. 1,2047 g,

Gewicht des Additionsproduktes:

1. 0,6081 g 2. 3,1662 g;

daraus ergibt die Multiplikation mit dem Faktor 0,391:

1. 0,2378 g 2. 1,2380 g,

also

1. 1,8% zu wenig 2. 2,6% zu viel.

Sodann wurde die Konzentration geändert, indem das Schwefelkohlenstoffgefäß einmal bei einer Temperatur von 5°, das andere Mal bei 30° vom Stickstoff durchströmt wurde. So wurde gefunden:

Gewichtsabnahme: 1. 0,1042 g und 2. 0,9432 g.

Additionsprodukt: 1. 0,2734 g „ 2. 2,4447 g.

gleich CS₂ 1. 0,1069 g 2. 0,9559 g.

Statt des Stickstoffs wurde dann ein Gemisch von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, durch eine Waschflasche mit Schwefelkohlenstoff strömend, mit seinen Dämpfen beladen. Das Gasgemisch wurde hergestellt, indem Oxalsäure mit Schwefelsäure zersetzt und der freiwerdende Strom von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd zusammen mit Schwefeldämpfen durch ein rotglühendes Rohr geleitet wurde. Nach v. Thann¹⁾ entsteht aus Kohlenmonoxyd und Schwefel unter diesen Bedingungen Kohlenoxysulfid; jedoch bleibt ein Teil des Kohlenmonoxyds und des Schwefels ungebunden. Letzterer

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 5, 236; Jahresber. 1867, 155.

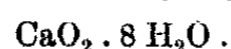
wurde durch Filtration im Glasrollrohr zurückgehalten. (Durch einen besonderen Versuch ergab sich, daß kein Schwefelkohlenstoff gebildet wird). Die Bestimmungen zeigen, daß die Absorption des Schwefelkohlenstoffs durch die Anwesenheit von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd nicht beeinträchtigt wird; statt

wurden	0,8572 g	und	1,0781 g
wiedergefunden.	0,8694 g	„	1,0932 g

Um die ammoniakalische Calciumchloridlösung auf ihren Wert als Absorptionsmittel für Kohlenoxysulfid zu prüfen, wurde eine Mischung von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd durch zwei Waschflaschen mit je 60 ccm einer Mischung von 2-n. CaCl_2 und konzentriertem Ammoniak zu gleichen Teilen geleitet; dahinter war eine Wasserflasche mit einer auf 60° erwärmten Alkohol-Anilin-Silbernitratlösung (nach Schmitz-Dumont¹⁾) geschaltet. Bei ungenügender Absorption in den beiden ersten Waschflaschen müßte in der dritten sofort ein Niederschlag von Silbersulfid auftreten. Als nun ein ziemlich lebhafter Gasstrom des Mischgases eingeleitet wurde, zeigte der Unterschied in der Häufigkeit der aufsteigenden Gasblasen an, daß bereits im ersten Gefäß starke Absorption stattfindet, desgleichen, als ein Gasgemenge, das nur aus Kohlenmonoxyd und Kohlenoxysulfid bestand, angewandt wurde. Zunächst bleibt die Flüssigkeit klar und farblos; dagegen bildet sich ein Nebel über der Flüssigkeit der ersten Waschflasche, der jedoch nach einiger Zeit verschwindet, indem gleichzeitig eisblumenähnliche Krystalle von einzelnen Zentren an den Gefäßwänden anschießen; nach einiger Zeit zerfließen sie wieder und die Flüssigkeit trübt sich mehr und mehr und scheidet schließlich einen starken Niederschlag aus. Die zweite Waschflasche ist bisher völlig klar geblieben; erst nachdem eine beträchtliche Gasmenge durchgeleitet ist, beginnt auch hier Nebel- und Niederschlagsbildung; erst dann, wenn sich auch in der zweiten Waschflasche ein beträchtlicher Bodenkörper abgesetzt hat, zeigt sich in der dritten ein Silbersulfidniederschlag.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1897, I, 510.

Bei der Verarbeitung der Absorptionsflüssigkeit wurde beobachtet, daß beim Zugeben der ersten Wasserstoffsperoxydtropfen zu der klar abgesetzten Flüssigkeit nach Verstreichen einer deutlich wahrnehmbaren Zeit eine intensive Gelbfärbung auftritt; gleichzeitig macht sich Erwärmung der Flüssigkeit bemerkbar; doch die Gelbfärbung verschwindet bald wieder, indem gleichzeitig Wolken vom Calciumcarbonat die Flüssigkeit trüben. Auf weitere Zugabe von Wasserstoffsperoxyd tritt wiederum vorübergehend Gelbfärbung auf, bis schließlich keine Änderung mehr erfolgt. Offenbar bilden sich bei der Oxydation des thiocarbamidsauren Ammons farbige Zwischenprodukte, die leicht zerfallen. Wenn also keine neue Gelbfärbung auf Zugabe von Wasserstoffsperoxyd eintritt, ist auf Vollständigkeit der Oxydation zu schließen. Daher wurde bei der Ausführung der eigentlichen Bestimmungen so lange Wasserstoffsperoxyd zugefügt, bis keine Gelbfärbung mehr auftritt. Bei Abwesenheit von Kohlenoxysulfid, also auch bei Abwesenheit von thiocarbamidsaurem Ammon bleibt die Gelbfärbung aus, dagegen fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, wenn man zu einer ammoniakalischen Calciumchloridlösung Wasserstoffsperoxyd zugibt. Der Niederschlag setzt sich langsam am Boden ab; doch bleibt die Flüssigkeit trübe. Nach kurzem Stehen steigen Gasblasen, die sich als Sauerstoff erweisen, auf und der Bodenkörper zersetzt sich mehr und mehr. Beim Kochen löst sich der Niederschlag allmählich wieder auf. Auf dem Filter verwandelt er sich unter geringer Gelbfärbung in eine schwammige Masse. Es handelt sich um die Beobachtung, die bereits Schöne¹⁾ gemacht hat, daß bei Gegenwart von Ammoniak Wasserstoffsperoxyd auf Calciumchlorid einwirkt unter Bildung eines Dioxyhydrates von der Formel:



Nun spricht aber die oben erwähnte Beobachtung, daß bei Gegenwart von Ammoniumthiocarbamid unmittelbar nach Zugabe von Wasserstoffsperoxyd keine Einwirkung erfolgt, während bei seiner Abwesenheit sofort die Fällung des Calciumdioxyhydrates eintritt, dafür, daß Wasserstoffsperoxyd zur Oxydation verbraucht wird, ohne auf Calciumchlorid einzu-

¹⁾ Ann. Chem. 192, 281 (1878).

wirken. Daher wurde bei den Bestimmungen die Regel befolgt, nur so lange Wasserstoffsperoxyd tropfenweise zuzugeben, bis keine Gelbfärbung mehr auftritt. Da außerdem das Calciumdioxydhydrat in der Siedehitze zerfällt, ist nicht zu befürchten, daß es den Calciumcarbonatniederschlag verunreinigen und Fehler bei der Titration desselben herbeiführen könnte.

Nach dem Abfiltrieren des Carbonatniederschlages zeigt das eingeeengte Filtrat schwache Gelbfärbung, die jedoch beim Ansäuern mit Salzsäure unter Gasentwicklung verschwindet; dabei ist der Geruch nach Stickoxyden wahrzunehmen. Offenbar hatte Wasserstoffsperoxyd auf Ammoniak unter Bildung von Ammonitrit¹⁾ eingewirkt.

Die Darstellung von Triäthylphosphin, dem Reagens auf Schwefelkohlenstoff, wurde nach den Angaben von A. W. Hofmann²⁾ ausgeführt: Auf den Boden eines Bombenrohres wurden 20 g Phosphoniumjodid geschüttet und ein Reagenzrohr mit 17 g absolutem Alkohol darauf gestellt. Das zugeschmolzene Bombenrohr wurde in horizontaler Lage 8 Stunden auf 180° erhitzt. Das weiße Krystallgemisch von Triäthylphosphoniumjodid und Tetraäthylphosphoniumjodid wurde in Wasser gelöst, Triäthylphosphin durch Kalilauge zur Abscheidung gebracht und im Scheidetrichter getrennt. Die Ausbeute betrug 6,8 g Triäthylphosphin.

Apparatur.

Die Erhitzung des Reaktionsgefäßes wurde in einem elektrischen Röhrenofen (Fig. 1) mit Nickeldrahtwicklung vorgenommen. Der elektrische Ofen mußte mit einfachen Mitteln selbst hergestellt werden. Auf ein 45 cm langes, 3,2 cm im Lichten messendes Rohr aus dünnem Schwarzblech wurde zunächst angefeuchtetes Asbestpapier als Isolationsmittel aufgedreht und nach dem Trocknen auf dem Gasofen gut ausgeglüht, um die Leimsubstanzen des käuflichen Asbestpapiers zu zerstören, bei deren Gegenwart der Nickeldraht nach kurzem Gebrauch durchbrannte. Auf die ausgeglühte Asbestschicht

¹⁾ Weith u. Weber, Ber. 7, 1745 (1874).

²⁾ Ber. 4, 207 (1871).

wurde 0,7 mm starker Nickeldraht, 2 cm vom Rand des Blechrohres entfernt beginnend, aufgewickelt; die Windungen waren an den freien Enden etwas dichter gehalten, um den Wärmeverlust durch Ableitung zu vermindern. Die fertige Wickelung wurde dann mit mehreren Lagen ausgegühten Asbestpapierses bepackt. Als Wärmeschutz diente ein hohlzylindrischer Mantel, der außen von einem Schwarzblechrohr von 15 cm Weite und innen von einem 4,5 cm weiten Schamotterrohr gebildet wurde. Ringförmige Scheiben von starker Asbestpappe hielten das innere Rohr in konzentrischer Lage. Der von diesen Scheiben und den beiden Rohren gebildete Hohlraum war mit Kieselgur ausgefüllt und wurde durch Um-

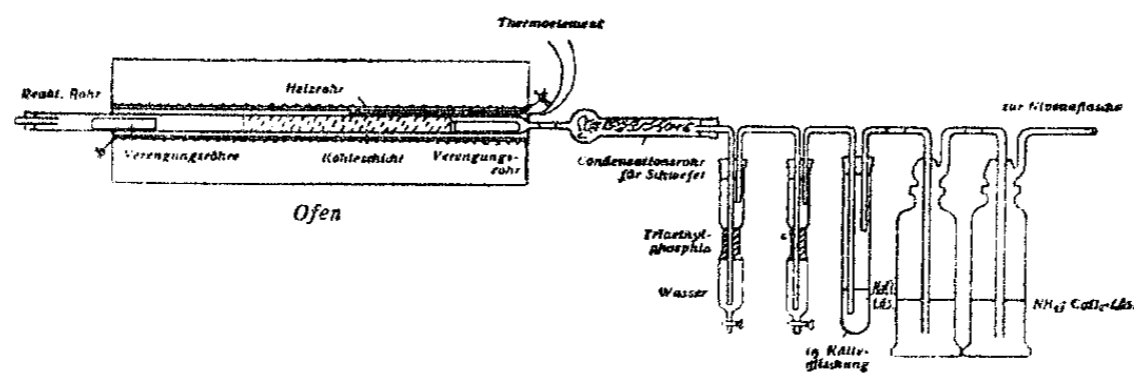


Fig. 1.

schlagen der Ränder des äußeren Blechrohres fest verschlossen. In das Schamotterrohr wurde dann der Heizkörper, durch Asbestscheiben gehalten, konzentrisch gelagert. Der Zwischenraum war zuvor mit Schamottmehl ausgefüllt. Es war so erreicht, daß man bei notwendig werdender Auswechslung den Heizkörper leicht aus dem geschlossen bleibenden Isoliermantel herausnehmen konnte. Bis zu einer Temperatur von 800° genügte das Schwarzblechrohr als Heizkörper; für höhere Temperaturen wurde es gegen ein Rohr aus Maquardmasse ausgetauscht. Es konnte so mit dem Strom der Lichtleitung eine Temperatur bis annähernd 1100° erreicht werden. Durch Veränderung eines vorgeschalteten Widerstandes ließ sich die Temperatur regulieren; sie wurde mit dem Thermolement gemessen, das im Zwischenraum zwischen Heizrohr und Reaktionsrohr Platz genug hatte, wenn die Platin-Rhodiumdrähte durch dünne Porzellanröhrchen voneinander isoliert waren. Ihre Lötstelle schützte eine Asbesthülle vor der Berührung

mit dem eisernen Heizrohr. Der Thermostrom wurde mit einem Mikrovoltmeter gemessen. Zur Eichung dienten der Kochpunkt des Wassers, der Schmelzpunkt des Bleies (327°) und der Schmelzpunkt des Antimons (623°). Nach diesen drei Fixpunkten wurde die fast gradlinige Kurve konstruiert.

Als Reaktionsgefäß dienten bis zu einer Temperatur von 700° Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, 2,5—2,7 cm im Lichten weit und 55—60 cm lang, die an der einen Seite zu einer Röhre von 0,6 cm Weite auf 8 cm ausgezogen waren, um durch ein Gummiverbindungsstück leicht den Anschluß an die Absorptionsgefäße herstellen zu können. Bei Temperaturen über 700° wurden innen und außen glasierte Porzellanrohre von gleichen Abmessungen benutzt. Den Abschluß und den Übergang zu den Absorptionsgefäßen bildete ein in das Porzellanrohr eingepaßtes Glasrohr, das ebenfalls zu einer verjüngten Röhre ausgezogen war. Es wurde mit einer Mischung von Asbestpulver, Sand und Wasserglas eingekittet. Wenn vorsichtig getrocknet war, verhärtete der Kitt ohne Ribbildung und gewährleistete auch in der Wärme eine zuverlässige Abdichtung. Die andere Seite der Rohre ragte 10—15 cm aus dem Heizrohr heraus und konnte daher mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden.

Die Holzkohle, die zur Füllung der Rohre benutzt wurde, mußte zuvor einer sorgfältigen Reinigung unterzogen werden. Es wurde Buchenholzkohle verwendet. Erbsengroße Stücke wurden durch Absieben vom Staub befreit, in einem Glasrohr auf dem Gasofen entwässert, wobei noch beträchtliche Mengen teeriger Substanzen abdestillierten. Dann wurde bei heller Rotglut 5 Stunden ein lebhafter Chlorstrom durchgeleitet, bis keine Chlorwasserstoffnebel mehr zu beobachten waren. Die glühende Kohle wurde aus dem Rohr herausgestoßen und in Wasser abgeschreckt, weil das Vertreiben des Chlors mit Stickstoff auch bei langem Ausspülen und hoher Temperatur nur unvollkommen gelingt, dann mehrmals bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs ausgewaschen, im Dampftrockenschrank getrocknet und schließlich 2 Stunden im Stickstoffstrom geglüht und dann erkalten gelassen.

Das Reaktionsrohr wurde mit ungefähr 15 g der gereinigten Holzkohle beschickt. Die 20 cm lange Schicht wurde

beiderseitig durch eingeklemmte größere Holzkohlestücke zusammengehalten. Ihre Lage im Rohr war so bemessen, daß sie in ihrer ganzen Länge im Raum gleichmäßiger Temperatur lag. Die Lötstelle des Thermoelementes kam im Zwischenraum zwischen Heiz- und Reaktionsrohr über der Mitte der Schicht zu liegen. Die freibleibenden Teile des Rohres wurden durch porzellanene Röhrentiegel von 2,2 cm Dicke (wie man sie zu metallographischen Schmelzen benutzt) verengt, so daß nur ein geringer Raum für den Gasstrom übrig blieb. Dadurch sollte die Strömungsgeschwindigkeit erhöht werden, an der Einleitungsseite, um ein Zurücksublimentieren des freiwerdenden Schwefels zu verhindern, und an der Ausströmungsseite, um das Reaktionsgasgemisch schnell aus der heißen Zone abzuführen.

Das Schwefeldioxyd wurde einer Bombe entnommen; aus dem Reduzierventil gelangte es durch einen Strömungsmesser (s. u.) und durch ein Trockenrohr mit Phosphorpenoxyd in eine gegabelte Röhre, deren eine Seite mit dem Reaktionsrohr, deren andere mit der Außenluft in Verbindung stand. Der Stickstoff, der vor dem Einleiten des Schwefeldioxydes die Luft aus Reaktionsrohr und Absorptionsgefäßen verdrängen und nach der Reaktion die Gasreste im Rohr vollständig in die Absorptionsgefäße bringen sollte, entstammte auch einer Bombe. Er wurde in einen 15 Liter fassenden Gasometer übergefüllt. Nachdem der Stickstoff durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogalllösung durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich durch einen Chlorcalciumturm von Sauerstoffspuren und Feuchtigkeit befreit war, gelangte er ebenfalls durch ein Gabelrohr ins Reaktionsrohr (Fig. 2). Die Anordnung ist aus der Skizze ersichtlich: Die Schlauchklemmen *a*

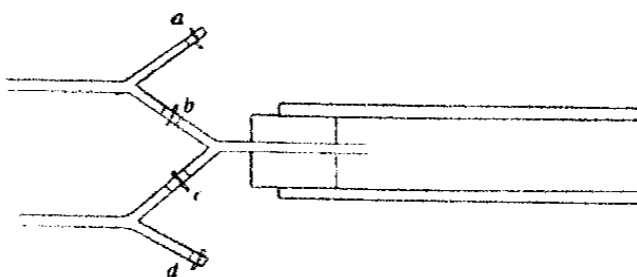


Fig. 2.

oder *d* wurden geöffnet, wenn die Luft aus den Zwischengefäßen verdrängt werden sollte; dagegen wurden nur *b* oder *c* geöffnet, je nachdem, ob Stickstoff oder Schwefeldioxyd ins Rohr einströmen sollte.

Das aus dem Reaktionsrohr ausströmende Gasgemisch gelangte zunächst in ein 3 cm weites und 15 cm langes Glasrohr von der Form der sogen. Chlorcalciumrohre. Es war mit Glaswolle angefüllt. Die Weite des Rohres unterstützte durch die Verlangsamung des Gasstromes die Kondensation und Filtration der Schwefeldämpfe. Die Hauptmenge des Schwefels setzte sich bereits in der kugligen Erweiterung ab; geringe Mengen in Tropfenform zuweilen auch schon im verjüngten Teile des Reaktionsrohres. Bei Beendigung des Versuches wurde durch vorsichtiges Erwärmen dieser Anteil zum Sublimieren gebracht und durch den Stickstoffstrom ebenfalls ins Kondensationsrohr getrieben. Zur Bestimmung wurde der Schwefel mit Schwefelkohlenstoff herausgelöst und nach dessen Abdestillieren gewogen. Die verjüngte Röhre des „Chlorcalciumrohres“ war bis auf 2 cm verkürzt und, Glas an Glas stoßend, durch ein Gummiverbindungsstück mit dem Reaktionsrohr verbunden. Die andere Seite verschloß ein außen paraffinierter Korkstopfen. Durch seine Bohrung führte eine rechtwinklig gebogene Glasröhre auf den Boden des nächsten, für die Absorption von Schwefelkohlenstoff durch Triäthylphosphin bestimmten Gefäßes, das aus einem großen Reagenzglas angefertigt war. Am Boden desselben war eine Röhre mit Glashahn angeblasen, so daß dieses Gefäß einen kleinen Scheidetrichter darstellte. Die Trennung des unterschichteten Wassers von der unverbrauchten ätherischen Triäthylphosphinlösung und dieser vom Niederschlag des Additionsproduktes wurde dadurch sehr erleichtert und konnte ebenso wie das Auswaschen des Niederschlags ohne Öffnen des Stopfens vorgenommen werden, ein angenehmer Vorteil, weil dadurch die Verbreitung des höchst lästigen Triäthylphosphingeruches wesentlich eingeschränkt wurde. Außerdem war das Reagenzglas 5 cm über dem Boden mit einer leichten Einschnürung — siehe Skizze — versehen, so daß auf eine Strecke von 3 cm eine Verengung auf das ungefähr halbe Lumen erzeugt war. Dadurch sollte erreicht werden, daß trotz sparsamer Anwendung eine möglichst hohe Schicht der Triäthylphosphinlösung von den Gasblasen durchstrichen werden mußte. Die Triäthylphosphinlösung (5 Teile Äther auf 1 Teil Phosphin) wurde mit 10—15 ccm Wasser unterschichtet, weil bei un-

mittelbarer Berührung schwefelkohlenstoffhaltiger Gase die Krystalle des Additionsproduktes die Einleitungsröhre verstopfen. Die Absorption von Kohlenoxysulfid konnte bei der geringen Menge Wasser — da die Löslichkeit höchstens 1:1 ist¹⁾, — vernachlässigt werden. Auch in Triäthylphosphin ist die Löslichkeit von Kohlenoxysulfid sehr gering²⁾, ebenfalls 1:1. Durch den außen paraffinierten Korkstopfen führte das Ableitungsrohr auf den Boden eines gleich hergerichteten und gefüllten Gefäßes. Dann gelangte der Gasstrom in ein als Waschflasche ausgebildetes großes Reagenzrohr mit konzentrierter Kochsalzlösung, die zur Kondensation des mitgerissenen Phosphindampfes und Äthers durch Kältemischung auf ungefähr -15° gehalten wurde. Da Triäthylphosphindampf Gummi angreift, indem er ihn weich, klebrig und unelastisch macht, waren die Glasröhren dieser Gefäße aneinandergeschmolzen. Weiter folgten dann zwei gewöhnliche Waschflaschen für die Absorption von Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd durch ammoniakalische Calciumchloridlösung. Sie waren mit je 60 ccm einer Mischung von konzentriertem Ammoniak und doppeltnormaler Calciumchloridlösung zu gleichen Teilen beschickt. Das übrig bleibende Gas konnte nur noch aus Kohlenmonoxyd und Stickstoff bestehen. Es gelangte in eine 10 Liter fassende, mit Wasser angefüllte Flasche durch den Hals und verdrängte durch einen Überlauf das gleiche Volumen Wasser. Der Überlauf bestand in einer hakenförmig gebogenen Glasröhre, die, durch einen Schlauch beweglich verbunden, durch den unteren Tubus mit dem Flascheninhalt kommunizierte. Die Ausflußöffnung wurde während des Versuches durch Senken der Röhre immer einige Zentimeter unter dem Niveau der Sperrflüssigkeit in der Flasche gehalten. Der dadurch erzeugte Unterdruck sollte dem Gasstrom den Durchgang durch die vielen Absorptionsgefäße erleichtern. Die abgelaufene Wassermenge wurde im Meßzylinder aufgefangen. Nach Beendigung eines Versuches wurde die Einleitungsröhre verschlossen und der Überlauf in das abgelaufene Wasser ge-

¹⁾ Nach Winkler ist der Absorptionskoeffizient bei 20° sogar nur = 0,561. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, III. Aufl.

²⁾ A. W. Hofmann, Ber. 2, 73 (1869).

taucht. Beim Umschütteln absorbierte die Sperrflüssigkeit die Reste des aus den beiden letzten Absorptionsgefäßen mitgerissenen Ammoniaks und ein entsprechendes Volumen Wasser wurde durch den Überlauf zurückgesogen. Erst dann erfolgte die Ablesung am Meßzylinder zur Volumenbestimmung des Endgases.

Da die Geschwindigkeit des Schwefeldioxydstromes von Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist, mußte eine zuverlässige Methode angewandt werden, um ein gleichmäßiges und von Versuch zu Versuch gleichbleibendes Strömen einhalten zu können. Der Strömungsmesser von Riesenfeld¹⁾ bot hierzu ein gutes, leicht herzustellendes Mittel. Eine U-förmig gebogene Glasröhre ist unterhalb der umgebogenen kurzen Schenkel durch eine Capillare verbunden, so daß einem durchgeleiteten Gasstrom zwei Wege: der eine durch das weite U-Rohr, der andere durch die Capillare zur Verfügung stehen. Wenn der erstere aber durch eine Flüssigkeit versperert ist, kann das Gas noch durch die enge Capillare strömen, deren Widerstand eine Druckdifferenz hervorruft. Dadurch wird der Spiegel der Absperrflüssigkeit im Schenkel auf der Einströmungsseite herabgedrückt, und im anderen Schenkel um den gleichen Betrag gehoben, der ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit ist. In der folgenden Versuchsreihe wurde eine Strömungsgeschwindigkeit eingehalten, die ungefähr 4 Liter in der Stunde entsprach. Es war die langsamste Geschwindigkeit, die in der angewandten Apparatur ohne Stockungen und Schwankungen zum Durchströmen gebracht werden konnte.

Quantitative Bestimmungen.

Unter möglichst genauer Einhaltung derselben Bedingungen: gleiche Strömungsgeschwindigkeit, gleiche Schichtlänge und ungefähr gleiche Menge der Kohlefüllung wurden in der beschriebenen Apparatur Schwefeldioxyd und glühende Kohle zur Umsetzung gebracht und die Reaktionsprodukte bestimmt. Die Temperatur wurde von Versuch zu Versuch verändert und bei 750° beginnend in 50°-Staffelung bis annähernd 1100° gesteigert. Um vergleichbare Werte zu er-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1918, 510.

halten, wurde der Schwefelgehalt des Schwefelkohlenstoffs und Kohlenoxysulfids, sowie der freie Schwefel in Prozente des gesamten, aus SO_2 stammenden Schwefels umgerechnet. Auch hinsichtlich des gedachten praktischen Zweckes ist diese Betrachtungsweise die geeignetste. Unterhalb 750° war das Schwefeldioxyd bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit und Schichtlänge noch nicht vollständig reduziert; Schwefelkohlenstoff war fast nicht — erst bei 700° traten die ersten Spuren auf —, dagegen Kohlenoxysulfid, freier Schwefel, Kohlenmonoxyd und größere Mengen von Kohlendioxyd nachzuweisen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Übersichten zusammengestellt:

750°.

- I. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 9,5482 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $0,9635 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,6184 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = 120 ccm ; Endgasvolumen = 3050 ccm , davon $45,85 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = $58,35 \%$
 „ „ CS_2 . . = $14,14 \%$
 freier Schwefel . . = $27,51 \%$
 CO_2 = $0,8361 \text{ g}$
 CO = $1,7486 \text{ g}$

- II. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 8,8320 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $0,7962 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,5710 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $115,08 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 3200 ccm , davon $42,37 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = $59,26 \%$
 „ „ CS_2 . . = $12,83 \%$
 freier Schwefel . . = $27,89 \%$
 CO_2 = $0,8574 \text{ g}$
 CO = $1,695 \text{ g}$

Im Mittel von I. und II. verteilt sich der Schwefel:

auf $\text{COS} = 58,8 \%$
 „ $\text{S} = 27,7 \%$
 „ $\text{CS}_2 = 13,5 \%$

800°.

- I. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 9,5916 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $2,1635 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,3556 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $109,26 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 5850 ccm , davon $32,4 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 55,20 %
 „ „ CS₂ . . = 29,89 „
 freier Schwefel . . = 14,89 „
 CO₂ = 0,5923 g
 CO = 2,3690 g

II. Gefunden: BaSO₄ = 10,0540 g; CS₂-Additionsprodukt = 2,0911 g;
 freier Schwefel = 0,3606 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamt-
 kohlendioxyd = 115,44 ccm; Endgasvolumen = 5380 ccm, davon
 35,1 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 56,80 %
 „ „ CS₂ . . = 28,37 „
 freier Schwefel . . = 14,83 „
 CO₂ = 0,6402 g
 CO = 2,3607 g

Aus I. und II. ergibt sich als Mittel:

auf COS = 56,0 %
 „ CS₂ = 29,03 „
 freier S = 14,86 „ .

850°.

I. Gefunden: BaSO₄ = 8,4150 g; CS₂-Additionsprodukt = 2,1197 g;
 freier Schwefel = 0,2017 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamt-
 kohlendioxyd = 87,84 ccm; Endgasvolumen = 4840 ccm, davon
 35,5 % CO.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 56,20 %
 „ „ CS₂ . . = 34,0 „
 freier Schwefel . . = 9,86 „
 CO₂ = 0,3396 g
 CO = 2,1490 g

II. Gefunden: BaSO₄ = 8,6470 g; CS₂-Additionsprodukt = 2,2879 g;
 freier Schwefel = 0,2016 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamt-
 kohlendioxyd = 94,4 ccm; Endgasvolumen = 5453 ccm, davon
 32,2 % CO.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS . . = 55,4 %
 „ „ CS₂ . . = 35,2 „
 freier Schwefel . . = 9,4 „
 CO₂ = 0,4408 g
 CO = 2,1939 g

Als Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS = 55,8 %
 „ CS₂ = 34,6 „
 freier S = 9,6 „ .

Schwefelkohlenstoff aus Kohle u. Schwefeldioxyd. 235

900°.

- I. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 7,7740 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $2,2526 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,3631 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $85,34 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 6070 ccm , davon $31,8 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in $\text{COS} \dots = 49,12 \%$
 „ „ $\text{CS}_2 \dots = 34,18 \%$
 freier Schwefel $\dots = 16,7 \%$
 $\text{CO}_2 \dots \dots \dots = 0,5090 \text{ g}$
 $\text{CO} \dots \dots \dots = 2,4130 \text{ g}$

- II. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 10,0190 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $2,9870 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,4657 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $109,7 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 5500 ccm , davon $45,6 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in $\text{COS} \dots = 48,68 \%$
 „ „ $\text{CS}_2 \dots = 34,85 \%$
 freier Schwefel $\dots = 16,47 \%$
 $\text{CO}_2 \dots \dots \dots = 0,5269 \text{ g}$
 $\text{CO} \dots \dots \dots = 3,1352 \text{ g}$

Als Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf $\text{COS} = 48,9 \%$
 „ $\text{CS}_2 = 34,5 \%$
 freier S = $16,6 \%$.

950°.

- I. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 8,8875 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $2,5023 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,8109 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $97,04 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 6500 ccm , davon $42,3 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in $\text{COS} \dots = 42,73 \%$
 „ „ $\text{CS}_2 \dots = 28,89 \%$
 freier Schwefel $\dots = 28,48 \%$
 $\text{CO}_2 \dots \dots \dots = 0,5571 \text{ g}$
 $\text{CO} \dots \dots \dots = 3,4140 \text{ g}$

- II. Gefunden: $\text{BaSO}_4 = 8,4418 \text{ g}$; CS_2 -Additionsprodukt = $2,2722 \text{ g}$; freier Schwefel = $0,7481 \text{ g}$; Verbrauch an $n/2\text{-HCl}$ für Gesamtkohlendioxyd = $88,80 \text{ ccm}$; Endgasvolumen = 6400 ccm , davon $40,33 \%$ Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in $\text{COS} \dots = 43,64 \%$
 „ „ $\text{CS}_2 \dots = 28,24 \%$
 freier Schwefel $\dots = 28,15 \%$
 $\text{CO}_2 \dots \dots \dots = 0,3587 \text{ g}$
 $\text{CO} \dots \dots \dots = 3,218 \text{ g}$

Im Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS	=	43,2 %
„ CS ₂	=	28,5 „
freier S ₂	=	28,3 „

1000°.

- I. Gefunden: BaSO₄ = 6,5076 g; CS₂-Additionsprodukt = 1,7604 g; freier Schwefel = 1,1088 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 72,1 ccm; Endgasvolumen = 5800 ccm, davon 45,43 % Kohlenmonoxyd.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS	. . .	=	34,68 %
„ „ CS ₂	. . .	=	22,48 „
freier Schwefel	. . .	=	42,92 „
CO ₂	=	0,3570 g
CO	=	3,2918 g

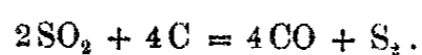
- II. Gefunden: BaSO₄ = 5,9855 g; CS₂-Additionsprodukt = 1,6164 g; freier Schwefel = 1,0825 g; Verbrauch an n/2-HCl für Gesamtkohlendioxyd = 66,75 ccm; Endgasvolumen nicht bestimmt.

Daraus berechnet sich: Schwefel in COS	. . .	=	33,73 %
„ „ CS ₂	. . .	=	21,87 „
freier Schwefel	. . .	=	44,40 „

Als Mittel ergibt sich für die Verteilung des Schwefels:

auf COS	=	34,2 %
„ CS ₂	=	22,2 „
freier S	=	43,6 „

Bei 1050° konnten keine genauen Werte mehr erhalten werden, da die großen Mengen des freien Schwefels das Kondensationsrohr bald verstopften und es sich auch zeigte, daß Schwefel im Reaktionsrohr gegen den Strom sublimiert war und sich so der Bestimmung entzog. Doch konnte festgestellt werden, daß die Verminderung der relativen Mengen von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid weiter vorangeschritten war. Bei weiterer Steigerung der Temperatur, die in der behelfsmäßigen Apparatur nur durch Anwendung von engeren Heiz- und Reaktionsrohren möglich war und bis zu annähernd 1100° führte, blieb dann der Schwefelkohlenstoff ganz aus, während nur noch geringe Mengen von Kohlenoxysulfid nachzuweisen waren. Die Reaktion verläuft bei dieser Temperatur also fast vollständig im Sinne der Gleichung:



Nachstehendes Diagramm enthält die zu Kurven vereinigten Werte in Prozenten des Gesamtschwefels.

Die Kurve des Schwefelkohlenstoffs steigt, bis 700° beginnend, zu einem Maximum von annähernd 35% zwischen 850° und 900° und fällt dann wieder, um noch vor 1100° zu verschwinden. Die Kohlenoxysulfidkurve fällt im ganzen untersuchten Temperaturbereich gleichmäßig ab, während die Schwefelkurve ein ausgeprägtes Minimum zeigt, das ungefähr bei derselben Temperatur liegt, wie das Maximum der Schwefelkohlenstoffbildung. Da bei 700° nur Spuren von

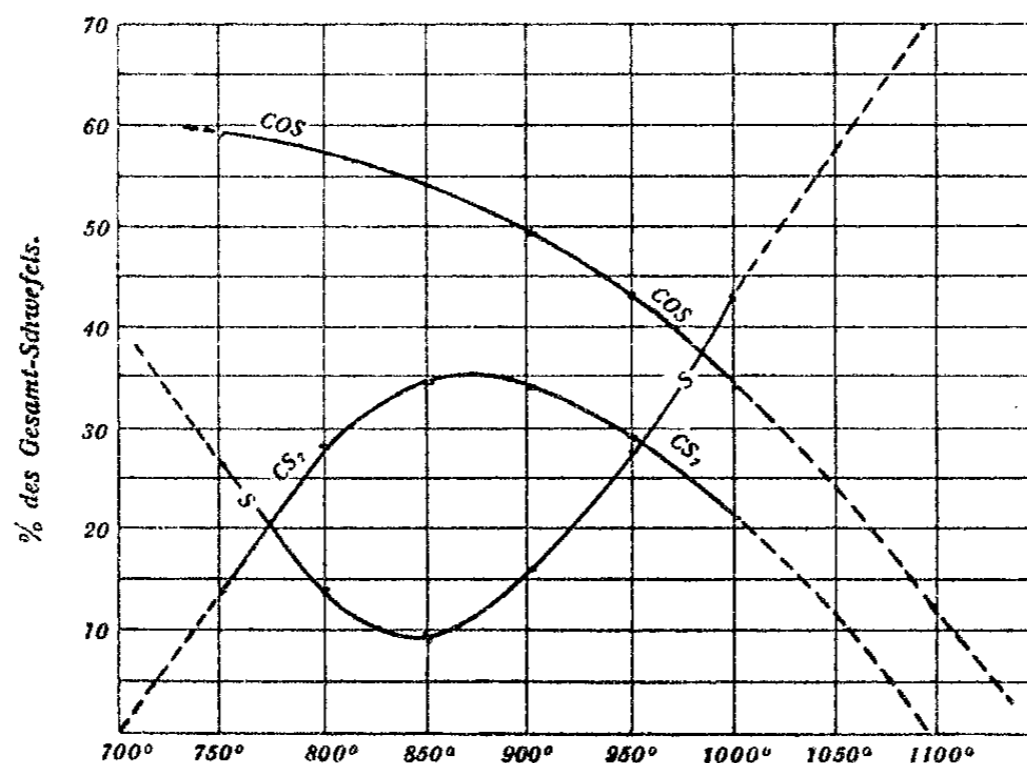
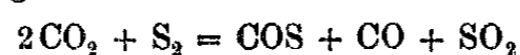
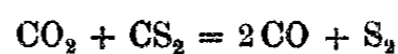


Fig. 3.

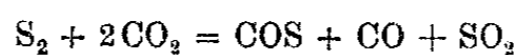
Schwefelkohlenstoff gefunden werden und man aus der Stetigkeit der Kohlenoxysulfidkurve zu folgern berechtigt sein dürfte, daß sie sich auch bei 700° in annähernd gleicher Höhe wie bei 750°, also auf annähernd 60% hält, ist offenbar bei 700° freier Schwefel bis zu 40% am Schwefelgehalt des reduzierten Schwefeldioxyds beteiligt. Der schnelle Anstieg der Schwefelkohlenstoffkurve von 700–850° ist wohl so zu erklären, daß einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs gering ist und andererseits bei niederen Temperaturen die Gegenwart beträchtlicher Kohlendioxydmengen ihren Einfluß im Sinne der Reaktionen:



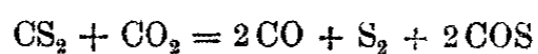
und



geltend macht, mit steigender Temperatur aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelkohlenstoffbildung zu- und das Auftreten von Kohlendioxyd abnimmt. Diese beiden Auswirkungen der steigenden Temperatur von 700—850° machen sich in dem Ansteigen der Schwefelkohlenstoffkurve und der Depression der Schwefelkurve geltend. Jenseits des Optimums setzt die Dissoziation ein. Die Schwefelkohlenstoffbildung erreicht also bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle ein Maximum von nur 35% des im Schwefeldioxyd enthaltenen Schwefels, während Kohlenoxysulfid mit 56% und freier Schwefel mit 9% den übrigen Schwefelgehalt ausmachen. Eine Erhöhung der Schwefelkohlenstoffausbeute durch größere Strömungsgeschwindigkeit ist nicht zu erwarten. Wenn auch im schnelleren Strome die Reduktion von Kohlendioxyd verringert und somit weniger Kohlenmonoxyd zur Bildung von Kohlenoxysulfid zugegen sein würde, muß doch das Auftreten von Schwefelkohlenstoff noch geringer als bei langsamer Strömung sein, weil seine Bildung träge verläuft und außerdem die größeren Mengen von Kohlendioxyd im Sinne der Gleichungen:



und



wiederum auf Verringerung von Schwefelkohlenstoff und Vermehrung von Kohlenoxysulfid hinwirken. So ergaben denn auch Versuche mit einer größeren Strömungsgeschwindigkeit, die ungefähr 6 Liter in der Stunde betrug, keine Besserung der Schwefelkohlenstoffausbeute.

Der Grund für die geringe Ausbeute an Schwefelkohlenstoff ist eben der Sauerstoff, der in fast gleichem Gewicht wie der Schwefel im Schwefeldioxyd enthalten ist. Wird er gar noch durch freien Sauerstoff vermehrt oder wird durch Feuchtigkeit noch mehr Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd (und noch dazu Schwefelwasserstoff) gebildet, so muß das Auftreten von Schwefelkohlenstoff auch bei langsamer Strömung und Anwendung der günstigsten Temperatur von 850—900° noch geringfügiger werden, wenn nicht ganz ausbleiben. Als daher

unter sonst gleichen Bedingungen, wie sie in der durchgeführten Versuchsreihe innegehalten wurden, an Stelle des reinen Schwefeldioxyds Gemische mit Luft zur Einwirkung auf glühende Holzkohle gebracht wurden, nahm Schwefelkohlenstoff zugunsten von Kohlenoxysulfid ab.

Ein den Pyritgasen nachgebildetes Gasgemisch von der Zusammensetzung: $\text{SO}_2 = 3,5\%$, $\text{O}_2 = 10\%$, $\text{N}_2 = 81,5\%$, ergab unter denselben Bedingungen überhaupt keinen Schwefelkohlenstoff. Neben geringen Mengen von freiem Schwefel erschien nur Kohlenoxysulfid.

Zusammenfassung.

Es wurde Schwefeldioxyd in der Glühhitze zur Einwirkung auf Holzkohle gebracht und die schon von Berthelot gefundene Bildung von Schwefelkohlenstoff unter Anwendung einer exakten Analysenmethode durch das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet messend verfolgt.

Bei 700° treten nur Spuren auf; von 750° an sind jedoch immer erheblichere Mengen nachweisbar neben Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd, Schwefeldampf, und vorläufig geringen Mengen Kohlenmonoxyd. Bei $850\text{--}900^\circ$ erreicht die Bildung von Schwefelkohlenstoff ein Maximum. Der Schwefel des Schwefeldioxyds verteilt sich bei dieser Temperatur zu 35% auf Schwefelkohlenstoff, zu 55% auf Kohlenoxysulfid und zu 10% auf freien Schwefel, während Kohlenmonoxyd und in geringem Maße Kohlendioxyd den Rest des Gasgemisches ausmachen. Oberhalb 900° nimmt die Beteiligung sowohl des Schwefelkohlenstoffs wie des Kohlenoxysulfids am Gesamtschwefel zugunsten des freien Schwefels ab. Der Sauerstoffgehalt des Schwefeldioxyds erscheint — außer als Bestandteil des Kohlenoxysulfids — fast ganz in dem gebildeten Kohlenmonoxyd. Über 1100° ist kein Schwefelkohlenstoff mehr nachzuweisen, auch Kohlenoxysulfid findet sich nur noch in geringen Mengen; freier Schwefel und Kohlenmonoxyd sind bei dieser Temperatur die Produkte der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle.

Wenn schon unter Einhaltung der günstigsten Bedingungen: langsame Strömung, sorgfältig gereinigte Holzkohle,

strenge Fernhaltung von Feuchtigkeit und freiem Sauerstoff -- ein so geringer Teil des Schwefels im Schwefeldioxyd in Schwefelkohlenstoff überzuführen ist, während über die Hälfte in Kohlenoxysulfid übergeht, ist an eine technische Verwertung nicht zu denken. Denn Kohlenoxysulfid ist nicht nur wegen seiner Eigenschaft mit Luft gemischt leicht und heftig zu explodieren, seiner Zersetzlichkeit durch Wasser und seines tiefen Kondensationspunktes schwer zu handhaben, sondern auch wertlos, da zurzeit für dieses Gas keine Verwendungsmöglichkeit bekannt ist.

Berlinerblau und Turnbullsblau. V.¹⁾

Von

Erich Müller.

(Nach Versuchen von Hans Lauterbach.)

(Eingegangen am 21. Juni 1922.)

In mehreren Arbeiten über Berlinerblau und Turnbullsblau konnte ich durch indirekte Analyse die empirische Zusammensetzung dieser Körper ermitteln. In den beiden folgenden Kurvenbildern (Fig. 1 und 2) ist noch einmal das Gesamtergebnis meiner Untersuchungen wiedergegeben. Zur Erläuterung derselben sei wiederholt, daß als Abszissen die Mischungsverhältnisse $K_4Feoc:FeCl_3$ bzw. $K_3Feic:FeCl_2$ in den zusammengebrachten Lösungen und als Ordinaten das Verhältnis in den Niederschlägen $Fe^{II}:Fe$ (intradikales zu extraradikalem Eisen) — ausgezogene Linie —, bzw. $Fe^{II}:Fe^{III}$ (zweiwertiges zu dreiwertigem Eisen) — punktierte Linie — benutzt ist. Die Zusammensetzung der innerhalb gewisser Intervalle der Mischungsverhältnisse von mir angenommenen Verbindungen ist jeweils eingeschrieben.

Betrachten wir z. B. an Hand von Fig. 1 die Bildung von Berlinerblau. Wenn zu Ferrichloridlösung Ferrocyankaliumlösung nach und nach zugefügt wird, so fällt bis zu einem Mischungsverhältnis $Fe^{II}:Fe$ von etwa 0,75 ein Niederschlag, in dem das Verhältnis $Fe^{II}:Fe$ und $Fe^{II}:Fe^{III}$ ebenfalls = 0,75 ist, der deshalb als eine Verbindung FeI_4Feoc_3 angesprochen werden kann. Bis zur Erreichung dieses Mischungsverhältnisses bleibt über dem Niederschlag in Lösung unverändertes $FeCl_3$. Setzt man dann weiter K_4Feoc -Lösung hinzu, so ändert sich die Zusammensetzung des Niederschlages im Sinne der Linie bc und die überstehende Lösung ist bis zu einem

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 81; 80, 153 (1909); 84, 353 (1911); 90, 119 (1914); Chem.-Ztg. 26, 281; 30, 328.

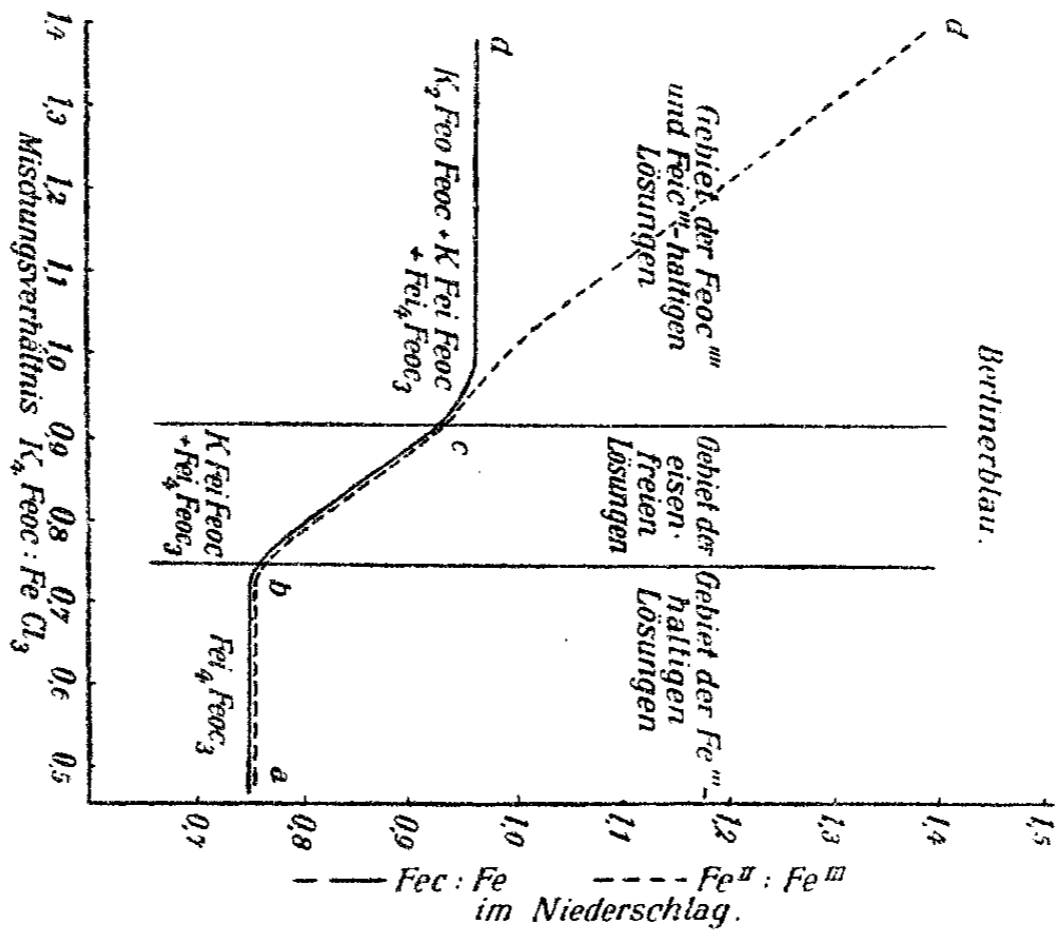


Fig. 1.

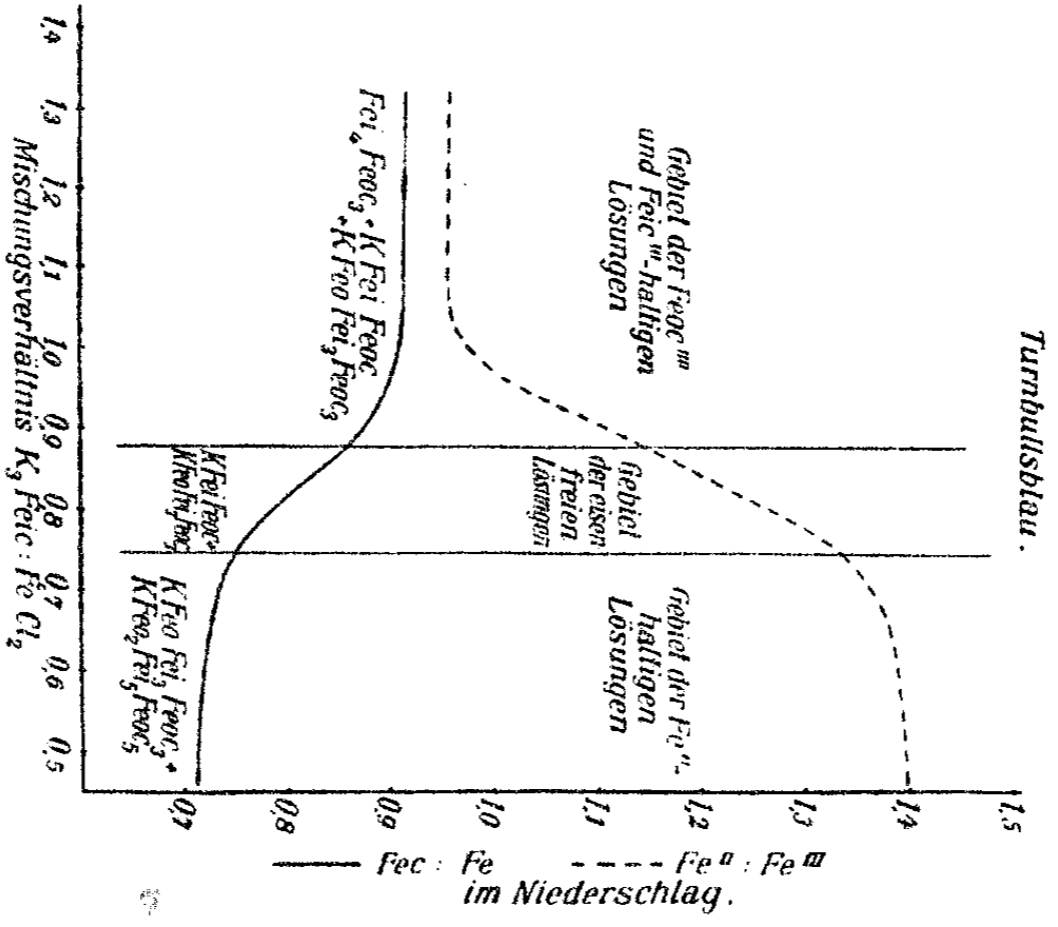
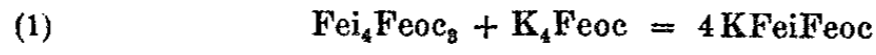


Fig. 2.

Mischungsverhältnis etwas kleiner als 1 eisenfrei. Es handelt sich nach meiner Auffassung hier darum, daß das zuvor gebildete Fe_4Feoc_3 durch K_4Feoc nach



verwandelt wird, und man hat es auf der Strecke bc infolgedessen mit Gemischen der beiden festen Stoffe KFeiFeoc und Fe_4Feoc_3 zu tun. Ich hatte die Vermutung ausgesprochen, daß diese eine feste Lösung miteinander bilden, ohne daß meine bisherigen Versuche einen bestimmten Anhalt dafür ergeben hätten. Erfahrungen, die ich in der Zwischenzeit bei der elektrometrischen Bestimmung verschiedener metallischer Bestandteile mit Ferrocyankalium gesammelt hatte, gestatteten, dieser Frage näherzutreten und sie endgültig zu entscheiden.

Wenn man z. B. eine Zinksalzlösung unter Beigabe von wenig Ferricyanalkalium mit Ferrocyanalkaliumlösung nach und nach versetzt und an einer eintauchenden Platinelektrode das Potential gegen eine Normalelektrode dabei

verfolgt, so erhält man eine Kurve, wie sie Fig. 3 zeigt.¹⁾ Das Potential, welches hier von dem Verhältnis $\frac{C_{\text{Feic}}}{C_{\text{Feoc}}}$ bestimmt ist, ist so lange edel und nahezu konstant, wie das zugefügte K_4Feoc

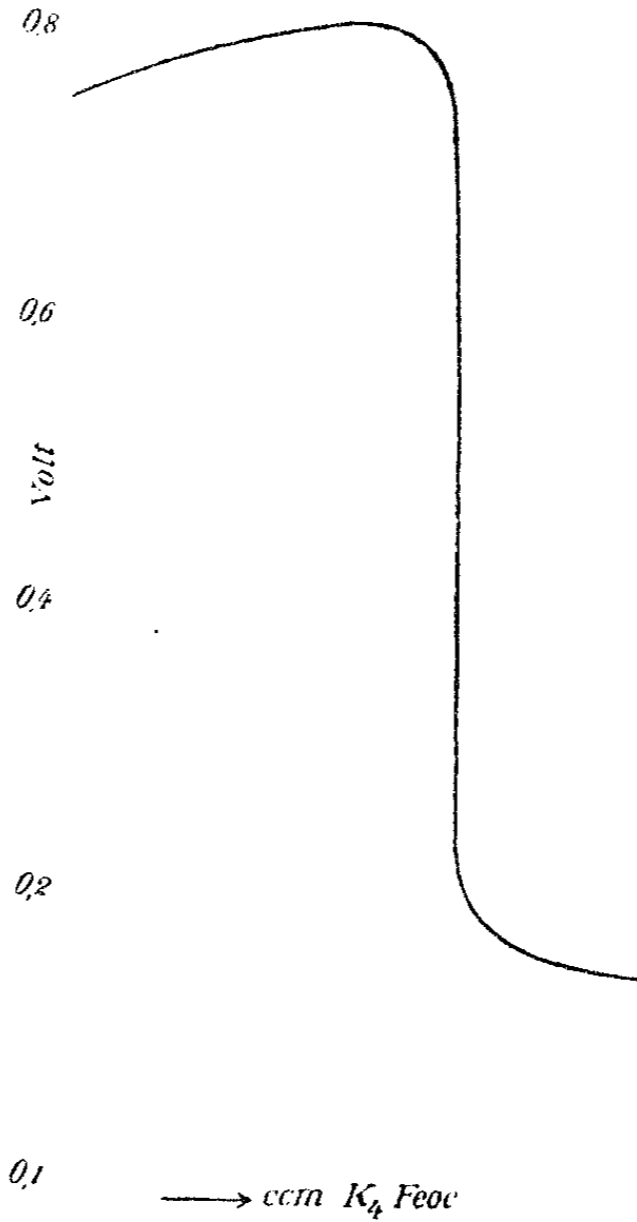


Fig. 3.

¹⁾ E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, Verlag von Th Steinkopff, Dresden, S. 91.

als $K_2Zn_3Feoc_2$ gefällt wird. In dem Augenblick, wo diese Fällung beendet ist, sinkt es so plötzlich auf einen Wert, der dem überschüssigen K_4Feoc entspricht, daß man hieraus den Gehalt an Zink sehr genau ermitteln kann. Analoge Verhältnisse walten beim Blei ob.

Wenn nun aus einer Ferrichloridlösung bei fortgesetztem Zusatz von Ferrocyankalium ausschließlich ein Niederschlag der Zusammensetzung Fei_4Feoc_3 fiele, so müßte die Verfolgung des Potentials einer eintauchenden Platinelektrode zu einer analogen Kurve führen (schematisch in Fig. 4 *abcd* dargestellt). Da indessen, wie der analytische Befund ergibt, nach

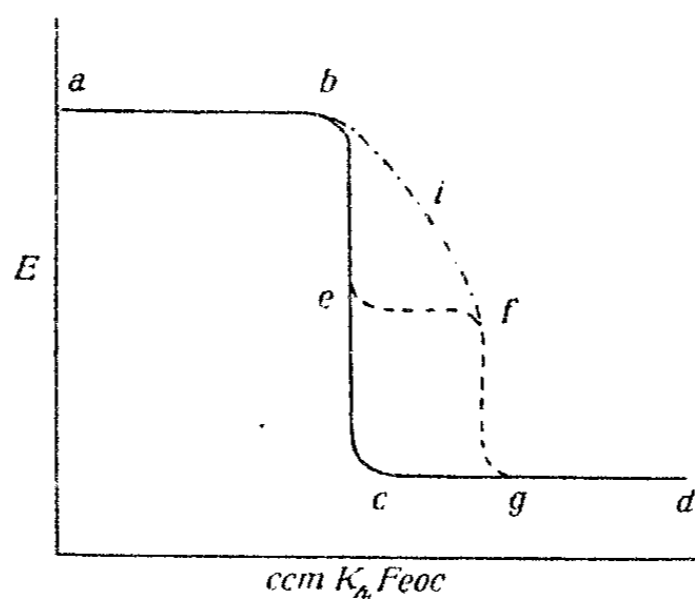


Fig. 4.

Bildung jener Verbindung weiter zugesetztes K_4Feoc nicht in Lösung erscheint, so muß, wie schon oben bemerkt, eine weitere Einwirkung desselben auf zuvor gebildetes Fei_4Feoc_3 stattfinden. Nehmen wir nun an, diese erfolge nach (1) und die entstehende Mischung von $KFeiFeoc$ und Fei_4Feoc_3 sei heterogen, die beiden Verbindungen bildeten zwei Phasen, so würde, da jeder eine bestimmte Löslichkeit bzw. eine bestimmte $Feoc$ -Konzentration zukommt, nach beendigter Fällung des Fei_4Feoc_3 ein weiterer Zusatz von K_4Feoc das Potential plötzlich auf einen Wert abfallen lassen, der dem $KFeiFeoc$ zukommt und der so lange konstant bliebe, bis auch dessen Bildung beendet ist, um dann erst den des überschüssig in Lösung bleibenden K_4Feoc anzunehmen (schematisch in Fig. 4 *abefgd* dargestellt).

Wenn aber beide nur eine Phase, eine feste Lösung miteinander in jeglichem Verhältnis bilden, dann ist nach vollendeter Fällung des Fe_4Feoc_3 ein allmählicher Potentialfall zu erwarten (schematisch in Fig. 4 *abifgd* dargestellt).

Wie die Dinge in Wirklichkeit liegen, werden die folgenden Versuche zeigen, bei denen außer der Einwirkung von Ferrocyamid auf Ferrichlorid auch die umgekehrte und ferner die der Turnbullsblaubildung zugrunde liegenden Reaktionen studiert wurden. Zur Verwendung kamen stets 0,1 molare Lösungen. Von der einen befanden sich 10 ccm in einem Titrierbecher, in dem eine Winklersche Platinnetzelektrode stand, die andere wurde aus einer Titrationsbürette in Mengen von 1 ccm einfließen gelassen. Das Potential wurde nach jeder Zugabe gegen die Normalelektrode (Hg , Hg_2Cl_2 , n-KCl), mit der die Indikatorelektrode durch einen elektrolytischen, mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllten Stromschlüssel verbunden war, nach Poggendorf in der Ostwaldschen Ausführungsform mit 1000 Ohm Dekadenrheostat (durch einen Bleisammler geschlossen) und Capillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Da es auf die Kenntnis der Absolutwerte hier nicht ankommt, sind die Potentiale in kompensierenden Ohm angegeben. Sie können jederzeit durch Multiplikation mit 0,002 in Volt gegen die Normalelektrode umgerechnet werden. Während der Titration wurde vermitteltst eines durch Elektromotor betriebenen Glasrührers gerührt.

Die Resultate gelangen hier nur graphisch zur Wiedergabe. Als Abszissen dienen die ccm der zugefügten Titrierflüssigkeit (oben aufgetragen) bzw. das dadurch bedingte Mischungsverhältnis der Lösungen $\text{Fec}:\text{Fe}$ (unten aufgetragen), als Ordinaten die Potentiale gegen die Normalelektrode in kompensierenden Ohm.

Um jeweils die so gewonnenen Ergebnisse mit den analytischen Befunden, wie sie in den Fig. 1 und 2 zur Darstellung gelangten, vergleichen zu können, sind stets die Mischungsverhältnisse $\text{Fec}:\text{Fe}$ in einer Richtung von rechts nach links aufgetragen. Das bedingt es, daß die Anzahl ccm der Titrierflüssigkeit einmal von links nach rechts, ein andermal umgekehrt aufgetragen ist, so daß man den Potentialverlauf bei fortschreitender Titration erkennt, wenn man die Kurven ein-

mal von der einen, das andere Mal von der anderen Richtung, also nach steigendem Zusatz der ccm, verfolgt.

Charakteristisch ist für manche Fälle, daß sich die Potentiale nicht sofort konstant einstellen. Der direkt nach dem Zusatz eines ccm beobachtete Wert zeigt einen Gang, der 10 Minuten lang beobachtet wurde, ehe ein neuer ccm zugefügt wurde. Die graphische Darstellung ist in solchen Fällen in zwei Formen gegeben. Einmal (spezieller Verlauf) ist bei jedem ccm der Wert vor und nach Zusatz angegeben. Der erstere ist gleichzeitig das nach 10 Minuten sich einstellende Potential nach dem voraufgehenden Zusatz. Die Potentialänderungen zwischen je zwei Zusätzen ist dann durch die Verbindungslinie zu erkennen. Ein andermal (allgemeiner Verlauf) sind nur die nach jedem Zusatz sich nach 10 Minuten einstellenden Werte benutzt.

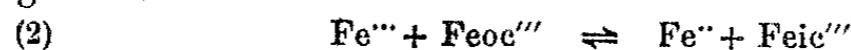
I.

0,1 mol. FeCl_3 mit 0,1 mol. K_4Feoc titriert. Temperatur 18° . Fig. 5 und 6.

Kurve 1: 10 ccm FeCl_3 unverdünnt.

Kurve 2: 10 ccm FeCl_3 mit 100 ccm H_2O verdünnt.

Aus dem speziellen Verlauf, Fig. 5, ersieht man zunächst, daß bei jedem Zusatz von neuem K_4Feoc das Potential abstürzt, um allmählich wieder zu steigen. Der Grund wurde zuerst darin gesucht, daß das Eisenchlorid zum Teil hydrolytisch gespalten ist. Durch K_4Feoc könnte dann zunächst Fe^{+++} entfernt werden, wodurch das Potential unedler wird. Danach würde das gestörte hydrolytische Gleichgewicht sich wieder einstellen und die Fe^{+++} -Konzentration erhöhen bzw. das Potential veredeln; denn ob wir das Potential von dem Verhältnis $\frac{C_{\text{Feic}^{+++}}}{C_{\text{Feoc}^{+++}}}$ oder $\frac{C_{\text{Fe}^{+++}}}{C_{\text{Fe}^{++}}}$ bestimmt ansehen, ist gleichgültig, da in der Lösung immer das umkehrbare Gleichgewicht



besteht, für welches gilt

$$(3) \quad \frac{C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{Fe}^{+++}}} = k \cdot \frac{C_{\text{Feic}^{+++}}}{C_{\text{Feoc}^{+++}}}$$

Eine Wiederholung der Versuche bei Gegenwart von Salzsäure zeigte indessen wenig veränderte Verhältnisse. Es ist deshalb

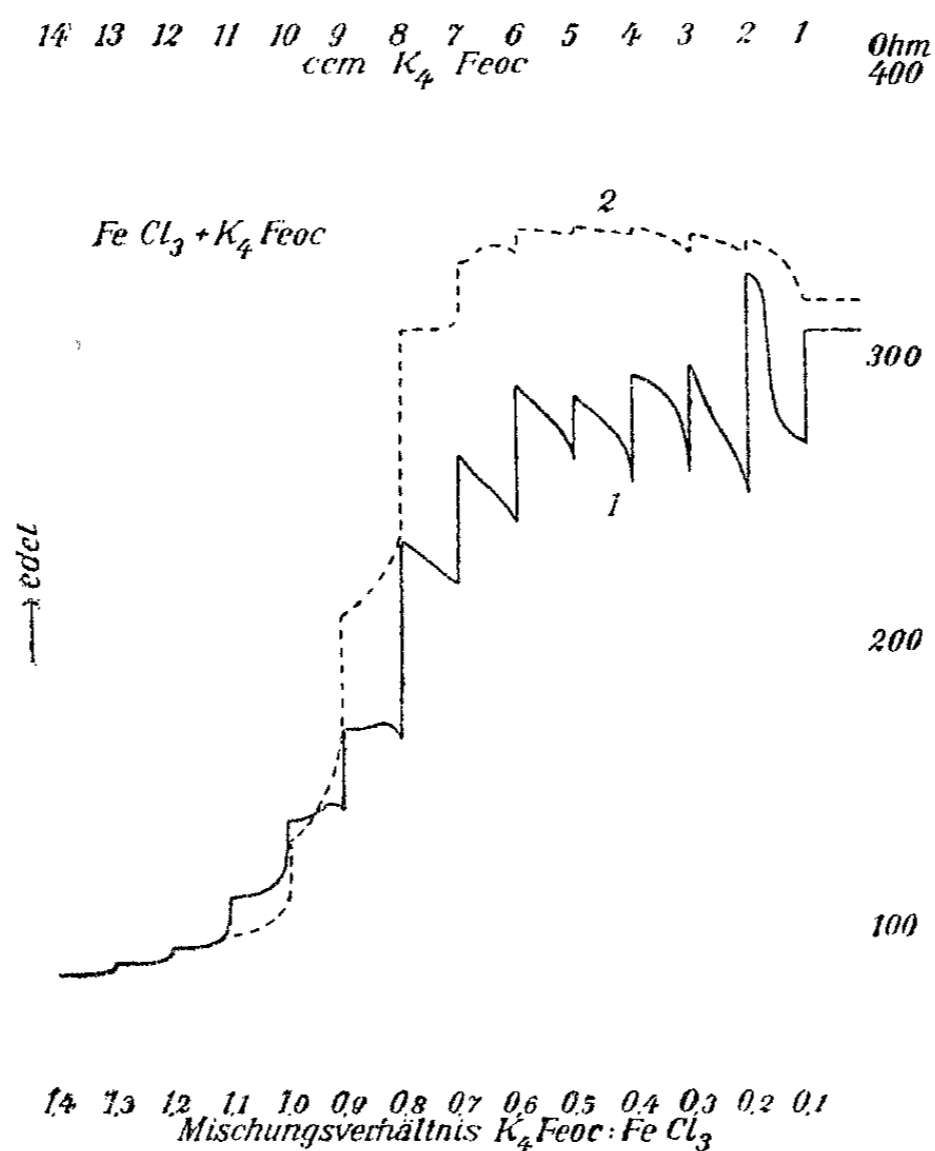
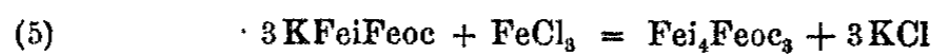


Fig. 5.

wahrscheinlicher, daß beim Einfließen von K_4Feoc , wenn an der Einflußstelle die Lösung an Fe^{III} verarmt, nach



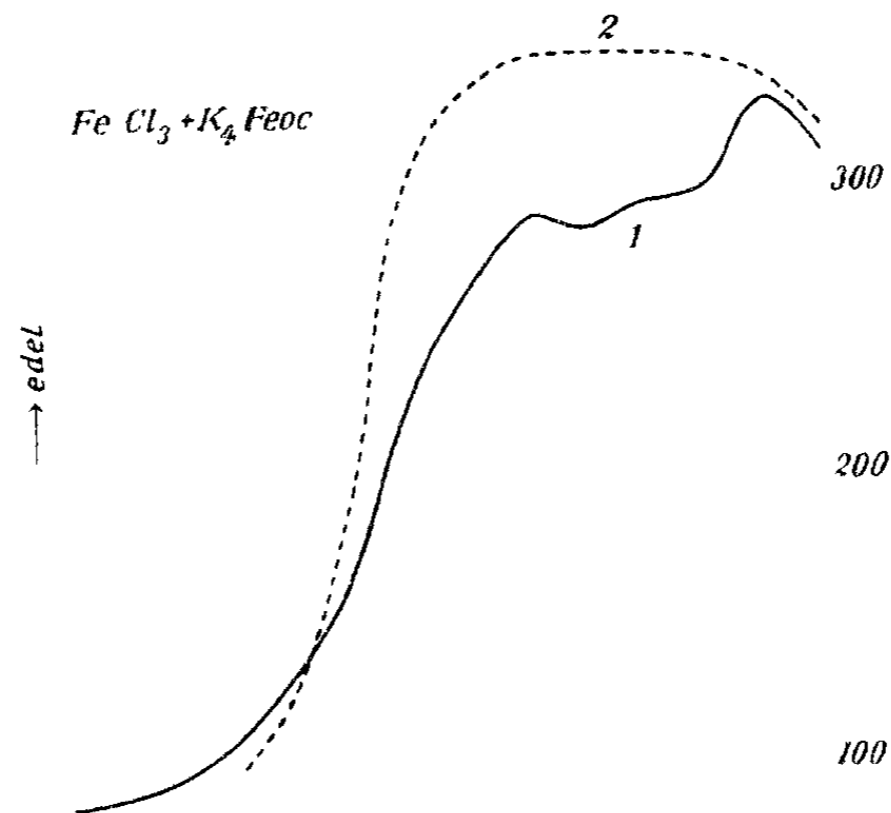
$KFeiFeoc$ gebildet wird, welches dann wieder nach



reagiert. Denn wie aus dem weiteren allgemeinen Kurvenverlauf, Fig. 6, hervorgeht, bedingt die Gegenwart von $KFeiFeoc$ eine höhere $Feoc^{III}$ -Konzentration und daher ein unedleres Potential.

Aus dem allgemeinen Kurvenverlauf, Fig. 6, geht nun jedenfalls hervor, daß zwar in der Gegend von 0,7 Volt ein verstärktes Umbiegen der Potentiallinie erfolgt, keinesfalls aber ein jäher Potentialsturz wie beim Zink. Vielmehr erstreckt sich der Abfall über das Gebiet zwischen 0,7 und 1, so daß es sich in der Tat um eine Bildung fester Lösungen handeln

14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0hm
ccm K_4FeO_4 400



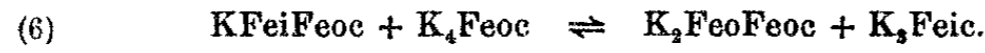
1,4 1,3 1,2 1,1 1,0 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 0,1
Mischungsverhältnis $K_4FeO_4:FeCl_3$

Fig. 6.

muß. Bei einem tropfenweisen Zusatz der K_4FeO_4 -Lösung ließ sich denn auch auf dieser Strecke der Kurve kein ausgeprägtes Maximum der Richtungskoeffizienten finden.

Wenn nun nach Überschreitung des Mischungsverhältnisses von etwa 1,0 alle Fe_4FeO_3 in $KFeFeO_3$ umgewandelt ist, so bleibt bei weiterem Zusatz von K_4FeO_4 dieses in Lösung unverändert. Man sollte infolgedessen denken, daß dann auch

dieses das Potential bestimmt und die Kurve in eine nahezu horizontale überginge. Daß dieses nicht zutrifft, erklärt sich aus den analytischen Befunden, daß von diesem Moment ab, bzw. schon etwas vorher in Lösung neben Feoc'''' auch Feic''' auftritt als Folge der nunmehr einsetzenden Reaktion:



Indem diese Reaktion beginnt, noch ehe alles $\text{Fei}_4\text{Feoc}_3$ nach (5) in KFeiFeoc umgewandelt ist, biegt die Potentialkurve nach ihrem Abfall schon vor dem Mischungsverhältnis 1 nach links um, und indem diese Reaktion umkehrbar ist, geht sie nicht scharf in eine Horizontale über, da mit steigendem K_4Feoc -Gehalt auch die Konzentration an K_3Feic ansteigt. Immerhin müßte, da für diese Reaktion im Gleichgewicht gilt

$$(7) \quad \frac{C_{\text{Feic}'''}}{C_{\text{Feoc}''''}} = c \cdot C_{\text{K}},$$

wenn die beiden festen Körper isolierte Phasen wären, nach Bildung von $\text{K}_2\text{FeoFeoc}$ das Potential nur noch von der Konzentration des Kaliums abhängt. Es könnte also bei fortgesetztem Zusatz von K_4Feoc nicht sinken. Daß dies der Fall ist, ist ein Zeichen dafür, daß auch das $\text{K}_2\text{FeoFeoc}$ mit den vorher gebildeten Niederschlägen eine feste Lösung eingeht, wie es von mir schon früher vermutet wurde.

Es zeigt sich also, daß die potentiometrische Verfolgung der Bildung des Berlinerblaus meine früheren Untersuchungen und daraus gezogenen Folgerungen nach jeder Richtung hin bestätigt.

II.

0,1 mol. K_4Feoc mit 0,1 mol. FeCl_3 titriert. Fig. 7.

Kurve 1: 10 ccm K_4Feoc unverdünnt bei 18°.

Kurve 2: 10 ccm K_4Feoc mit 100 ccm H_2O verdünnt bei 18°.

Kurve 3: 10 ccm K_4Feoc mit 100 ccm H_2O verdünnt bei 70°.

Die Einstellung der Potentiale ist hier recht schnell, deshalb ist nur der allgemeine Kurvenverlauf gegeben. Derselbe ist fast genau die Umkehr desjenigen bei der Titration von FeCl_3 mit K_4Feoc , wenigstens bei der Temperatur von 18°, Kurve 1 und 2. Bei 70°, Kurve 3, dagegen ist die Kurve er-

heblich nach links gerückt. Sie biegt schon bei dem Mischungsverhältnis 1,4 nach oben. Es ist möglich, daß bei höherer Temperatur das Gleichgewicht

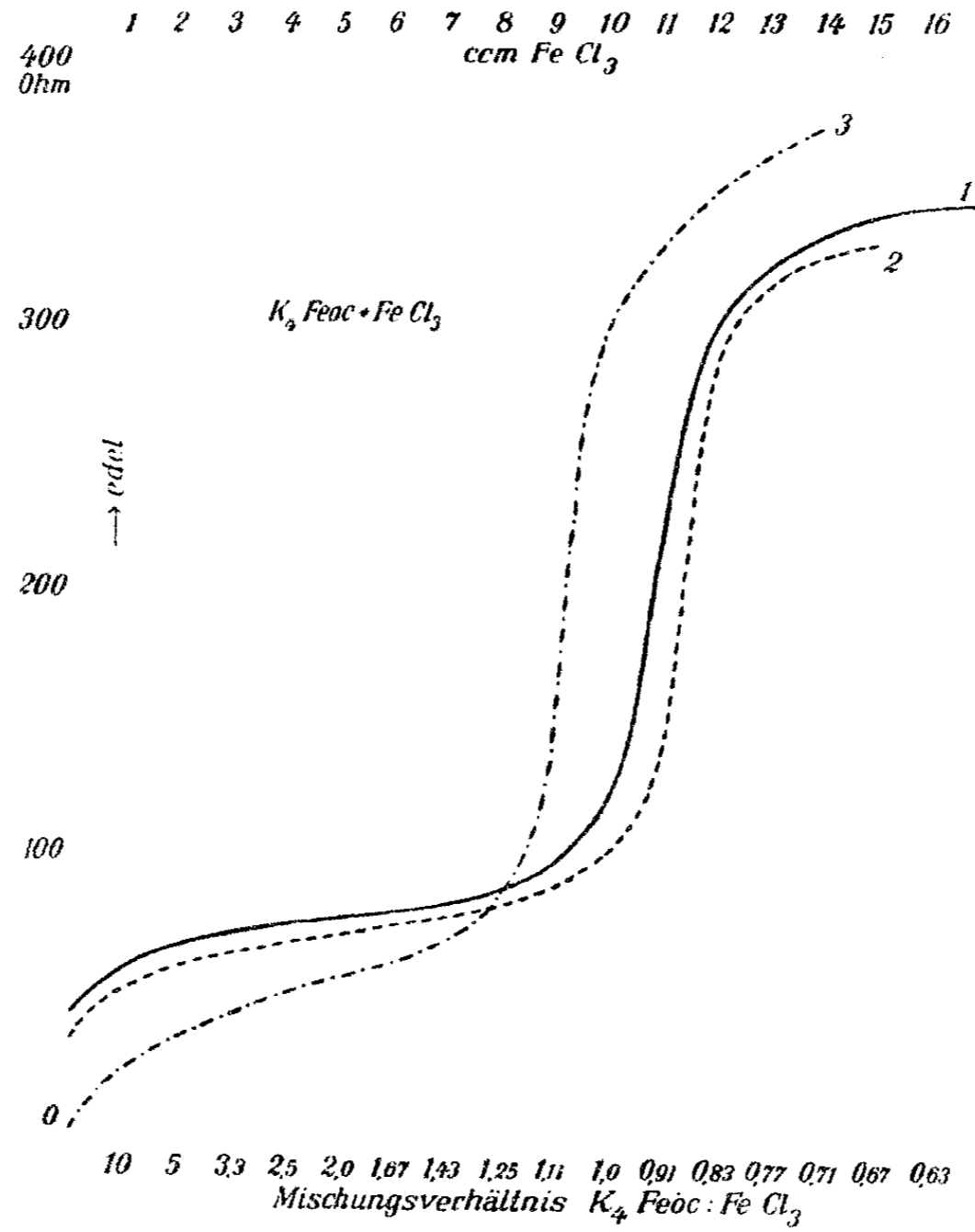
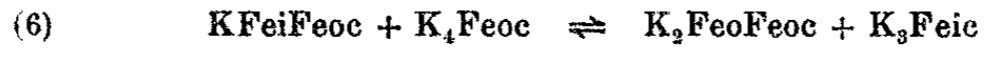


Fig. 7.

wesentlich nach rechts verschoben ist. Es müßten dann bei einem Mischungsverhältnis 1 sich erhebliche Mengen K_3Feic über dem Niederschlag finden. Da indessen analytische Untersuchungen der bei solchen höheren Temperaturen gebildeten Niederschläge nicht vorliegen, so läßt sich zurzeit nichts Be-

stimmtes aussagen. Jedenfalls ist es höchst merkwürdig, daß im Gegensatz hierzu bei der Titration von FeCl_3 mit K_4Feoc die bei 18° und 70° erhaltenen Kurven sehr wenig voneinander abweichen, weshalb die für 70° nicht mitgeteilt ist.

Der Grund ist wohl darin zu erblicken, daß sich beim Versetzen von FeCl_3 mit K_4Feoc , wie aus der andauernden Potentialänderung nach jedem Zusatz zu schließen ist, die Gleichgewichte nur langsam einstellen, und daß die gewählte Wartezeit von 10 Minuten nicht genügte zur Ausbildung des endgültigen Gleichgewichtes.

III.

0,1 mol. FeCl_2 mit 0,1 mol. K_3Feic titriert. Temperatur 18° . Fig. 8.

Kurve 1: 10 ccm FeCl_2 unverdünnt.

Kurve 2: 10 ccm FeCl_2 mit 100 ccm H_2O verdünnt.

IV.

0,1 mol. K_3Feic mit 0,1 mol. FeCl_2 titriert. Temperatur 18° . Fig. 9.

Kurve 1: 10 ccm K_3Feic unverdünnt.

Kurve 2: 10 ccm K_3Feic mit 100 ccm H_2O verdünnt.

Die Titration wurde unter Ausschluß der Luft durch eingeleitete Kohlensäure vorgenommen. Die beiden Fig. 8 und 9 decken sich ungefähr. Bei der Titration von FeCl_2 mit K_3Feic beobachtet man zuerst ein schnelles, dann ein langsames Uneredlerwerden des Potentials trotz Zusatz eines Oxydationsmittels. Würde einfach das Fe^{++} mit Feic^{+++} einen schwer löslichen Niederschlag $\text{FeO}_3\text{Feic}_2$ geben, so müßte unbedingt mit steigendem Feic -Zusatz eine Potentialveredlung eintreten. Der Verlauf der Kurve scheint einen Beweis dafür abzugeben, daß das zugefügte Feic^{+++} mit Fe^{++} zu Feoc^{+++} und Fei^{+++} reagiert, welche letzteren sich fällen, wobei gleichzeitig die Fe^{++} -Ionen, die in der verwendeten Ferrosalzlösung vorhanden sind und deren Potential mitbestimmen, sehr weitgehend entfernt werden. Zwischen dem Mischungsverhältnis 0,7—0,9 ist ein deutlicher Knick zu verzeichnen. Das ist das Intervall, in dem nach dem analytischen Befund die Lösung über dem gebildeten Niederschlag eisenfrei ist.

Aus den analytischen Daten schloß ich früher, daß bis zum Mischungsverhältnis 0,7 eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{KFeO}_2\text{Fe}_5\text{FeO}_6$ fällt, die dann durch weiteres K_3Feic in $\text{KFeOFe}_3\text{FeO}_3$ übergeführt wird. Daß beide, wie angenommen, eine feste Lösung bilden, folgt aus dem völlig

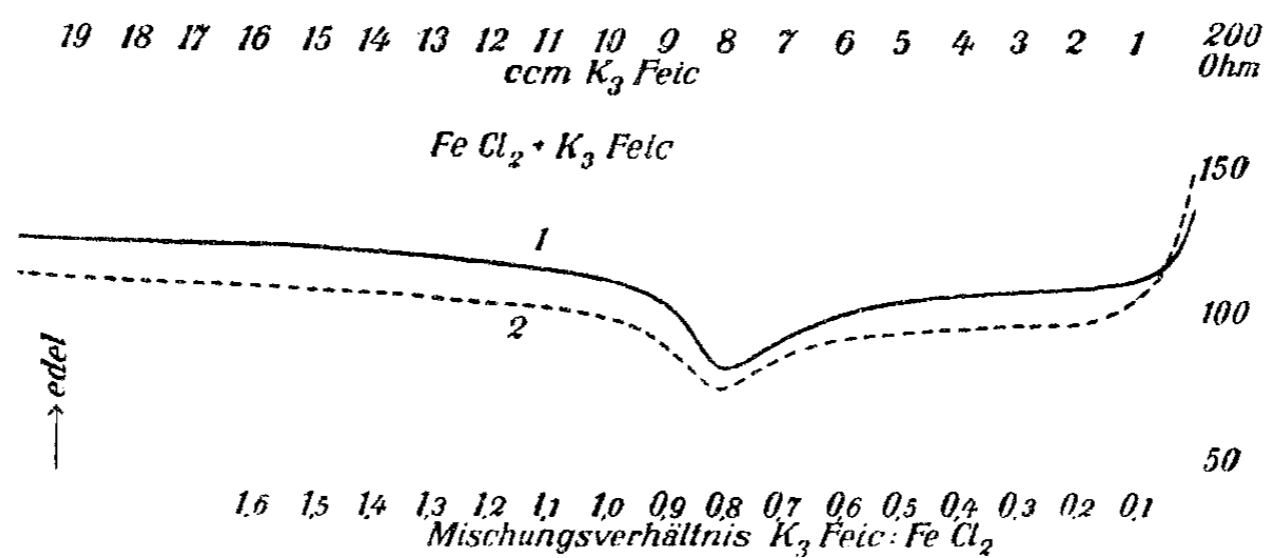


Fig. 8.

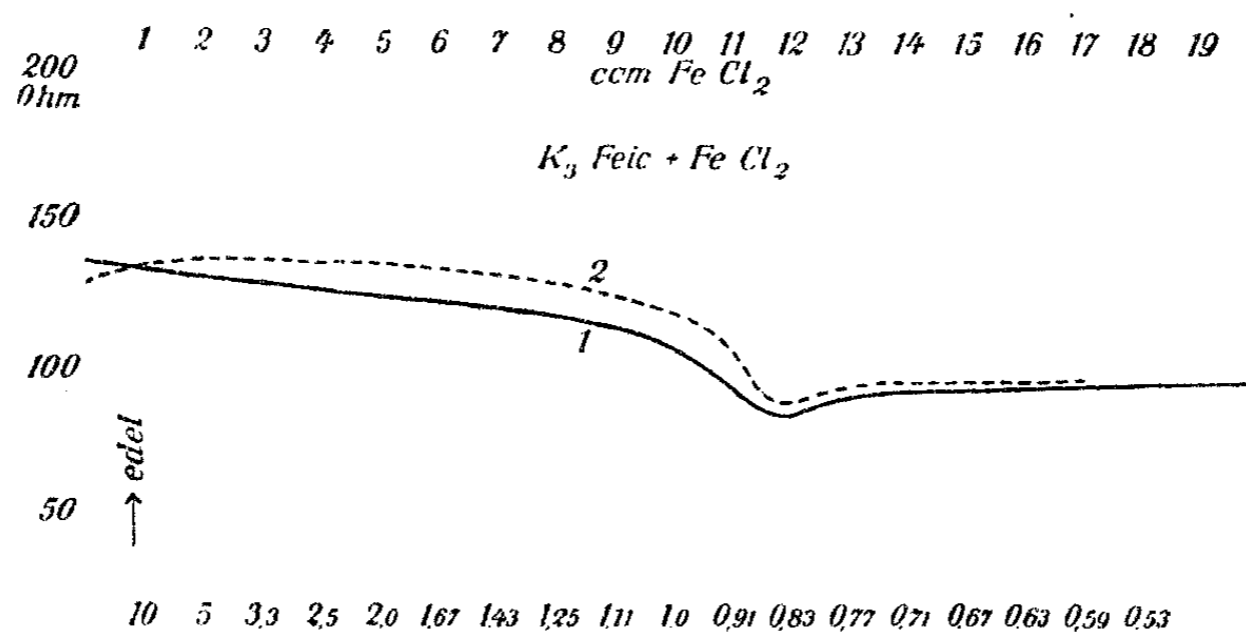
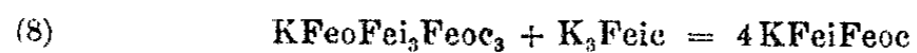
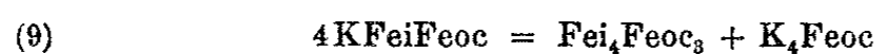


Fig. 9.

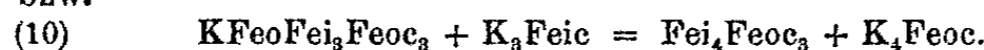
stetigen Verlauf der Kurve. Beim Mischungsverhältnis 0,75 ist diese Umwandlung vollzogen. In dieser Gegend biegt die Kurve nach oben zu edleren Werten um. Weiter zugesetztes K_3Feic erscheint aber nicht in Lösung, weil es nach



auf den zuvor gebildeten Niederschlag einwirkt. Daß nun die Potentialkurve eine Wendung, aber keinen scharfen Sprung aufweist, ist wieder ein sicheres Zeichen, daß es sich um feste Lösungen handelt. Das Umbiegen zu edleren Werten rührt offenbar daher, daß beim Einsetzen der Reaktion (8) das Verhältnis $\text{Fe}^{\text{III}}:\text{Fe}^{\text{II}}$ im Niederschlag von 0,75 auf 1,0 ansteigt, und daß dieses Verhältnis, da kein überschüssiges Eisen in Lösung ist, auch das potentialbestimmende Verhältnis $\text{Fe}^{\text{III}}:\text{Fe}^{\text{II}}$ in Lösung reguliert. Bei Mischungsverhältnissen $>0,9$ tritt dann neben unverändertem Feic^{III} auch Feoc^{III} in Lösung auf, herrührend von der Reaktion



bzw.



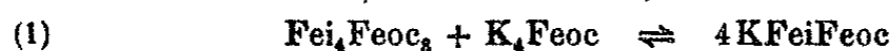
Dies erfolgt, bevor noch (8) beendet ist, so daß es sich wegen der Umkehrbarkeit um Gemische von drei Körpern handelt. Der gesamte Kurvenverlauf bestätigt auch hier beim Turnbullsblau aufs beste die analytischen Daten in Fig. 2 und die daraus gezogenen Schlüsse, insonderheit den, daß man beim Turnbullsblau strenggenommen bei keinem Mischungsverhältnis einen Körper konstanter Zusammensetzung annehmen kann.

Der Umstand, daß sowohl beim Vermischen von FeCl_3 mit K_4Feoc wie auch von FeCl_2 mit K_3Feic die entstehenden Verbindungen verschiedener Zusammensetzung sich stets fest ineinander lösen, bringt es mit sich, daß eine elektrometrische Bestimmung weder von Ferroeisen mit Ferricyanid, noch von Ferrieisen mit Ferrocyanid durchführbar ist.

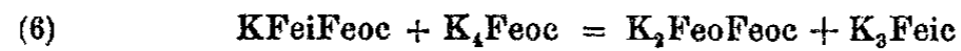
V.

Berlinerblau und Turnbullsblau beim Mischungsverhältnis 1 der Komponenten.

Nach der von mir vertretenen Auffassung besteht der als unlösliches Berlinerblau bis zum Mischungsverhältnis $\text{Feoc}:\text{Fe} = 0,75$ aus überschüssiger FeCl_3 -Lösung durch K_4Feoc gefällte Niederschlag aus $\text{Fei}_4\text{Feoc}_3$, das durch weiteres K_4Feoc in KFeicFeoc umgewandelt wird. Der reine Stoff KFeiFeoc wird nun allerdings auch bei einem Mischungsverhältnis 1:1, bei dem er entstehen könnte, nicht erhalten, da einmal die Umwandlung

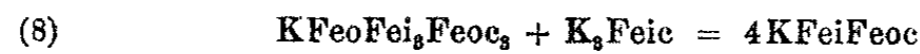


im letzten Teil ihres Verlaufes meßbar umkehrbar wird und ferner schon kurz vor dem Mischungsverhältnis 1,0 die weitere Umwandlung nach

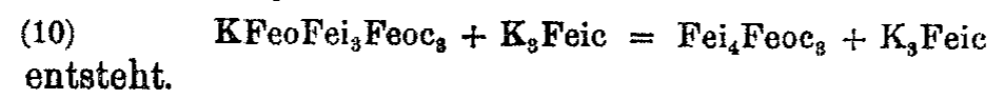


eintritt, so daß bei diesem Mischungsverhältnis selbst in der Hauptsache wohl der Körper KFeiFeoc vorhanden ist, jedoch neben geringen Mengen $\text{K}_2\text{FeoFeoc}$ und $\text{Fei}_4\text{Feoc}_3$ in fester Lösung.

Beim Turnbullsblau wird aus der beim Mischungsverhältnis 0,75 entstehenden Verbindung $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3$ durch weiteres Zufügen von K_3Feic nach

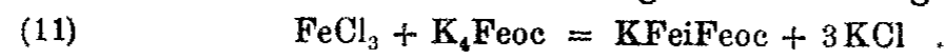


ebenfalls KFeiFeoc gebildet. Jedoch auch hier erhält man nicht den reinen Körper, obgleich er beim Mischungsverhältnis 1,0 gebildet werden könnte und auch in der Hauptsache vorliegt, sondern er ist vermischt in fester Lösung mit $\text{KFeoFei}_3\text{Feoc}_3$ und $\text{Fei}_4\text{Feoc}_3$, welches letzteres nach



entsteht.

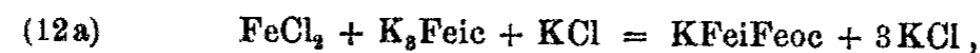
Nun kann man, wenn man die in verhältnismäßig geringem Umfange stattfindenden Vorgänge außer Betracht läßt, die Niederschlagsbildung beim Berlinerblau und Turnbullsblau beim Mischungsverhältnis 1,0 durch folgende Gleichungen darstellen:



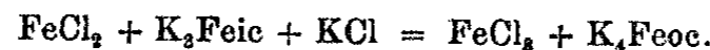
und



Benutzt man nun bei der Turnbullsblaubildung eine Ferricyanidlösung, die pro Mol noch 1 Mol KCl enthält, so daß man schreiben kann:



so würde für beide Reaktionen völlige Identität vorhanden sein, wenn man im letzten Falle annimmt, daß sich primär folgende Umwandlung vollzieht:



Äquimolare Lösungen von FeCl_3 und K_4Feoc einerseits und von FeCl_2 und $\text{K}_3\text{Feic} + \text{KCl}$ andererseits gemischt, müßten zu genau dem gleichen Endzustand führen, der auch durch ein gleiches Potential gekennzeichnet sein müßte.

In Fig. 10 finden sich die Resultate von vier elektrometrischen Bestimmungen:

- Kurve 1: FeCl_3 mit K_4Feoc titriert.
- Kurve 2: FeCl_2 mit $\text{K}_3\text{Feic} + \text{KCl}$ titriert.
- Kurve 3: K_4Feoc mit FeCl_3 titriert.
- Kurve 4: $\text{K}_3\text{Feic} + \text{KCl}$ mit FeCl_2 titriert.

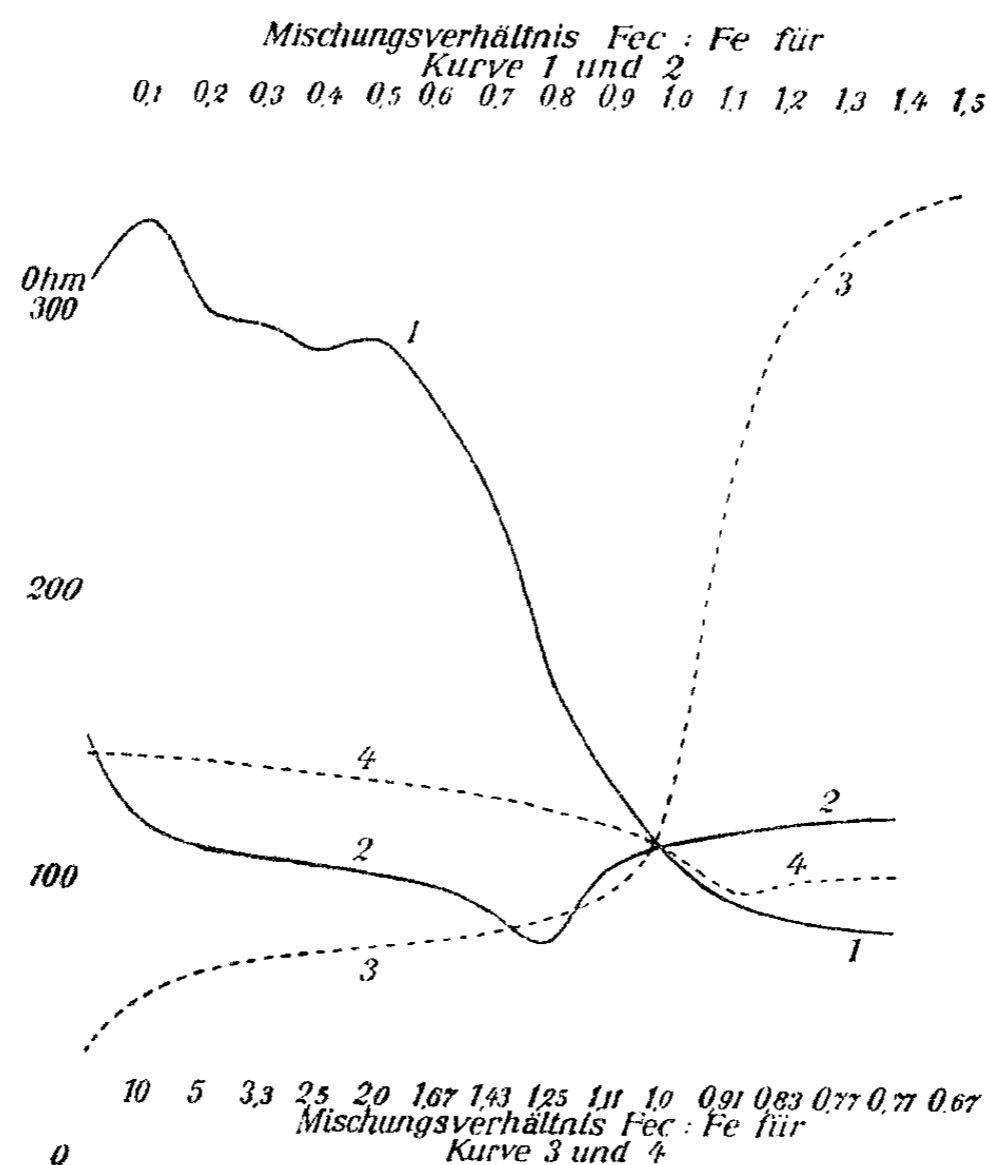


Fig. 10.

Sämtliche Lösungen 0,1 mol. Man sieht hier deutlich, daß sich alle 4 Kurven beim Mischungsverhältnis 1 schneiden und es ist hiernach einwandfrei bewiesen, daß die bei solchem Mischungsverhältnis gebildeten Berlinerblau und Turnbullsblau nicht nur eine empirisch gleiche Zusammensetzung besitzen, sondern in jeder Beziehung identisch sind.

VI.

Es wurde schließlich noch versucht, auf dem bisher beschrittenen Wege einen Anschluß über die beim Mischen von

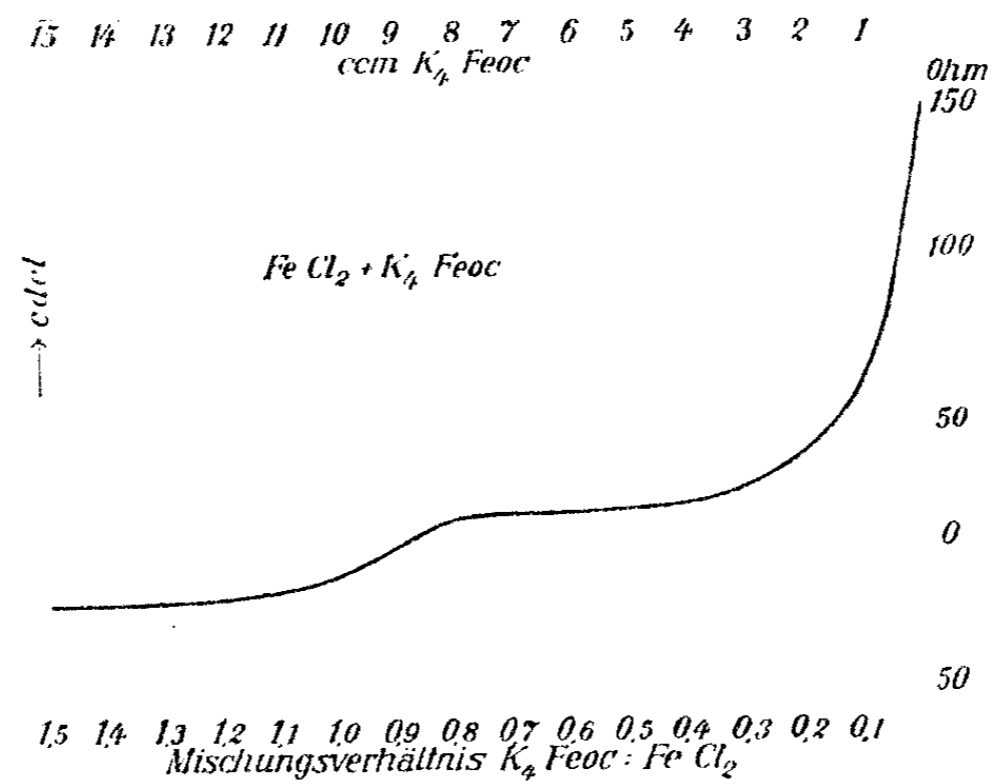


Fig. 11.

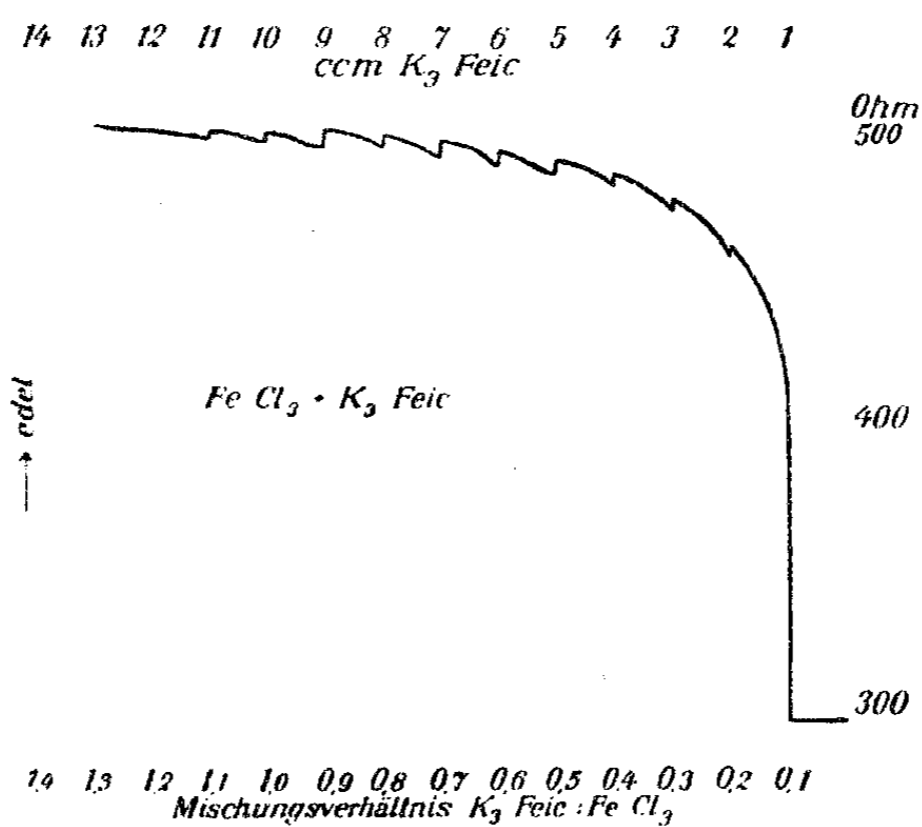


Fig. 12.

Ferrosalz und Ferrocyanid¹⁾ bzw. von Ferrisalz und Ferricyanid sich abspielenden Vorgänge einen Aufschluß zu bekommen. Die Fig. 11—13 beziehen sich auf diesbezügliche Versuche. Für die Bildung von Ferroferrocyaniden bestimmter

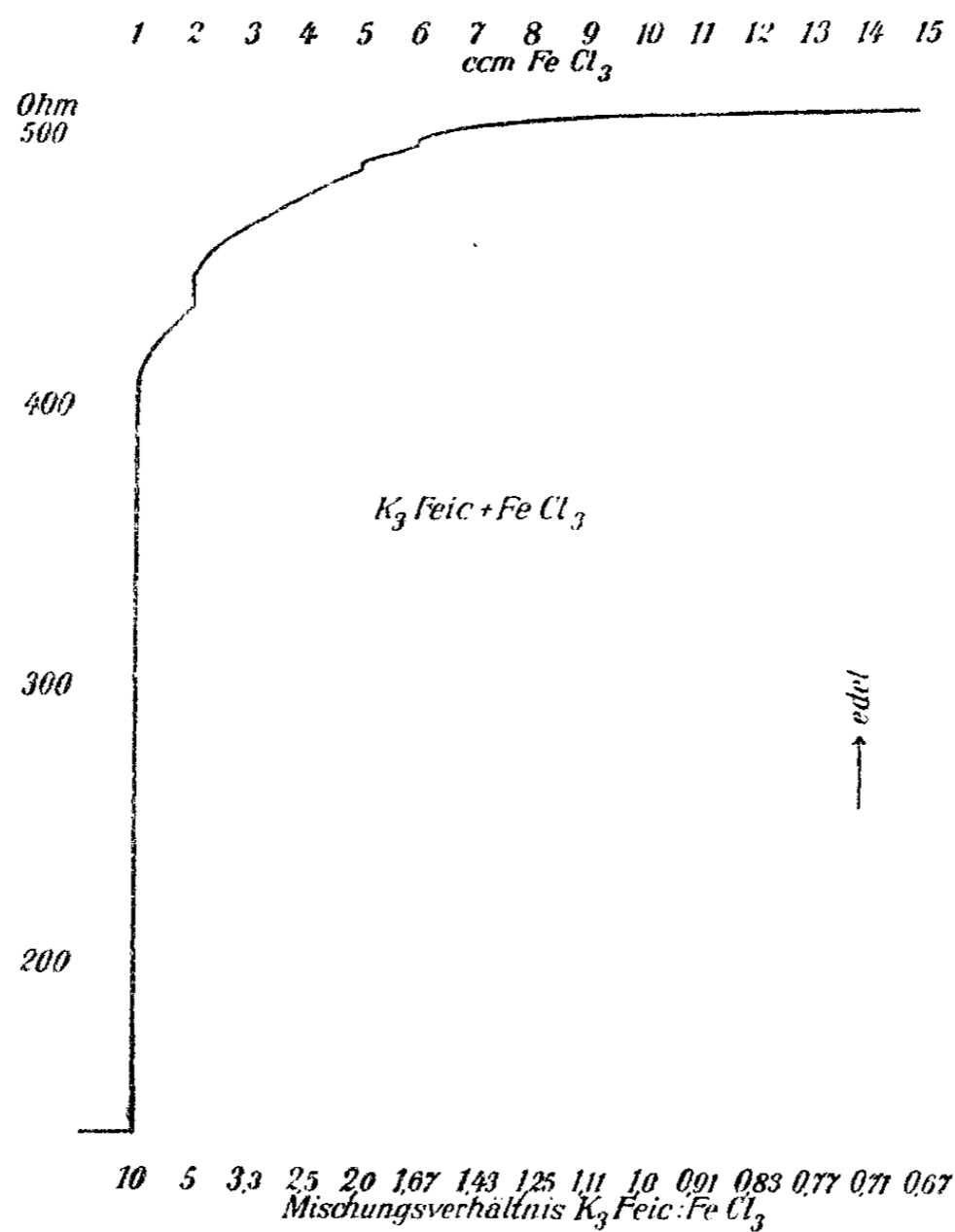


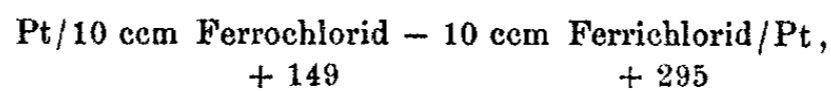
Fig. 13.

Zusammensetzung gibt Fig. 11 keinen Anhalt. Daß Ferri-Ion und Ferricyan-Ion zu einer undissoziierten Verbindung zusammentreten, welche im kolloiden Zustand die Braunfärbung der Lösung bedingt, kann man Fig. 12 und 13 nicht entnehmen.

¹⁾ E. Müller u. W. Treadwell, dies. Journ. 80, 171 (1909).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 104, 17

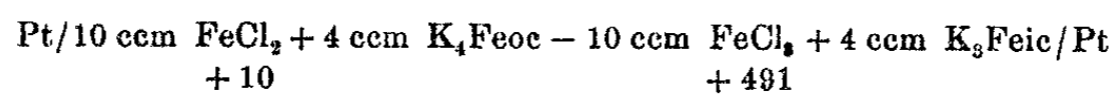
Sehr merkwürdig ist es, daß eine Ferrichloridlösung, der Ferricyanid beigemischt ist, ein außerordentlich edles Potential annimmt, das weit edler ist, als dasjenige der benutzten Lösungen von Ferrichlorid sowohl wie von Ferricyanid. Man muß hieraus schließen, daß durch eine solche Mischung zweiwertiges Eisen sehr weitgehend entfernt wird. Andererseits zeigt eine Mischung von Ferrochlorid und Ferrocyanid ein weit unedleres Potential, als die einzelnen komponierenden Lösungen, woraus folgt, daß hier dreiwertiges Eisen sehr weitgehend entfernt wird.

Stellt man sich beispielsweise ein galvanisches Element her:



so haben die Einzelpotentiale die beigeschriebenen Werte in kompensierenden Ohm, die elektromotorische Kraft ist mithin 146 kompensierende Ohm = 0,292 Volt.

In einer Kette:



mit den beigeschriebenen Einzelpotentialen ist die elektromotorische Kraft = 481 kompensierende Ohm = 0,96 Volt.

Zusammenfassung.

Die potentiometrische Verfolgung der Bildung von Berlinerblau und Turnbullsblau bestätigt die Zusammensetzung, die ich früher auf Grund analytischer Daten über die Struktur dieser Körper geäußert habe, insonderheit lehrt sie, daß die bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen gebildeten verschiedenen Verbindungen die Eigentümlichkeit besitzen, sich ineinander fest zu lösen.

Dresden, Juni 1922.

Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

Emil Heuser.

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule
Darmstadt.]

(Eingegangen am 29. Juli 1922.)

III. Reinheitsgrad des Xylans aus Strohzellstoff.

Von **Emil Heuser** und **Maria Braden**.

Für die Bestimmung von Methylfurfurol im Furfurolphloroglucid bedient man sich der von Tollens und Ellet¹⁾ angegebenen Methode, wonach das Phloroglucid mit Alkohol extrahiert wird; hierin löst sich nur das Methylfurfurolphloroglucid.

Andererseits kann mittels Jodwasserstoffsäure ein Gehalt an Methoxyl, d. h. also an Sauerstoff gebundenes Methyl bestimmt werden; an Kohlenstoff gebundenes Methyl, wie wir es im Methylfurfurol und im Methylxylan haben, bleibt in diesem Falle unangegriffen.

Geht man zur Darstellung von Xylan von ligninhaltigen Rohstoffen aus, wie Stroh, Holz und dergl., so enthält das Rohxylan stets kleinere oder größere Mengen Lignin. Dieses selbst ist u. a. durch seinen Methoxylgehalt charakterisiert. Äußerlich ist dem Rohxylan ein Ligningehalt, etwa durch die Färbung, oft nicht anzusehen, weshalb ein Nachweis und eine Bestimmung erwünscht sind. Die Grundlage hierfür ergibt sich aus dem verschiedenen Verhalten der Methylgruppen gegen Jodwasserstoffsäure. Mit anderen Worten: Man kann den Ligningehalt eines rohen Xylanpräparates, auch wenn es Methylxylan enthält, mittels Jodwasserstoffsäure bestimmen. Den Gehalt an Methylxylan aber bestimmt man in einer besonderen Probe nach Tollens und Ellet.

¹⁾ Tollens u. Ellet, Journ. f. Landw. 53, 13 (1905).

Folgende Versuche bestätigen diese Überlegung:

1. Rhamnose, eine Methylpentose, ergab, in üblicher Weise mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel und Stritar erhitzt, keinen Jodsilberniederschlag, also kein Jodmethyl.

2. Reines ligninfreies Xylan ergab bei derselben Behandlung ebenfalls keinen Jodsilberniederschlag. Die Silbernitratlösung wurde durch Phloroglucinlösung ersetzt; diese blieb klar, ein Zeichen, daß bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel und Stritar auch kein Furfurol gebildet wird.

3. Ligninfreies Xylan wurde mit etwas Lignin (nach Willstätter und Zechmeister mittels überkonzentrierter Salzsäure aus Fichtenholz gewonnen¹⁾ vermischt; die Mischung wurde der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure nach Zeisel und Stritar in dem von diesen angegebenen Apparat unterworfen. Um auf alle Fälle etwa gebildetes Furfurol aus der Silberlösung fernzuhalten, wurde das für die Phosphoraufschlammung bestimmte Gefäß des Apparates mit 5 ccm einer Natriumbisulfatlösung von 40° Bé beschickt. Wir fanden diejenige Menge Methoxyl, welche der beigemischten Ligninmenge entspricht:

- I. 0,1879 g Lignin + 0,1315 g Xylan gaben 0,1884 g AgJ = 13,23% CH₃O, berechnet auf das beigemengte Lignin.
- II. 0,1650 g Lignin + 0,1576 g Xylan gaben 0,1630 g AgJ = 13,04% CH₃O, berechnet auf das beigemengte Lignin.

Der Methoxylgehalt des Lignins selbst wurde ebenfalls nach Zeisel und Stritar bestimmt:

- I. 0,3000 g Lignin gaben 0,3016 g AgJ = 13,33% CH₃O.
- II. 0,2994 g Lignin gaben 0,3024 g AgJ = 13,27% CH₃O.

4. Ligninhaltiges Xylan (dargestellt aus Stroh) wurde der Methoxylbestimmung nach Zeisel und Stritar unterworfen.

- I. 0,3064 g Xylan gaben 0,0304 g AgJ = 1,30% CH₃O.
- II. 0,3006 g Xylan gaben 0,0274 g AgJ = 1,32% CH₃O.

Aus den Versuchen geht hervor, daß man den Lignin-gehalt von Rohxylan auf diese Weise mit Sicherheit nach-

¹⁾ Heuser u. Wenzel, „Papierfabrikant“ 1921, S. 1177.

weisen kann. Auch eine annähernde Schätzung der Menge erlaubt die Methoxylbestimmung: Legt man den Methoxylgehalt des Lignins, wie es im Stroh vorkommt, zugrunde, so ergibt sich durch Vergleich der Methoxylzahlen des Strohlignins und des ligninhaltigen Xylans ein Anhaltspunkt für die im Xylan enthaltene Ligninmenge; allerdings aber auch nur ein Anhaltspunkt, denn der Methoxylwert des Strohlignins läßt sich auch nur schätzen, da einerseits eine Bestimmung im Stroh eine Umrechnung, die mit Fehlern behaftet ist, erfordert, andererseits eine direkte Bestimmung des aus dem Stroh isolierten Lignins zu wenig Methoxyl ergibt, denn das Verfahren der Isolierung des Lignins ist mit Verlust an Methoxyl verbunden (Heuser und Wenzel, a. a. O.).

Bei Versuch 2 verwendeten wir ein Präparat, wie wir es nach der modifizierten Salkowskischen Methode dargestellt hatten. Diese Methode haben wir früher beschrieben.¹⁾ Das reine Xylan enthält also kein Lignin mehr oder andere Verunreinigungen, welche Methoxyl abspalten.

Daß dieses Präparat aber auch kein Methylpentosan enthält, stellten wir durch Behandlung des rohen Furfurolphloroglucids mit Alkohol nach Tollens und Ellet fest.

Die aus verschiedenen Furfuroldestillationen gewonnenen getrockneten und abgewogenen Phloroglucide wurden mit 15 bis 20 ccm 96 prozentigem Alkohol übergossen und bei 60° 10 Minuten erhitzt.²⁾ Darauf wurde abgesaugt; diese Behandlungsweise wiederholten wir dreimal und trockneten die so behandelten Niederschläge dann bei 100°. Wir fanden so aber nur Gewichtsunterschiede von 0,0010 bis 0,0004 g. Tollens und Ellet fanden für Phloroglucide aus reinem Furfurol bei Phloroglucidmengen, die den unsrigen entsprechen, Differenzen bis zu 0,0018 g.

Bei dieser Gelegenheit machen wir noch einige Mitteilungen zur Darstellung von Xylan.

Wir versuchten die kostspielige Anwendung der Fehling-

¹⁾ E. Heuser, R. Braden u. E. Kürschner, dies. Journ. [2] 103, 69 (1921).

²⁾ Die Goochtiiegel, welche das Phloroglucid enthalten, befanden sich in Bechergläsern und wurden hierin mit Alkohol übergossen. Die Bechergläser wurden dann auf dem Wasserbade erwärmt.

schen Lösung, wie sie von Salkowski empfohlen wurde und mit der wir bisher sehr gute Ergebnisse erzielten, zu umgehen und griffen auf das alte, von E. Schulze¹⁾ angewendete Verfahren zurück, wonach das Xylan aus seiner natronalkalischen Lösung nur mit Alkohol und Salzsäure ausgefällt wird. Schulze gibt an, daß sein Produkt, nach diesem Verfahren gewonnen, nur 0,6% Asche enthielt; die Elementaranalyse gab annähernd die für $C_6H_8O_4$ berechneten Werte: C = 45,45 und H = 6,06. Wir erhielten nach diesem Verfahren Xylanpräparate mit wesentlich größerem Aschengehalt, bis zu 6%.

Diese Menge kann aber verringert werden, wenn man die natronalkalische Xylanlösung (aus gebleichtem Strohzellstoff erhalten) mit dem gleichen Volumen 96 prozent. Alkohol versetzt, wobei das Xylan (offenbar in Form seines Natriumsalzes) ausfällt, und nun gasförmige Salzsäure einleitet, bis die Flüssigkeit schwach sauer ist. Das Xylan wird abfiltriert und die Säure durch Auswaschen mit 50 prozent. Alkohol entfernt.

Hinterläßt das auf diese Weise gewonnene Xylan noch Aschenmengen über 2%, so kann man diese weiter durch Dialyse, wie wir sie früher anwendeten und beschrieben haben, verringern. Durch achttägige Dialyse ging die Aschenmenge im vorliegenden Falle auf 0,94% zurück.

Die Ausbeute an Xylan betrug, auf 100 g angewandten Strohzellstoff berechnet, 21 g lufttrocken = 19 g abs. trocken = 19%. Sie entspricht also annähernd der Ausbeute, die wir unter Anwendung von Fehlingscher Lösung erhielten.

Abgesehen von dem größeren Aschengehalt, scheint das Produkt aber auch sonst nicht so rein erhalten zu werden wie nach der Salkowskischen Methode mit Hilfe von Fehlingscher Lösung. Denn der Xylangehalt unserer Präparate, wobei wir das Furfurol aus einer Lösung des Xylans in kalter 4 prozentiger Natronlauge abspalteten²⁾, betrug nur 93,80%.

- I. 0,2088 g Xylan gaben 0,2387 g Phloroglucid = 0,1962 g Xylan = 93,97%.
- II. 0,2088 g Xylan gaben 0,2384 g Phloroglucid = 0,1954 g Xylan = 93,56%. Mittel: 93,80%.

¹⁾ E. Schulze, Zur Chemie der pflanzl. Zellmembran: Hoppe-Seylers Z. f. physiolog. Chemie 16, 403 (1892).

²⁾ Heuser, Braden u. Kürschner, a. a. O.

Bei der Anwendung von Calciumchlorid als Fällungsmittel des Xylans aus natronalkalischer Lösung erzielt man zwar ganz gute Ausbeuten, jedoch enthält das Produkt außerordentlich viel Salze, die auch durch verschiedene Reinigungsmethoden nur schwer bis auf geringe Mengen zu entfernen sind.

Wir verfahren wie folgt:

Von 1 Liter natronalkalischer Xylanlösung (aus 50 g gebleichtem Strohzeilstoff) neutralisierten wir zunächst 900 ccm durch Einleiten von Chlorwasserstoff, fügten dann den Rest von 100 ccm alkalischer Lösung hinzu und versetzten die vereinigten Flüssigkeiten mit 100 ccm einer 50 prozent. Chlorcalciumlösung. Diese Menge genügte zur vollständigen Ausfällung des Xylans: das Filtrat ergab, mit Salzsäure destilliert, kein Furfurol.

Neutralisiert man den größten Teil der alkalischen Lösung nicht, so ist der Bedarf an Chlorcalciumlösung zur vollständigen Ausfällung des Xylans etwa viermal so groß.

Das ausgefällte Kalkxylan wurde abfiltriert; es ergab einen Aschenrückstand von 27,57%. Um es zu zersetzen, suspendierten wir den Niederschlag in 500 ccm 96 prozentigem Alkohol und leiteten so lange Chlorwasserstoff ein, bis die Lösung sauer war. Darauf filtrierten wir das Xylan ab und wuschen es mit 50 prozent. Alkohol aus. Da der Aschengehalt immer noch beträchtlich war, so dialysierten wir das Produkt. Nach 10 Tagen erhielten wir ein Produkt, welches immer noch 12,20% Asche hinterließ.

Die Ausbeute betrug, auf Strohzeilstoff berechnet, 22% aschefrei und absolut trocken gedachtes Produkt. Es war jedoch nicht weiß, wie die mit Fehlingscher Lösung oder mit Alkohol und Salzsäure erhaltenen Präparate, sondern braun gefärbt.

Eine Reinigung dieses noch sehr viel Asche enthaltenden Produktes gelingt allerdings, wenn man es in 4 prozent. Natronlauge löst, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Alkohol und Salzsäure versetzt und das so wieder ausgefällte Xylan abfiltriert und auswäscht. Die Asche betrug 0,6%, die Ausbeute, offenbar durch die mannigfaltigen Operationen verringert, nur 15%.

Aber diese umständliche Operation erscheint natürlich

zwecklos, da man, wie wir oben zeigten, die Ausfällung mit Alkohol und Salzsäure von vornherein vornehmen kann, ohne erst das Xylan als Calciumverbindung abscheiden zu müssen.

IV. Hydrolyse des Xylans mit verdünnten Säuren.

Von Emil Heuser und Ludwig Brunner.

Vor kurzem haben Heuser und Kürschner über den Verlauf der Hydrolyse des aus gebleichtem Strohzellstoff isolierten Xylans durch überkonzentrierte Salzsäure berichtet.¹⁾ Es schien weiter von Interesse, den Verlauf der Hydrolyse mit verdünnten Säuren kennen zu lernen. Solche Versuche sind schon vor Jahren von Tollens und Hauers²⁾ mit Kirschgummi (Araban) ausgeführt worden, jedoch ohne daß der Verlauf der Hydrolyse studiert wurde. Gerade dieser aber erschien uns der Erforschung wert, da wir hofften, auf diese Weise eine Erklärung für die unvollständige Ausbeute an Xylose zu gewinnen, die man bei der präparativen Darstellung dieser Zuckerart aus Xylan erhält. Wir hatten damals schon vermutet, daß bei Anwendung von verdünnten Säuren, die erst in der Wärme das Xylan aufspalten, die Ausbeute an Xylose deshalb niedrig bleibt, weil hier die Hydrolyse über die Bildung von Xylose hinaus zum Teil schon zu Furfurol führt. In der Tat konnten wir diese Furfurolbildung bei der präparativen Darstellung der Xylose aus Xylan mittels verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure beobachten; über die quantitativen Verhältnisse hatten wir uns jedoch noch keine Aufklärung verschafft. Über solche Versuche soll jetzt hier berichtet werden.

Die quantitative Untersuchung bestätigte jene Beobachtung, daß innerhalb begrenzter Dauer der Hydrolyse und begrenzter Konzentration der Säure nur verhältnismäßig wenig Furfurol abgespalten wird, daß diese Menge aber mit der Dauer der Hydrolyse rasch zunimmt.

Die geringe Ausbeute an Xylose, die — obgleich der Reduktionswert vollständige Verzuckerung anzeigt — bei der präparativen Darstellung nicht über etwa 60% der

¹⁾ Heuser u. Kürschner, a. a. O.

²⁾ Tollens u. Hauers, Ber. 36, 3306 (1903).

Theorie hinausgeht, kann ihre Ursache also nicht immer oder nicht allein in der Abspaltung von Furfurol haben, da die Dauer der Hydrolyse auch bei der präparativen Darstellung mit Säure von begrenzter Konzentration (z. B. 5 prozentiger Schwefelsäure oder 5 prozentiger Salzsäure) innerhalb jener „unschädlichen“ Grenze bleibt.

Aber auch die Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure, welche in der Kälte durchgeführt wird und bei der wir keine Furfurolbildung beobachten konnten, ergibt, wie wir früher zeigen konnten, nur eine Ausbeute von 60% Xylose. Der quantitativ durch Bestimmung verfolgte Verlauf dieser Hydrolyse zeigte, daß nach gewisser Zeit Xylose verschwindet; der Verlust nimmt mit der Dauer der Hydrolyse zu. Zweifellos findet also eine Zerstörung von Xylose statt, aber hier sowohl als auch bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren derart, daß innerhalb gewisser Grenzen der Hydrolysedauer und der Säurekonzentration Furfurolabspaltung nicht die Ursache dieser Zerstörung ist. Überdies zeigt sich dann, daß das während der Hydrolyse abgespaltene Furfurol unter dem Einfluß der heißen Mineralsäure zum Teil ebenfalls zerstört oder polymerisiert (verharzt) wird: es scheidet sich schwarze, kohlige Substanz ab.

Die Ursache für die beschränkte präparative Ausbeute an Xylose dürfte, abgesehen von Verlusten, die in solchen Fällen stets auf mangelhafte Krystallisation zurückzuführen sind, in den Fällen, wo Dauer der Hydrolyse und Säurekonzentration keine Gelegenheit zur Furfurolabspaltung geben, noch andere bis jetzt unbekannte Ursachen haben; nur so viel konnte beobachtet werden, daß der Abscheidung von kohligter Substanz, die aus dem Furfurol stammte, eine andere Art der Abscheidung (von brauner Färbung) vorausging, die mit Huminstoffen Ähnlichkeit hat, wie man sie bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Hexosen beobachtet. Dies spricht für eine Zerstörung von Xylose, bevor die Furfurolabspaltung einsetzt.

Dagegen ist in den Fällen, wo Dauer der Hydrolyse und Säurekonzentration über diese Grenze hinausgehen, die Furfurolabspaltung aus gebildeter Xylose zweifellos die Hauptursache der beschränkten präparativen Ausbeute an Xylose.

Ein Vergleich zwischen den mit Salzsäure und mit Schwefelsäure durchgeführten Versuchen zeigte endlich, daß Salzsäure, auch schon in 5prozent. Lösung, wesentlich heftiger auf Xylan einwirkt, eine Feststellung, die auch Tollens und Hauers¹⁾ machten, und daß auch die Zerstörung von Furfurol unter dem Einfluß von Salzsäure viel deutlicher zutage tritt als bei Anwendung von Schwefelsäure.

Endlich verweisen wir in diesem Zusammenhang auch auf Versuche von E. Salkowski²⁾, der als Ursache für die beschränkte Ausbeute an Xylose ebenfalls die unter dem Einfluß verdünnter Salzsäure (10 Prozent.) vor sich gehende Zerstörung von Xylose feststellte, deren Reaktionsprodukte er als Huminsubstanzen anspricht.

Zur Verzuckerung des Xylans werden abgewogene Mengen in einem Kölbchen mit der achtfachen Menge verdünnter Säure von bestimmter Konzentration übergossen und auf 95° (Außentemperatur) im Wasserbade erhitzt. Um ein Bild von der Menge des bei der Hydrolyse abgespaltenen Furfurols zu erhalten, wurde der Kolben durch Glasrohr und Gummistopfen mit einem senkrecht absteigenden Furfurolkondensationskühler verbunden; dessen angeschliffenes Kugelrohr tauchte in einen Meßzylinder mit Phloroglucinsalzsäure. Es zeigte sich jedoch, daß kaum Furfurol überdestillierte, offenbar deshalb nicht, weil Furfurol erst mit Wasserdampf flüchtig ist; bei unserer Versuchsanordnung aber wird die hierfür erforderliche Temperatur nicht erreicht. Das etwa abgespaltene Furfurol bleibt also in der Lösung und konnte hierin bestimmt werden (vgl. später). Um aber doch etwa eintretende Verluste an Furfurol zu vermeiden, versahen wir den Verzuckerungskolben mit einem Rückflußkühler und verbanden diesen der Sicherheit halber mit dem oben erwähnten absteigenden Kühler, dessen Rohr in die Phloroglucinsalzsäure mündete. Die Dauer der Erwärmung wurde verschieden lang gewählt, um den Fortschritt der Hydrolyse zu verfolgen und den Zeitpunkt zu ermitteln, an dem die Xylose wieder zerstört wird.

¹⁾ Tollens u. Hauers, a. a. O.

²⁾ Salkowski, Z. f. physiol. Chem. 117, 48 (1921).

Es wurden der Reihe nach 12 Prozent. Salzsäure, 12 Prozent. Schwefelsäure und 5 Prozent. Salzsäure angewendet. Nach dem Erkalten wurde der Kühler ausgespült, die vereinigten Lösungen vorsichtig mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Ganze in einem Maßkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.

Der Zuckerwert wurde zunächst nach der Methode von Bertrand¹⁾ bestimmt.

Zur Kontrolle wurde der Zuckerwert auch durch Furfurolabspaltung ermittelt. Hierbei wurde nach der Methode von Tollens und Kroeber verfahren. In einer Probe der Lösung wurde zunächst die Gesamtmenge Furfurol bestimmt. Diese Menge setzt sich zusammen aus der der entstandenen Xylose entsprechenden Menge und der durch Abbau der Xylose während der Hydrolyse gebildeten Menge Furfurol. Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein Teil dieser letzten Furfurolmenge von einer bestimmten Dauer der Hydrolyse an — je nach Art und Konzentration der verwendeten Mineralsäure — durch die Bestimmung nicht mehr erfaßt wird, da er zerstört bzw. polymerisiert worden ist.

Zur Ermittlung des während der Hydrolyse abgespaltenen Furfurols allein, wobei der zerstörte Furfurolanteil wiederum nicht miterfaßt wird, wurde eine bestimmte Menge der Zuckerlösung ohne Zusatz von Salzsäure aus einem Destillationskolben in Phloroglucinsalzsäure lediglich abdestilliert. Die Differenz beider Werte, entsprechend der wirklich als solcher vorhandenen Xylose, mußte von einem bestimmten Zeitpunkt an mit der nach der Reduktionsmethode erhaltenen Menge Xylose übereinstimmen.

Hydrolyse mit 12 Prozent. Salzsäure.

Je 2,5947 g lufttrockene Substanz = 2,0000 g absolut trocken und aschefrei gedacht, wurden mit der achtfachen Menge 12 Prozent. Salzsäure übergossen und, wie vorher beschrieben, nacheinander 5, 10, 30 und 60 Minuten im Wasserbade auf 95° gehalten. Nach 5 Minuten war die Lösung voll-

¹⁾ Bull. soc. chim. 35, 1285 (1906).

kommen klar und von gelblicher Farbe. Sie zeigte keine Abscheidung von Huminsubstanzen. Nach 10 Minuten war die Lösung schon von abgeschiedenen Huminsubstanzen braun gefärbt. Bereits nach $\frac{1}{2}$ Stunde war teilweise Verkohlungs eingetreten, die nach einer Stunde so weit gegangen war, daß sich schwarze Brocken abgeschieden hatten. Die Farbe der unfiltrierten Lösung war in den beiden letzten Fällen dunkel- bis schwarzbraun.

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung neutralisiert, dann in einen 200 ccm-Maßkolben gegeben und zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Dann blieb sie stehen, bis sie sich von den abgeschiedenen Huminsubstanzen geklärt hatte. Die Proben für Reduktionsmethode und Furfurolbestimmung wurden vorsichtig abpipettiert.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens nach Bertrand wurden je 10 ccm Lösung, entsprechend 0,1000 g Substanz (trocken und aschefrei gedacht), entnommen. Diese wurden durch Schütteln mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf etwa 20 ccm eingedampft und hierauf mit Fehlingscher Lösung erhitzt. Die Werte für „Xylose, % der Theorie“ (vgl. Tabellen), entsprechen denen für „wiedergefundenes“ Xylan, und ergeben sich derart, daß gefundene Xylose zur angewandten Xylose in Beziehung gesetzt wurde. Die angewandte Xylose wurde aus dem angewandten Xylan unter Berücksichtigung eines Xylangehaltes von 96,17 % (= Xylangehalt unseres Ausgangsproduktes, ermittelt durch Furfurolabspaltung, vgl. Heuser und Braden, a. a. O.) umgerechnet.

Beispiel:

Angewandt: 1,00 g Xylan (Rohxylan 96,17 prozentig)
 = 0,9617 g Xylan (100 prozentig)
 = 1,0927 g Xylose.

Gefunden: 0,9676 g Xylose
 = 88,34 % Xylose der Theorie.

Zur Bestimmung der Gesamtfurfurolmenge wurden 10 ccm der Lösung angewendet = 0,1 g trocken und aschefrei gedachte Substanz = 96,17 mg Xylan.

Die Bestimmung wurde durch Destillation mit 12 Prozent Salzsäure nach der Methode von Tollens und Kroeber ausgeführt. Um das während der Hydrolyse abgespaltene Furfurol zu bestimmen, wurden 20 ccm Lösung = 192,34 mg Xylan entnommen, in einem Furfuroldestillationskolben auf 30 ccm verdünnt und in Phloroglucinsalzsäure abdestilliert. Das Ergebnis der Versuche zeigt folgende Tabelle:

Zeit	Wiedergef. Xylan = % Xylose der Theorie aus den Reduktionswerten	Xylan aus Gesamtfurfurol	Xylan aus Furfurol während der Hydrolyse	Differenz = % Xylan
1. 5 Min.	88,34	92,5	—	—
2. 10 „	85,17	90,43	4,7	85,73
3. 30 „	79,41	86,6	7,07	79,0
4. 60 „	56,32	74,39	17,87	56,52

Parallelversuch.

1 a. 5 Min.	88,87	91,8	—	—
2 a. 10 „	85,4	89,99	4,3	85,69
3 a. 30 „	80,25	86,3	6,6	79,7
4 a. 60 „	56,69	74,52	17,72	56,80

Im folgenden sind die Reduktionswerte und die Furfurolwerte graphisch dargestellt.

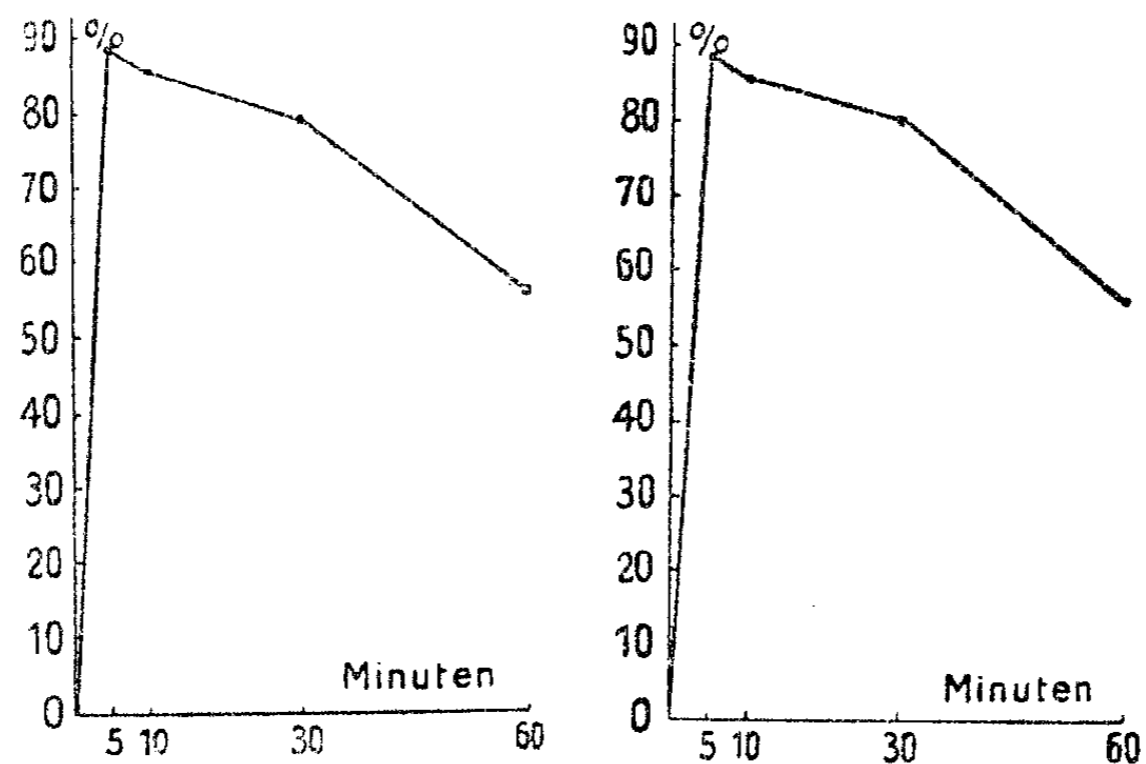
Die Tabellen und Kurven ergeben folgendes:

Schon nach 5 Minuten der Hydrolyse sind 88,34% Xylan in Xylose verwandelt worden; dies ist zwar der Höchstwert der Tabelle, aber nicht der Höchstwert, der tatsächlich erreicht wurde. Dieser liegt bei einer zwischen 5 und 10 Minuten dauernden Hydrolyse. Denn nach 5 Minuten ist der aus dem Gesamtfurfurol berechnete Xylanwert höher, als der durch Reduktion gefundene (hierbei ist kein Furfurol während der Hydrolyse abgespalten worden). Demnach war nach 5 Minuten noch unverzuckertes Xylan vorhanden. Nach 10 Minuten ist der Reduktionswert jedoch gefallen. Diesem Rückgang an Xylose entspricht die während der Hydrolyse aus Xylose ab-

Tafel I.

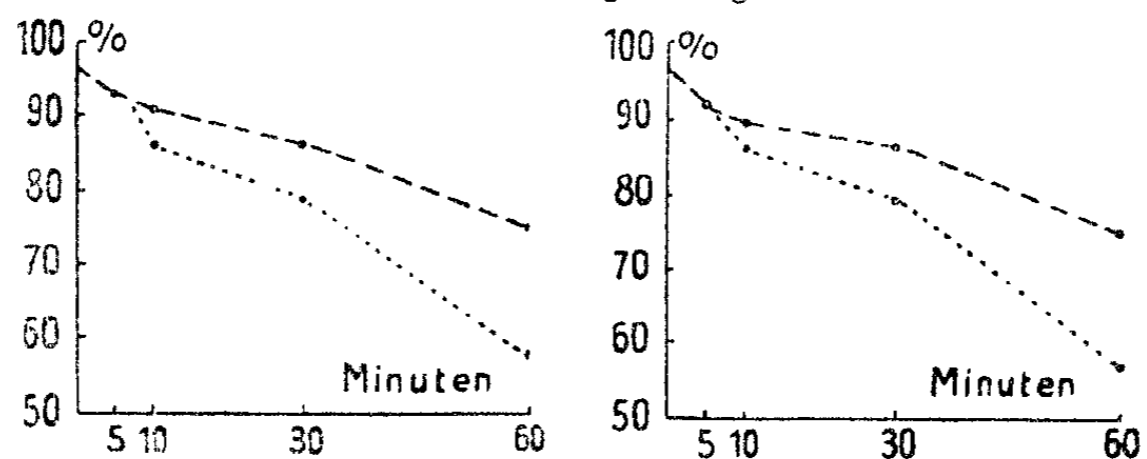
Reduktionswerte.

Salzsäure, 12 prozentig.



Furfurolwerte.

Salzsäure, 12 prozentig.



--- Gesamtmenge.

... Gesamtmenge minus der aus neutraler Lösung abdestillierten Furfurolmenge.

gespaltene Menge Furfurol (einschließlich des zerstörten Furfurolanteils); mit anderen Worten: eine etwa dieser Menge entsprechende Menge Xylose ist verschwunden. Zieht man die während der Hydrolyse entstandene und noch bestimmbare

Furfurolmenge von der Gesamtfurfurolmenge ab, so erhält man einen mit dem Reduktionswert gut übereinstimmenden Wert. So ist es auch bei den folgenden Werten nach 30 und 60 Minuten.

Aus dem Fallen der Gesamtfurfurolwerte im Zusammenhang mit dem Fallen der Reduktionswerte ist zu ersehen, daß mit der Dauer der Hydrolyse auch immer mehr Xylose zerstört wird. Tatsächlich wurde ja auch schon nach 10 Minuten eine Verkohlung beobachtet, die dann immer mehr zunahm. Aber diese Verkohlung ist hier offenbar nicht auf Zerstörung von Xylose als solcher, sondern auf eine Veränderung von Furfurol zurückzuführen. Bei der nach Tollens Vorschrift ausgeführten Furfurolbestimmungsmethode, wobei man bei wesentlich höherer Temperatur, nämlich bei 160° Außentemperatur (gegen 95° bei unseren Versuchen) und mit einem wesentlich größeren Überschuß von 12 Prozent. Salzsäure destilliert, gewinnt man allerdings praktisch alles Furfurol, welches die furfurolabspaltende Substanz liefern muß, ein Zeichen, daß diese Substanz nicht zerstört wird. Man hätte also bei unseren, nur bei 95° durchgeführten Versuchen auch nach einer Stunde zunächst alles Furfurol erwarten dürfen, welches das Xylan liefern muß. Nun aber wird bei der Tollensschen Destillationsmethode das Furfurol jeweils nach seiner Entstehung auch schon (mit Wasserdämpfen) fortgeführt, also der weiteren Einwirkung von Salzsäure und Wärme entzogen, so daß hier keine oder nur eine geringe Zerstörung von Furfurol eintreten kann. Bei unseren Versuchen aber bleibt das Furfurol in der Lösung längere Zeit der Einwirkung von Salzsäure in der Wärme ausgesetzt. Daß unter diesen Umständen eine Zerstörung und später eine Verharzung bzw. Verkohlung des Furfurols eintritt, ist von Heuser schon früher bei Gelegenheit technischer Versuche zur Gewinnung von Furfurol beobachtet worden. Eine Nachprüfung¹⁾ eines jener Versuche ergab folgendes:

- I. 1,8422 g reines, mehrmals destilliertes Furfurol vom Sdp. 162° wurden mit der achtfachen Menge 12 Prozent. Salzsäure eine Stunde unter Anwendung des Rückflußkühlers auf 95° (Wasserbad) erhitzt. Schon nach etwa 20 Minuten trat Verkohlung

¹⁾ durch W. v. Neuenstein im Institut für Cellulosechemie.

auf. Der Inhalt des Kolbens wurde von der kohligen Substanz abfiltriert; das Filtrat diente nach dem Auffüllen auf 200 ccm zur Bestimmung des unzerstörten Furfurols nach der Phloroglucinmethode: 50 ccm wurden mit Phloroglucin-Salzsäure versetzt, der Niederschlag wurde wie üblich aufgearbeitet.

Gefunden: 0,7104 g Phloroglucid
 = 1,6248 g Furfurol
 = 88,22 %.

II. 1,5371 g Furfurol gaben wie oben mit Salzsäure erhitzt in 50 ccm Lösung:

0,5912 g Phloroglucid
 = 1,3628 g Furfurol
 = 88,03 %.

Somit sind bei diesen Versuchen 12% Furfurol verharzt worden.

Während bei den Hydrolyseversuchen 1 und 2 die Lösungen noch klar und nur leicht gelb erschienen, waren sie bei Versuch 3 und 4 schon schwarzbraun. Nachdem sie, auf 200 ccm aufgefüllt, über Nacht stehen geblieben waren, hatte sich kohlige Substanz am Boden abgesetzt; die Flüssigkeiten selbst waren klar und leicht gelb gefärbt.

Der starken Verkohlung in den beiden letzten Fällen entspricht eine starke Abnahme des Zuckerwertes und des Gesamtfurfurolwertes, während das während der Hydrolyse abgespaltene Furfurol zugenommen hat. Da während sämtlicher Hydrolysen kein Furfurol in die vorgelegte Phloroglucinsalzsäure überdestilliert war, so geht daraus hervor, daß das während der Hydrolyse gebildete Furfurol stets wieder kondensiert wird und in den Zersetzungskolben zurückgelangt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit ist es also darin gelöst.

Hydrolyse mit 5prozent. Salzsäure.

Die zweite Versuchsreihe zeigt die Wirkung 5prozent Salzsäure. Zu jedem Versuch wurden wieder 2,5947 g Xylan = 2,000 g trocken und aschefrei angewandt.

Die Hydrolysierzeiten betragen diesmal $\frac{1}{2}$, 1, 2 und 4 Stunden. Die Zuckerwerte wurden ebenfalls zunächst nach Bertrand, dann durch Furfurolabspaltung mittels Destillation mit 12prozent. Salzsäure und aus neutraler Lösung vorgenommen. Den Verlauf zeigen die Tabellen und Kurven:

Zeit Stunden	Wiedergef. Xylan = % Xylose der Theorie aus den Reduktionswerten	Xylan aus Gesamt- furfurol	Xylan aus Furfurol während der Hydrolyse	Differenz = % wieder- gefundenes Xylan
1/2	90,07	94,5	—	—
1	87,72	92,09	4,4	87,69
2	80,52	88,14	8,1	80,04
4	60,1	78,76	19,35	59,41

Parallelversuch.

1/2	90,78	93,87	—	—
1	88,25	92,46	4,9	87,56
2	79,95	88,47	7,0	80,57
4	60,6	79,21	19,03	60,18

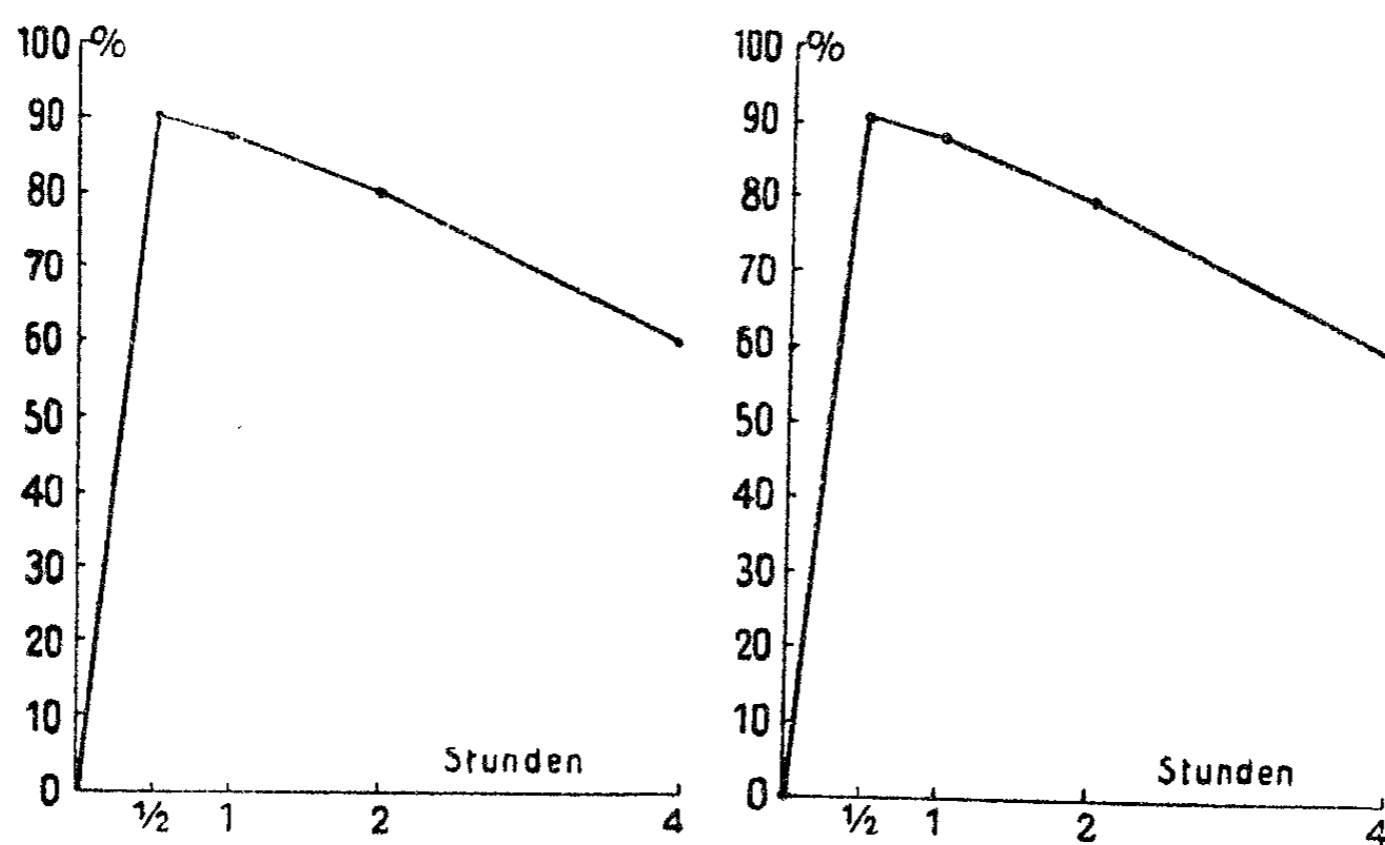
Das ganze Verhalten ähnelt sehr dem der 12 prozent. Salzsäure; nur dauert es, der geringeren Konzentration entsprechend, wesentlich länger, ehe eine deutliche Zerstörung von Xylose eintritt. Der Höchstwert der Verzuckerung wurde wohl schon nach einer halben Stunde erreicht. Hier war die Lösung noch vollkommen klar und hellgelb. Während der Hydrolyse hatten sich hier höchstens unerhebliche Mengen von Furfurol gebildet, da beim Abdestillieren der neutralen Lösung in der Vorlage kein Phloroglucidniederschlag erhalten wurde. Nach einer Stunde hatten sich aber bereits Huminsubstanzen abgeschieden, und die Lösung war bräunlich. Am Fallen des Reduktionswertes und an der Furfurolbildung während der Hydrolyse war zu erkennen, daß die Xylose schon zum Teil zerstört worden war. Nach 2 Stunden trat bereits schwache Verkohlung ein, die beim I. Versuch mit 12 prozent. Salzsäure schon nach 1/2 Stunde begonnen hatte.

Nach 4 Stunden war die Verkohlung bereits erheblich, daher auch die niedrigen Reduktionswerte. Die Lösung war schwarzbraun gefärbt, auch hatten sich schwarze Klümpchen abgeschieden. Im ganzen aber wirkt die 5 prozent. Salzsäure wesentlich milder als die 12 prozent. auf Xylan ein.

Tafel II.

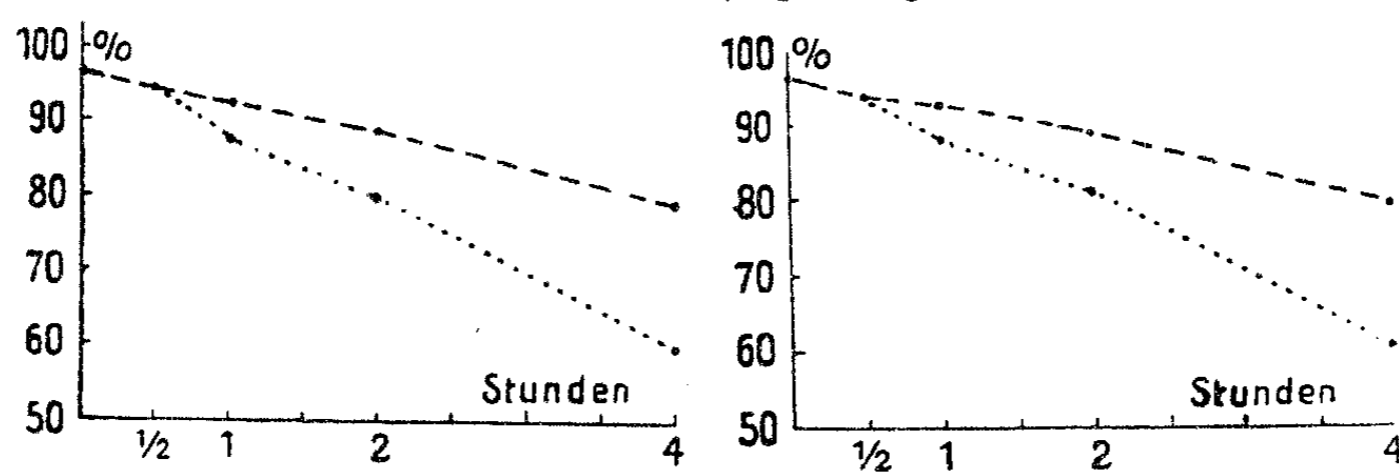
Reduktionswerte.

Salzsäure, 5 prozentig.



Furfurolwerte.

Salzsäure, 5 prozentig.



----- Gesamtmenge.
 Gesamtmenge minus der aus neutraler Lösung abdestillierten Furfurolmenge.

Hydrolyse mit 12 Prozent. Schwefelsäure.

Da die 12 Prozent. Salzsäure so stark auf das Xylan wirkte, daß schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde merkliche Verkohlung eintrat, wurde der Einfluß 12 Prozent. Schwefelsäure untersucht, die bekanntlich weniger heftig als Salzsäure wirkt. Zu jedem Versuch wurden ebenfalls 2,5947 g lufttrockene = 2,0000 g absolut trockene Substanz verwendet. Die Ausführung war die gleiche wie bei der Anwendung von Salzsäure. Die Hydrolysezeiten betragen $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Stunden.

In der gleichen Weise wie vorher wurden die Zuckerwerte zunächst nach Bertrand, dann durch Furfurolabspaltung mit 12 Prozent. Salzsäure und Furfuroldestillation aus neutraler Lösung bestimmt. Den Verlauf der Hydrolyse zeigen folgende Tabellen und Kurven:

Zeit Stunden	Wiedergef. Xylan = % Xylose der Theorie aus den Reduktionswerten	Xylan aus Gesamt- furfurol	Xylan aus Furfurol während der Hydrolyse	Differenz = % wieder- gefundenes Xylan
$\frac{1}{2}$	58,72	93,42	—	—
1	85,65	90,5	—	—
2	81,73	86,55	5,3	81,25
4	78,4	85,0	5,8	79,2
6	75,85	83,54	7,2	76,34
8	74,17	81,55	7,7	73,85
10	72,75	81,29	9,5	71,79

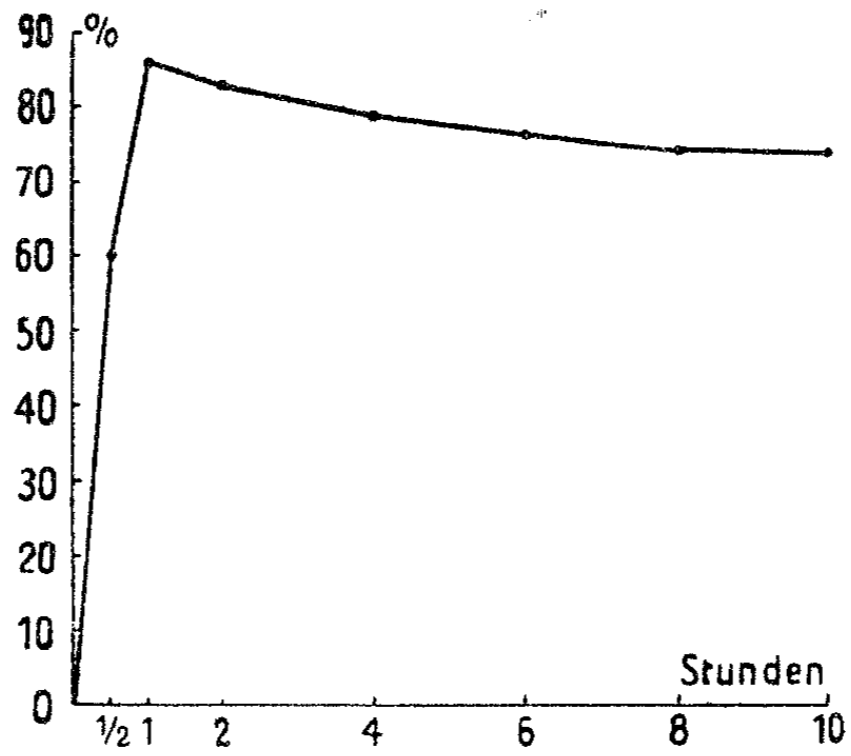
Parallelversuch.

$\frac{1}{2}$	59,64	93,75	—	—
1	85,83	91,16	—	—
2	82,52	86,43	5,0	81,43
4	78,86	84,56	5,7	78,86
6	76,11	84,02	7,7	76,32
8	73,41	81,65	8,1	73,55
10	73,42	81,58	9,03	72,55

Tafel IIIa.

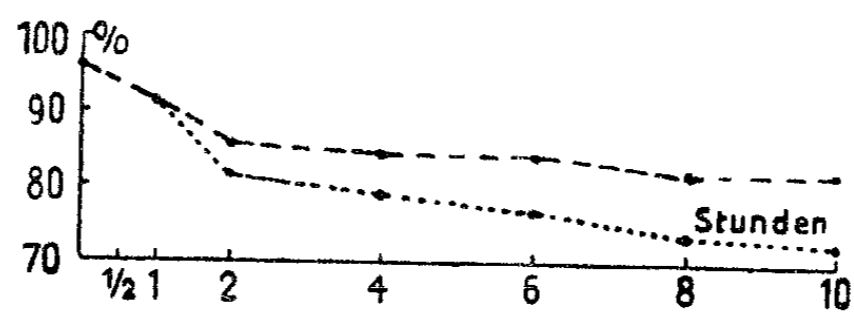
Reduktionswerte.

Schwefelsäure, 12 prozentig.



Furfurolwerte.

Schwefelsäure, 12 prozentig.



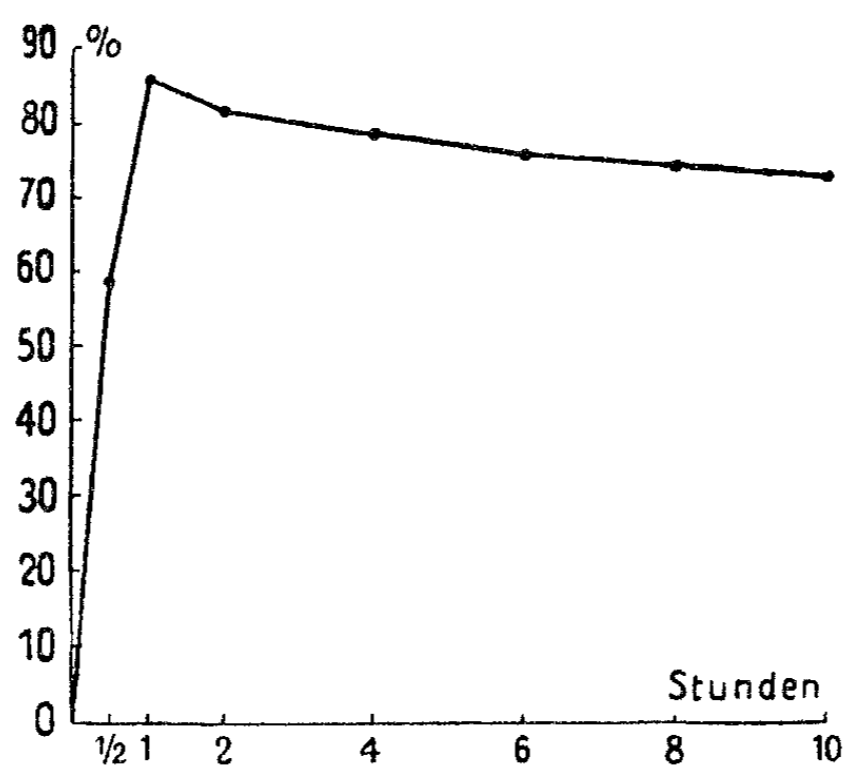
- - - - Gesamtmenge.
 Gesamtmenge minus der aus neutraler Lösung abdestillierten Furfurolmenge.

Es zeigt sich hierbei deutlich die viel schwächere Wirkung der Schwefelsäure im Vergleich zur Salzsäure. Während bei jener nach $\frac{1}{2}$ Stunde erst etwa 59% verzuckert waren, hatte die Salzsäure nach der gleichen Zeit schon teilweise Verkohlung verursacht. Nach einer Stunde war bei der Schwefelsäure wohl der Höchstwert der Verzuckerung erreicht, wie die

Tafel IIIb.

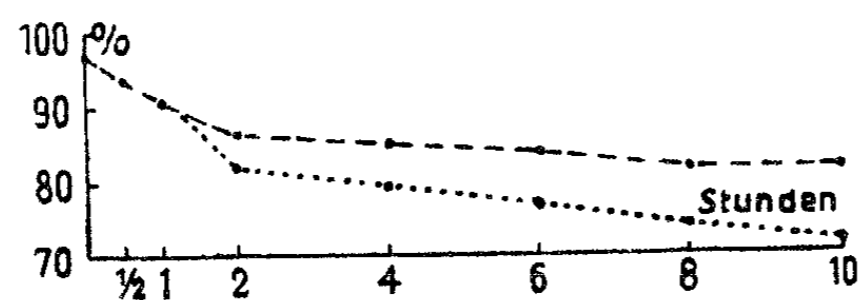
Reduktionswerte.

Schwefelsäure, 12 prozentig.



Furfurolwerte.

Schwefelsäure, 12 prozentig.



----- Gesamtmenge.

..... Gesamtmenge minus der aus neutraler Lösung abdestillierten Furfurolmenge.

Annäherung der Furfurolwerte an die Reduktionswerte zeigt. Die nachfolgenden Versuche bringen weiterhin die schwächere Wirkung der Schwefelsäure zum Ausdruck. Die Reduktionswerte fallen langsam, während die Menge des während der Hydrolyse entstandenen Furfurols nur langsam zunimmt. Nach 2 Stunden hatten sich bereits geringe Mengen von Humin-

substanzen abgeschieden, deren Menge mit der Zeit etwas zunahm. Die Lösung ging über Gelbbraun in Braun über.

Erst nach 8 und 10 Stunden war ganz schwache Verkohlung zu bemerken, die Lösung hatte sich jetzt dunkelbraun gefärbt.

Zur Kontrolle wurde ein Versuch ausgeführt, bei dem das Hydrolysierkölbchen direkt mit dem absteigenden Furfurolkondensationskühler verbunden wurde. Die Hydrolysendauer betrug 4 Stunden. Es zeigte sich ebensowenig wie bei Salzsäure eine Trübung der vorgelegten Phloroglucinsalzlösung, ein Zeichen, daß sich kein Furfurol verflüchtigt hatte.

Die Bestimmung der Gesamtfurfurolmenge durch Destillation mit 12 prozent. Salzsäure ergab 86,14%.

Das während der Hydrolyse entstandene und noch vorhandene Furfurol betrug 6,3%, so daß 79,84% Xylan wiedergefunden worden waren.

Beim Vergleich der drei Versuchsreihen ersieht man nochmals die viel stärkere Einwirkung der Salzsäure im Vergleich zur Schwefelsäure, und durch eine Verringerung der Konzentration der Schwefelsäure von 12 auf 5% dürfte die mildere Wirkung der Schwefelsäure noch besser veranschaulicht werden können.

Hierfür sprechen auch die Versuche von Salkowski (a. a. O.) und die von Heuser und Kürschner (a. a. O.), welche mit 5 prozent. Schwefelsäure bessere Xyloseausbeuten als mit 5 prozent. Salzsäure erhielten.

Von den hier angewendeten Konzentrationen sollte sich die Hydrolyse mit 5 prozent. Salzsäure während $\frac{1}{2}$ Stunde zur präparativen Gewinnung der Xylose am besten eignen; denn der Höchstwert mit 5 prozent. Salzsäure betrug im Mittel aus den beiden Parallelversuchen 90,42% wiedergefundenes Xylan. Dieser Wert ist in Wirklichkeit wohl höher, da einige Prozent durch die Salzsäure zerstört worden sind. Da von dem 96,17 prozent. Xylan 90,42% (als Xylose) wiedergefunden wurden, so müßte 100 prozent. Xylan 94,03% ergeben. Es müßten also $100 - 94,03 = 5,97\%$ (entsprechend 5,25% Xylan) zerstört worden sein. Rechnet man diesen Wert (5,25) den 90,42% hinzu, so sind 95,67% Xylan wiedergefunden worden, d. h.

annähernd soviel, wie im Rohprodukt durch Furfurolbestimmung festgestellt wurde.

In der Tat aber ist Salzsäure, selbst in 5 prozent. Lösung, weniger geeignet als Schwefelsäure, weil sie stets größere Gefahr für Zerstörung der Xylose mit sich bringt.

Zur Bestätigung dieser Ansicht und früherer Versuche haben wir Xylose auch präparativ dargestellt. Bei der Anwendung von Schwefelsäure folgten wir den Angaben Salkowskis¹⁾; bei der Darstellung mittels Salzsäure legten wir die günstigsten Bedingungen zugrunde, die sich bei unseren Feststellungen über den Verlauf der Hydrolyse ergeben hatten.

Darstellung von Xylose aus Xylan.

I. Mit 5 prozent. Schwefelsäure nach Salkowski.

10 g lufttrockenes = 8,5 g absolut trocken und aschefrei gedachtes Xylan wurden mit 400 ccm 5 prozent. Schwefelsäure am Rückflußkühler über dem Baboblech 70 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten. Die Lösung wurde nach dem Erkalten mit Bariumcarbonat neutralisiert und nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bariumsulfats auf dem (nicht siedenden) Wasserbad eingedampft, wobei von dem von Zeit zu Zeit sich abscheidenden Bariumsulfat abfiltriert wurde. Der Sirup wurde zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach etwa 10 Tagen krystallisierte die Xylose in spitzen Nadeln aus. Sie wurde durch längeres Kochen in Alkohol, am besten durch Extraktion unter Anwendung von Rückfluß, gelöst, daraus umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 5,70 g = 67%; der Schmelzpunkt war 143,2°.

Identifizierung der Xylose. Darstellung des Osazons.

Zu 1 g Substanz aus Darstellung I wurden 2 g salzsaures Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat hinzugefügt und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen in der Kälte $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

¹⁾ Salkowski, Z. f. physiolog. Chem. 34, 35 und 240 (1901).

Da vor dem Erhitzen keine Abscheidung eintrat, so waren keine wesentlichen Mengen Mannose zugegen. Auch trat beim Erhitzen keine Abscheidung ein. Es konnte also auch kein Glucosazon zugegen sein. Nach dem Erkalten dagegen erstarrte die Lösung zu einer goldgelben Masse, die abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert wurde. Die ganze Masse löste sich schon in kaltem Aceton leicht; es blieb keinerlei Rückstand, der auf Glucosazon hätte hindeuten können. Das Xylosazon wurde dann in heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten nochmals filtriert und aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 157,3°. (Xylosazon schmilzt bei 155—160°. ¹⁾)

Darstellung des Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalzes. ²⁾

Hierzu wurden 20 ccm einer wäßrigen Lösung = 1 g Xylose mit 2,50 g Cadmiumcarbonat gemischt, allmählich unter Kühlung mit 2 g Brom versetzt, nach 20 Stunden zum Sieden erhitzt und bis auf etwa 7 ccm eingedampft. Darauf wurde die Flüssigkeit siedend filtriert und das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen, worauf das Filtrat mit Alkohol versetzt wurde. Das Xylonsäure-Bromcadmiumsalz schied sich dann in Form der von Bertrand ³⁾ beschriebenen bootförmigen Krystalle aus.

II. Mit 5 prozent. Salzsäure.

10 g lufttrockenes = 8,5 g absolut trocken und aschefrei gedachtes Xylan wurden mit der achtfachen Menge 5 prozent. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade unter Anwendung des Rückflußkühlers bei 95° hydrolysiert. Nach dem Erkalten wurde die Lösung im Vakuum soweit wie möglich von Salzsäure befreit ⁴⁾, dann mit Bleicarbonat neutralisiert, vom Bleichlorid abfiltriert und endlich auf dem (nicht siedenden) Wasserbade bis zur Sirupdicke eingedampft. Nach etwa 10 Tagen

¹⁾ Tollens, Handbuch der Kohlehydrate 1914, S. 132; vgl. auch Heuser, Kürschner u. Braden, dies. Journ. [2] 103, 80 (1921).

²⁾ Ber. 35, 1460 (1902).

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 5, 556; 7, 501.

⁴⁾ Trotz Anwendung von Vakuum läßt sich eine teilweise Verkohlung nicht vermeiden.

krystallisierte die Xylose aus. Die Ausbeute betrug 4,30 g = 50,60%; Schmp. 142,7°.

Zur Identifizierung wurde zunächst wieder das Osazon hergestellt. Der Schmelzpunkt betrug 156,5°.

Ebenso ließ sich auch hier das Bertrandsche Bromcadmiumdoppelsalz mit den charakteristischen bootförmigen Krystallen abscheiden.

Ein Vergleich der beiden Darstellungsweisen ergibt also in der Tat für die Anwendung der 5 prozent. Schwefelsäure eine höhere Ausbeute als für die der gleichprozentigen Salzsäure, so daß das Ergebnis auch mit den Hydrolyseversuchen soweit in guter Übereinstimmung steht. Allerdings wurde bei der präparativen Darstellung bei weitem nicht diejenige Xylosemenge erreicht, welche — gemäß dem Hydrolyseversuch mit 5 prozent. Salzsäure — nach $\frac{1}{2}$ Stunde hätte erreicht werden sollen.

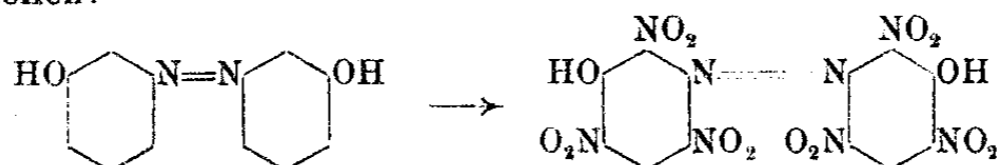
Über Azopikrinsäure
(2,2',4,4',6,6'-Hexanitro-5,5'-dioxyazobenzol).

Von

K. Elbs und Fr. Schliephake.

(Eingegangen am 19. August 1922.)

Die bequeme Darstellung von m-Diaminoazobenzol durch die elektrochemische Reduktion des m-Nitranilins¹⁾ und die glatte Umwandlung desselben in m-Azophenol²⁾ eröffnete einen Weg zur Gewinnung der lange gesuchten Azopikrinsäure. Zunächst aber wurden in der Hauptsache sowohl durch Nitrierung von m-Azoanilin wie von m-Azophenol andere, kompliziertere Stoffe erhalten³⁾, worüber später berichtet werden soll. Nunmehr ist es gelungen, durch Nitrierung des m-Azophenols mit Kalisalpeter und Schwefelsäure die Azopikrinsäure darzustellen:



4 g m-Azophenol werden unter Eiskühlung und starkem Schütteln in eine Mischung von 12 g Salpeter und 60 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure allmählich eingetragen. Das Gemisch färbt sich unter Lösung des Azophenols dunkelrot, scheidet einen Teil des Nitroproduktes aus, wird nach zwei- bis dreistündigem Stehen bei Zimmerwärme unter guter Wasserkühlung in einen Liter Wasser eingegossen und diese Lösung mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der durch Destillation auf etwa 400 ccm eingeengten Benzollösung krystallisiert nach einigen Stunden die Benzolverbindung der Azopikrinsäure in

¹⁾ K. Elbs u. O. Kopp, Z. f. Elektrochem. 5, 110 (1898/99).

²⁾ K. Elbs u. W. Kirsch, dies. Journ. [2] 67, 266 (1903).

³⁾ H. Fromandi, Diss. Gießen 1920.

gut ausgebildeten, flachen, tief blutroten Prismen aus. Durch Trocknen bei 80—90° geben diese Krystalle das Benzol ab und zerfallen in ein gelbrotes Pulver von reiner Azopikrinsäure; die Ausbeute beträgt etwa 60% der berechneten Menge.

Azopikrinsäure schmilzt bei vorsichtigem Erwärmen unter Zersetzung bei 238—239°, verpufft heftig bei raschem Erhitzen und ist in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton leicht löslich, gut löslich in Benzol unter Bildung einer Benzolverbindung, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und konzentrierter Salzsäure. Sie ist eine starke Säure und bildet durchweg tief gefärbte, lösliche Salze; auch das verhältnismäßig schwer lösliche Kaliumsalz ist weit löslicher als pikrinsaures Kalium. Alle Salze verpuffen bei rascher Erhitzung sehr kräftig. Die wäßrige Lösung der Säure färbt Wolle waschecht blutrot und schmeckt nicht bitter wie Pikrinsäure, sondern zusammenziehend wie Styphninsäure.

Zur Verbrennung nach Dennstedt wurde die Substanz mit sehr viel Quarzsand, zur Stickstoffbestimmung nach Dumas mit viel Kupferoxyd gemischt und äußerst vorsichtig erhitzt.

0,0847 g gaben 0,012 g CO₂ und 0,012 g H₂O, entspr. 29,37% C und 1,57% H.

0,0474 g gaben 10,0 cem N bei 24,5° und 751 mm, entsprechend 23,21% N.

Berechnet für C ₁₂ H ₄ O ₁₄ N ₈ :		Gefunden:
C	29,75	29,37 %
H	0,83	1,57 „
O	46,28	(45,85) „
N	23,14	23,21 „

Azopikrinsäure verbindet sich in gleicher Weise wie die Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen. Die bereits erwähnte, schön krystallisierende Benzolverbindung enthält auf 1 Mol. Azopikrinsäure 2 Mol. Benzol, die bei Zimmerwärme langsam, bei 90° rasch an freier Luft abgegeben werden.

I. 0,2009 g gaben 0,0259 g = 24,39% Benzol.

II. 0,3450 g „ 0,0840 g = 24,35% Benzol.

Berechnet für C₁₂H₄O₁₄N₈ · 2 C₆H₆: 24,38% C₆H₆.

Die rotbraun bis schwarzviolett gefärbten Salze der Azopikrinsäure sind sämtlich in Wasser löslich, ausgezeichnet

284 K. Elbs u. Fr. Schliephake: Azopikrinsäure.

durch vorzügliche Krystallisationsfähigkeit, und verpuffen heftig beim Erhitzen.

Azopikrinsaures Kalium, gewonnen durch Neutralisation der wäßrigen Lösung der Säure mit einer Pottaschelösung, scheidet sich beim Abkühlen in roten Blättchen ohne Krystallwasser aus und ist in kaltem Wasser nur mäßig löslich.

0,1785 g gaben 0,0560 g K_2SO_4 , entsprechend 14,09 % K.

Berechnet für $C_{12}H_2O_{14}N_8K_2$: 13,97 % K.

Azopikrinsaures Barium, aus gelöster Azopikrinsäure und Bariumcarbonat hergestellt, ist in Wasser mäßig löslich und krystallisiert in dunkelroten Blättchen mit 4 Mol. Krystallwasser, die es bei 100—110° vollständig verliert.

0,8944 g Bariumsalz verloren bei 110° 0,1004 g Wasser, entsprechend 11,23 %.

Berechnet für $C_{12}H_2O_{14}N_8Ba \cdot 4H_2O$: 11,62 % HO.

I. 0,2062 g Bariumsalz gaben 0,0768 g $BaSO_4$ = 21,92 % Ba.
II. 0,2773 g „ „ 0,0810 g $BaSO_4$ = 21,94 „ Ba.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{12}H_2O_{14}N_8Ba$:		I.	II.
Ba	22,18	21,92	21,94 %.

Gießen, Chemisches Univ.-Labor., 12. August 1922.

Nochmals über die Darstellung von Brommethyl.

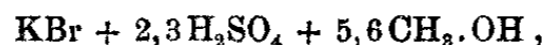
Von

Artur Bygdén.

(Eingegangen am 7. März 1922.)

Die von Steinkopf und Schwen¹⁾ neulich veröffentlichte Mitteilung über die Darstellung von Methylbromid veranlaßt mich zu einigen ergänzenden Bemerkungen über das von mir²⁾ im Jahre 1911 beschriebene Verfahren. Durch eine Verbesserung der von Steinkopf und Frommel³⁾ ausgearbeiteten Methode gelang es den erstgenannten Verfassern, die Ausbeute an Methylbromid von 44,5 auf 77% der Theorie, berechnet auf das verwendete Brom, zu steigern. Unter Zugrundelegung der gegenwärtigen, freilich noch nicht stabilisierten und in mehreren Hinsichten anormalen Preisverhältnisse wird dadurch meine bisher ökonomisch vorteilhaftere Methode in eine ungünstigere Lage gebracht. Ihre frühere Überlegenheit kann indessen durch einige Modifikationen der Versuchsbedingungen wieder hergestellt werden.

Nach der in meiner ersten Mitteilung (a. a. O.) gegebenen Vorschrift nimmt man die reagierenden Stoffe in ungefähr folgenden Molekularverhältnissen:



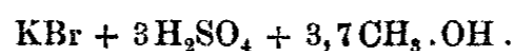
und erhält dabei eine Ausbeute von Methylbromid von etwa 84% der Theorie, berechnet auf das verwendete Kaliumbromid. Beim Aufhören der Reaktion bleibt eine beträchtliche Menge Salz in der Flüssigkeit ungelöst, das größtenteils aus Kaliumsulfat besteht, aber auch etwas unangegriffenes Kaliumbromid enthält. Um auch dieses auszunutzen und die Ausbeute wennmöglich zu erhöhen, führte ich vor mehreren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 102, 363 (1921).

²⁾ Bygdén, dies. Journ. [2] 83, 421 (1911).

³⁾ Ber. 38, 1865 (1905).

Jahren eine Synthese¹⁾ (Versuch I) aus, bei der die Mengenverhältnisse der Reagenzien derart verschoben wurden, daß der Überschuß von Schwefelsäure gesteigert, die Menge des Methylalkohols dagegen vermindert wurde, und zwar nach folgendem Verhältnis:



Bei dieser, wie bei den späteren Synthesen (Versuche II—IV), wurde die konzentrierte Schwefelsäure (95%) zuerst mit einem Drittel ihrer Gewichtsmenge Wassers verdünnt, was eine 71,3-prozent. Säure gibt, dann der Methylalkohol allmählich in die gekühlte Flüssigkeit gegossen und schließlich das pulverisierte Kaliumbromid zugefügt. Der mit einem kurzen Rückflußkühler verbundene Reaktionskolben wurde ziemlich gelinde auf dem Sandbade erwärmt und das entweichende Gas zuerst durch eine Waschflasche mit Wasser oder verdünnter Natronlauge zur Aufnahme eventuell gebildeten Bromwasserstoffs, dann durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Flaschen geleitet. Das Methylbromid wurde wie früher in einem zylindrischen, durch Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlten Kondensationsgefäße verflüssigt. Beim Aufhören der Gasentwicklung war alles Salz in Lösung gegangen und die gelbbraune Flüssigkeit, abgesehen von ein wenig dunkelfarbiger amorpher Substanz, ganz klar geworden.

Versuch I. 780,6 g H_2SO_4 (95%), 260 g H_2O , 300 g $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ und 300 g KBr gaben bei zweistündiger Erhitzung 226 g CH_3Br , in noch einer Stunde weitere 5,2 g. Die Reaktion war dann praktisch beendet, denn während einer weiteren halben Stunde kondensierten sich nur 0,3 g CH_3Br . Die Gesamtausbeute, 231,5 g, entspricht 96,7% der Theorie, also eine Steigerung um rund 12,5% gegen die früher erhaltene.

Durch diese Modifikation der Methode werden die Darstellungskosten des Methylbromids zwar wesentlich herabgesetzt, übersteigen aber noch die nach dem Verfahren von Steinkopf und Schwen erreichbaren um etwa 25% (vgl. die Tabelle unten). Dies hängt mit der gegenwärtig abnorm hohen Preislage des Methylalkohols zusammen. Das Bestreben zur weiteren Herabdrückung der Kosten muß folglich darauf ge-

¹⁾ Anlaß hierzu gab auch eine Mitteilung von A. Holt, The Preparation of Ethyl Bromide. Journ. Chem. Soc. 109, 1 (1916).

richtet werden, den Überschuß an Methylalkohol auf das möglichst geringe Maß zu reduzieren. Zu diesem Zwecke wurden drei Synthesen mit stufenweise verminderten Methylalkoholmengen, aber unter Beibehaltung derselben Verhältnisse zwischen den übrigen Reagenzien wie bei Versuch I, ausgeführt.

Versuch II. 520,5 g 95 prozent. Schwefelsäure (3 Mol. H_2SO_4), 173,5 g H_2O , 161,5 g CH_3OH (3 Mol.) und 200 g KBr (1 Mol.). Die Umsetzung nahm bisweilen infolge unnötig großer Hitze einen ziemlich heftigen Verlauf, was die Bildung von Bromwasserstoff zu begünstigen scheint. Reaktionsdauer $1\frac{3}{4}$ Stunden. Ausbeute: 149,2 g CH_3Br = 93,5% der Theorie, berechnet auf KBr.

Versuch III. H_2SO_4 , H_2O und KBr wie bei Versuch II und 108 g CH_3OH (2 Mol.). Bromwasserstoffbildung unbedeutend. Reaktionsdauer wie bei II. Ausbeute: 155,3 g CH_3Br = 97,3% der Theorie.

Versuch IV. H_2SO_4 , H_2O und KBr wie bei Versuch II und 67,3 g CH_3OH (1,25 Mol.). Die Gasentwicklung zeigte mitunter eine Neigung zu stoßartigem Verlauf. Bromwasserstoffbildung ziemlich gering. Reaktionsdauer wie bei II. Ausbeute: 153 g CH_3Br = 95,9% der Theorie. Die bei dieser Synthese erhaltene Flüssigkeit siedete zwischen 4,8 und 5,0° unter einem Druck von 772 mm Hg (0°).

Hieraus geht hervor, daß man auch mit einem verhältnismäßig geringen Überschuß von Methylalkohol sehr befriedigende Resultate bekommen kann, vorausgesetzt, daß die Schwefelsäure in genügend großer Menge anwesend ist. Das Verhältnis 1 KBr : 3 H_2SO_4 scheint das angemessene zu sein. Durch vorsichtige Wärmezufuhr kann die Reaktionsgeschwindigkeit derart geregelt werden, daß die Bildung von Bromwasserstoff auch bei einem geringen Überschuß an Methylalkohol ganz untergeordnet wird.

Um einige Anhaltspunkte betreffs der gegenwärtigen Darstellungskosten des Methylbromids nach den verschiedenen Modifikationen meiner Methode und nach dem Verfahren von Steinkopf und Schwen zu erhalten, können z. B. die Notierungen in der letzten, mir zugänglichen Preisliste von Kahlbaum (Oktober 1921) zugrunde gelegt werden. Die so gefundenen Kosten der zur Darstellung von 100 g CH_3Br nötigen Ausgangsmaterialien, sowie die unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Ausbeuten sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, wo die als A und B bezeichneten Versuche den Ergebnissen aus meiner ersten Mitteilung (a. a. O.) entsprechen.

288 A. Bygdén: Über die Darstellung von Brommethyl.

Versuch	Molekularverhältnisse der Reagenzien			Ausbeute an CH_3Br in % der Theorie	Materialkosten zur Darstellung von 100 g CH_3Br nach Kahlbaums Preisliste Okt. 1921
	KBr	H_2SO_4	$\text{CH}_3\cdot\text{OH}$		
A	1	2,3	5,6	84,2	14,04 <i>Sk</i>
B	1	2,3	5	67,7	16,26 „
I	1	3	3,7	96,7	10,11 „
II	1	3	3	93,5	9,46 „
III	1	3	2	97,3	7,75 „
IV	1	3	1,25	95,9	6,82 „
Nach der Methode von Steinkopf und Schwen	1 Br	0,5 P	2,5	77	8,22 „

Auch mit den heutigen abnormen Preisverhältnissen läßt sich also die Darstellung des Methylbromids nach meiner Methode nicht unbedeutend billiger als nach Steinkopf und Schwen durchführen. Je mehr die Preisverhältnisse der Chemikalien sich den vor dem Kriege herrschenden annähern, um so vorteilhafter wird sich meine Methode vom ökonomischen Gesichtspunkt aus stellen. Daß sie für die Praxis besser geeignet ist und vielleicht auch schon vor meiner ersten Publikation zur fabrikmäßigen Darstellung von Methylbromid hier und da angewandt wurde, halte ich für wahrscheinlich.

Experimentalfältet bei Stockholm, Februar 1922.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn.

Über die wechselseitige Umwandlung von Verbindungen
mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoffring.

Von

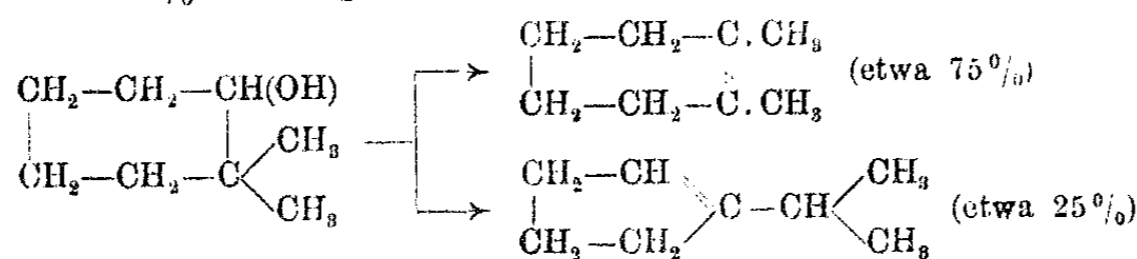
Hans Meerwein und Joseph Schäfer.

[Fünfte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.]¹⁾

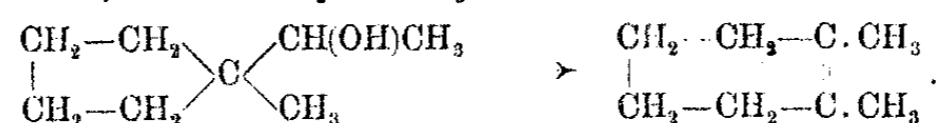
(Eingegangen am 2. Juli 1922.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Cl. Fleischhauer, W. Mühlendyk und H. Probst nachgewiesen, daß die Wasserabspaltung aus cyclischen Pinakolinalkoholen, d. h. solchen sekundären Alkoholen, die in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, zum Teil mit einer Änderung des Ringsystems verbunden ist.

So erhielten wir aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol ein Gemisch von etwa 75% 1,2-Dimethyl-*A'*-cyclohexen und 25% *A'*-Isopropylcyclopenten:



aus dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclopentan ausschließlich das 1,2-Dimethyl-*A'*-cyclohexen:

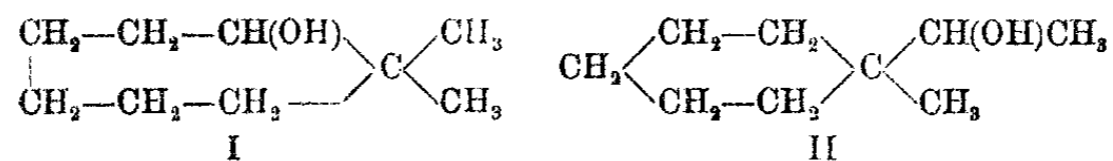


Isomere Kohlenwasserstoffe ließen sich in diesem Falle nicht nachweisen.

¹⁾ Frühere Abhandlungen vgl. Ann. Chem. 376, 152 (1910); 396, 200 (1913); 405, 129 (1914); 417, 255 (1919).

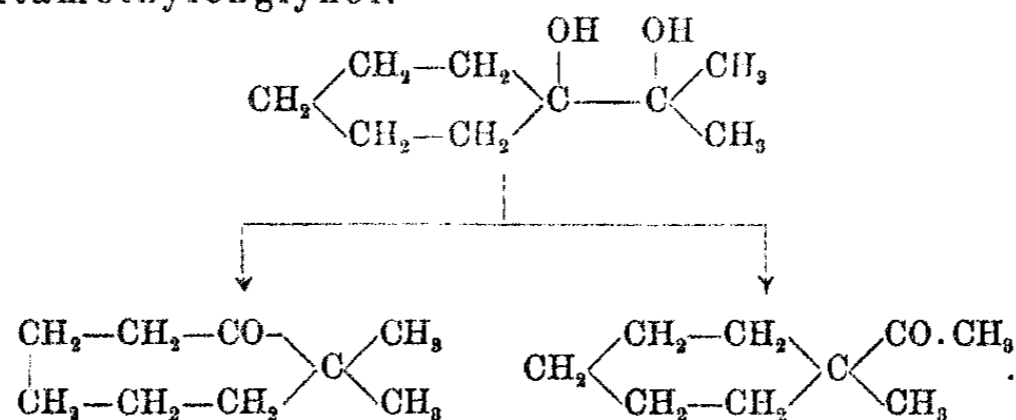
Bei der Leichtigkeit, mit der sich diese Ringveränderungen vollziehen, und der Bedeutung, welche diese wechselseitigen Übergänge der Ringsysteme ineinander für unsere Anschauungen über die in den verschiedenen Kohlenstoffringen herrschenden Spannungen besitzen, schien es nicht ohne Interesse, die gleiche Reaktion bei den höheren ringhomologen Pinakolinalkoholen zu untersuchen.

Wir haben daher die beiden Alkohole, das 2,2-Dimethylcycloheptanol (I) und das 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan (II)



einer eingehenden Untersuchung hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Wasserabspaltung unterworfen.

Die beiden diesen Alkoholen entsprechenden Ketone, das 2,2-Dimethylcycloheptanon und 1,1-Methylacetylcyclohexan entstehen, wie H. Meerwein und F. Kremers¹⁾ sowie Tarbouriech²⁾ etwa gleichzeitig gefunden haben, nebeneinander bei der Wasserabspaltung aus dem α -Dimethylpentamethylenglykol:

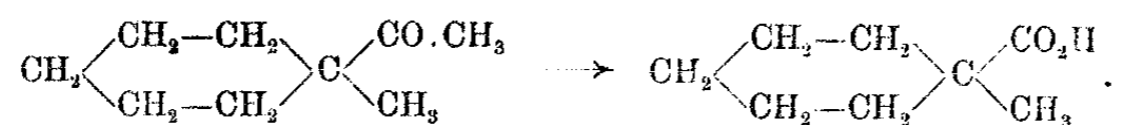


Es ergab sich zunächst die Aufgabe, diese beiden isomeren Ketone von einander zu trennen. Die von Tarbouriech angegebene Trennung durch fraktionierte Krystallisation ihrer Semicarbazone erwies sich als unvollständig. Wir haben daher das Gemisch der beiden Ketone mit überschüssigem Natriumhypobromit oxydiert, wobei das 2,2-Dimethylcycloheptanon,

¹⁾ Ann. Chem. 396, 233 (1913).

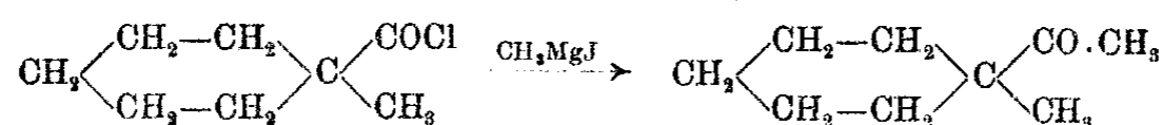
²⁾ Compt. rend. 156, 75 (1914); 149, 604, 862 (1909).

abgesehen von der Bromierung eines geringfügigen Anteils, unverändert bleibt, während das 1,1-Methylacetylcyclohexan zur 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure abgebaut wird:



Hierbei wird das 2,2-Dimethylcycloheptanon, wie sich aus einer erneuten Behandlung mit Natriumhypobromit ergab, sofort frei vom 1,1-Methylacetylcyclohexan erhalten. Zur vollständigen Reinigung wurde es in das vorzüglich kristallisierende Semicarbazon übergeführt und aus diesem mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden.

Das 1,1-Methylacetylcyclohexan ließ sich aus der bei der Oxydation erhaltenen 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure, die wir auch auf synthetischem Wege aus 1,1-Methylchlorcyclohexan, Magnesium und Kohlendioxyd darstellten, durch Überführung in das Chlorid und Umsetzung desselben mit Methylmagnesiumjodid bei tiefer Temperatur¹⁾



in recht guter Ausbeute erhalten.

Auch dieses Keton wurde über das Semicarbazon gereinigt, so daß an der Einheitlichkeit der für die folgenden Untersuchungen verwandten Ketone nicht zu zweifeln ist.

Beide Ketone lassen sich leicht durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther in die entsprechenden Alkohole, das 2,2-Dimethylcycloheptanol und 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan verwandeln.

Die Wasserabspaltung aus beiden Alkoholen wurde durch Erhitzen mit Chlorzink bewirkt. Sie vollzieht sich glatt und annähernd quantitativ, wenn auch anscheinend nicht mit der gleichen Leichtigkeit, wie bei den niederen ringhomologen Alkoholen. Die physikalischen Eigenschaften der aus den beiden isomeren Alkoholen erhaltenen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich, wie folgende Zusammenstellung zeigt, nur wenig. Sie

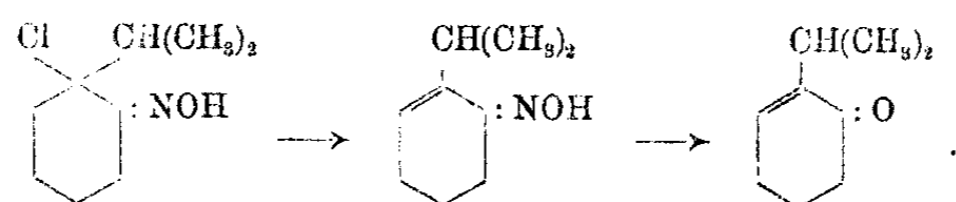
¹⁾ Grignard u. Rost, Compt. rend. 153, 772 (1911).

fallen außerdem fast vollständig mit den von Wallach¹⁾ und anderen für das Δ' -Isopropylcyclohexen gefundenen Werten zusammen.

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}
Kohlenw. aus 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan . .	154—155,5°	0,8270	1,46083
Kohlenw. aus 2,2-Dimethylcycloheptanol	155,1—156,3°	0,8274	1,46073
Δ' -Isopropylcyclohexen	155—157°	0,8275	1,46060

Die Möglichkeit zur Bildung des Δ' -Isopropylcyclohexens aus beiden Alkoholen war nach den früheren Ergebnissen, die bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol und dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclopentan und dessen Homologen erhalten worden waren, gegeben.

In der Tat gelang es leicht, aus beiden Kohlenwasserstoffen das bereits von Wallach beschriebene Nitroschlorid des Δ' -Isopropylcyclohexens zu erhalten. Dasselbe wurde zur Identifizierung nach den Angaben von Wallach in das 2-Isopropyl- Δ^2 -cyclohexenon verwandelt, das durch sein Semicarbazon (Schmp. 165°) charakterisiert wurde:

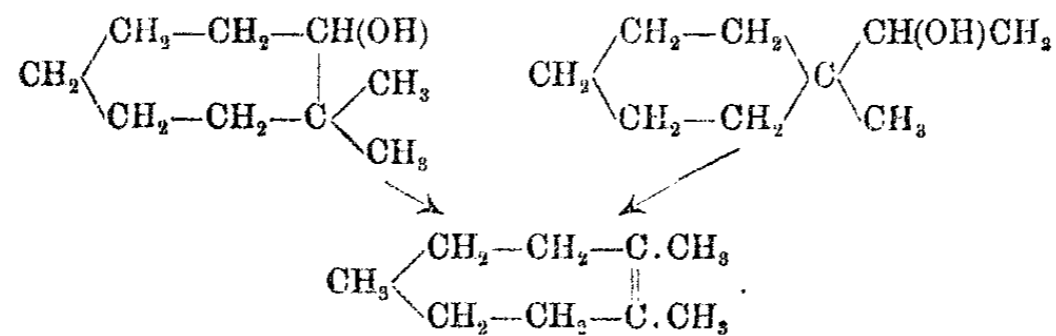


Es zeigte sich jedoch schon bei der Darstellung des Nitroschlorids, daß aus beiden Kohlenwasserstoffen noch ein zweites Nitroschlorid entsteht, das anfänglich in hellblauen, dem Kupfersulfat ähnlich gefärbten Krystallen erhalten wird, die erst allmählich in farblose Krystalle übergehen. Dies Verhalten schien auf die Gegenwart eines tetraalkylierten Äthylenkohlenwasserstoffs hinzudeuten, da nach den Beobachtungen von Wallach²⁾ und anderen die Nitroschloride dieser Kohlenwasserstoffe durch eine blaue Farbe ausgezeichnet sind. Es lag daher die Vermutung nahe, daß in beiden Kohlenwasser-

¹⁾ Ann. Chem. 360, 68 (1908).

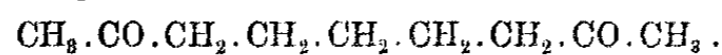
²⁾ Ann. Chem. 269, 38 (1903).

stoffen auch das 1,2-Dimethyl- Δ' -cyclohepten enthalten sei, das aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol durch Wanderung einer Methylgruppe, aus dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan durch Umwandlung des sechsgliedrigen Ringes in den sieben-gliedrigen entstanden sein konnte:

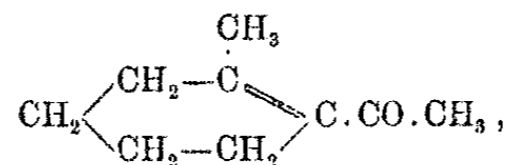


Der Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Oxydation mit Ozon bestätigte diese Vermutung. Die Ergebnisse waren bei beiden Kohlenwasserstoffen im wesentlichen die gleichen.

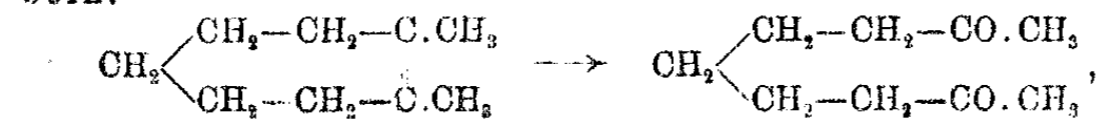
Der neutrale Anteil der Oxydationsprodukte erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Nach der Reinigung erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 47–48° und der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. Die Verbindung erwies sich identisch mit dem von Blaise und Köhler¹⁾ aus Pimelinsäurechlorid und Zinkmethyl dargestellten 2,7-Diketononan



Wir haben das Diketon nach den Angaben der genannten Autoren dargestellt und die Identität mit dem von uns erhaltenen Abbauprodukt durch den Schmelzpunkt des Disemicarbazons, sowie durch Überführung der beiden Verbindungen in das 1,2-Methylacetyl- Δ' -cyclohexen,



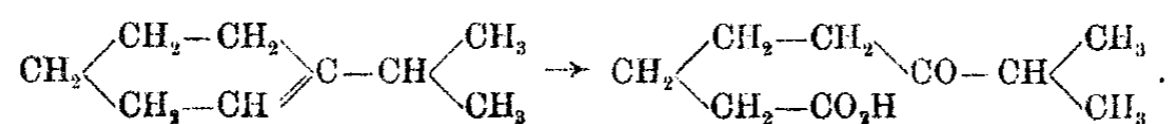
beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Sicherheit bewiesen. Das 2,7-Diketononan kann nur durch Oxydation des 1,2-Dimethyl- Δ' -cycloheptens entstanden sein:



¹⁾ Bull. [4] 5, 681 (1909); 7, 660 (1910).

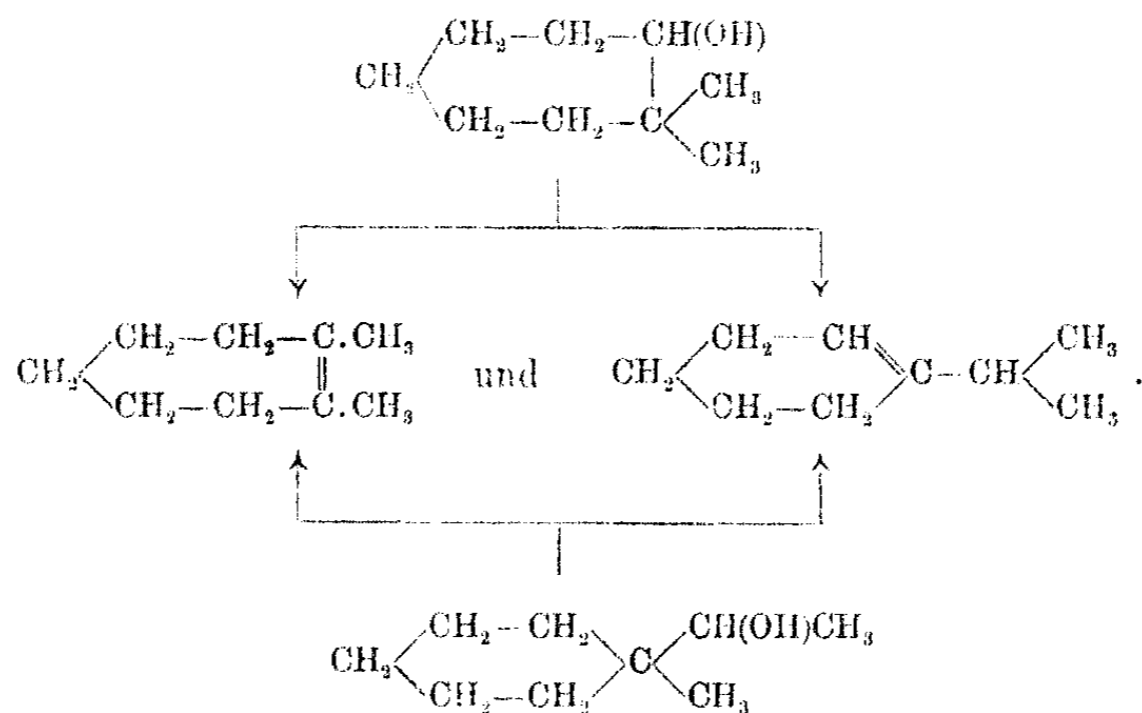
dessen Anwesenheit in beiden bei der Wasserabspaltung sowohl aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol als auch aus dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan entstehenden Kohlenwasserstoffen damit erwiesen ist.

Die sauren Oxydationsprodukte der beiden Kohlenwasserstoffe bestehen im wesentlichen aus einer Ketonsäure der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_3$, die in Form ihres Semicarbazons abgeschieden wurde. Die gleiche Ketonsäure wurde auch bei der Ozonisation des nach den Angaben von Wallach gewonnenen Δ' -Isopropylcyclohexens erhalten:



Die bereits durch die Darstellung des Nitroschlorids bewiesene Anwesenheit des Δ' -Isopropylcyclohexens in den beiden Kohlenwasserstoffen wird somit durch die Ergebnisse der Oxydation bestätigt.

Bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol und 1,1-Methyl- α -oxäthylcycloheptan entstehen also nebeneinander das 1,2-Dimethyl- Δ' -cyclohepten und das Δ' -Isopropylcyclohexen:

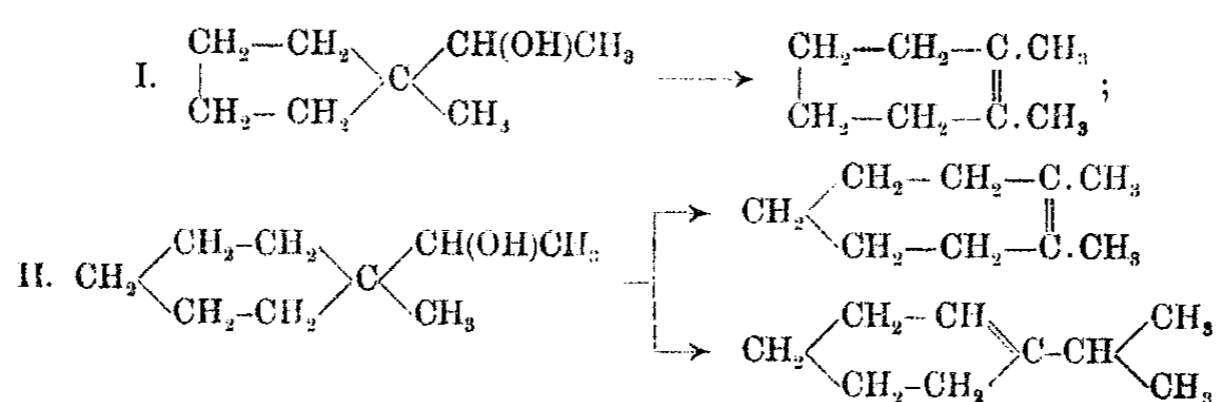


Wie sich in beiden Fällen das Mengenverhältnis der isomeren Kohlenwasserstoffe stellt, hat sich zahlenmäßig nicht

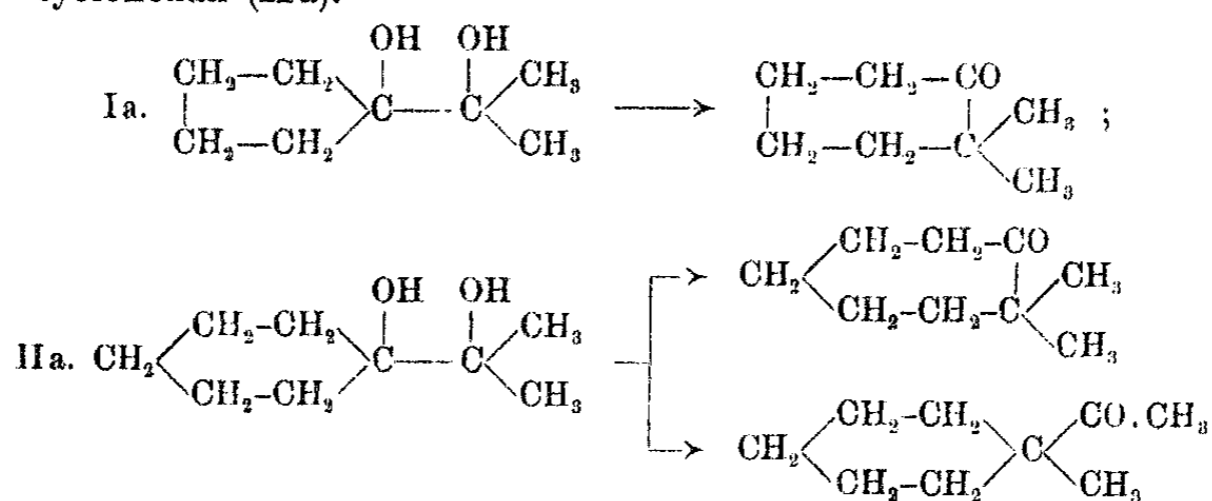
ermitteln lassen, da es nicht gelang, ein nur für einen der beiden Kohlenwasserstoffe charakteristisches, leicht isolierbares Derivat zu erhalten, und, wie die Tabelle S. 292 zeigt, die physikalischen Daten keinerlei Anhaltspunkte geben. Aus den Ergebnissen der Ozonisation, wobei das aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol gewonnene Kohlenwasserstoffgemisch zwei Drittel neutrale und ein Drittel saure Oxydationsprodukte liefert, während das aus dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch gleiche Teile saure und neutrale Produkte ergibt, läßt sich schließen, daß das erstere in überwiegender Menge 1,2-Dimethyl- Δ' -cyclohepten enthält, das letztere aus etwa gleichen Teilen 1,2-Dimethylcyclohepten und Δ' -Isopropylcyclohexen besteht. Hierbei ist allerdings nicht berücksichtigt, das unter den neutralen Oxydationsprodukten zweifellos der der Keton säure entsprechende Ketonaldehyd enthalten ist, wenn uns auch seine Abscheidung nicht gelungen ist.

Die Untersuchung hat also ergeben, daß das 2,2-Dimethylcycloheptanol und das 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan sich in bezug auf ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung den niederen Ringhomologen qualitativ vollkommen analog verhalten. Bei dem 2,2-Dimethylcyclohexanol und dem 2,2-Dimethylcycloheptanol bleibt das einmal vorliegende Ringsystem größtenteils erhalten. Die Wasserabspaltung vollzieht sich zur Hauptsache unter Wanderung einer Methylgruppe. In verhältnismäßig geringer Menge entstehen unter Ringverkleinerung Δ' -Isopropylcyclopenten bzw. Δ' -Isopropylcyclohexen. Ein Unterschied in der Beständigkeit der Verbindungen mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoffring ist in diesem Falle also nicht zu beobachten.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich dagegen beim Vergleich zwischen dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclopentan und dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan. Während der erstgenannte Alkohol bei der Wasserabspaltung ausschließlich unter Ringerweiterung in das 1,2-Dimethyl- Δ' -cyclohexen übergeht (I), läuft beim 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan neben der analogen Reaktion, die zum 1,2-Dimethyl- Δ' -cyclohepten führt, eine zweite einher, bei der unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringes das Δ' -Isopropylcyclohexen gebildet wird (II):



Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim *as*-Dimethyltetramethylenglykol und dem *as*-Dimethylpentamethylenglykol. Erstens liefert bei der Wasserabspaltung ausschließlich 2,2-Dimethylcyclohexanon¹⁾ (Ia), letzteres dagegen ein Gemisch von 2,2-Dimethylcycloheptanon und 1,1-Methylacetylcyclohexan (IIa):



In beiden Fällen macht sich also ein gewisser Widerstand gegen die Bildung des siebengliedrigen Ringes bemerkbar.

Immerhin geben diese leicht erfolgenden Übergänge des sechsgliedrigen Ringes in den siebengliedrigen zu denken. Stellt man sich auf den Boden der Baeyerschen Spannungstheorie, wonach die Kohlenstoffatome in den Polymethylenen sämtlich in einer Ebene liegen, so ist die im Cycloheptanring herrschende Spannung eine beträchtliche, seine Entstehung aus dem spannungsarmen Cyclohexanring also schwer zu verstehen.

Mir scheinen diese glatt verlaufenden Übergänge der Ringssysteme ineinander darauf hinzuweisen, daß die Kohlenstoffatome in allen Polymethylenen, soweit dies möglich ist, span-

¹⁾ Meerwein und Unkel, Ann. Chem. 376, 152 (1910).

nungslos gelagert sind, daß also vom sechsgliedrigen Ring aufwärts die Kohlenstoffatome nicht mehr in einer Ebene liegen. Von E. Mohr¹⁾ ist kürzlich rechnerisch nachgewiesen worden, daß unter dieser Voraussetzung auch für den Cycloheptanring eine völlig spannungsfreie Anordnung der Kohlenstoffatome möglich ist.

Mit dieser Auffassung steht die geringe Neigung zur Bildung von Ringsystemen mit mehr als sechs Ringgliedern aus acyclischen Verbindungen scheinbar im Widerspruch. Wie jedoch bereits von E. Mohr²⁾ hervorgehoben wurde, müssen bei dem Übergange einer acyclischen Verbindung in eine cyclische, die Atome, die sich zum Ringe zusammenschließen sollen, zunächst jene Lage annehmen, die dem spannungsfreien Zustand des zu bildenden Ringsystems entspricht. Dieser Fall wird um so seltener eintreten, je komplizierter die Lagerung der Ringglieder in den spannungsfreien Ringsystemen ist, da wir nicht im Stande sind, die Moleküle willkürlich in die gewünschte Form zu bringen. Es liegt ohne weiteres auf der Hand, daß die spannungsfreien Formen der Ringsysteme mit wachsender Gliederzahl immer kompliziertere Gestalt annehmen müssen. Man kann daher auch ohne Annahme von Ringspannungen verstehen, daß sich cyclische Verbindungen mit mehr als sechs Ringgliedern nur schwer aus acyclischen Verbindungen bilden.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn es sich, wie in den in der vorliegenden Arbeit besprochenen Fällen, um den Übergang eines Ringsystems in das nächst höhere, also um Einfügung eines neuen Ringgliedes in ein bereits bestehendes Ringsystem handelt. Betrachtet man z. B. die spannungsfreien Formen des Cyclohexan- und Cycloheptanringes, wie sie durch nachstehende Skizzen veranschaulicht werden, so

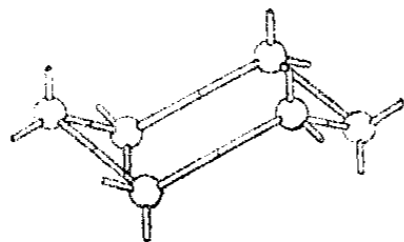


Abb. 1.

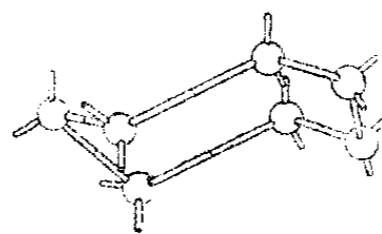


Abb. 2.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 316 (1922).

²⁾ Ebenda 98, 352 (1918).

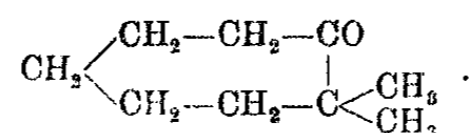
erkennt man, daß die Einschiebung eines neuen Ringgliedes keine große Lageveränderung der Atome im ursprünglichen Ringsystem erfordert.

So wird es verständlich, daß die Übergänge von Verbindungen mit sechs- und siebengliedrigem Ringsystem in die ringhomologen Verbindungen mit sieben bzw. acht Ringgliedern häufig, wie z. B. in den in der vorliegenden Arbeit besprochenen Fällen, mit geradezu überraschender Leichtigkeit vor sich gehen¹⁾, während die Synthese dieser Ringsysteme aus acyclischen Verbindungen meist unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet.

Experimenteller Teil.

I. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol-1.

2,2-Dimethylcycloheptanon-1,



Wie von H. Meerwein und Kremers²⁾, sowie von Tarbouriech³⁾ gefunden wurde, entsteht das 2,2-Dimethylcycloheptanon neben dem 1,1-Methylacetylcyclohexan bei der Pinakolinumlagerung des *as*-Dimethylpentamethylenglykols.

Zur Umlagerung wurde das verflüssigte Glykol in die zehnfache Menge eiskalter Schwefelsäure eingetragen, nach eintägigem Stehen in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Mit dem Keton gehen noch geringe Mengen ungesättigter, nicht polymerisierter Kohlenwasserstoffe über, die durch Behandlung mit Kaliumpermanganat bis zu bleibender Rotfärbung und nochmaliger Wasserdampfdestillation entfernt wurden. Das so gewonnene Ketongemisch war frei von Kohlenwasserstoffen. Aus 400 g *as*-Dimethylpentamethylenglykol

¹⁾ Vgl. z. B. Wallach, Ann. Chem. 353, 332 (1907); 312, 171 (1900); Baeyer und Villiger, Ber. 32, 2628 (1899); 33, 860 (1900).

²⁾ Ann. Chem. 396, 233 (1913).

³⁾ Compt. rend. 156, 75 (1914).

Umwandlung von 6- u. 7-gliedr. Kohlenstoffringen. 299

wurden 150 g Ketongemisch vom Siedep. 71,8—72,2° unter 13 mm Druck erhalten.

$$d_4^{20} = 0,9189; \quad n_D^{20} = 1,45590.$$

0,1354 g gaben 0,3825 g CO₂ und 0,1348 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₆ O:		Gefunden:
C	77,07	77,07 %
H	11,50	11,14 „

Versuche, die Ausbeute an Keton zu erhöhen, bzw. das Verhältnis der beiden isomeren Ketone zueinander durch Behandlung des *as*-Dimethyl-pentamethylenglykols mit andern wasserabspaltenden Mitteln zu verändern, führten nicht zum Erfolg.

Zur Gewinnung des 2,2-Dimethylcycloheptanons wird das Ketongemisch mit überschüssigem Natriumhypobromit erhitzt, wobei das beigemengte 1,1-Methylacetylcyclohexan unter Abspaltung von Bromoform in die 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure übergeht.

150 g Ketongemisch werden mit einer aus 675 g Brom, 520 g Natriumhydroxyd und 10 Liter Wasser hergestellten Natriumhypobromitlösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade unter kräftigem Rühren erwärmt. Sobald das Gemisch heiß ist, macht sich das Eintreten der Reaktion durch lebhaftere Abspaltung von Bromoform bemerkbar. Die Erwärmung dauerte insgesamt eine halbe Stunde. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende 2,2-Dimethylcycloheptanon fraktioniert. Siedep. 71° unter 12 mm Druck. Ausbeute 35 g.

Das auf diesem Wege erhaltene, noch nicht völlig reine 2,2-Dimethylcyclohexanon wird zur vollständigen Reinigung in üblicher Weise in das Semicarbazon verwandelt. Die Semicarbazonbildung ist nach zwei Tagen beendet. Das Semicarbazon krystallisiert aus mäßig verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 169—170° (Tarbouriech 176°). Es ist im Gegensatz zu dem weiter unten beschriebenen Semicarbazon des 1,1-Methylacetylcyclohexans in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,2030 g gaben 37 ccm N bei 13° und 747 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O:		Gefunden:
N	21,35	21,07 %

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit der zehnfachen Menge zehnpromzentiger Schwefelsäure regenerierte 2,2-Dimethylcycloheptanon geht bei 190° als farblose, stark kampferartig riechende Flüssigkeit über. Ausbeute 32 g.

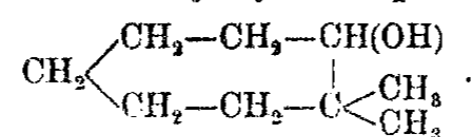
$$d_4^{20} = 0,9205; \quad n_D^{20} = 1,45694.$$

0,2530 g gaben 0,7146 g CO₂ und 0,2580 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₆ O:		Gefunden:
C	77,07	77,06 %
H	11,50	11,41 „
M.R. _D	41,57	41,46 „

Das Oxim des 2,2-Dimethylcycloheptanons wurde durch Erwärmen des Ketons mit Chlorzinkhydroxylamin auf dem Wasserbade dargestellt. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in quadratischen Tafeln vom Schmp. 83—85° (Taubouriech 85°).

2,2-Dimethylcycloheptanol,



20 g 2,2-Dimethylcycloheptanon werden in 200 ccm Äther gelöst und mit 20 g Natrium unter Zutropfenlassen von Wasser reduziert. Die ätherische Lösung färbt sich zunächst gelb, wird gegen Ende der Reaktion jedoch wieder farblos. Sobald alles Natrium verbraucht ist, wird die ätherische Lösung von der alkalischen Lauge getrennt, letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Lösungen über Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und das zurückbleibende 2,2-Dimethylcycloheptanol im Vakuum destilliert. Es geht unter 13 mm Druck bei 86,8—87,2° als dickflüssiges Öl von schimmelartigem Geruch über. Im Kältemischung erstarrt es nicht. Ausbeute 16 g.

$$d_4^{20} = 0,9345; \quad n_D^{20} = 1,47478.$$

0,1714 g gaben 0,4780 g CO₂ und 0,1938 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₈ O:		Gefunden:
C	75,98	76,08 %
H	12,76	12,65 „
M.R. _D	43,08	42,81 „

Zur Charakterisierung wurde das 2,2-Dimethylcycloheptanol durch kurzes Erwärmen mit Phenylisocyanat in sein Phenylurethan übergeführt. Die beim Erkalten rasch erstarrende Masse wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; lange Nadeln vom Schmp. 100—101°.

Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol-1.

34 g 2,2-Dimethylcycloheptanol werden mit 70 g geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink 20 Minuten lang im Paraffinbad auf 180° erhitzt und der entstandene Kohlenwasserstoff nach Zusatz von 20 g frischem Chlorzink abdestilliert. Ausbeute 24 g = 80% der Theorie. Zur Reinigung wird der Kohlenwasserstoff nach dem Trocknen über Chlorcalcium einige Zeit über Natrium gekocht und dann abdestilliert. Er geht als farbloses, schwach terpenartig riechendes, leichtbewegliches Öl zwischen 155,1—156,3° über.

$$d_4^{20} = 0,8274; \quad n_D^{20} = 1,46073.$$

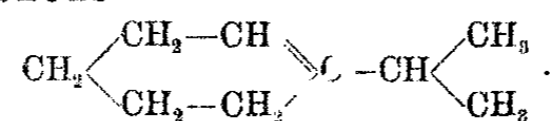
Berechnet für C_9H_{16} :	Gefunden:
M.R.D. 41,09	41,15 .

Der Kohlenwasserstoff addiert in Chloroformlösung leicht zwei Atome Brom. Das entstandene Dibromid konnte jedoch nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Dagegen entsteht leicht und in befriedigender Ausbeute ein gut krystallisierendes, haltbares Nitrosochlorid.

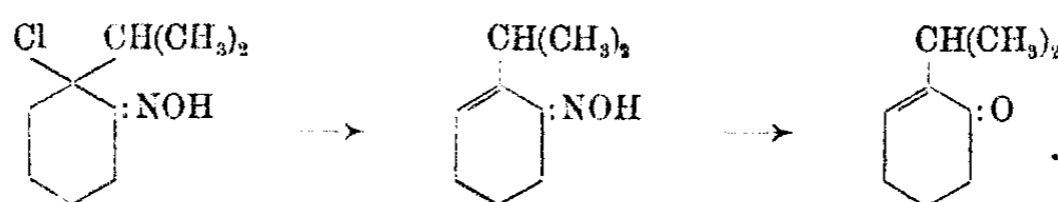
Zu diesem Zwecke werden 10 ccm Kohlenwasserstoff in 25 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm frisch destilliertem Äthylnitrit versetzt und unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln ein Gemisch von 21 ccm rauchender Salzsäure und 21 ccm Eisessig mittels eines Kapillarhebers innerhalb zwei Stunden zugegeben. Die Lösung färbt sich dunkelblau unter Abscheidung eines hellblauen krystallinischen Nitrosochlorids, dem geringe Mengen eines dunkelblau gefärbten Öles beigemischt sind. Durch Absaugen und Waschen mit Alkohol wurden 5 g eines anfänglich dunkelblauen, nach und nach farblos werdenden Nitrosochlorids erhalten. Dasselbe läßt sich aus Chloroform, Benzol und Essigester umkrystallisieren. Hierbei zeigt es sich, daß das Nitrosochlorid aus einem Ge-

misch von zwei Isomeren besteht. Durch fraktionierte Krystallisation erst aus Chloroform, dann aus Benzol erhält man farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 128,5°.

Dieses Nitrosochlorid erwies sich als identisch mit dem von Wallach¹⁾ dargestellten Nitrosochlorid des Δ' -Isopropylcyclohexens



Das nach der Wallachschen Vorschrift dargestellte Vergleichspräparat ergab mit dem unsrigen keine Schmelzpunktsniedrigung. Durch Erhitzen des Nitrosochlorids mit Natriumacetat und Eisessig und darauffolgende Spaltung des entstehenden Oxims mit verdünnter Schwefelsäure gewannen wir nach den Angaben von Wallach das pfeffermünzartig riechende 2-Isopropyl- Δ^2 -cyclohexenon-1, das durch das bei 165° schmelzende Semicarbazon charakterisiert wurde:



Für diese Umwandlungen kann man ohne weitere Reinigung das Gemisch der Nitrosochloride verwenden, da das isomere Nitrosochlorid beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig anscheinend völlig verharzt.

Aus den bei der Gewinnung des Nitrosochlorids des Δ' -Isopropylcyclohexens abfallenden Krystallisationsmutterlaugen läßt sich ein zweites, bei etwa 118° schmelzendes Nitrosochlorid isolieren, das wahrscheinlich das noch nicht vollkommen reine Nitrosochlorid des 1,2-Dimethyl- Δ' -cycloheptens darstellt. Wir haben auf einen weiteren Abbau dieses Nitrosochlorids verzichtet, da keine Aussicht bestand, durch denselben zu bekannten Verbindungen zu gelangen.

Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mittels Ozon.

14 g des Kohlenwasserstoffgemisches werden in der doppelten Menge Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eis-

¹⁾ Ann. Chem. 360, 69 (1908).

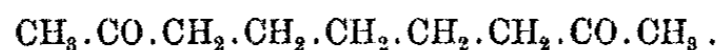
wasser der Einwirkung von Ozon unterworfen. Die Beendigung der Reaktion läßt sich an dem plötzlichen Aufhören der während der ganzen Ozonisation auftretenden Nebelbildung erkennen. Das entstandene Ozonid wird durch vorsichtiges Erhitzen der Eisessiglösung bis zur Beendigung der Sauerstoffentwicklung zerlegt, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und die neutralen Oxydationsprodukte der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Aus der Sodalösung scheiden sich beim Ansäuern die sauren Oxydationsprodukte ab, die ebenfalls mit Äther aufgenommen werden.

Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden neutralen Oxydationsprodukte (8 g) erstarren beim Abkühlen krystallinisch. Sie werden zweckmäßig im Vakuum destilliert, wobei sie fast vollständig unter 14 mm Druck zwischen 120—134° als schwach gelblich gefärbtes, sofort erstarrendes Öl übergehen. Durch Krystallisation aus wenig niedrig siedendem Petroläther erhält man die Verbindung in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 48°. Mit Semicarbazid bildet sich leicht ein Disemicarbazon von der Zusammensetzung $C_9H_{16}(N.NHCONH_2)_2$, das aus stark verdünntem Alkohol in undeutlichen Krystallen vom Schmp. 197—198° unter Zersetzung erhalten wird.

0,1019 g gaben 27,4 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_6$:	Gefunden:
N	30,71 %.
31,15	

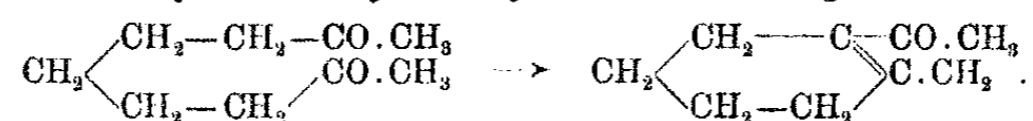
Der neutrale Anteil der Oxydationsprodukte besteht also im wesentlichen aus einem Diketon der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_2$. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Blaise und Köhler¹⁾ durch Umsetzung von Pimelinsäurechlorid mit Zinkmethyl erhaltenen 2,7-Diketononan



Ein nach den Angaben der genannten Autoren dargestelltes Vergleichspräparat zeigte das gleiche Aussehen, schmolz bei 47° und gab mit dem bei der Oxydation erhaltenen Diketon keine Schmelzpunktserniedrigung. Mit Semicarbazid wurde das gleiche Disemicarbazon vom Schmp. 197—198° unter Zersetzung erhalten.

¹⁾ Bull. soc. chim. [4] 5, 681 (1909).

Zur weiteren Identifizierung haben wir das 2,7-Diketononan nach den Angaben von Perkin¹⁾ sowie Blaise und Köhler²⁾ durch Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure, Eingießen in Wasser und Destillation mit Wasserdampf in das 1-Methyl-2-acetyl- Δ' -cyclohexen übergeführt:



Aus beiden Diketonen, dem synthetischen, wie dem durch Abbau gewonnenen, wurde das gleiche ungesättigte Keton erhalten, dessen Semicarbazon nach der Krystallisation aus Alkohol bei 207—209° unter Zersetzung schmolz.

0,0596 g gaben 12 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$:	Gefunden:
N 21,57	22,99 %

Das 2,7-Diketononan verdankt seine Entstehung der Oxydation des 1,2-Dimethyl- Δ' -cyclohepten:



dessen Vorhandensein in dem Kohlenwasserstoffgemisch damit erwiesen ist.

Die bei der Ozonisation erhaltenen sauren Oxydationsprodukte (4,5 g) werden im Vakuum destilliert, wobei die Säure unter 18 mm Druck zwischen 185—190° als farbloses Öl übergeht. Die Säure liefert nach mehrtägigem Stehen mit Semicarbazid ein Semicarbazon, das aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 150—151° erhalten wird.

I. 0,1179 g gaben 19,1 ccm N bei 22° und 750 mm.

II. 0,3165 g verbrauchten 13,8 ccm n/10 Lauge.

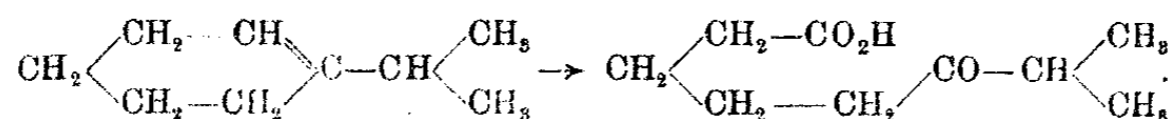
	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_3$:	I.	II.
N	18,37	18,50	— %
Äquiv.	229,3	—	229,3

Die Verbindung stellt also das Semicarbazon einer Keton-säure von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ dar. Da bereits durch die Darstellung des Nitroschlorids die Anwesenheit

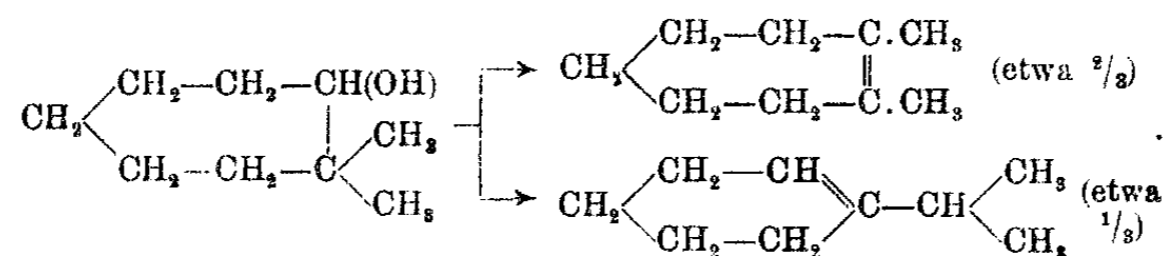
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 55, 335 (1889); 57, 16 (1890).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 7, 660 (1910).

des Δ' -Isopropylcyclohexens im Kohlenwasserstoffgemisch nachgewiesen war, lag es nahe anzunehmen, daß die Ketonsäure diesem Kohlenwasserstoff ihre Entstehung verdankt. In der Tat erhielten wir bei der Ozonisation des nach den Angaben von Wallach dargestellten Δ' -Isopropylcyclohexens die gleiche Ketonsäure

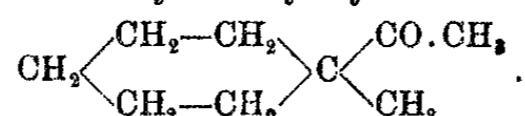


Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wurde wiederum bei 150° gefunden; der Mischschmelzpunkt der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate zeigte keine Abweichung. Die bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches erhaltene Ketonsäure ist also δ -Isobutyryl-n-valeriansäure. Ihre Entstehung bestätigt die schon durch die Darstellung des Nitrosochlorids bewiesene Anwesenheit des Δ' -Isopropylcyclohexens in dem untersuchten Kohlenwasserstoffgemisch. Dasselbe besteht also aus etwa $\frac{2}{3}$ 1,1-Dimethyl- Δ' -cyclohepten und etwa $\frac{1}{3}$ Δ' -Isopropylcyclohexen:



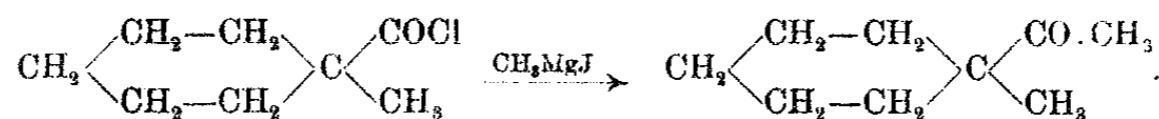
II. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan.

1,1-Methylacetylcyclohexan,



Nachdem sich gezeigt hatte, daß es nicht möglich ist, das bei der Pinakolinumlagerung des α -Dimethyl-pentamethylenglykols entstehende Gemisch von 2,2-Dimethylcycloheptanon und 1,1-Methylacetylcyclohexan durch fraktionierte Krystallisation ihrer Oxime oder Semicarbazone quantitativ zu trennen, gingen wir dazu über, das 1,1-Methylacetylcyclohexan auf synthetischem Wege aufzubauen. Dies gelang ohne Schwierig-

keiten durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 1,1-Methyl-cyclohexan-carbonsäurechlorid bei tiefer Temperatur nach dem von Grignard und Rost¹⁾ für ähnliche Fälle ausgearbeiteten Verfahren



Den größten Teil der hierfür erforderlichen 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure erhielten wir als Nebenprodukt bei der Reindarstellung des 2,2-Dimethylcycloheptanons. Die bei der Oxydation des aus dem *as*-Dimethylpentamethylenglykol erhaltenen Pinakolgemisches mit Natriumhypobromit abfallende alkalische Oxydationsflüssigkeit wird zu diesem Zwecke mit schwefliger Säure oder mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumbisulfit angesäuert, wobei sich die 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure als rasch erstarrendes Öl abscheidet. Aus 150 g des Ketongemisches werden 45 g 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure erhalten.

Eine geringe Menge der Säure wurde nach der Vorschrift von J. Gutt²⁾ aus Cyclohexanon durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid, Umwandlung des erhaltenen 1,1-Methylcyclohexanols (Sdp. 64° bei 16 mm Druck, Erstarrungspunkt 25°) in 1,1-Methylchlorcyclohexan (Sdp. 87° bei 102 mm Druck) und Behandeln des letzteren mit Magnesium und Kohlensäure dargestellt. Die 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure schmilzt bei 38—39° und siedet bei 137—138° unter 24 mm Druck.

Zur Umwandlung in das Chlorid wurden 45 g 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure mit 65 g Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Das entstandene Chlorid wird von der phosphorigen Säure abgegossen und im Vakuum destilliert. Sdp. 86,5° bei 23 mm Druck.

Zu einer auf -15° abgekühlten Lösung von 40 g Methylcyclohexancarbonsäurechlorid in 80 ccm Äther läßt man unter kräftigem Rühren langsam eine aus 7,2 g Magnesium, 150 ccm Äther und 44,1 g Jodmethyl bereitete Lösung von Methylmagnesiumjodid zutropfen. Nach vorübergehender Rotfärbung des Reaktionsgemisches scheidet sich ein grauer krystallinischer Niederschlag ab, der gegen Schluß der Reaktion in eine halb-

¹⁾ Compt. rend. 153, 772 (1911).

²⁾ Ber. 40, 2069 (1907).

festen, schmierigen Masse übergeht. Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eiswasser entzieht man der ätherischen Lösung das nicht in Reaktion getretene Säurechlorid durch längeres Schütteln mit Sodalösung, trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium und destilliert das nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende 1,1-Methylacetylcyclohexan im Vakuum. Es geht bei 67—70° bei 13 mm Druck als farblose, stark campherartig riechende Flüssigkeit über. Ausbeute 30 g.

Zur weiteren Reinigung wurde das Keton in das Semicarbazon verwandelt. Dasselbe bildet sich rasch. Aus hochsiedendem Ligroin krystallisiert es in dicken Nadeln vom Schmp. 186° (Tarbouriech 158°). Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

0,1244 g gaben 23,6 ccm N bei 26° und 759 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ ON ₂ :	Gefunden:
N 21,35	21,63 %.

Zur Abscheidung des 1,1-Methylacetylcyclohexans wurde das Semicarbazon durch Destillation mit der 10fachen Menge 10prozent. Schwefelsäure zerlegt. Man erhält so das 1,1-Methylacetylcyclohexan als farbloses, leicht flüchtiges, stark campherartig riechendes Öl vom Siedep. 186,5—187°.

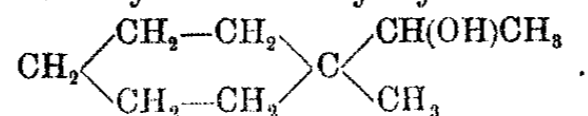
$d_4^{20} = 0,9178$; $n_D^{20} = 1,45484$.

0,1313 g gaben 0,3736 g CO₂ und 0,1364 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₆ O:	Gefunden:
C 77,07	77,63 %
H 11,50	11,62 „
M.-R. _D 41,57	41,41 .

Das durch Erwärmen mit Chlorzinkhydroxylamin auf dem Wasserbade erhaltene Oxim krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden Krystallnadeln vom Schmp. 38 bis 39° (Tarbouriech 45°). Es ist äußerst leicht löslich in sämtlichen organischen Lösungsmitteln.

1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan,



Die Reduktion des 1,1-Methylacetylcyclohexans zum 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan wurde in gleicher Weise, wie oben

beim 2,2-Dimethylcycloheptanon beschrieben, ausgeführt. Aus 18 g Keton wurden 15 g Alkohol erhalten. Das 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl von dem für die Pinakolinalkohole charakteristischen, schimmelartigen Geruch. Siedep.₁₃ 87,5°.

$$d_4^{20} = 0,9312; \quad n_D^{20} = 1,47203.$$

0,1655 g gaben 0,4594 g CO₂ und 0,1899 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₈ O:		Gefunden:
C	75,98	75,73 %
H	12,76	12,84 „
M.R. _D	43,08	42,74 .

Das Phenylurethan des 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexans konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Bemerkenswert ist die recht erhebliche Depression der Molekularrefraktion des 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexans. Da mehr oder weniger starke Depressionen bei allen bisher untersuchten extracyclischen Pinakolinen und Pinakolinalkoholen beobachtet wurden, muß man annehmen, daß es sich hierbei um einen jener geringfügigen strukturellen Einflüsse auf den sonst additiven Charakter der Molekularrefraktion handelt, die in den letzten Jahren von K. v. Auwers¹⁾ eingehend untersucht werden. In folgender Tabelle sind die Molekularrefraktionen (M.R._D), ihre in diesem Falle negativen Exaltationen (E.M._D), und die spezifischen Exaltationen (E. Σ ._D)²⁾ der bisher untersuchten extracyclischen Pinakoline und Pinakolinalkohole zusammengestellt:

Strukturformel	M.R. _D		E.M. _D	E. Σ . _D
	ber.	gef.		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	36,95	36,73	-0,22	-0,17
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	38,47	38,08	-0,39	-0,30

¹⁾ Ber. 46, 502 (1913); vgl. auch Auwers u. Lange, Ann. Chem. 401, 310 (1915); 409, 162 (1915); Meerwein, ebenda 419, 153 (1919).

²⁾ Auwers u. Eisenlohr, Ber. 43, 809 (1910).

$$d_4^{20} = 0,8270; \quad n_D^{20} = 1,46083.$$

Berechnet für $C_9H_{16}F$:
M.R._D 41,09

Gefunden:
41,17

Der Nachweis, daß in diesem Kohlenwasserstoff ein Gemisch von *A'*-Isopropylcyclohexen und 1,2-Dimethyl-*A'*-cyclohepten vorliegt, wurde in der gleichen Weise wie bei dem aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol gewonnenen Kohlenwasserstoff geführt. Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid erhielten wir wiederum ein Gemisch zweier Nitrosochloride, von denen der in Benzol schwer lösliche Anteil, der in diesem Falle in überwiegender Menge entstand, sich als das Nitrosochlorid des *A'*-Isopropylcyclohexens vom Schmp. 129—130° erwies.

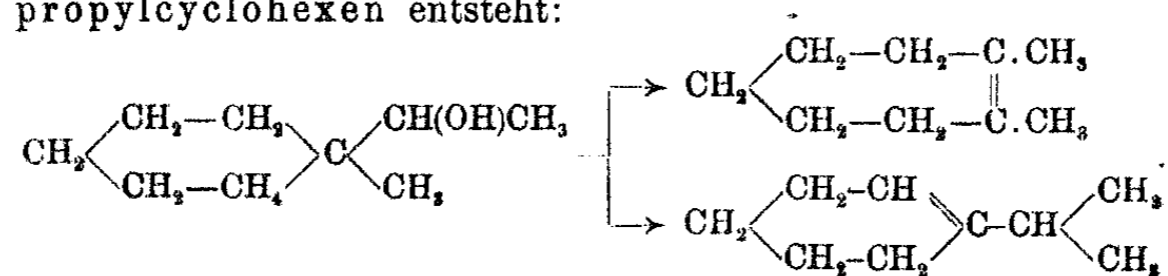
Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mittels Ozon.

Auch hier wurde genau so, wie bei dem aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol gewonnenen Kohlenwasserstoff verfahren. Aus 11,5 g Kohlenwasserstoff wurden 5,7 g neutrale und 4,7 g saure Oxydationsprodukte erhalten.

Der neutrale Anteil lieferte nach der Reinigung das 2,7-Diketononan vom Schmp. 45°. Sein Disemicarbazon schmolz bei 197°, der Schmelzpunkt des aus dem Diketon durch Wasserabspaltung erhaltenen 1,2-Methylacetyl-*A'*-cyclohexen-semicarbazons wurde zu 205° gefunden.

Die sauren Oxydationsprodukte lieferten die δ -Isobutyryl-*n*-valeriansäure von den angegebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt ihres Semicarbazons lag bei 149—150°.

Aus diesem Oxydationsergebnis folgt, daß bei der Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan ebenfalls ein Gemisch von 1,2-Dimethyl-*A'*-cyclohepten und *A'*-Isopropylcyclohexen entsteht:



Das Mengenverhältnis der beiden Kohlenwasserstoffe scheint in diesem Falle annähernd gleich zu sein.

Synthese von Arylsulfonderivaten
von Naphto- α -pyronen, Oxynaphto- α -pyronen und
Trioxybenzo- α -pyronen.

Von

Julius Tröger und Richard Dunkel.

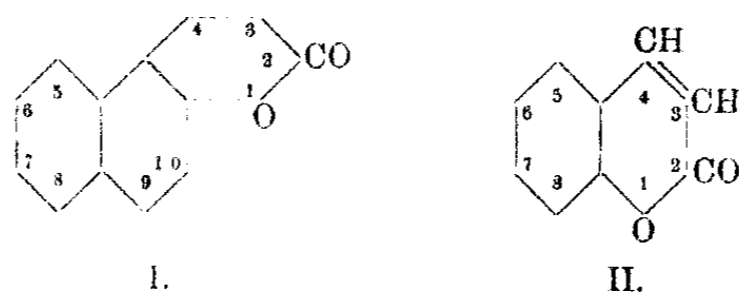
[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen
Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. August 1922.)

Durch die Arbeit von J. Tröger und Fr. Bolte¹⁾ ist gezeigt worden, daß die auf Arylsulfonessigsäuren ausgedehnte Perkinsche Synthese bei Anwendung von Salicylaldehyd bzw. Resorcydaldehyd dann einen sehr glatten Reaktionsverlauf ermöglicht, wenn man statt der reinen Arylsulfonessigsäure ein Gemisch derselben mit $\frac{1}{3}$ ihres Natriumsalzes verwendet. Bei richtiger Wahl der Essigsäureanhydridmenge tritt oft schon, wenn man einige Minuten lang die Komponenten auf dem Wasserbade erhitzt, eine mehr oder minder vollkommene Abscheidung des Reaktionsproduktes ein. Hierin unterscheidet sich die auf die Arylsulfonessigsäuren ausgedehnte Synthese von der ursprünglichen Perkinschen Synthese, daß bei letzterer längeres und vor allem höheres Erhitzen angewandt wird. Im Anschluß an die oben genannte Mitteilung sind weitere Kondensationsversuche der Arylsulfonessigsäuren mit β -Naphtolaldehyd, 2,6-Dioxynaphtalinaldehyd, 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd und mit den drei Trioxybenzaldehyden, dem Pyrogallol, Phloroglucin- und Oxyhydrochinonaldehyd angestellt und lehren diese Versuche, daß beim β -Naphtolaldehyd die Reaktionsgeschwindigkeit am größten ist, da schon die Bildung des Reaktionsproduktes in der Kälte eintritt. Aber auch bei den anderen Aldehyden findet eine glatte Umsetzung bereits nach kurzem Erhitzen statt und man gelangt zu den Acetylverbin-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 163 (1921).

dungen bzw. zu den freien Pyronen, wenn in letzteren keine OH-Gruppe enthalten ist. Unter Zugrundelegung der Formel I kommt man, wenn man bei der Pyronsynthese von



dem β -Naphthalaldehyd ausgeht, zu einem 3-Arylsulfonnaphtho- α -pyron, bei Anwendung von 2,6-Dioxynaphthalinaldehyd zu einem 7-Oxy-3-arylsulfonnaphthopyron, während mit 2,7-Dioxynaphthalinaldehyd ein 6-Oxy-3-arylsulfonnaphthopyron entsteht. Unter Zugrundelegung der Formel II für das Cumarin erhält man aus Arylsulfonessigsäuren und Oxyhydrochinonaldehyd ein 3-Arylsulfon-6,7-dioxycumarin oder 3-Arylsulfonäsculetin, mit Pyrogallolaldehyd ein 3-Arylsulfon-7,8-dioxycumarin oder 3-Arylsulfondaphnetin und mit Phloroglucinaldehyd ein 3-Arylsulfon-5,7-dioxycumarin. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sind gut kristallisierende, hochschmelzende Körper. Die Oxynaphthopyronderivate bzw. deren Acetylverbindungen sind lebhaft gelb gefärbt, auch die freien Dioxycumarinderivate zeigen eine hellgelbe Farbe, während deren Acetylverbindungen farblos sind. Mit Ausnahme der aus Phloroglucinaldehyd erhaltenen 3-Arylsulfon-5,7-dioxycumarine und der Arylsulfonoxynaphthopyrone zeigen alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen eine ausgesprochene Fluorescenz. Auffallend ist hierbei, daß die alkalischen Lösungen solcher Körper nicht fluoreszieren. Nach den Untersuchungen von J. Tröger und Fr. Bolte (a. a. O.) geben die Arylsulfoncumarine keine fluoreszierenden Lösungen, während die 3-Arylsulfon-7-oxycumarine gelbgefärbte alkalische und stark blau fluoreszierende Lösungen geben. Spaltet man bei den Arylsulfonnaphthopyronen und den Arylsulfonoxynaphthopyronen den Pyronkern durch Einwirkung von Laugen verschiedener Konzentration auf, so erhält man neben dem Aldehyd, aus dem das Pyron gebildet war, als Spaltungsprodukt der zweiten Komponente, der Arylsulfonessigsäure ein Arylmethylsulfon. Die Spaltung der in

dieser Arbeit neben den Naphtopyronderivaten beschriebenen Dioxycumarinderivate ist noch nicht ganz geklärt. Zur Aufspaltung solcher Pyronringe war mindestens 20 Prozent Lauge nötig, doch konnte bisher weder ein Sulfon noch ein Styrol-derivat, wie sie nach J. Tröger und Fr. Bolte bei den Arylsulfonoxycumarinen erhalten wurden, isoliert werden. Aus Mangel an Material sind daher diese Versuche nur als orientierende anzusehen.

Experimenteller Teil.

Die zu nachstehender Untersuchung erforderlichen Arylsulfonessigsäuren $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, von denen die Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure zur Verwendung kam, sind nach der Methode von Gabriel¹⁾ aus monochloressigsäurem Natrium und den entsprechenden sulfinsauren Salzen bereitet, alle zu der Synthese benutzten Aldehyde nach der Gattermannschen²⁾ Aldehydsynthese unter Anwendung von wasserfreier Blausäure. Bei Darstellung der letzteren sind wir insofern von der Gattermannschen Vorschrift ein wenig abgewichen, als wir an Stelle der 3 vorgeschriebenen, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllten Röhren eine kleine, etwa $\frac{3}{4}$ mit Chlorcalcium gefüllte Woulffsche Flasche benutzten und hieran noch ein Chlorcalciumrohr anschlossen, das direkt in den Kühler mündete. Die in die Woulffsche Flasche eintretenden warmen Dämpfe erwärmten diese Flasche hinreichend, um die wasserfreie Blausäure wieder auszutreiben und die Bildung der wasserfreien Säure vollzieht sich in dieser Weise sehr glatt.

3-Benzolsulfonnaphto- α -pyron, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{SO}_4$, enthält $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ in 3 (vgl. Formel I). Schon beim Zusammenfügen äquivalenter Mengen β -Naphtolaldehyd und Benzolsulfonessigsäure ($\frac{1}{3}$ davon in Form des Natriumsalzes verwendet) mit Essigsäureanhydrid trat bereits in der Kälte die Reaktion ein, zu deren Vollendung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Auf 1,5 g Aldehyd wurden 1,33 g Säure, 0,74 g Natriumsalz und 5 ccm Essigsäureanhydrid benutzt. Das Reaktions-

¹⁾ Ber. 14, 833 (1881).

²⁾ Ann. Chem. 357, 314 (1907).

produkt bildet einen gelbroten Krystallbrei, der nach scharfem Absaugen, aus Eisessig in hellgelben Krystallen erhalten wird. Besser noch zum Umkrystallisieren eignet sich Anilin, worin das Produkt leicht löslich ist und auf Zusatz von Methylalkohol in hellgelben derben Prismen vom Schmp. 258° erhalten wird. In Alkohol, Essigsäure, Aceton ist das Pyronderivat verhältnismäßig schwer löslich. Seine Lösungen, ausgenommen derjenigen in Anilin, zeigen prachtvolle blaue Fluorescenz und sind gelb gefärbt. In Ätzalkalien löst sich beim längeren Erhitzen der Körper mit orangeroter Farbe auf.

- I. 0,2256 g gaben 0,5634 g CO₂ und 0,0804 g H₂O.
 II. 0,1420 g „ 0,1024 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	67,82	68,11	— %
H	3,56	3,9	— „
S	9,81	—	9,92 „

3-p-Toluolsulfonnaphtho- α -pyron, C₂₀H₁₄SO₄, aus β -Naphthaldehyd und p-Toluolsulfonessigsäure analog der Benzolverbindung erhalten. Man benutzt so viel Anhydrid, daß die festen Komponenten eben damit in Lösung gehen. Das als dicken Krystallbrei erhältliche Reaktionsprodukt krystallisiert man aus Anilin, dem man etwas Alkohol zugibt, um. Man erhält so hellgelbe balkenförmige Prismen vom Schmp. 275°. Die Lösungen dieses Pyronderivates in Alkohol, Aceton und Eisessig sind gelb gefärbt und zeigen prachtvolle blaue Fluorescenz. In Ätzalkalien löst sich die Verbindung nur nach längerem Erhitzen mit orangeroter Farbe.

- I. 0,2090 g gaben 0,5256 g CO₂ und 0,0780 g H₂O.
 II. 0,1346 g „ 0,0904 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	68,57	68,58	— %
H	4,00	4,17	— „
S	9,15	—	9,22 „

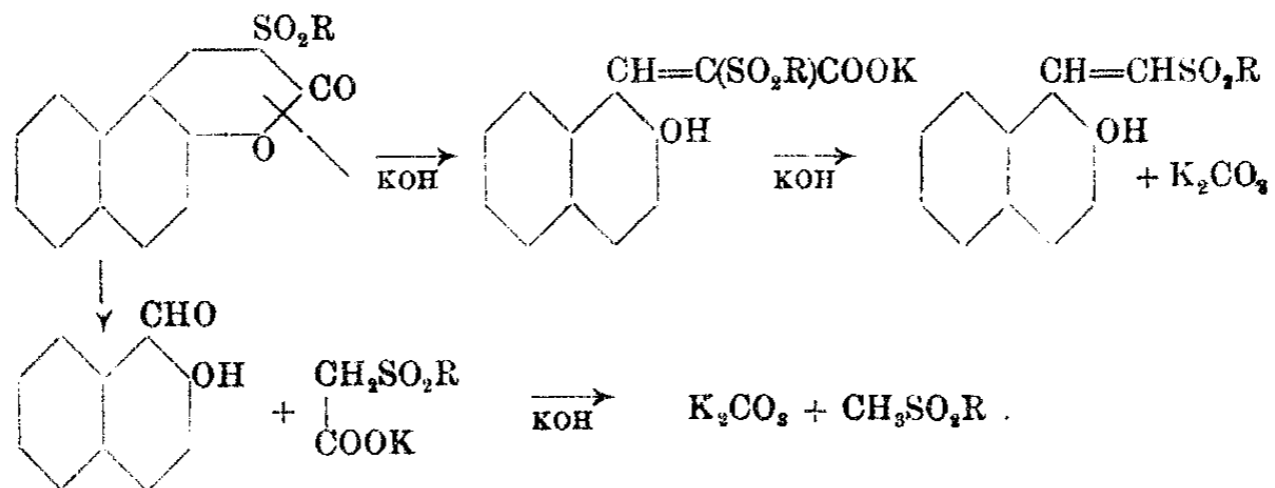
3-p-Chlorbenzolsulfonnaphtho- α -pyron, C₁₉H₁₁SO₄Cl. Diese Verbindung wird aus p-Chlorbenzolsulfonessigsäure erhalten. Man gewinnt sie nach dem Umkrystallisieren aus mit Alkohol versetztem Anilin in kleinen schön gelbgefärbten, bei 285° schmelzenden Prismen. Die Lösungen in Alkohol, Aceton

und Eisessig zeigen prachtvolle blaue Fluorescenz. Von Ätzalkalien wird die Verbindung nur nach längerem Erhitzen mit orangeroter Farbe gelöst.

- I. 0,2208 g gaben 0,4990 g CO_2 und 0,0662 g H_2O .
 II. 0,2348 g „ 0,0944 g AgCl .
 III. 0,2342 g „ 0,1490 g BaSO_4 .

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	61,54	61,64	—	— %
H	2,96	3,35	—	— „
S	8,61	—	—	8,72 „
Cl	9,58	—	9,94	— „

Versuche, in den Arylsulfonnaphto- α -pyronen den Pyronring aufzuspalten. Nach den von J. Tröger und Fr. Bolte (a. a. O.) bei den Arylsulfoncumarinen und Arylsulfonoxycumarinen gemachten Erfahrungen führt eine Aufspaltung des Pyronringes dieser Verbindungen weder zu einer entsprechenden Cumarin- noch Cumarsäure, da die entstandene Cumarinsäure, so lange sie noch als Salz vorliegt, beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung das Ausgangsmaterial, d. h. das Pyronderivat zurückliefert, oder, wenn Alkali länger einwirkt, neben Alkalicarbonat ein Styrolderivat entsteht. Ist die Lauge von sehr hoher Konzentration (30—40%), so kann der Pyronkern auch in seine Komponenten, d. h. Aldehyd und Arylsulfonessigsäure gespalten werden, wobei dann allerdings die letztere weiter in Alkalicarbonat und Arylmethylsulfon zerfällt. Nie wurde ein Cumarsäurederivat erhalten, da freie Arylsulfoncumarin- bzw. -cumarsäuren nicht existenzfähig zu sein scheinen. Die Spaltung der Arylsulfonnaphto- α -pyrone konnte nach folgendem Schema erfolgen:



Der von E. Biilmann¹⁾ zur Umwandlung von Cumarin in Cumarsäure eingeschlagene Weg läßt sich in der von genanntem Verfasser angewandten Form nicht einschlagen, da die Arylsulfonnaphto- α -pyrone in Alkohol zu schwer löslich sind. Es ist deshalb nur das Verhalten der obengenannten Naphtopyrone gegen Kalilauge verschiedener Konzentration (10—30%) untersucht worden. Je 2 g des Pyronderivates wurden mit 30 ccm einer 30 prozent. wäßrigen Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, an Stelle des Ausgangsmaterials entsteht hierbei ein rotgelbes Öl, das aber auf weiteren Zusatz von Lauge in Lösung geht. Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure einen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol bei allen drei Pyronen dieselbe schwefelfreie Substanz, nämlich den 81° schmelzenden β -Oxynaphtaldehyd liefert, was durch verschiedene Proben und die Analyse bestätigt wird.

0,2001 g gaben 0,5636 g CO₂ und 0,0862 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₆ (OH)COH:		Gefunden:
C	76,7	76,81 %
H	4,65	4,82 „

Das zweite Spaltungsprodukt ist ein Sulfon, das aus der bei Aufspaltung des Naphtopyronringes resultierenden Arylsulfonessigsäure durch Abgabe von CO₂ resultiert. So konnte das bei 88° schmelzende Methylphenylsulfon, CH₃SO₂C₆H₅, nachgewiesen werden, als die bei 3-Benzolsulfonnaphto- α -pyron mit Kalilauge erhaltene Lösung vor dem Ansäuern ausgeäthert wurde. Der Äther entzieht der Flüssigkeit das Sulfon, das nach Abdunsten des Äthers aus Wasser in farblosen derben Nadeln erhalten wurde. Eine Schwefelbestimmung zeigt, daß das erwartete Sulfon vorliegt.

0,2588 g gaben 0,3869 g BaSO₄.

Berechnet:		Gefunden:
S	20,51	20,54 %

Analog den obigen Spaltungsversuchen verliefen solche, bei denen an Stelle der 30 prozent. Kalilauge eine schwächere (10%) benutzt wurde. Die Spaltungsprodukte waren die gleichen, nur war bis zum Eintritt der vollständigen Lösung eine längere Erhitzungsdauer nötig. Da bei den gelb gefärbten 3-Arylsulfon-

¹⁾ Ann. Chem. 388, 259 (1912).

cumarinen (vgl. J. Tröger und Fr. Bolte, a. a. O.) Fluorescenzerscheinungen an deren Lösungen nicht beobachtet wurden, während die intensiv gelben Lösungen der entsprechenden Oxy-cumarin- oder Umbelliferonderivate prächtig blaue Fluorescenz zeigen, so war anzunehmen, daß die Einführung einer Hydroxylgruppe in die 3-Arylsulfonnaphto- α -pyrone deren Fluorescenzerscheinungen nicht vermindern würde. Es sind deshalb einige Arylsulfonoxynaphto- α -pyrone, ausgehend von dem 2,6- und dem 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd dargestellt und untersucht worden. Zur Gewinnung dieser Aldehyde dienten 2,6- bzw. 2,7-Dioxynaphtalin, von denen das letztere ein Handelspräparat, das erstere aus der Schäfferschen β -Naphtolsulfosäure durch Ätzkalischmelze erhalten wurde. Entgegen der Behauptung von Ebert und Merz¹⁾, daß das 2,6-Dioxynaphtalin nicht aus dem genannten Salze darzustellen sei, wurden die Angaben von Emmert²⁾ bestätigt gefunden, denn die Umsetzung vollzog sich bei genügend langem Schmelzen mit reinem Ätzkali so glatt, daß das 2,6-Dioxynaphtalin schon aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung der Schmelze auskrystallisierte und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten wurde. Das von obengenanntem Autor vorgeschriebene Ausäthern konnte deshalb bei Darstellung dieses Präparates unterbleiben. Zur Gewinnung der beiden Dioxynaphtalinaldehyde diente die Gattermannsche Blausäuremethode.

7-Acetoxy-3-benzolsulfonnaphto- α -pyron, $C_{21}H_{14}SO_6$. Gleiche Moleküle 2,6-Dioxynaphtaldehyd und Benzolsulfonessigsäure werden in bekannter Weise einige Minuten, d. h. bis zur Abscheidung eines Krystallbreies erhitzt. Diesen saugt man nach dem Erkalten ab und krystallisiert ihn aus Eisessig um. Man gewinnt so gelbe, bei 246° schmelzende Blättchen, die in Eisessig, Aceton und in viel Alkohol mit blauer Fluorescenz löslich sind. Mit Ätzalkali entstehen schön gelbrot gefärbte Lösungen.

0,2020 g gaben 0,4728 g CO_2 und 0,0654 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,96	63,84 %
H	3,58	3,62 „

¹⁾ Ber. 9, 610 (1876).

²⁾ Ann. Chem. 241, 369 (1887).

Daß es sich um eine Acetylverbindung handelt, ergibt die nachstehende Essigsäurebestimmung. 0,3758 g der bei 246° schmelzenden Substanz wurden mit 50 ccm 50 prozent. Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich die anfangs auf der Flüssigkeit schwimmende Krystallmasse als Niederschlag gleichmäßig zu Boden gesetzt hatte, dann wurde die freigemachte Essigsäure mit Wasserdampf abgeblasen und titriert. Gefunden 0,058 g (Theorie 0,057 g).

7-Oxy-3-benzolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{19}H_{12}SO_5$. Das bei der Essigsäurebestimmung aus dem Acetat freigemachte Phenol bleibt nach dem Abblasen der Essigsäure als nicht flüchtiger Bestandteil zurück. Aus Eisessig krystallisiert es in dünnen gelben Prismen, die bei 270° noch nicht schmelzen. Im Gegensatz zu der entsprechenden Acetylverbindung sind die Lösungen dieses Phenols rein gelb, aber fluoreszieren kaum. In Alkali ist die Verbindung gleich ihrer Acetylverbindung mit schön rotgelber Farbe löslich.

0,1782 g gaben 0,1183 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	9,09	9,12 %.

Der für die entsprechende Acetylverbindung berechnete S beträgt 8,12 %.

7-Acetoxy-3-p-toluolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{22}H_{16}SO_6$, analog der Benzolverbindung aus p-Toluolsulfonessigsäure gewonnen, scheidet sich die Acetylverbindung bereits nach kurzem Erwärmen als Krystallbrei ab, den man aus Eisessig umkrystallisiert. Man gewinnt so dünne gelbe Prismen, die bei 265° noch nicht geschmolzen sind. In Alkohol und Aceton ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, diese Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Mit Ätzalkalien erhält man schön gelbrote Lösungen.

0,1922 g gaben 0,1102 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,85	7,87 %.

Die Abspaltung der Acetylgruppe und die Bestimmung der Essigsäure erfolgte wie oben. 0,2622 g gaben 0,035 g Essigsäure (Theorie 0,038 g).

7-Oxy-3-p-toluolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{20}H_{14}SO_5$, der nach dem Abspalten der Essigsäure resultierende Rückstand wird in wenig heißem Anilin gelöst und diese Lösung mit Alkohol versetzt, was die Abscheidung der Verbindung in gelben Nadeln zur Folge hat. Der bei 270° noch nicht schmelzende Körper ist in Eisessig, Aceton und Alkohol ziemlich gut löslich und zeigen solche gelbgefärbte Lösungen nur sehr schwache Fluorescenz. Mit Ätzalkali geht das Phenol leicht in Lösung.

0,2004 g gaben 0,1286 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,74	8,81 %.

7-Acetoxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{21}H_{13}SO_5Cl$ wird aus 2,6-Dioxynaphtaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure erhalten und zeigt analoge Eigenschaften wie die entsprechende Benzol- bzw. p-Toluolverbindung, bildet eine eigelbe mikrokristallinische Masse, die in Alkohol kaum, in Eisessig schwer löslich ist und etwa bei 274° schmilzt. Die essigsäure Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

I. 0,2142 g gaben 0,4620 g CO_2 und 0,0613 g H_2O .

II. 0,1401 g „ 0,0475 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	58,79	58,82	— %
H	3,08	3,2	— „
Cl	8,28	—	8,58 „

Die Essigsäurebestimmung gab 0,0786 g Essigsäure (Theorie 0,0786 g).

7-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{19}H_{11}SO_5Cl$, aus der Acetylverbindung nach deren Spaltung und Abblasen der Essigsäure zurückbleibend. Aus Anilin unter Zusatz von etwas Alkohol krystallisiert, bildet das Pyron dünne gelbe hochschmelzende Nadeln. Im Gegensatz zu seiner Acetylverbindung ist es in Aceton, Eisessig und Alkohol leichter löslich. Mit Ätzalkali erhält man eine orange-rote Lösung.

0,2206 g gaben 0,0831 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,2	9,32 %.

In analoger Weise wie mit dem 2,6-Dioxynaphtalinaldehyd wurde die entsprechende 2,7-Verbindung mit den oben angeführten Arylsulfonessigsäuren umgesetzt. Auch hier war die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr große, so daß bereits nach kurzem Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbade sich die krystallinischen lebhaft gelb gefärbten Reaktionsprodukte abschieden.

6-Acetoxy-3-benzolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{21}H_{14}SO_6$, entsteht aus Benzolsulfonessigsäure und 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd. Gelbe Blättchen, aus Eisessig, hochschmelzend. Die Lösungen in Eisessig, Aceton und Alkohol fluorescieren blau. Mit Ätzalkalien erhält man eine orangegelbe, nicht fluorescierende Lösung.

0,2000 g gaben 0,4678 g CO_2 und 0,0618 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,96	63,78 %
H	3,58	3,45 „

0,3552 g Substanz gaben 0,0528 g Essigsäure (Theorie 0,0538 g).

6-Oxy-3-benzolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{19}H_{12}SO_5$. Dünne gelbe Prismen, aus Eisessig, hochschmelzend, die Lösungen fluorescieren nicht. Ätzalkali löst das Pyron leicht mit orangeroter Farbe.

0,1756 g gaben 0,1158 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	9,09	9,06 %

6-Acetoxy-3-p-toluolsulfonnaphtho- α -pyron, $C_{22}H_{16}SO_6$, in der üblichen Weise aus p-Toluolsulfonessigsäure dargestellt. Die Reaktion erfolgt sehr rasch; als 0,94 g Aldehyd, 0,72 g Säure, 0,39 g Salz und 5 ccm Anhydrid verwendet wurden, erstarrte bereits nach Erhitzen von einigen Minuten die Lösung zu einem Krystallbrei, der nach dem Absaugen, aus Eisessig krystallisiert, schöne gelbe, hochschmelzende Prismen lieferte. Die Lösungen des Körpers zeigen blaue Fluorescenz, mit Ätzalkali erhält man orangerote Lösungen.

I. 0,2074 g gaben 0,4910 g CO_2 und 0,0734 g H_2O .

II. 0,2012 g „ 0,1162 g $BaSO_4$.

Arylsulfone von Naphto- u. Trioxybenzopyronen. 321

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	64,69	64,57	— %
H	3,95	3,96	— „
S	7,85	—	7,93 „

0,3624 g Substanz gaben 0,0538 g Essigsäure (Theorie 0,0532 g).

6-Oxy-3-p-toluolsulfonnaphto- α -pyron, $C_{20}H_{14}SO_5$. Nach Abspaltung der Acetylgruppe krystallisiert man den Rückstand aus Eisessig um. Man erhält so die genannte Verbindung in Form blättchenartiger, flacher, gelber Krystalle von hohem Schmelzpunkt. Die nicht fluorescierenden Lösungen sind gelb gefärbt. In Ätzkali löst sich die Verbindung mit orangeroter Farbe.

0,1870 g gaben 0,1202 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,74	8,87 %

6-Acetoxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto- α -pyron, $C_{21}H_{13}SO_6Cl$. Eigelbe hochschmelzende Prismen, aus Eisessig. Die Lösungen fluorescieren blau, die Ätzalkalien geben orangerote Lösungen.

I. 0,2002 g gaben 0,4306 g CO_2 und 0,0614 g H_2O .

II. 0,2018 g „ 0,0686 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	58,71	58,66	— %
H	3,08	3,43	— „
Cl	8,28	—	8,42 „

0,2672 g Substanz gaben 0,0414 g Essigsäure (Theorie 0,0410 g).

6-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto- α -pyron, $C_{19}H_{11}SO_5Cl$, durch Entacetylierung entstehend, bildet es nach dem Umkrystallisieren aus Anilin kleine dünne, eigelbe, hochschmelzende Prismen.

0,2230 g gaben 0,0846 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,2	9,38 %

Versuche zur Aufspaltung des Pyronkerns in den Arylsulfonoxynaphto- α -pyronen. Spaltungsversuche, die

von J. Tröger und Fr. Bolte (a. a. O.) mit den Arylsulfonylcumarinen ausgeführt sind, haben neben Alkalicarbonat Styrol-derivate geliefert. Die Spaltung mit Alkali erfolgte leichter als bei den Arylsulfoncumarinen, führte aber nie zum Resorcyaldehyd und der Arylsulfonessigsäure bzw. einem Spaltungsprodukte derselben. Anders ist es bei den Arylsulfonylnaphto- α -pyronen. Bei diesen wird der Pyronkern in seine Komponenten aufgespalten und zwar ist starke und schwache Lauge hierbei von gleicher Wirkung. Man kann sogar an dem Farbenschlag den Eintritt der Spaltung verfolgen. Wie bei Beschreibung der einzelnen Oxynaphtopyronderivate schon erwähnt, sind die Lösungen dieser Körper in Alkali orangerot gefärbt. Säuert man derartige Lösungen an, so erhält man das Ausgangsmaterial zurück. Werden jedoch die orangegefärbten alkalischen Lösungen auf dem Wasserbade weiter erhitzt, so schlägt die Farbe solcher Lösungen nach braun um. Wird eine derartige braune Lösung angesäuert, so gelangt man zum Dioxynaphtalinaldehyd. Als zweites Spaltungsprodukt resultiert ein Arylmethylsulfon. Das Sulfon erhält man, wenn man die alkalische braune Lösung äthert und den Ätherrückstand aus Wasser umkristallisiert. Als z. B. das 3-Benzolsulfon-7-oxynaphto- α -pyron in oben geschilderter Weise behandelt wurde, konnte neben dem bei 88° schmelzenden Methylphenylsulfon der 2,6-Dioxynaphtalinaldehyd isoliert werden. Letzterer wurde durch seinen Schmelzpunkt (186°) und eine Analyse identifiziert.

0,1784 g gaben 0,4462 g CO₂ und 0,0674 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₈ (OH) ₂ COH:		Gefunden:
C	70,21	70,18 %
H	4,25	4,35 „

In analoger Weise lieferte das 3-p-Toluolsulfon-7-oxynaphto- α -pyron neben dem bei 186° schmelzenden Aldehyd das bei 85° schmelzende p-Tolylmethylsulfon. Aus dem 3-Benzol- und 3-p-Toluolsulfon-6-oxynaphto- α -pyron und Alkali ergab sich neben den vorgenannten Sulfonen der bei 159° schmelzende 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd¹⁾, der durch eine Elementaranalyse als solcher erkannt wurde.

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist von Gattermann (Ann. Chem. 357, 313) angegeben zu 210—215° unter Zersetzung. Bei wiederholter Darstel-

Arylsulfone von Naphto- u. Trioxybenzopyronen. 323

0,1296 g gaben 0,3327 g CO₂ und 0,0510 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,21	70,01 %
H	4,25	4,40 „ .

Bei den vorgenannten Spaltungsversuchen ist es gleichgültig, ob man von den Oxynaphtopyronderivaten oder deren Acetylverbindungen ausgeht.

Im Anschluß an obige Naphtopyrone sind ferner einige arylsulfonierte Benzo- α -pyrone dargestellt worden, die 2 Hydroxyle im Benzolkern enthalten und zu deren Acetylderivaten man in sehr glatter Weise gelangt, wenn man Trioxybenzaldehyde, bei denen eine OH-Gruppe in Orthostellung zur Aldehydgruppe sich befindet, mit Arylsulfonessigsäuren mittels Essigsäureanhydrid kondensiert.

3 - Benzolsulfon - 7,8 - diacetyldioxycumarin oder 3 - Benzolsulfondiacetyldaphnetin, C₁₈H₁₄SO₃. Bereits beim 10 Minuten langen Erhitzen von 0,62 g Pyrogallolaldehyd mit 0,62 g Benzolsulfonessigsäure, 0,3 g benzolsulfonessigsauerm Natrium und 5 ccm Essigsäureanhydrid scheidet sich das genannte Daphnetinderivat als Krystallbrei ab, der scharf abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Man erhält so weiße glänzende Nadelchen vom Schmp. 183°. In Wasser ist die Verbindung etwas, in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton leicht löslich und gibt blau fluorescierende Lösungen. Beim Trocknen an der Luft färbt sich die Verbindung leicht gelblich, im Exsiccator aufbewahrt hingegen nicht. Auf der Haut ruft sie braune, schwer zu beseitigende Flecken hervor.

I.	0,1740 g gaben	0,3644 g CO ₂	und	0,0604 g H ₂ O.
II.	0,1606 g „	0,3340 g CO ₂	„	0,0510 g H ₂ O.
III.	0,1336 g „	0,2776 g CO ₂	„	0,0470 g H ₂ O.
IV.	0,1372 g „	0,0833 g BaSO ₄ .		
V.	0,1628 g „	0,0898 g BaSO ₄ .		

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	56,96	57,12	56,72	56,67	—	— %
H	3,48	3,88	3,55	3,93	—	— „
S	7,96	—	—	—	8,34	7,42 „ .

lung dieses Aldehyds wurde diese Angabe von uns nicht bestätigt. Auch G. T. Morgan und Cloete Vining (Lond. Chem. Soc. J. 119, 177) geben den Schmp. 159,5—160° an.

Daß ein Diacetylderivat vorliegt, darüber gibt nur die Schwefelbestimmung Aufschluß, da eine nicht acetylierte Verbindung (siehe unten) 10,06 % S verlangt, die Werte von C und H eignen sich hierzu nicht. Außer dem S-Gehalt gibt aber über die Acetylverbindung eine Acetylbestimmung Klarheit. Bei dieser Bestimmung stießen wir anfangs auf Schwierigkeiten, die aber schließlich überwunden wurden und zu folgendem Verfahren führten. Die Acetylverbindung wurde mit 50 Prozent. Schwefelsäure etwa 1 Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Essigsäure aus einem großen Kolben mit Wasserdampf abgeblasen und titriert. Die Anwendung eines genügend großen Gefäßes ist wegen des starken Schäumens und der hierdurch bedingten Fehlerquellen nötig. Schwächere Säure, z. B. 25 Prozent., verseift die Acetylverbindung gleichfalls, doch ist dann eine entsprechend längere Erhitzungsdauer erforderlich.

- I. 1,0184 g gaben 0,306 g Essigsäure (Theorie 0,304 g).
II. 0,4702 g „ 0,132 g „ (Theorie 0,135 g).

3-Benzolsulfon-7,8-dioxycumarin oder 3-Benzolsulfondaphnetin, $C_{15}H_{10}SO_6 + H_2O$, scheidet sich, nachdem man die entsprechende Acetylverbindung entacetyliert, aus der erkalteten Flüssigkeit allmählich in kleinen Nadeln ab, die aus wasserhaltigem Eisessig in Form schön glänzender, etwas gelblich gefärbter Nadeln vom Schmp. 255° erhalten wurden. In Ätzalkalien ist dieses zweiwertige Phenol mit roter Farbe löslich und aus der Lösung durch Säuren wieder fällbar. Im Gegensatz zur Stammsubstanz, dem Daphnetin, zeigt die neue Verbindung nicht mehr den Cumaringeruch und ihre wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, während Daphnetin eine grüne Färbung mit diesem Reagens gibt. Nur die Eigentümlichkeit, die Haut zu bräunen, hat dieses Daphnetinderivat mit dem Daphnetin gemein. Die etwas gelb gefärbten Lösungen des Daphnetinderivates in Essigsäure, heißem Wasser oder Methylalkohol zeigen bei hinreichender Verdünnung ziemlich ausgeprägte blaue Fluoreszenz. Beim Trocknen bei 105° verliert das Produkt seine schön gelbe Farbe und erscheint dann nur noch gelblichweiß. Der Farbenwechsel ist auf einen Verlust von Krystallwasser zurückzuführen.

Arylsulfone von Naphto- u. Trioxybenzopyronen. 325

1,5178 g verloren bei 105° an Wasser 0,0818 g entspr. 5,39%, die Formel $C_{18}H_{10}SO_6 + H_2O$ verlangt 5,35%.

- I. 0,1628 g (bei 105° getr.) gaben 0,3402 g CO_2 und 0,0498 g H_2O .
 II. 0,1064 g („ „ „) „ 0,0796 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	56,91	56,99	— %
H	3,40	3,43	— „
S	10,06	—	10,28 „

3-p-Toluolsulfon-7,8-diacetdioxycumarin, $C_{20}H_{16}SO_6$, analog der Benzolverbindung erhalten und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet diese Verbindung weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 234°. Die gelblich gefärbten Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Daß es sich um die gewünschte Diacetylverbindung handelt, kann nur durch die Schwefelbestimmung und die Essigsäurebestimmung bewiesen werden, da die Werte für C und H, bei der freien Dioxyverbindung, ihrem Mono- und Diacetylderivat keine wesentlichen Unterschiede zeigen.

- I. 0,1672 g gaben 0,3530 g CO_2 und 0,0538 g H_2O .
 II. 0,1518 g „ 0,0864 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	57,7	57,57	— %
H	3,84	3,6	— „
S	7,69	—	7,82 „

0,503 g gaben nach Zerlegung der Diacetylverbindung mit 50 Prozent. ¹⁾ Schwefelsäure 0,102 g Essigsäure (Theorie 0,101 g).

Als Entacetylierungsprodukt entsteht hierbei

3-p-Toluolsulfon-7,8-dioxycumarin, $C_{18}H_{12}SO_6 + H_2O$; aus mit etwas Wasser versetztem Eisessig krystallisiert die Verbindung in gelben glänzenden, bei 258° schmelzenden Nadeln mit 1 Mol. Wasser, das sie bei 105° verliert, indem hierbei das Produkt seinen Glanz und seine Farbe einbüßt und in ein fahlgelbes Produkt übergeht.

¹⁾ Vorteilhafter ist die Anwendung von 25 Prozent. Schwefelsäure, da man hierdurch die Bildung von SO_2 vermeidet. Entsteht solche, muß man nach Zusatz von $KMnO_4$ die Essigsäure von neuem mit Wasserdampf abblasen.

0,7341 g verloren bei 105° 0,391 g H₂O, entsprechend 5,31 %
(Theorie 5,14 %).

- I. 0,2378 g (bei 105° getr.) gaben 0,5038 g CO₂ und 0,0820 g H₂O.
II. 0,1540 g gaben 0,104 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	57,83	57,81	— %
H	3,62	3,86	— „
S	9,64	—	9,4 „

In heißem Wasser, Alkohol und Eisessig ist dieses zweiwertige Phenol löslich. Die schwach gelb gefärbten Lösungen zeigen bei hinreichender Verdünnung blaue Fluorescenz. Ätzalkalien geben tiefrot gefärbte Lösungen. Nicht unerwähnt bleibe, daß bei einem Versuche, das Phenol aus Eisessig umzukristallisieren, wahrscheinlich infolge zu starken Erhitzens sich die Diacetylverbindung zurückgebildet hatte.

3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-diacetdioxycumarin, C₁₉H₁₃SO₈Cl, aus Pyrogallolaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure erhalten und aus Eisessig kristallisiert, bildet diese Acetylverbindung weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 223°. Gleich in ihren Eigenschaften den oben beschriebenen Verbindungen.

- I. 0,1444 g gaben 0,2764 g CO₂ und 0,388 g H₂O.
II. 0,1511 g „ 0,0838 g BaSO₄.
III. 0,1884 g „ 0,0611 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	52,25	52,32	—	— %
H	2,98	3,01	—	— „
S	7,3	—	7,57	— „
Cl	8,1	—	—	8,02 „

1,2356 g Substanz gaben 0,334 g Essigsäure (Theorie 0,339 g).

3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-dioxycumarin, C₁₅H₉SO₆Cl. Nach dem Umkristallisieren aus 80 prozent. Essigsäure in gelblichen Nadeln erhalten, die bei 268° unter Zersetzung schmelzen. Wesentlich leichter löslich als seine Acetylverbindung zeigt dieses zweiwertige Phenol in bezug auf Farbe und Fluorescenzerscheinungen seiner Lösungen große Übereinstimmung mit den oben genannten Benzol- und Toluolderivaten.

Arylsulfone von Naphto- u. Trioxybenzopyronen. 327

- I. 0,1696 g gaben 0,3162 g CO₂ und 0,0501 g H₂O.
 II. 0,1878 g „ 0,1246 g BaSO₄.
 III. 0,2064 g „ 0,0848 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:			%
		I.	II.	III.	
C	51,06	50,97	—	—	
H	2,55	3,8	—	—	„
S	9,07	—	9,14	—	„
Cl	10,07	—	—	10,1	„

Im Anschluß an vorgenannte Daphnetinderivate sind die entsprechenden Äskuletinderivate aus der Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure mittels Oxyhydrochinonaldehyd dargestellt. Zur Darstellung des genannten Aldehydes gingen wir von dem Oxyhydrochinon aus, das man nach Thiele¹⁾ am besten gewinnt. Zu diesem Zwecke wird Chinon durch Eintragen in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure bei 60° in das Triacetat des Oxyhydrochinons übergeführt und letzteres in methylalkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure verseift. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols äthert man aus, verdunstet den Äther der nicht entwässerten ätherischen Ausschüttelung und bringt den sirupösen Rückstand sofort in einen Schwefelsäure-exsiccator. In letzterem verdunstet das Wasser und man erhält so das Oxyhydrochinon weniger gefärbt, während es bei Nichteinhaltung dieser Bedingungen in Form eines ziemlich dunklen blauschwarzen Rückstandes erhalten wird. Aus dem so bereiteten Oxyhydrochinon ist nach Gattermann der entsprechende Aldehyd dargestellt und dieser zu den nachstehend beschriebenen Äskuletinderivaten umgesetzt worden.

3-Benzolsulfon-6,7-diacetyldioxcumarin oder 3-Benzolsulfondiacetyläsculetin, C₁₉H₁₄SO₈, analog dem Daphnetinderivat aus Oxyhydrochinonaldehyd und Benzolsulfonessigsäure bereitet und aus Eisessig krystallisiert, bildet die Verbindung glänzend weiße, bei 252° schmelzende Nadeln, die ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende Daphnetinderivat zeigen.

- I. 0,1430 g gaben 0,2970 g CO₂ und 0,0448 g H₂O.
 II. 0,1784 g „ 0,0997 g BaSO₄.

¹⁾ Ber. 31, 1247 (1898).

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	56,96	56,64	— %
H	3,48	3,51	— „
S	7,96	—	7,68 „

0,1867 g gaben 0,5556 g Essigsäure (Theorie 0,5573 g).

3-Benzolsulfon-6,7-dioxy-cumarin oder 3-Benzol-sulfonäsculetin, $C_{15}H_{10}SO_6$, aus dem Rückstand bei der Essigsäurebestimmung erhalten, aus Methylalkohol in gelblich-weißen, hochschmelzenden Nadeln krystallisierend. Mit Essigsäure, Methylalkohol und heißem Wasser erhält man gelbe fluorescierende Lösungen. In Ätzalkali ist das Phenol mit kirschroter Farbe löslich, Eisenchlorid erzeugt in wäßriger Lösung des Phenols keine Färbung.

I. 0,1940 g gaben 0,4052 g CO_2 und 0,0630 g H_2O .

II. 0,1724 g „ 0,1258 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	56,91	56,96	— %
H	3,4	3,6	— „
S	10,06	—	10,08 „

3-p-Toluolsulfon-6,7-diacetyldioxy-cumarin, $C_{20}H_{16}SO_8$, aus p-Toluolsulfonessigsäure leicht erhältlich. Das bereits nach kurzem Erwärmen abgeschiedene Acetat reinigt man durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Man erhält es so in weißen glänzenden, bei 228° schmelzenden Nadeln, die in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich und blau fluorescierende Lösungen geben.

I. 0,1746 g gaben 0,3674 g CO_2 und 0,0584 g H_2O .

II. 0,1862 g „ 0,101 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	57,7	57,4	— %
H	3,84	3,74	— „
S	7,69	—	7,63 „

0,658 g gaben 0,191 g Essigsäure (Theorie 0,189 g).

3-p-Toluolsulfon-6,7-dioxy-cumarin, $C_{16}H_{12}SO_6$. Durch Verseifung des Acetates und Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man das Phenol in gelblichen, bei 278° unter Schwärzung schmelzenden Nadeln. In heißem Wasser,

Arylsulfone von Naphto- u. Trioxybenzopyronen. 329

Alkohol und Eisessig ist die Verbindung löslich. Die gelblich gefärbten Lösungen fluorescieren blau. Ätzalkali gibt eine kirschrote Färbung, Eisenchlorid gibt im Gegensatz zum Äsculetin keine Färbung.

- I. 0,1360 g gaben 0,2878 g CO₂ und 0,0487 g H₂O.
 II. 0,1345 g „ 0,0925 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	57,83	57,71	— %
H	3,62	3,9	— „
S	9,64	—	9,46 „

3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-diacetyldioxy-cumarin, C₁₉H₁₃SO₆Cl, analog der Benzolverbindung gewonnen und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet das Acetat weiße glänzende, zu Warzen angeordnete Nadeln vom Schmp. 221°. Die Lösungen in Eisessig, Alkohol oder Aceton sind gelb gefärbt und zeigen blaue Fluorescenz. Mit Ätzalkalien erhält man kirschrote Lösungen.

- I. 0,1888 g gaben 0,3493 g CO₂ und 0,0512 g H₂O.
 II. 0,1548 g „ 0,0842 g BaSO₄.
 III. 0,2246 g „ 0,0746 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	52,23	51,83	—	— %
H	2,98	3,12	—	— „
S	7,30	—	7,47	— „
Cl	8,10	—	—	8,22 „

1,436 g gaben 0,386 g Essigsäure (Theorie 0,395 g).

3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-dioxy-cumarin, C₁₅H₉SO₆Cl, durch Verseifung des Acetates entstehend, bildet es nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig kleine weißgelbe Nadeln von hohem Schmelzpunkte. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz; Ätzalkalien geben tiefrote Färbungen.

- I. 0,2102 g gaben 0,3949 g CO₂ und 0,0576 g H₂O.
 II. 0,1520 g „ 0,1026 g BaSO₄.
 III. 0,2246 g „ 0,0935 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	51,06	51,24	—	— %
H	2,55	3,05	—	— „
S	9,07	—	9,27	— „
Cl	10,07	—	—	10,3 „

Im Anschluß an die Versuche mit Pyrogallol- und Oxyhydrochinonaldehyd, deren Umsetzung mit den arylsulfonierten Essigsäuren zu obigen Daphnetin- und Äsculetinderivaten geführt hatte, ist als dritte Versuchsreihe die Einwirkung vom Phloroglucinaldehyd auf Benzöl-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure studiert worden. Der zu diesen Versuchen dienende Phloroglucinaldehyd wurde nach der bekannten Gattermannschen Synthese bereitet. Ergänzend zu den Angaben von Gattermann sei erwähnt, daß die Umwandlung des Chlorhydrates des Aldimins in den Aldehyd dann erreicht ist, wenn der beim Eintragen des Chlorhydrates in heiße verdünnte Schwefelsäure zunächst entstehende gelbe Niederschlag sich mit schön roter Farbe gelöst hat. Aus dieser Lösung, die mehr oder minder rasch eintritt, scheidet sich dann der Phloroglucinaldehyd in orangeroten Krystallen ab, deren Reinigung man durch Umkrystallisieren mit wäßriger schwefliger Säure erzielt.

3-Benzolsulfon-5,7-diacetyldioxcumarin, $C_{19}H_{14}SO_6$. Die Kondensation erfolgte bereits nach kurzem Erwärmen. Das Reaktionsprodukt bildet aus Eisessig weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 191° . Die Lösungen zeigen fast keine Fluorescenz. Mit Ätzalkali entstehen orange-rote Lösungen.

- I. 0,2498 g gaben 0,5213 g CO_2 und 0,076 g H_2O .
 II. 0,2187 g „ 0,1244 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	56,96	56,92	— %
H	3,48	3,45	— „
S	7,96	—	7,81 „

0,7278 g gaben 0,217 g Essigsäure (Theorie 0,2166 g). Diese Bestimmung ließ sich nur mit 50 Prozent., nicht aber mit 25 Prozent. H_2SO_4 erreichen.

3-Benzolsulfon-5,7-dioxcumarin, $C_{15}H_{10}SO_6$. Aus dem Acetat erhalten und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt, bildet es gelblichbraune Nadeln von hohem Schmelzpunkte. In Essigsäure und in heißem Wasser ist das Phenol löslich, doch zeigen solche Lösungen im Gegensatz zu denen der isomeren Äsculetin- und Daphnetinderivate keinerlei

Arylsulfone von Naphto- u. Trioxybenzopyronen. 331

Fluoreszenzerscheinungen. In Alkalien ist das Phenol mit gelbroter Farbe löslich. Eisenchlorid gibt keine Färbung mit einer wäßrigen Lösung des Phenols.

- I. 0,2018 g gaben 0,4198 g CO₂ und 0,060 g H₂O.
 II. 0,2155 g „ 0,1608 g BaSO₄.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	56,91	56,74	— %
H	3,4	3,33	— „
S	10,06	—	10,20 „

3-p-Toluolsulfon-5,7-diacetyldioxy-cumarin, C₂₀H₁₆SO₈. Weiße, glänzende Krystalle, aus Eisessig, Schmelzpunkt 213°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der entsprechenden Äsculetin- und Daphnetinderivate. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; Alkalien gaben gelbrote Lösungen. Die Lösungen in Wasser und Essigsäure zeigen keine Fluorescenz.

- I. 0,1824 g gaben 0,3850 g CO₂ und 0,063 g H₂O.
 II. 0,1644 g „ 0,0932 g BaSO₄.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	57,7	57,57	— %
H	3,84	3,86	— „
S	7,69	—	7,78 „

0,4488 g gaben 0,135 g Essigsäure (Theorie 0,136 g).

3-p-Toluolsulfon-5,7-dioxy-cumarin, C₁₆H₁₂SO₆. Aus Methylalkohol krystallisiert, bildet die Verbindung weißgelbe Nadeln, die bei 258—260° unter Zersetzung schmelzen. In Löslichkeit und Verhalten gegen Alkali und gegen Eisenchlorid gleicht das Phenol der entsprechenden Benzolverbindung.

- I. 0,2396 g gaben 0,5092 g CO₂ und 0,0796 g H₂O.
 II. 0,1432 g „ 0,1026 g BaSO₄.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	57,83	57,96	— %
H	3,62	3,7	— „
S	9,64	—	9,83 „

3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diacetyldioxy-cumarin, C₁₉H₁₃SO₈Cl. Weiße, glänzende Nadeln, aus Eisessig, Schmelz-

punkt 211°, in den Eigenschaften den obigen Verbindungen analog.

- I. 0,2405 g gaben 0,4614 g CO₂ und 0,0702 g H₂O.
 II. 0,1562 g „ 0,0872 g BaSO₄.
 III. 0,2142 g „ 0,07048 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	52,23	52,20	—	— %
H	2,98	3,26	—	— „
S	7,3	—	7,6	— „
Cl	8,1	—	—	8,14 „

1,5624 g gaben 0,449 g Essigsäure (Theorie 0,4395 g).

3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-dioxycumarin,
 C₁₅H₉SO₄Cl, gelblichweiße, sehr kleine Nadeln, aus Methyl-
 alkohol, hoch schmelzend.

- I. 0,2291 g gaben 0,4246 g CO₂ und 0,0534 g H₂O.
 II. 0,1770 g „ 0,1166 g BaSO₄.
 III. 0,1314 g „ 0,0512 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	51,06	50,55	—	— %
H	2,55	2,65	—	— „
S	9,07	—	9,05	— „
Cl	10,07	—	—	9,65 „

Versuche zur Aufspaltung des Pyronkerns bei den Arylsulfondioxycumarinen. Diese Versuche stießen auf große Schwierigkeiten, denn die leichte Zersetzlichkeit der Trioxybenzaldehyde in alkalischer Lösung macht sich auch bei den aus solchen Aldehyden dargestellten Dioxycumarinen bemerkbar und Aufspaltungsversuche des Pyronkerns mit Alkali führten stets zu dunkelgefärbten harzigen Produkten. Es schien daher angebracht, um überhaupt eine solche Spaltung mittels Alkali erzielen zu können, die OH-Gruppen dieser Dioxycumarine durch Alkylierung zu schützen. Da aber zur Alkylierung wieder Alkali erforderlich war, so entstanden auch bei dieser Alkylierung neue Schwierigkeiten. Schütteln mit Methylsulfat in Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali gab zwar faßbare Produkte, aber in so schlechter Ausbeute, so daß in Anbetracht des kostspieligen Ausgangsmaterials von diesem Verfahren abgesehen werden mußte. Am besten hat sich nach vielen ver-

geblichen Versuchen die folgende Methode bewiesen. Äquivalente Mengen des Dioxycumarinderivates und Natriumäthylates wurden in absolutem Alkohol mit der berechneten Menge Jodäthyl mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt, bis eine Probe mit Wasser verdünnt auf Zusatz von Alkali eine deutliche Fällung hinterließ. Man dampft dann die Lösung ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und Alkali und sammelt den unlöslichen Anteil, den man so lange noch mit verdünnter Natronlauge nachwäscht, bis diese nicht mehr gefärbt abläuft. Zur Reinigung wurde der Äther dann aus Eisessig krystallisiert. Bei dieser Methode ist auf möglichsten Ausschluß von Wasser, d. h. Anwendung von absolutem Alkohol bei der Alkylierung zu achten.

3-Benzolsulfon-5,7-diäthyldioxcumarin, $C_{19}H_{18}SO_6$. Diesen Diäthyläther erhält man aus 3-Benzolsulfon-5,7-dioxcumarin, das in Gegenwart von Alkali beständiger ist als die isomeren aus dem Pyrogallol- bzw. dem Oxyhydrochinonaldehyd dargestellten Derivate. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet der Diäthyläther gelblichweiße Blättchen vom Schmp. 187° . Der ziemlich schwer lösliche Körper zeigt in seinen Lösungen eine prachtvolle blaue Fluorescenz. In starken Atzalkalien ist er nach längerem Erhitzen mit gelber Farbe löslich.

0,1476 g gaben 0,3286 g CO_2 und 0,0682 g H_2O .

Berechnet:		Gefunden:
C	60,96	60,72 %
H	4,81	5,17 „

Das Ausgangsmaterial, das nicht äthylierte Dioxycumarinderivat verlangt $C = 56,91$ und $H = 3,4\%$.

3-p-Toluolsulfon-5,7-diäthyldioxcumarin, $C_{20}H_{20}SO_6$. Bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig balkenförmige weißgelbe Prismen vom Schmp. 227° . Die Lösungen dieses Körpers in Eisessig, Alkohol und Aceton zeigen prachtvolle blaue und rote Fluorescenz. In heißem Wasser ist er mit blauer Fluorescenzerscheinung löslich. Mit Ätzalkali erfolgt erst nach längerem Erhitzen Lösung.

0,1679 g gaben 0,3798 g CO_2 und 0,0818 g H_2O .

Berechnet:		Gefunden:
C	61,85	61,7 %
H	5,15	5,45 „

3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diäthyldioxcumarin, $C_{19}H_{17}SO_6Cl$. Das durch Äthylierung des Phenols erhaltene Produkt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig derbe weißgelbe Nadeln vom Schmp. 226°. In seinen Eigenschaften gleicht es der Benzol- und Toluolverbindung.

Mit diesen drei Diäthylderivaten sind nun Versuche zur Aufspaltung des Pyronringes unternommen worden. Das schon oben erwähnte, von Biilmann zu solchem Zwecke benutzte Verfahren läßt sich wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in Alkohol nicht anwenden. Anwendung von 10 Prozent. wäßriger Kalilauge ließ selbst beim stundenlangen Erhitzen eine Aufspaltung des Pyronringes nicht erkennen, erst mit 20 Prozent. Lauge erfolgt Lösung, die, wenn man sie sofort wieder ansäuert, in der Hauptsache das Ausgangspyron (erkannt am Schmelzpunkt) zurückliefert. Als Nebenprodukt konnte ein anfangs öliger, später krystallinisch werdender, angenehm riechender Körper erhalten werden. Erhitzt man die alkalische Lösung mehrere Stunden, so kann beim Ansäuern niemals das Ausgangspyron zurückerhalten werden, sondern es resultiert nur das Nebenprodukt, das aus verdünntem Alkohol schließlich in Nadeln erhalten wurde, zu einer näheren Untersuchung aber nicht ausreichte. Niemals ließ sich nach Aufspaltung des Pyronringes der alkalischen Lösung ein Sulfon mittels Äther entziehen, ein Zeichen, daß eine Arylsulfonessigsäure bei der Spaltung nicht entstanden sein konnte, die dann unter CO_2 -Verlust ein Sulfon hätte ergeben können.

Synthesen von α - und β -substituierten Chinolinen.

Von

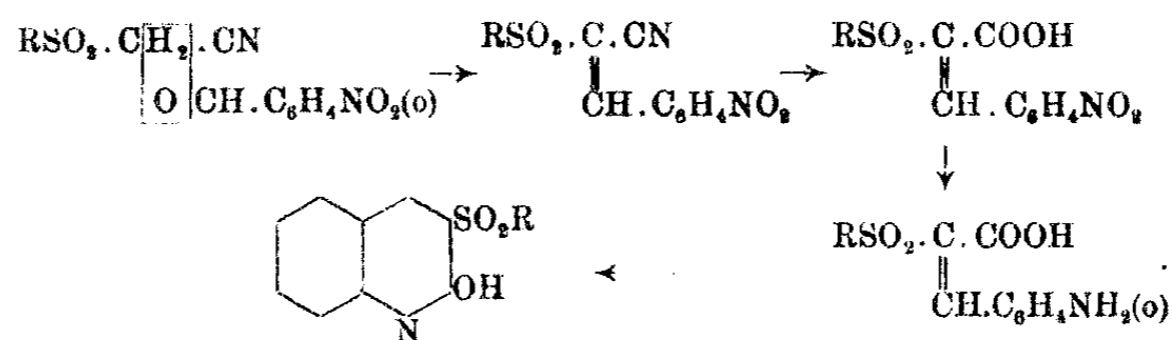
Julius Tröger und Paul Köppen-Kastrop.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 6. August 1922.)

Durch die Arbeiten von J. Tröger und A. Prochnow¹⁾ sowie J. Tröger und H. Bremer²⁾ ist die außergewöhnlich große Kondensationsfähigkeit von Arylsulfonacetonitrilen, $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$, mit aromatischen Aldehyden erwiesen. Es reicht meist eine Spur Natronlauge und kurzes Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Suspension oder Lösung schon hin, um solche Aldehydkondensationsprodukte in gut krystallinischer Form und zuweilen auch von prächtiger Farbe zu erhalten. Als nun *o*-Nitrobenzaldehyd mit einem Arylsulfonacetonitril kondensiert werden sollte, verlief die Reaktion längst nicht so glatt als wie bei den bisher untersuchten Aldehyden. Mehrtägiges Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge führte schließlich zu einem Kondensationsprodukt, dessen Schmelzpunkt nur wenige Grade höher lag als derjenige des in dieser Versuchsreihe benutzten Nitrils. Schließlich wurde Pyridin als ein der Natronlauge überlegeneres Kondensationsmittel erkannt und bei allen in dieser Arbeit beschriebenen, mit *o*-Nitrobenzaldehyd ausgeführten Kondensationen benutzt. Das Ziel dieser Arbeit war eigentlich, durch Verseifung eines solchen Kondensationsproduktes die entsprechende Carbonsäure zu erhalten, in dieser dann NO_2 zu NH_2 zu reduzieren und die Amidoverbindung durch Ringschluß in ein Carbostryilderivat zu verwandeln.

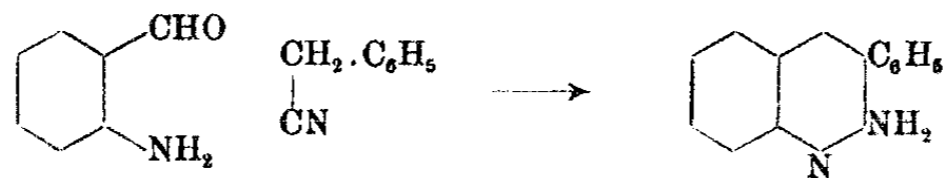
¹⁾ Dies. Journ. [2] 78, 123 (1908).²⁾ Arch. Pharm. 247, 613 (1909).



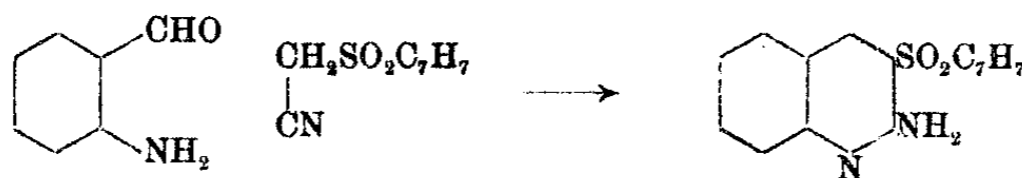
Als zwecks Verseifung der CN-Gruppe das aus p-Toluol-sulfonacetonitril und o-Nitrobenzaldehyd erhaltene Kondensationsprodukt mit 50 Prozent Schwefelsäure 1 Tag lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, war eine Verseifung nicht erfolgt. Wählt man hingegen wäßrige Natronlauge zur Verseifung, so ließ sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade deutlich das Auftreten von Ammoniak erkennen. Ansäuern der rotbraunen Lösung mit Mineralsäure sowie Ausäthern lieferte ein krystallinisch erstarrendes Öl, das nicht gerade zu einer weiteren Reinigung geeignet erschien. Es ist deshalb die später beabsichtigte Reduktion der NO₂- zur NH₂-Gruppe vorweggenommen worden, d. h. der o-Nitrobenzaldehyd wurde erst zu o-Amidobenzaldehyd reduziert und letzterer mit dem oben genannten Nitril kondensiert. Bei dieser Kondensation bewährte sich Natronlauge als ein sehr günstiges reaktionsbeschleunigendes Mittel. Als nun ein solches Kondensationsprodukt, von dem angenommen werden mußte, daß es der Formel: RSO₂.C(:CHC₆H₄NH₂)CN entspräche, mit wäßriger Natronlauge zwecks Verseifung der CN-Gruppe auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt wurde, konnte auffallenderweise eine Ammoniakentwicklung nicht festgestellt werden. Diese anfangs unverständliche Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß man es in dem Kondensationsprodukte nicht mehr mit einer offenen Kette, sondern bereits mit einem Chinolinring zu tun hat. Dieses wird durch den Nachweis von Chinolin bei der Zinkstaubdestillation bewiesen und durch die Beobachtung von R. Pschorr¹⁾, daß Benzylcyanid und o-Amidobenzaldehyd mit Natriumäthylat das α-Amino-β-phenylchinolin liefern, bestätigt. Es handelt sich um einen ganz analogen Vorgang, nur ist das elektronegative C₆H₅ durch die noch

¹⁾ Ber. 31, 1297 (1898).

elektronegativere RSO_2 -Gruppe ersetzt. Der Vorgang hat sich somit in folgender Weise abgespielt, der Kondensation zwischen

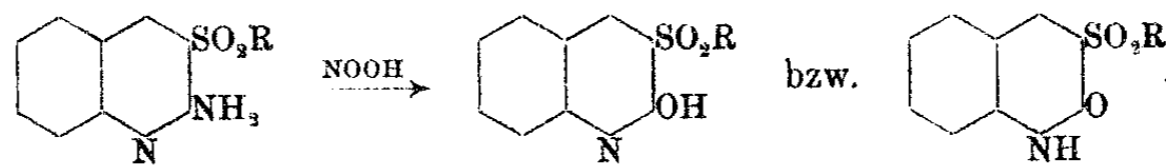


der Aldehydgruppe und der CH_2 -Gruppe folgt eine Wanderung der beiden H-Atome von der Aminogruppe des Aldehyds an das N-Atom der Nitrilgruppe sogleich nach, am α -Kohlenstoffatome eine neue Amidogruppe an Stelle der beim Ringschluß verloren gegangenen bildend.

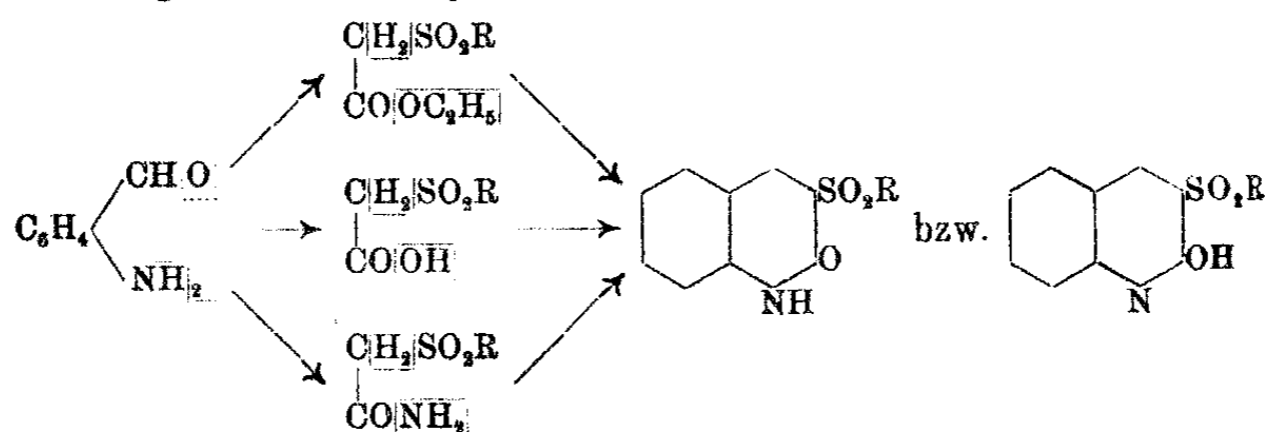


Nachdem die Zinkstaubdestillation den Beweis geliefert, daß das aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril in Gegenwart von Natronlauge entstandene Reaktionsprodukt ein Chinolinabkömmling ist, der in α -Stellung NH_2 , in β -Stellung $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ enthält, ist ein weiterer Versuch unternommen worden, zu diesem Chinolinderivat durch Reduktion der NO_2 -Gruppe der offenen Kette $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{CN}$ zu gelangen. Diese Reduktion gelingt in alkoholischer Lösung mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung und zeigt, daß die so gewonnene Base mit derjenigen identisch ist, die direkt aus oben erwähntem Nitril und o-Amidobenzaldehyd entsteht. Die zunächst am p-Toluolsulfonacetonitril durchgeführte Reaktion ist noch auf Benzol- und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril ausgedehnt worden und hat analoge Resultate ergeben. Auffallend an diesen Chinolinderivaten ist die relativ leichte Spaltung der Chinolinsalze durch Wasser. Man sollte eigentlich infolge der in α -Stellung anwesenden Amidogruppe eine Erhöhung des basischen Charakters des Chinolins erwarten, dem ist aber nicht so. In guter Ausbeute ließen sich nun aus diesen α -Amidochinolinderivaten durch salpetrige Säure die entsprechenden gut krystallisierenden, hochschmelzenden Carbo-styrile gewinnen. Da letztere in wäßrigem Alkali unlöslich sind, so scheinen in solchen Carbo-styrilen tautomere Ver-

bindungen vorzuliegen. Für ein OH spricht die Bildung eines Natriumsalzes bei Wasserausschluß und die Umwandlung der Carbostrylderivate in die entsprechenden α -Chlorchinolinderivate, nicht gerade zugunsten der OH-Gruppe die oben erwähnte Unfähigkeit der Carbostryrile, mit wäßriger Lauge ein lösliches Salz zu bilden.



Daß die salpetrige Säure die Amidochinolinderivate in Carbostrylderivate verwandelt, ist durch verschiedene Synthesen bewiesen. Arylsulfonessigsäuren, deren Ester oder deren Amide lassen sich nämlich mit *o*-Amidobenzaldehyd in das gleiche Carbostrylderivat überführen. Geht man vom



Ester aus, wird 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Wasser abgespalten, bei Anwendung von freier Arylsulfonessigsäure treten bei der Kondensation 2 Mol. Wasser, bei Anwendung von Amid 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Ammoniak aus. Durch den Nachweis des letzteren wird die Carbostrylnatur des aus dem α -Amidochinolinderivat mit salpetriger Säure resultierenden Reaktionsproduktes und mithin auch die Konstitution des α -Aminochinolinderivates selbst bewiesen. In konzentrierter Salzsäure sind die Arylsulfoncarbostryrile unlöslich, die schwach basischen Eigenschaften des Chinolins werden durch den Eintritt von OH in α - und RSO₂ in β -Stellung so gut wie vernichtet. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man bedenkt, daß Salze des in β -Stellung nicht arylsulfonierten Carbostryrils mit Basen oder mit Säuren durch Wasser zersetzt werden. In den α -Aminochinolinderivaten mit RSO₂ in β -Stellung ist analog

wie beim α - und γ -Aminochinolin NH_2 nicht diazotierbar. Selbst bei Anwendung von höherer Temperatur, als sie sonst beim Diazotieren üblich ist und Anwendung von Druck ließ sich in keiner Weise eine Diazotierung bewerkstelligen. Obwohl diese α -Amino- β -arylsulfonchinoline in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säuren mehr an die Fettamine erinnern, weichen sie auf der anderen Seite von diesen in ihrem Verhalten gegen Halogenalkyl sehr ab. Der basische Charakter des β -Arylsulfonchinolins ist durch Eintritt einer Amidogruppe in α -Stellung nicht vermehrt worden und ganz auffallend gelang es bisher, weder diese NH_2 -Gruppe zu alkylieren noch von dem Chinolinderivat selbst ein Jodmethylat darzustellen, während J. Tröger und W. Menzel¹⁾ von β -Arylsulfonchinaldinen gut krystallisierende Jod- und Chlormethylate darzustellen vermochten. Ebenso überraschend ist es, daß Salze und Doppelsalze der β -Arylsulfon- α -aminochinoline leichter hydrolytisch gespalten werden als die von β -Arylsulfonchinaldinen. Diese Nichtvermehrung des basischen Charakters ist selbst dann schwer verständlich, wenn man, analog wie bei dem Carbostrylderivat für das α -Amino- β -arylsulfon-



chinolin eine Tautomerie (I und II) annehmen würde, denn im Falle der Formel II könnte man mindestens eine Alkylierung erwarten, selbst wenn die Bildung eines quaternären Ammoniumsalzes unterbleibt. Salpetrige Säure würde dann bei Annahme der Formel II die bereits oben angedeutete tautomere Form des Carbostrylderivates ergeben. Die Einwirkung von PCl_5 auf das Carbostrylderivat, die zu einem α -Chlor- β -arylsulfonchinolin führt, würde besser mit der anderen tautomeren Form des Carbostrylderivates im Einklang stehen. Daß aber der Fall nicht so einfach liegt, lehren Versuche, bei denen das p-Toluolsulfoncarbostryl mit einem Überschuße von PCl_5 behandelt wurde und hierbei nicht ein Mono-, sondern ein Dichlorderivat in mehr oder weniger reiner Form entstand.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 188 (1921).

Nach den bisherigen Versuchsergebnissen zu schließen, liegt die Reaktionsfähigkeit des α -ständigen Chloratoms etwa in der Mitte zwischen der eines Halogenderivates einer Fettverbindung und der eines Kernhalogensubstitutes einer Benzolverbindung. Gegen manche Reagentien ist das α -ständige Chloratom in den β -Arylsulfonchinolinen sehr reaktionsfähig. Sehr glatt verläuft z. B. die Umsetzung mit Natriumäthylat, die zu den entsprechenden Carbostyryläthern führt, die auch aus den Carbostyrylnatriumsalzen mit Halogenalkyl unter Druck sich gewinnen lassen. Chlor gegen SO_3Na durch Umsetzung mit Natriumsulfit auszutauschen, wie es E. Besthorn und B. Geisselbrecht¹⁾ beim Chlorchinolin ausgeführt haben, ist bei den β -Arylsulfon- α -chlorchinolinen nicht möglich gewesen. Hingegen läßt sich dieses α -ständige Chlor gegen SH bei Einwirkung von alkoholischem KSH unter Druck ersetzen. Man kommt auf diese Weise zu einem Thiocarbostyrylderivat, das in wäßrigem Alkali löslich und viel saurer als das entsprechende Carbostyrylderivat ist, mithin auch leicht alkylierbar ist. Schließlich ist der Versuch noch gemacht worden, das α -ständige Chloratom mittels sulfinsaurem Salz durch einen zweiten RSO_2 -Rest zu ersetzen. Die Reaktion ist, wie ein entsprechender Versuch in der Benzolreihe zeigt, möglich, doch geht die Umsetzung etwas langsam vonstatten. Inwieweit dieses α -ständige Chlor noch durch andere Reste ersetzbar ist, hat bisher noch nicht festgestellt werden können, doch gibt es sicher hier eine Grenze, da Chlorchinolin mit Chlor in α -Stellung nicht mit Ammoniak und nicht mit Natriumacetessigester zu reagieren vermag.

Experimenteller Teil.

α -Benzolsulfon- β (*o*)-nitrozimtsäurenitril, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_4$
 $= (\text{o})\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$, erhält man, wenn man äquivalente Mengen von Benzolsulfonacetonitril und *o*-Nitrobenzaldehyd, in wenig Alkohol gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin stehen läßt. Nach kurzem Stehen schieden sich feine weiße Nadeln aus, deren Menge nach längerem Stehen zunahm.

¹⁾ Ber. 53, 1077 (1920).

Nach etwa 1 tägigem Stehen wurde das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich 1 Tag lang bei Seite gestellt. Die nach Verlauf dieser Zeit entstandenen Krystalle reinigt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Man erhält so gelblich weiße, feine lange Nadeln, die eine wollige Masse bilden und bei 149° schmelzen. In Alkohol ist die Verbindung löslich, in Eisessig sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich.

- I. 0,1364 g gaben 0,2862 g CO₂ und 0,0376 g H₂O.
- II. 0,2170 g „ 16,75 ccm N bei 16,5° und 757,5 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	57,31	57,23	— %
H	3,21	3,1	— „
N	8,92	—	9,07 „

Reduktion des α -Benzolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitrils zu α -Amido- β -benzolsulfonchinolin¹⁾, C₁₅H₁₂N₂SO₂. Zwecks Reduktion wurden 2 g Nitroverbindung in etwa 50 ccm Alkohol gelöst, mit einem kleinen Überschuß der für 3 Mol. Zinnchlorür und 6 Mol. Salzsäure berechneten Mengen versetzt und auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Der Alkohol wurde sodann verdampft, der sirupöse Rückstand mit konzentrierter Salzsäure verrieben und der festgewordene, abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Rückstand wiederholt zur Beseitigung des Zinns mit gelbem Schwefelammon digeriert. Das schließlich aus Alkohol krystallisierte Produkt bildet weiße lange Nadeln vom Schmp. 205°. Eine Mischprobe mit dem aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetonitril dargestellten α -Amido- β -benzolsulfonchinolin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Daß es sich in dem beschriebenen Reduktionsprodukte um ein Chinolinderivat handelt, beweist das Auftreten von Chinolin bei der Zinkstaubdestillation.

- I. 0,1862 g gaben 0,4328 g CO₂ und 0,0717 g H₂O.
- II. 0,1585 g „ 13,7 ccm N bei 22° und 757 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	63,35	63,39	— %
H	4,25	4,31	— „
N	9,86	—	9,96 „

¹⁾ Konstitutionsformel siehe Einleitung.

α -Amido- β -benzolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetonitril, $C_{15}H_{12}N_2SO_2$. Direkt erhält man dieses Chinolinderivat, wenn man zu einer Lösung von 4,5 g Benzolsulfonacetonitril in etwa 75 ccm Alkohol 3 g frisch bereiteten o-Amidobenzaldehyd gibt und nach Zusatz von etwa 1 ccm Natronlauge (7,5 Prozent.) die nunmehr orangegelb gefärbte Lösung bei Wasserbadtemperatur 3 Stunden erhitzt. Bereits nach halbstündigem Erhitzen scheiden sich Krystalle aus, deren Menge bei weiterem Erhitzen sich vermehrt. Die gesammelten und aus Alkohol gereinigten Krystalle bildeten lange weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt (206°) ein wenig höher liegt als derjenige des auf dem anderen Wege erhaltenen Produktes.

I.	0,1751 g gaben	0,4085 g CO_2	und	0,0770 g H_2O .
II.	0,1625 g „	0,3780 g CO_2	„	0,0686 g H_2O .
III.	0,1972 g „	0,1656 g $BaSO_4$.		
IV.	0,2097 g „	17,5 ccm N bei 19°	und	758 mm.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	63,35	63,63	63,44	—	— %
H	4,25	4,98	4,72	—	— „
S	11,26	—	—	11,5	— „
N	9,86	—	—	—	9,73 „

Das α -Amino- β -benzolsulfonchinolin hat trotz der Amidogruppe in α -Stellung doch nur den Charakter einer einsäurigen Base und bildet leicht hydrolytisch spaltbare Salze und Doppelsalze, von denen das Sulfat und Oxalat als saure Salze angesehen werden müssen.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{12}N_2SO_2 \cdot HCl$, erhält man, wenn man die obige Base mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme löst und dann erkalten läßt. Hierbei scheidet sich das Chlorhydrat in Form von weißen langen, sehr dünnen Nadeln ab, die eine wollige Masse bilden. Anhaltendes Waschen des Salzes mit Wasser liefert unter Verlust der rein weißen Farbe die Base zurück. Unter 100° verändert es sich nicht, über 100° wird es zersetzt. Um die gebundene Salzsäure zu bestimmen, wurde das Salz mit wäßrigem Ammoniak digeriert und in der filtrierten ammoniakalischen Digestion nach dem Ansäuern mittels Salpetersäure das Chlorsilber gefällt.

0,1606 g gaben 0,0709 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,06	10,92 %

Nitrat, $C_{15}H_{12}N_2SO_2 \cdot HNO_3$. Aus der heißen Lösung der Base in konzentrierter Salpetersäure in langen weißen Nadeln abgeschieden, wird es bereits bei 70° zersetzt und durch Wasser in der Kälte hydrolytisch gespalten.

0,1316 g gaben 13,9 ccm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,1	12,23 %

Saures Sulfat, $C_{15}H_{12}N_2SO_2 \cdot H_2SO_4$. Wenn man die Base in einer Mischung von 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser in der Wärme löst und diese Lösung in eine etwa gleiche Alkoholmenge hineinfltriert, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in gelblichweißen Nadeln aus. Durch Wasser wird das Salz leicht hydrolytisch gespalten, beim Erhitzen des trockenen Salzes über 105° tritt Zersetzung ein. Bei der Analyse dieses Sulfates wurde eine ammoniakalische Digestion zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt.

0,1845 g gaben 0,1145 g $BaSO_4$.

	Berechnet auf angelagerte H_2SO_4 :	Gefunden:
S	8,37	8,52 %

Saures Oxalat, $C_{15}H_{12}N_2SO_2 \cdot (COOH)_2$. Erhitzt man die Base mit einer in der Kälte bereiteten, ziemlich konzentrierten Lösung von Oxalsäure in Alkohol bis zur Lösung, so scheidet sich beim Erkalten der vorher fltrierten Lösung das saure Oxalat in Form langer weißer, kleiner Nadeln ab, die beim Waschen mit Wasser die freie Base zurückliefern.

0,1489 g gaben 0,2975 g CO_2 und 0,0519 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,53	54,49 %
H	3,75	3,9 „

Perchlorat, $C_{15}H_{14}N_2SO_2 \cdot HClO_4$. Zur Herstellung dieses Salzes löst man die Base in mit Alkohol verdünnter Überchlorsäure in der Wärme. Beim Erkalten einer solchen Lösung scheidet sich das Perchlorat in feinen weißen Nadeln ab.

0,2415 g gaben 0,0890 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,22	9,12 %

Platindoppelsalz $(C_{15}H_{12}N_2SO_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$. Man löst die Base in konzentrierter Salzsäure, gibt ein etwa gleiches Volumen Alkohol sowie Platinchlorid zu und bringt den entstandenen amorphen Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz in rötlichgelben balkenförmigen Nadeln aus, die ihr Krystallwasser bei 105° verlieren.

- I. 0,2276 g Salz verloren bei 105° 0,0039 g.
 II. 0,2237 g des so getrockneten Salzes gaben 0,0443 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
1 H ₂ O	1,81	1,71	— %
Pt	19,95 im H ₂ O-freien Salz	—	19,8 „

Golddoppelsalz, $C_{15}H_{12}N_2SO_2 \cdot HAuCl_4$, analog wie das Platinsalz bereitet, scheidet sich das Salz aus der heißen alkoholischen Lösung in Form goldgelber Nadeln ab, die bei 200° schmelzen und bei 105° keinen Gewichtsverlust zeigten.

0,1950 g gaben 0,609 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	31,6	31,25 %

Ein Jodmethylat hat bisher aus dem α -Amino- β -benzolsulfonchinolin nicht erhalten werden können. Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Rohr bei 100 bis 110° lieferte die unveränderte Base zurück. Es ist dies um so überraschender, als J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) bei den β -arylsulfonierten Chinolidinen Jod- und auch Chlormethylate in gut krystallisiertem Zustande erhalten haben, von denen allerdings die ersteren nicht wasser-, sondern nur alkohol-löslich sich erwiesen. Es scheint somit die in α -Stellung befindliche Amidogruppe die Basizität der Chinolinbase nicht zu erhöhen, sondern die Bildung eines Halogenalkylates zu erschweren. Es wäre ja nicht ausgeschlossen, daß das α -Amino- β -benzolsulfonchinolin als tautomere Verbindung vorliegt. In solchem Falle müßte aber dann wenigstens mit Jodmethyl und

Alkali eine Methylierung möglich sein. Doch auch dies scheint, soweit die bisherigen Versuche an den Benzol- und p-Toluol-



sulfonderivaten der α -Aminochinoline erkennen lassen, nicht einzutreten, oder, wenn es wirklich möglich ist, nur mit großer Schwierigkeit durchführbar zu sein.

β -Benzolsulfoncarbostyryl¹⁾, $C_{15}H_{11}NSO_3$. Man löst α -Amino- β -benzolsulfonchinolin (1 g) in Eisessig in der Wärme und erhitzt diese Lösung mit etwas mehr als der für 1 Mol. $NOONa$ berechneten Menge einer wäßrigen Nitritlösung so lange auf dem Wasserbade, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Bereits nach kurzem Erhitzen schied sich ein gelblichweißer Körper aus, dessen Menge bei längerem Erhitzen zunahm. Aus Eisessig erhält man die Verbindung in Form von langen balkenförmigen Prismen vom Schmp. 312° . In Wasser ist sie unlöslich, desgleichen in verdünntem Alkali, schwer löslich in Alkohol und in konzentriertem Alkali, leichter löslich in Eisessig, leicht löslich hingegen in alkoholischer Natriumäthylatlösung.

- I. 0,1428 g gaben 0,3318 g CO_2 und 0,0491 g H_2O .
 II. 0,1682 g „ 7,7 ccm N bei 24° und 758 mm.
 III. 0,1524 g „ 0,1275 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	63,13	63,37	—	— %
H	3,89	3,85	—	— „
N	4,91	—	5,2	— „
S	11,22	—	—	11,5 „

Allem Anschein nach liegt in dem Carbostyrylderivat eine Verbindung von tautomerer Form vor. In wäßriger Alkalilauge löst sie sich infolge von hydrolytischer Spaltung nicht. In einer Natriumäthylatlösung hingegen ist die Verbindung leicht löslich. Um zu sehen, ob bei Wasserausschluß sich ein Salz bereiten läßt, wurde die Verbindung in einer mit absolutem Alkohol hergestellten alkoholischen Natriumäthylatlösung

¹⁾ Konstitutionsformel siehe Einleitung.

(berechnete Menge) in gelinder Wärme gelöst. Beim Erkalten einer solchen Lösung scheidet sich ein, teils amorpher, teils aus feinen Nadeln bestehender gelblichweißer Körper ab, in dem das Natriumsalz der Carbostyrylverbindung (Analyse später) vorliegt. Daß die Verbindung als Hydroxylverbindung zu reagieren vermag, wird außer durch die angeführte Salzbildung auch durch die Überführung des Carbostyrylderivates in ein α -Chlorsubstitut mittels PCl_5 bewiesen. Im Carbostyrylderivat sind die basischen Eigenschaften des Chinolins vollständig aufgehoben. Ein Versuch, ein Perchlorat zu gewinnen, indem man die Eisessiglösung der Verbindung mit Überchlorsäure versetzt, den entstandenen Niederschlag durch Erwärmen in Lösung bringt und dann wieder auskrystallisieren läßt, gab das chlorfreie unangegriffene Carbostyrylderivat und kein Salz.

β -Benzolsulfoncarbostyryl aus *o*-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonessigester. Gelegentlich einer anderen, im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchung war festgestellt worden, daß *o*-Amidobenzaldehyd und Arylsulfonacetophenone, die beide aufeinander in alkoholischer Lösung, selbst in Gegenwart eines Katalysators nicht einwirken, sich glatt zu Chinolinderivaten umsetzen lassen, wenn man die beiden genannten Komponenten im Rohr auf eine geeignete Temperatur erhitzt. Dieser letztgenannte Weg ist auch zur Darstellung des genannten Carbostyrylderivates versucht worden. Es gab hierbei mancherlei Kondensationsmöglichkeiten zu berücksichtigen. *o*-Amidobenzaldehyd konnte mit Benzolsulfonessigester zu einer offenen Kette, einem β (*o*)-Amidobenzol- α -benzolsulfonacrylsäureester, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5).\text{COOC}_2\text{H}_5$ zusammentreten, in diesem Falle hätte eine Verbindung von 61,63% C, 5,2% H, 4,2% N und 9,7% S vorgelegen. Diese offene Kette konnte aber weiterhin Alkohol bzw. Wasser abspalten und ein β -Benzolsulfonderivat vom Carbostyryl bzw. dessen Äthyläther ergeben. Im Falle des freien Carbostyryls mußte die Verbindung folgende Werte ergeben. C = 63,14%, H = 3,88%, N = 4,9%, S = 11,22%, für den Fall, daß ein Carbostyryläther vorläge, verlangt dieser folgende Werte: C = 65,15%, H = 4,83%, N = 4,47%. Die Analysen zeigen, daß dasselbe Carbostyrylderivat entstanden ist, das aus α -Amino- β -benzolsulfonchinolin mittels salpetriger Säure erhalten werden

kann. Zwecks Darstellung des Carbestyrliderivates wurden äquivalente Mengen von *o*-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonessigsäureäthylester im geschlossenen Rohre 2—3 Stunden im Luftbade, allmählich bis auf 170° ansteigend, erhitzt. Bei etwa 30° trat Verflüssigung der Komponenten ein, bei 130° schied sich dann ein festes Produkt ab, das bei 170° wieder gelöst war. Nach beendeter Reaktion wurde der erkaltete Rohrinhalt zur Beseitigung von nicht in Reaktion getretenem Aldehyd bzw. Ester mit Alkohol gelinde erwärmt und der in Alkohol schwer lösliche Anteil aus Eisessig krystallisiert. Man erhält so das β -Benzolsulfoncarbostyryl in gelblichweißen, an den Enden abgestumpften Nadeln, die bei 312° schmelzen, in Alkohol und konzentriertem Alkali schwer, in Eisessig leichter löslich sind.

- I. 0,1595 g gaben 0,3676 g CO₂ und 0,0550 g H₂O.
- II. 0,1412 g „ 0,326 g CO₂ „ 0,0490 g H₂O.
- III. 0,1705 g „ 7,3 ccm N bei 19° und 763 mm.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	63,14	62,85	62,97	— %
H	3,88	3,86	3,88	— „
N	4,9	—	—	5,03 „

β -Benzolsulfoncarbostyryl aus *o*-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetamid. Als äquivalente Mengen von Aldehyd und Amid etwa 3 Stunden auf 150—160° im Luftbade erhitzt wurden, war nach vollendeter Reaktion beim Öffnen des erkalteten Rohres Ammoniak deutlich nachweisbar. Der öfter mit Wasser digerierte und mit Alkohol in gelinder Wärme behandelte Rohrinhalt lieferte, nachdem hierdurch die nicht in Reaktion getretenen Anteile der Komponenten beseitigt waren, aus Eisessig das β -Benzolsulfoncarbostyryl in Form der oben beschriebenen gelblichweißen Nadeln vom Schmp. 312°

- I. 0,1368 g gaben 0,3157 g CO₂ und 0,0463 g H₂O.
- II. 0,2164 g „ 9,2 ccm N bei 15° und 756 mm.
- III. 0,1644 g „ 0,1333 g BaSO₄.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	63,14	62,94	—	— %
H	3,88	3,79	—	— „
N	4,9	—	5,0	— „
S	11,22	—	—	11,14 „

Die weiter unten beschriebenen Versuche in der Toluolreihe lehren, daß man zur Darstellung des Arylsulfoncarbostyrils auch *o*-Amidobenzaldehyd mit Arylsulfonessigsäure kondensieren kann.

Natriumsalz des β -Benzolsulfoncarbostyrils, $C_{15}H_{10}NSO_3Na$. Dieses Salz gewinnt man, wenn man das Carbostyril in der berechneten Menge absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung durch gelindes Erwärmen löst und dann diese Lösung erkalten läßt. Unrein erhält man das Salz, wenn man keinen absoluten Alkohol benutzt, da dann eine partielle hydrolytische Spaltung eintritt. Das reine Salz zeigt bei 105° keinen Gewichtsverlust.

0,2134 g gaben 0,0498 g Na_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,49	7,56 % .

β -Benzolsulfoncarbostyriläthyläther, $C_{17}H_{15}NSO_3$. Die synthetische Bereitung dieses Äthers ist der beste Beweis, daß bei der Kondensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Benzolsulfonessigsäureäthylester das β -Benzolsulfoncarbostyril und nicht dessen Äthyläther entsteht. Letzteres wäre denkbar, wenn die Kondensation der genannten Komponenten unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und nicht unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Alkohol, wie es tatsächlich der Fall ist, vor sich ginge. Zu dem vorgenannten Carbostyriläther gelangt man, wenn man β -Benzolsulfoncarbostyril mittelst PCl_5 in β -Benzolsulfon- α -chlorchinolin (s. unten) überführt und letzteres etwa 1 Tag lang mit etwas mehr als der berechneten Menge absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit ist eine deutliche Chlornatriumabscheidung bemerkbar. Die alkoholische Lösung wurde abgedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt und der darin unlösliche Teil aus Alkohol krystallisiert. Auf diese Weise erhält man den Äther in Form kleiner, schwach gelblicher Prismen, die bei 190° , also über 100° tiefer als das entsprechende Carbostyril schmelzen und viel leichter in Alkohol löslich sind als das letztere.

I. 0,1341 g gaben 0,3195 g CO_2 und 0,0594 g H_2O .
 II. 0,1484 g „ 0,3539 g CO_2 „ 0,0630 g H_2O .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	65,15	64,98	65,04 %
H	4,85	4,95	4,75 „

Ein Versuch, den obigen Äthyläther aus dem freien Carbo-
styryl durch Einwirkung von Äthyljodid und Natriumäthylat
zu gewinnen, war ohne Erfolg. Als hingegen das oben an-
geführte Natriumsalz des Carbostyryls in absolut alkoholischer
Suspension mit Jodäthyl im Rohr 4—5 Stunden im Wasser-
bade erhitzt wurde, konnte, nachdem der Rohrinhalt durch
Abdampfen von Alkohol befreit, der Abdampfückstand mit
kaltem Wasser mazeriert und schließlich aus Alkohol krystalli-
siert wurde, ein in Nadeln krystallisierendes Produkt vom
Schmp. 184° erhalten werden. Der gefundene Schmelzpunkt
lag allerdings bei diesem Produkte tiefer als bei dem auf dem
anderen Wege dargestellten Äther, doch läßt die Analyse
keinen Zweifel darüber zu, daß es sich um den gewünschten
Carbostyryläthyläther handelt.

0,0490 g gaben 0,1171 g CO₂ und 0,0210 g H₂O.

Berechnet:		Gefunden:	
C	65,15		65,18 %
H	4,85		4,8 „

α -Chlor- β -benzolsulfonchinolin, C₁₅H₁₀NSO₂Cl. Diese
Chlorverbindung erhält man, wenn das Carbostyrylderivat mit
etwas mehr als der berechneten Menge PCl₅ und einigen Tropfen
POCl₃ im Rohr auf etwa 160° so lange erhitzt wird, bis keine
HCl-Entwicklung mehr erfolgt. Nach dem Erkalten wurde der
Rohrinhalt mit Eiswasser zersetzt, das anfangs schmierig, all-
mählich aber fest werdende Reaktionsprodukte mit Wasser bis
zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und schließ-
lich aus Alkohol krystallisiert. Schwieriger gestaltet sich die
Umsetzung zwischen dem Carbostyryl und PCl₅, wenn man
ohne Druck im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbade bei 180°
erhitzt. Die Menge des bei beiden Methoden benutzten POCl₃
betrug 5—10 Tropfen auf etwa 2—4 g Carbostyryl, die Menge
des PCl₅ etwas mehr, als sich für 1 Mol. PCl₅ berechnet.
Arbeitet man ohne Druck, so ist die Reaktion etwas lang-
samer, gibt aber eine bessere Ausbeute. Die reine, aus wenig
Alkohol krystallisierte Verbindung bildet breite, balkenförmige

Krystalle vom Schmp. 150° und ist in Alkohol relativ leicht löslich.

0,1890 g gaben 0,0910 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,68	11,9 %.

Um die Beweglichkeit des Chloratoms in vorgenannter Chlorverbindung zu prüfen, ist die Einwirkung verschiedener Reagentien auf diese untersucht worden. Ein Ersatz des Chlors durch SO_3H , wie ihn E. Besthorn und B. Geisselbrecht (a. a. O.) bei Darstellung der Chinolin- α -sulfosäure aus α -Chlorchinolin und Natriumsulfit erzielt, ließ sich bei dem α -Chlor- β -benzolsulfonchinolin nicht bewerkstelligen. Als eine Lösung von 2 g Na_2SO_3 in 10 ccm Wasser, die mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt war, mit 1 g des α -Chlor- β -benzolsulfonchinolins mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt wurde, trat keine Umsetzung ein. Ein gleiches negatives Resultat gab Erhitzen derselben Komponenten mit oder ohne Katalysator im Rohr bei 180 — 190° . Daß in dem α -Chlor- β -benzolsulfonchinolin daß α -ständige Chloratom aber durch andere Gruppen ersetzbar ist, zeigen die Synthese des Carbo-styrylathers und die nachstehend beschriebenen Versuche, bei denen das Chlor gegen SH und SO_2R ausgetauscht werden konnte.

α, β -Dibenzolsulfonchinolin, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NS}_2\text{O}_4$, entsteht, wenn man α -Chlor- β -benzolsulfonchinolin mit überschüssigem benzolsulfinsauren Natrium in alkoholischer Lösung im Rohr einige Tage im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Umsetzung erfolgt nur langsam und läßt sich am abgeschiedenen Chlornatrium verfolgen. Nach vollendeter Umsetzung entfernt man aus dem Rohrinhalt durch Abdampfen den Alkohol, aus dem Trockenrückstand durch Mazerieren mit kaltem Wasser gebildetes Chlornatrium und nicht in Reaktion getretenes sulfinsaures Salz und reinigt den in Wasser unlöslichen Teil durch wiederholtes Krystallisieren aus Alkohol. Man erhält auf diese Weise das Disulfon in feinen gelblichweißen, an den Enden abgestumpften Nadeln vom Schmp. 204° .

0,1084 g gaben 0,1210 g BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
S	15,64	15,33 %.

Die Vermutung, daß von den beiden Arylsulfongruppen diejenige, welche sich am α -Kohlenstoffatom befindet, weniger fest gebunden sein wird als diejenige am β -Kohlenstoffatom, wird bestätigt durch eine Ätzkalischmelze des Disulfons, bei der das β -Benzolsulfoncarbostyryl erhalten, also die α -Benzolsulfongruppe durch OH ersetzt wird.

β -Benzolsulfonthiocarbostyryl, $C_{15}H_{11}NS_2O_2$. Dieses in α -Stellung eine SH-Gruppe enthaltende Chinolinderivat erhält man, wenn man β -Benzolsulfon- α -chlorchinolin mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen KSH-Lösung im Rohr 1 Tag bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Dampft man dann den Alkohol des Rohrinhaltes ab, behandelt den Abdampfrückstand mit kaltem Wasser und krystallisiert das darin Unlösliche aus Alkohol, so erhält man das Thiocarbostyryl in langen, feinen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 241° , die in Alkohol ziemlich schwer, in verdünntem Alkali hingegen leicht löslich sind.

0,0750 g gaben 0,1147 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	21,23	21,0 %

β -Benzolsulfonthiocarbostyrylmethyläther, $C_{16}H_{13}NS_2O_2 = C_9H_5N(SCH_3)(SO_2C_6H_5)$. Schüttelt man die gelb gefärbte Lösung des obigen Thiocarbostyryls in verdünnter Natronlauge mit Methylsulfat, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung, letztere trübt sich und scheidet allmählich einen gelblichweißen Körper ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in langen gelben, prismatischen Nadeln vom Schmp. 175° erhalten wird.

0,0756 g gaben 0,1685 g CO_2 und 0,0287 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,92	60,8 %
H	4,17	4,24 „

Im Anschluß an die Versuche mit Benzolsulfonacetonitril sind auch p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril in ihrem Verhalten gegen o-Nitro- und o-Amidobenzaldehyd untersucht worden.

α (p)-Toluolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitril, $C_{16}H_{13}N_2SO_4 = (o)NO_2.C_6H_4.CH:C(SO_2C_7H_7)CN$, erhält man in

einer Ausbeute von etwa 70%, wenn man äquivalente Mengen von o-Nitrobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril in wenig Alkohol in der Wärme löst und die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin stehen läßt. Bereits nach kurzem Stehen schieden sich weiße Nadelchen ab, deren Menge bei weiterem Stehen zunahm. Da die Krystalle auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht einheitlich erschienen, so wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch dann längere Zeit in der Kälte sich überlassen. Krystallisiert man das so gewonnene Kondensationsprodukt jetzt nochmals aus Alkohol um, so ist das Produkt ganz einheitlich und bildet lange, gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 152°, die in Alkohol löslich, in Eisessig leicht löslich und in Wasser unlöslich sind.

I.	0,1516 g gaben	0,3254 g CO ₂	und	0,0497 g H ₂ O.
II.	0,1680 g „	0,3612 g CO ₂	„	0,0558 g H ₂ O.
III.	0,1706 g „	0,3655 g CO ₂	„	0,0579 g H ₂ O.
IV.	0,1358 g „	0,2921 g CO ₂	„	0,0464 g H ₂ O.
V.	0,1004 g „	0,0700 g BaSO ₄ .		
VI.	0,1250 g „	0,0895 g BaSO ₄ .		
VII.	0,1619 g „	12,5 ccm N bei 24°	und	758 mm.

Berechnet:		Gefunden:						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	58,52	58,55	58,64	58,43	58,67	—	—	— %
H	3,68	3,67	3,72	3,8	3,8	—	—	„
S	9,75	—	—	—	—	9,58	9,84	„
N	8,54	—	—	—	—	—	—	8,85 „

Beim Erhitzen des obigen Nitrils mit 50 Prozent. Schwefelsäure trat eine Verseifung der Cyangruppe nicht ein. Als jedoch das Nitril mit wäßrigem Alkali auf dem Wasserbade erhitzt wurde, erfolgte allmählich Lösung des Nitrils und Ammoniak konnte nachgewiesen werden. Die rotbraun gefärbte Lösung gab mit Salzsäure keine Fällung, nur ein Farbumschlag nach Grau trat ein und beim Ausäthern konnte ein dunkelbraunes, allmählich festwerdendes Öl, dessen Weiterverarbeitung vorläufig unterblieb, gewonnen werden.

Reduktion des α (p)-Toluolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitrils zu α -Amido- β (p)-toluolsulfonchinolin, C₁₆H₁₄N₂SO₂. Die Reduktion erfolgt analog der des entsprechenden Benzolderivats, ebenso die Aufarbeitung des Reak-

tionsproduktes. Man erhält das Chinolinderivat in balkenförmigen Prismen, deren Schmelzpunkt sehr leicht durch Verunreinigungen herabgedrückt wird. So kam es, daß bei den ersten Reduktionsversuchen Produkte vom Schmp. 184 bis 186° erhalten wurden, während es bei späteren Versuchen gelang, den Schmelzpunkt bis auf 210° zu erhöhen. Wahrscheinlich sind es Spuren von Schwefel oder Zinnsalz, die der Verbindung hartnäckig anhaften und schwer durch Umkrystallisieren zu beseitigen sind. Bei den analogen Versuchen in der Benzolreihe und Chlorbenzolreihe lassen sich die Reduktionsprodukte bedeutend leichter rein gewinnen. Daß es sich aber um das α -Amido- β (p)-toluolsulfonchinolin handelt, zeigt das Auftreten von Chinolingeruch beim Erhitzen mit Zinkstaub; die nachstehende Stickstoffbestimmung und der Schmelzpunkt einer Mischprobe des erhaltenen Produktes mit dem bei der Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit p-Toluolsulfonacetonitril entstehenden Chinolinderivate.

- I. 0,0831 g gaben 6,75 ccm N bei 22° und 747 mm.
- II. 0,0892 g „ 7,1 ccm N bei 18,5° und 757 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	9,4	9,24	9,3 %.

α -Amido- β (p)-toluolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril, $C_{16}H_{14}N_2SO_2$. Zu diesem Chinolinderivate gelangt man, wenn man die genannten Komponenten in rein alkoholischer oder verdünnt alkoholischer Lösung nach Zusatz von wenig Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt oder wenn man die Komponenten in wäßrig alkalischer Lösung längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt. Am besten kommt man zum Ziele, wenn man in rein alkoholischer Lösung arbeitet. Man erzielt so eine Ausbeute von 95—100% und erhält das Reaktionsprodukt als einheitlichen, gut krystallisierenden Körper. Arbeitet man in verdünntem Alkohol, so erhält man erst nach dem Umkrystallisieren einheitlich aussehende Reaktionsprodukte. Die günstigsten Ergebnisse wurden bei folgender Versuchsanordnung erzielt: 4,9 g p-Toluolsulfonacetonitril löst man in etwa 75 ccm Alkohol, setzt 3 g möglichst frisch bereiteten o-Amidobenzaldehyd und 1 ccm NaOH (von 7,5% etwa) zu und erhitzt

die nach Zusatz des Alkalis eine orangegelbe Farbe annehmende Lösung etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen erfolgt bereits Krystallabscheidung, die sich mit der Erhitzungsdauer vermehrt. Nach beendigter Reaktion sammelt man die Krystalle und wäscht sie ein wenig mit kaltem Alkohol aus. Als statt der erwähnten 75 ccm Alkohol nur 30 ccm angewendet wurden, war das krystallinische Reaktionsprodukt weniger einheitlich und zeigte den Schmp. 204° , vermutlich sind es geringe Mengen von nicht in Reaktion getretenem Nitril, die das Produkt verunreinigen. Aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig krystallisiert das Chinolinderivat in gelblichweißen bzw. schwefelgelben, balkenförmigen Prismen vom Schmp. 214° . In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich.

I.	0,1946 g	gaben	0,4609 g	CO_2	und	0,0861 g	H_2O .
II.	0,1560 g	„	0,3678 g	CO_2	„	0,0662 g	H_2O .
III.	0,1250 g	„	0,0982 g	BaSO_4 .			
IV.	0,2057 g	„	17 ccm	N bei $18,5^{\circ}$	und	754 mm.	
V.	0,1513 g	„	13 ccm	N bei 23°	und	757 mm.	

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	64,43	64,59	64,3	—	—	— ^o / _o
H	4,7	4,95	4,75	—	—	— „
S	10,74	—	—	10,8	—	— „
N	9,4	—	—	—	9,6	9,8 „

Daß die Kondensation, wie schon oben gesagt, auch ohne Erwärmung möglich ist, lehrte ein Versuch, bei dem 0,49 g Nitril in 1 ccm wäßriger Natronlauge (7,5^o/_o) gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g o-Amidobenzaldehyd in 15 ccm Wasser versetzt wurden. Es entstand sofort eine Abscheidung eines citronengelben Pulvers, dessen Menge sich beim Stehen vermehrte. Nach $1\frac{1}{2}$ tägigen Stehen gab das abgeschiedene und aus Alkohol umkrystallisierte Produkt die gleiche Verbindung wie oben. Versuche, an Stelle von Natronlauge das Pyridin als Reaktionsbeschleuniger zu verwenden, bewährten sich nicht.

Daß es sich in dem aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril entstehenden Körper um ein Chinolinderivat handelt, konnte man mit ziemlicher Sicherheit aus der Analyse, dem negativen Verseifungsergebnis mit Natronlauge und vor allem durch das Auftreten des Chinolin-

geruchs beim Erhitzen mit Zinkstaub schließen. Den einwandfreien Beweis lieferte aber erst der Chinolinnachweis selbst. Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom entstand ein Destillat, aus dem das Platindoppelsalz des Chinolins sich gewinnen ließ. Das wiederholt umkrystallisierte Salz bildete rotgelbe sechseckige, bei 217—221° schmelzende Krystalle, die den für ein Platinsalz des Chinolins geforderten Pt-Gehalt zeigten. Für genanntes Salz ist in der Literatur der Schmp. 219—224° angegeben.

0,1690 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0494 g Pt.
 Berechnet für $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6$: Gefunden:
 Pt 29,17 29,2 %.

Nachstehend seien einige Salze und Doppelsalze des α -Amido- β (p)-toluolsulfonchinolins beschrieben.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2SO_2 \cdot HCl$. Scheidet sich aus der heiß bereiteten Lösung in Salzsäure (1:1) in langen, feinen weißen Nadeln ab. Auch aus alkoholischer Salzsäure kann man das Chlorhydrat krystallisieren. Beim anhaltenden Waschen mit Wasser verliert das Salz seine weiße Farbe, es geht unter Säureabgabe in die gelblich gefärbte freie Base wieder über. Unter 100° zeigt das Salz keinen Gewichtsverlust, beim Erhitzen über 100° erfolgt Zersetzung. Zur Bestimmung der an die Base addierten Salzsäure dient am besten eine ammoniakalische Digestion.

0,1508 g gaben 0,0643 g AgCl.
 Berechnet: Gefunden:
 Cl 10,6 10,55 %.

Nitrat, $C_{16}H_{14}N_2SO_2 \cdot HNO_3$, analog dem Chlorhydrat mit konzentrierter Salpetersäure bereitet: Lange feine, weiße Nadeln von wolligem Aussehen. Das Salz verliert beim anhaltenden Waschen mit Wasser seine weiße Farbe, geht unter Säureverlust in die gelblich gefärbte Base über und zersetzt sich schon bei 70° unter Braunfärbung.

I. 0,1043 g gaben 0,2029 g CO_2 und 0,0410 g H_2O .
 II. 0,1253 g „ 13 ccm N bei 23° und 761 mm.
 III. 0,1281 g „ 13 ccm N bei 24° „ 755 mm.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	53,16	53,06	—	— %
H	4,2	4,4	—	— „
N	11,64	—	11,98	11,58 „

23*

Saures Sulfat, $C_{16}H_{14}N_2SO_2 \cdot H_2SO_4$, wird beim Lösen mit einer Mischung von 1 Tl. Wasser und 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure erhalten und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als gallertartige Masse ab. Filtriert man hingegen die noch klare warme Lösung in etwa die gleiche Raummenge Alkohol, so scheidet sich aus einer solchen Lösung das Sulfat in langen, feinen, weißen Nadeln ab. Auch dieses Salz wird beim anhaltenden Waschen mit Wasser unter Rückbildung der Base zerlegt. Desgleichen zersetzt wird das Salz beim Erhitzen über 100° , es verliert sein krystallinisches Äußere und zerfällt unter Gelbfärbung. Bestimmt wurde nur in dem Salz die addierte H_2SO_4 .

0,1512 g gaben 0,0899 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	24,76	24,98 %.

Saures Oxalat, $C_{16}H_{14}N_2SO_2(COOH)_2$. Mit einer in der Kälte gesättigten alkoholischen Oxalsäurelösung bringt man die Base in der Wärme in Lösung. Die filtrierte Lösung scheidet dann beim Erkalten das Salz in langen weißen Nadeln ab, die durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten werden.

0,1870 g gaben 0,3804 g CO_2 und 0,0708 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,65	55,48 %
H	4,16	4,24 „

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2SO_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$. Zu diesem Krystallwasser enthaltenden Salze gelangt man, wenn die Base, in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und nach Zugabe von wäßriger Platinchloridlösung die entstandene amorphe Fällung durch gelindes Erwärmen wieder gelöst wird. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in rötlichgelben Prismen ab.

0,1974 g dieses Salzes verloren bei 105° 0,0037 g = 1,87 %
 0,1440 g „ „ „ „ „ 0,0022 g = 1,53 „

Der Wassergehalt obiger Formel berechnet sich zu 1,79 %.

I. 0,1937 g des H_2O -freien Salzes gaben 0,0378 g Pt.
 II. 0,1418 g „ „ „ „ 0,0279 g Pt.

	Berechnet für	Gefunden:	
	H_2O -freies Salz:	I.	II.
Pt	19,4	19,52	19,67 %.

Goldsalz, $C_{16}H_{14}N_2SO_2 \cdot HAuCl_4$, analog dem Platinsalze bereitet, scheidet sich das Salz in feinen goldgelben Nadeln ab, die bei 207° schmelzen und bei 105° keinen Gewichtsverlust erfahren.

- I. 0,1754 g gaben 0,0541 g Au.
- II. 0,1608 g „ 0,0495 g Au.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Au	30,95	30,84	30,79 %.

$\beta(p)$ -Toluolsulfoncarbostyryl, $C_{16}H_{13}NSO_3$. Analog der Benzolverbindung bereitet, scheidet es sich als gelbliches Produkt ab, das in Alkohol sehr schwer, in Eisessig leichter löslich ist, in Wasser und Salzsäure unlöslich ist. Es bildet kleine gelbliche, bei 300° schmelzende Prismen, aus Eisessig.

- I. 0,1518 g gaben 0,3566 g CO_2 und 0,0704 g H_2O .
- II. 0,1578 g „ 0,3708 g CO_2 „ 0,0600 g H_2O .
- III. 0,2284 g „ 9,5 ccm N bei 19° und 762 mm.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	64,19	64,28	64,08	— %
H	4,38	5,2	4,26	— „
N	4,68	—	—	4,87 „

Daß es sich in der beschriebenen Verbindung um ein α -Oxychinolinderivat handelt, wird auch durch die drei folgenden Synthesen bewiesen.

$\beta(p)$ -Toluolsulfoncarbostyryl aus *o*-Amidobenzaldehyd und *p*-Toluolsulfonessigsäureester. Es entsteht, wenn man molekulare Mengen von Aldehyd und Ester 3 bis 4 Stunden im Rohr auf 160 — 170° erhitzt, den Rohrinhalt mit Alkohol zwecks Entfernung nicht in Reaktion getretener Komponenten gelinde erwärmt und dann den unlöslichen Anteil aus Eisessig krystallisiert. Die Eigenschaften sind die gleichen wie oben.

- 0,0753 g gaben 0,1775 g CO_2 und 0,0322 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,19	64,24 %
H	4,38	4,7 „

$\beta(p)$ -Toluolsulfoncarbostyryl aus *o*-Amidobenzaldehyd und *p*-Toluolsulfonacetamid. Entsteht aus

den Komponenten unter NH_3 -Abspaltung beim 3stündigen Erhitzen auf $160\text{--}170^\circ$. Die Reinigung geschieht analog wie bei der Synthese mittels des Esters. Gelblichweiße, bei 300° schmelzende Prismen.

I. 0,1678 g gaben 0,3944 g CO_2 und 0,0645 g H_2O .
 II. 0,2175 g „ 0,1685 g BaSO_4

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	64,19	64,1	— %
H	4,38	4,31	— „
S	10,7	—	10,74 „

β (p)-Toluolsulfoncarbostyryl aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonessigsäure. Auch bei dieser Synthese wurden die Komponenten einige Stunden im Rohr auf $160\text{--}170^\circ$ erhitzt und der Rohrinhalt wie oben weiter verarbeitet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde das Carbostyrylderivat vom Schmp. $299\text{--}300^\circ$ erhalten. Die Schmelzpunktsbestimmung von Mischproben des nach den 4 geschilderten Methoden erhaltenen Carbostyrylderivates beweist dessen Identität. Als beste Darstellungsmethode ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidverbindung anzusehen, von den anderen 3 Methoden ist diejenige, bei der man von dem Ester ausgeht, die beste, diejenige, bei der man von der Säure ausgeht, die schlechteste. Daß aber auch im letzteren Falle, wenn auch in schlechterer Ausbeute, das Carbostyrylderivat entsteht, beweist, abgesehen von dem Schmelzpunkte, die Analyse.

0,1649 g gaben 0,3875 g CO_2 und 0,062 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,19	64,09 %
H	4,38	4,22 „

Natriumsalz des β (p)-Toluolsulfoncarbostyryls, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NSO}_3\text{Na}$. Die sauren Eigenschaften sind in diesem Derivate nur sehr schwach ausgeprägt, die basischen hingegen ganz erloschen. Weder in wäßrigem Ätzalkali noch in Mineralsäuren ist daher diese Verbindung löslich. Salze mit Mineralsäuren lassen sich überhaupt nicht darstellen, während die Darstellung des Natriumsalzes nur bei vollständigem Ausschluß von Wasser gelingt. Zu diesem Zwecke löst man das Carbo-

styrilderivat in der berechneten Menge Natriumäthylates, das man mittels absolutem Alkohol sich bereitet, durch gelindes Erwärmen auf. Diese Auflösung erfolgt schwieriger als bei dem entsprechenden Benzolderivat und beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann das Natriumsalz in Form einer gelblichweißen Masse ab.

0,2134 g gaben 0,0460 g Na_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,16	6,98 %.

β (p)-Toluolsulfoncarbostyryläthyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NSO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Den Äther kann man nur aus dem α -Chlor- β (p)-toluolsulfonchinolin durch Umsetzung mit Natriumäthylat erhalten. Zu diesem Zwecke erhitzt man es mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung 1—2 Tage im Rohr bei Wasserbadtemperatur, befreit den Rohrinhalt durch Abdampfen vom Alkohol, mazeriert den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisiert den so gewonnenen Äther aus Alkohol. Er bildet ein gelblichweißes, bei 207—207,5° schmelzendes Krystallpulver.

0,1192 g gaben 0,2884 g CO_2 und 0,0580 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,08	65,98 %
H	5,2	5,4 „

Ein Versuch, den Äthyläther des β (p)-Toluolsulfoncarbostyryls aus letzterem durch Einwirkung von Jodäthyl und Natriumäthylat zu erhalten, führte nicht zum Ziele, es wurde nach längerem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur das bei 300° schmelzende Carbostyryl zurückerhalten, was auch durch eine Analyse bestätigt wird.

0,0823 g gaben 0,1940 g CO_2 und 0,0312 g H_2O , entspr. 64,29 % C und 4,25 % (Theorie C = 64,19, H = 4,38 %).

Bei genanntem Versuche war allerdings nur gewöhnlicher Alkohol benutzt worden. Es ist möglich, daß, wenn man absoluten Alkohol anwendet, auch auf diesem Wege der Äther erhältlich ist.

β (p)-Toluolsulfon- α -chlorchinolin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NSO}_2\text{Cl}$. Die Darstellung dieses α -Chlorchinolinderivates bereitete im Gegensatz zu derjenigen des entsprechenden Benzolsulfon- α -chlor-

chinolins große Schwierigkeit und führte die Umsetzung des obigen Carbostyrils mit Phosphorpentachlorid nicht immer zu demselben Produkte. Die Versuche sind mit und ohne Druck, mit einem geringen und einem größeren Überschuß von PCl_5 in Gegenwart von wenig POCl_3 ausgeführt worden. Als die Versuche im Rohr durch 3—4 stündiges Erhitzen der Komponenten und in Gegenwart von etwas POCl_3 bei etwa 160° ausgeführt wurden, resultierte nach dem Zersetzen des erkalteten Rohrinhaltes mit Eiswasser ein anfangs klebriges, allmählich fest werdendes Produkt, das aus verdünntem Alkohol in langen feinen Nadeln, aus reinem Alkohol in gelblichen Nadeln erhalten wurde und nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. $178\text{—}179^\circ$ zeigte. Solche hochschmelzende Chlorprodukte zeigten einen höheren Chlorgehalt (12,8 bzw. 12,1% Cl) als die Theorie (11,17% Cl) verlangt. Durch häufiges Umkrystallisieren kommt man schließlich zu einem annähernd reinen Monochlorprodukt vom Schmp. $178\text{—}179^\circ$ (Analyse I). Reiner ist das Produkt, wenn man auf das Carbostyryl nur etwas mehr als die berechnete Menge PCl_5 und etwas POCl_3 ohne Druck einwirken läßt, nach vollendeter Umsetzung das POCl_3 verjagt und den Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Ein so vorbereitetes Produkt diente zur Analyse II.

I. 0,1411 g gaben 0,0656 g AgCl.
 II. 0,1577 g „ 0,0714 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	11,17	11,5	11,2 %.

Ein bei 132° schmelzendes Produkt mit sehr hohem Chlorgehalt wurde gewonnen, als das Carbostyryl mit einem großen Überschuß¹⁾ von Pentachlorid umgesetzt war.

I. 0,1836 g gaben 0,1504 g AgCl.
 II. 0,1681 g „ 0,1370 g AgCl.

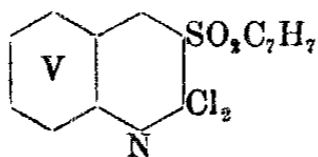
Berechnet für		Gefunden:	
	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NSO}_2\text{Cl}_2$:	I.	II.
Cl	20,15	20,27	20,16 %.

¹⁾ Der große Überschuß an PCl_5 wurde genommen, weil nach dem Zersetzen mit Eiswasser neben dem Chlorkörper immer Carbostyryl resultierte. Die Bildung des durch hydrolytische Spaltung entstandenen Carbostyrils wird vermieden, wenn man keinen Überschuß an PCl_5 nimmt und POCl_3 verjagt.

Bei einer anderen Versuchsreihe, gleichfalls mit großem Pentachloridüberschuß resultierte nach der Verarbeitung und Reinigung ein hellgelbes, gut krystallisierendes, bei 122—124° schmelzendes Produkt, dessen Analyse sogar noch einen höheren Chlorgehalt zeigte.

- I. 0,1011 g gaben 0,0921 g AgCl, entsprechend 22,54%.
 II. 0,1202 g „ 0,1080 g AgCl, „ 22,41 „.

Dieses von den Chlorderivaten am niedrigsten schmelzende Produkt zeigt sogar noch 2% Chlor mehr als obige Dichlorverbindung. Ob es sich hierbei um ein Produkt handelt, dessen Verunreinigung durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht oder schwierig zu beseitigen ist, blieb vorderhand unaufgeklärt, nachdem der richtige Weg zur Bereitung einer reinen Monochlorverbindung gefunden war. Aus den obigen Zahlen 20,27 bzw. 20,16% Cl sollte man schließen, daß vielleicht ein Di-



chlorderivat von vorstehender Formel (V) vorliege, das durch Ersatz des O in der tautomeren Form des Carbostyrils durch Cl₂ entstanden wäre. Um ein HCl-Additionsprodukt eines Monochlorderivates kann es sich nicht handeln, da bei Digestion des Dichlorderivates mit wäßrigem Ammoniak eine HCl-Abspaltung nicht nachzuweisen war. Daß überschüssiges Pentachlorid aus Hydrocarbostyril ein α, β -Dichlorchinolin erzeugt, hat A. v. Baeyer¹⁾ gezeigt, der mit der 7fachen Menge PCl₅ arbeitete. Ein analoger Fall kann in obigem Dichlorderivat nicht vorliegen, da in dem als Ausgangsmaterial angewandten Carbostyrilderivat bereits die β -Stellung durch SO₂C₇H₇ besetzt ist. Vielleicht ist das zweite Chloratom für das noch unbesetzte H-Atom der γ -Stellung eingetreten. Vorläufig hat sich die Untersuchung nur auf die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms in dem β -Toluolsulfon- α -chlorchinolin erstreckt und ist in letzterem das Chlor, wie oben schon gezeigt wurde, mittels Natriumäthylates gegen OC₂H₅ ersetzt worden.

¹⁾ Ber. 12, 1320 (1879).

Als letztes der in ihrem Verhalten gegen o-Nitro- und o-Amidobenzaldehyd studierten Nitrile wurde noch das p-Chlorbenzolsulfonacetonitril untersucht.

α (p)-Chlorbenzolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitril, $C_{15}H_9N_2SO_2Cl = (o)NO_2C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Cl)CN$. Aus o-Nitrobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril in alkoholischer Lösung mit Pyridin erhalten. Das aus der Lösung sich abscheidende, aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet lange weiße, bei 156° schmelzende Nadeln, die eine wollige Masse bilden. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

I. 0,1532 g gaben 0,2891 g CO_2 und 0,0387 g H_2O .

II. 0,1342 g „ 9,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	51,64	51,47	— %
H	2,6	2,83	— „
N	8,04	—	8,05 „

α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolin, erhalten durch Reduktion des α (p)-Chlorbenzolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitrils, $C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl$. Die Reduktion geschah analog den früheren Reduktionsversuchen, die Reinigung der Base durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Man erhält so das Amidochinolinderivat in gelben Prismen vom Schmp. 205° . Die Verbindung ist, wie der Schmelzpunkt einer Mischprobe zeigt, identisch mit dem aus o-Amidobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril erhaltenen Produkte und gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub deutlichen Chinolingeruch.

I. 0,1054 g gaben 0,2191 g CO_2 und 0,0339 g H_2O .

II. 0,1191 g „ 9,5 ccm N bei 23° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	56,5	56,7	— %
H	3,48	3,6	— „
N	8,8	—	9,1 „

α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolin, aus o-Amidobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril, $C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl$. Man löst 5,4 g des Nitrils und 3,0 g o-Amidobenzaldehyd in etwa 75 ccm Alkohol, gibt etwa 1 ccm

Natronlauge (7 %) zu und erhitzt die nunmehr goldgelb gefärbte Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbade. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet lange, citronengelbe Prismen vom Schmp. 205°. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

- I. 0,1781 g gaben 0,3700 g CO₂ und 0,0620 g H₂O.
- II. 0,1968 g „ 14,7 ccm N bei 18° und 757 mm.
- III. 0,2478 g „ 0,1102 g AgCl.
- IV. 0,1794 g „ 0,1336 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	56,5	56,65	—	—	— %
H	3,5	3,9	—	—	— „
N	8,8	—	8,7	—	— „
Cl	11,13	—	—	10,99	— „
S	10,05	—	—	—	10,23 „

Chlorhydrat, C₁₅H₁₁N₂SO₂Cl.HCl, wird beim Erhitzen der Chinolinbase mit konzentrierter Salzsäure gewonnen und scheidet sich aus der erkaltenden Lösung in weißen, sehr feinen Nadeln aus, die eine wollige Masse bilden.

0,1209 g gaben 0,0970 g AgCl (nach Carius).

	Berechnet auf Gesamtchlor:	Gefunden:
Cl	19,97	19,85 %

Nitrat, C₁₅H₁₁N₂SO₂Cl.HNO₃, analog den früher beschriebenen Nitraten bereitet. Weiße dünne Nadeln, die eine wollige Masse darstellen. Wird durch Waschen mit Wasser zersetzt.

0,1551 g gaben 15,0 ccm N bei 18,5° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,02	11,28 %

Saures Sulfat, C₁₅H₁₁N₂SO₂Cl.H₂SO₄. Übereinstimmend hinsichtlich Darstellung und Eigenschaften mit den entsprechenden früher beschriebenen Sulfaten. Feine weiße Nadeln. Bestimmt wurde in dem Sulfat nur der Schwefel der angelagerten Schwefelsäure in einer NH₃-Digestion.

0,1913 g gaben 0,1058 g BaSO₄.

	Berechnet auf S der addierten H ₂ SO ₄ :	Gefunden:
S	7,7	7,6 %

Saures Oxalat, $C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl.(COOH)_2$, analog den früheren Oxalaten bereitet. Weiße Nadeln, die beim Waschen mit Wasser sich zersetzen.

0,1856 g gaben 0,3389 g CO_2 und 0,0556 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	49,93	49,8 %
H	3,2	3,35 „

Doppelsalze wurden von obiger Base nicht dargestellt, da durch die vorgenannten Salze der Beweis zur Genüge erbracht ist, daß das α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolin basischer Natur ist.

β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryl, $C_{15}H_{10}NSO_3Cl$, wird bei Einwirkung einer wäßrigen Natriumnitritlösung auf die Eisessiglösung des α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolins als ein in gelben Prismen krystallisierendes Produkt erhalten. Dasselbe schmilzt bei 287° , ist schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig und wird am besten aus letzterem krystallisiert.

- I. 0,2040 g verloren bei 105° 0,0330 g, entspr. 16,18 %.
 II. 0,1578 g „ bei 105° 0,0258 g, „ 16,35 „.

Ob es sich bei diesem Gewichtsverlust um Krystallessigsäure oder um Krystallwasser handelt, ist nicht festgestellt. Eine Verbindung $C_{15}H_{10}NSO_3Cl + CH_3COOH$ würde für 1 Mol. abgespaltene Essigsäure einen Gewichtsverlust von 15,81 % verlangen, während bei Annahme von 3 Mol. H_2O ein Gewichtsverlust von 14,5 % und von $3\frac{1}{2} H_2O$ ein solcher von 16,5 % sich ergeben mußte.

Die nachstehenden Analysen sind mit dem bei 105° getrockneten Produkte ausgeführt.

- I. 0,1320 g gaben 0,2723 g CO_2 und 0,038 g H_2O .
 II. 0,1675 g „ 6,2 ccm N bei 17° und 750 mm.
 III. 0,1710 g „ 0,1264 g $BaSO_4$.
 IV. 0,1710 g „ 0,0780 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	56,33	56,26	—	—	— %
H	3,15	3,22	—	—	— „
N	4,38	—	4,3	—	— „
S	10,01	—	—	10,15	— „
Cl	11,1	—	—	—	11,28 „

β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryl aus o-Amidobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonessigester. Zur Gewinnung des Carbostyrylderivates erhitzt man die genannten Komponenten im Rohr mehrere Stunden auf 170°, zieht nach vollendeter Umsetzung den erkalteten Rohrinhalt mit warmem Alkohol aus und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig. Der Schmelzpunkt wurde bei 286° gefunden, also 1° tiefer als die gleiche auf anderem Wege bereitete Verbindung zeigte. Zur Analyse diente das bei 105° getrocknete Produkt.

0,1264 g gaben 0,2603 g CO₂ und 0,0373 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,33	56,17 %
H	3,15	3,3 „

In dem angeführten Carbostyrylderivate ist der basische Charakter des Chinolins nicht mehr nachweisbar und der saure Charakter, veranlaßt durch die α -ständige Hydroxylgruppe nur sehr schwach ausgeprägt, so daß ein Natriumsalz nur bei Wasserausschluß erhältlich ist.

Natriumsalz des β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryls, C₁₅H₉NSO₃ClNa. Dieses Salz wird analog den früher beschriebenen Natriumsalzen unter Benutzung von absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung in Form eines gelblichweißen amorphen Pulvers erhalten.

0,2347 g gaben 0,0497 g Na₂SO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,73	6,84 %

β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryläthyläther, C₁₇H₁₄NSO₃Cl. Diesen Carbostyryläther gewinnt man aus dem β (p)-Chlorbenzolsulfon- α -chlorchinolin und absolut alkoholischem Natriumäthylate unter Druck. Nach etwa eintägigem Erhitzen im Wasserbade ist die Reaktion vollendet, der Alkohol des Rohrinhaltes wird verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser mazeriert und schließlich aus Alkohol krystallisiert. Man erhält den Äther in Form feiner weißer, bei 173° schmelzender Nadeln.

0,1359 g gaben 0,2911 g CO₂ und 0,0528 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,69	58,43 %
H	4,06	4,35 „

β (p)-Chlorbenzolsulfon- α -chlorchinolin,
 $C_{15}H_9NSO_2Cl_2$, diese Chlorverbindung gewinnt man in guter Ausbeute, wenn man das β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryl in Gegenwart von wenig Tropfen Phosphoroxychlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid etwa 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann, wenn alles zusammengeschmolzen und die HCl-Entwicklung so gut wie beendet ist, das Oxychlorid durch Weglassung des Kühlers verdunstet und den Rückstand einige Male aus Alkohol kristallisiert. So erhält man die Chlorverbindung in Form feiner Nadeln von Elfenbeinfarbe vom Schmp. 170°.

0,1216 g gaben 0,1015 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	20,98	20,65 % .

Für die Reaktionsfähigkeit des in α -Stellung im Pyridinkern befindlichen Chloratoms spricht die oben angeführte Darstellung des Carbostyrylätthers. Daß aber dieses Chlor auch durch andere Gruppen ersetzbar ist, zeigt die Umsetzung der Chlorverbindung mit KSH.

β (p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyryl, $C_{15}H_{10}NS_2O_2Cl$. In nicht ganz reinem Zustande wurde diese Verbindung erhalten, als obige Chlorverbindung mit der berechneten Menge absolut alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung etwa 1 Tag im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt, der Rohrinhalt durch Abdunsten von Alkohol befreit, der Rückstand mit kaltem Wasser mazeriert und der unlösliche Anteil in wäßriger, gelinde erwärmter Natronlauge gelöst und durch Ansäuern wieder gefällt wurde. Die Löslichkeit des Thiocarbostyryls in wäßriger Lauge zeigt, daß durch den Ersatz des Sauerstoffs im Carbostyryl durch Schwefel der saure Charakter eine wesentliche Steigerung erfahren hat. Das Thiocarbostyrylderivat bildet ein gelb gefärbtes amorphes, in Alkohol leicht lösliches Produkt, das schwer zu reinigen war und deshalb in seinen Methyläther übergeführt wurde.

β (p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyrylmethyläther, $C_{16}H_{12}NS_2O_2Cl$. Zu diesem Methyläther gelangt man, wenn man das obige Thiocarbostyryl in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Methylsulfat schüttelt. Es tritt erst Trübung, dann

Abscheidung eines aus körnerähnlichen Klümpchen bestehenden Niederschlages ein. Aus Alkohol erhält man schließlich den Methyläther in langen feinen gelben, in Alkohol relativ schwer löslichen Nadeln vom Schmp. 194°.

0,0751 g gaben 0,1510 g CO₂ und 0,0264 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,92	54,84 %
H	3,43	3,93 „

Wie weit sich die Austauschbarkeit des α -Chloratoms in dem oben angeführten β -(p)-Chlorbenzolsulfon- α -chlorchinolin auf andere Gruppen noch erstreckt, ist Gegenstand einer weiteren, bisher schon in Angriff genommenen Untersuchung.

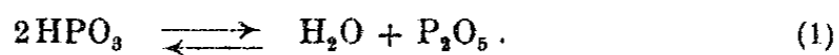
Die Rolle des Phosphorpentoxyds bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther.

Von

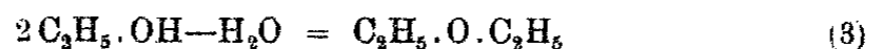
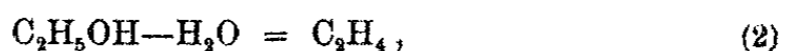
D. Balarew.

(Eingegangen am 24. Juli 1922.)

Nef¹⁾ hat gefunden, daß beim Überleiten von Alkohol- und Ätherdämpfen über auf 300—500° erhitztes Phosphor-pentoxyd unter Abspaltung von Wasser Alkylene entstehen. Ich legte mir die Frage vor: „Welche Rolle spielt das Phosphor-pentoxyd bei dieser Reaktion?“ Meine Untersuchungen über das Verhalten der Metaphosphorsäure bei höherer Temperatur haben gezeigt, daß diese Säure schon unter 300° dissoziiert²⁾; sie besitzt also eine bedeutende Wasserdampfspannung:



Somit kann das Pentoxyd bei hoher Temperatur nicht mehr als stark wasserentziehendes Mittel wirken. Andererseits sprechen manche Tatsachen dafür, daß das Wasser in den Molekülen der heißen Alkoholdämpfe eine beträchtliche Dampfspannung besitzt; somit ist es überhaupt nicht notwendig, die Anwesenheit eines wasserentziehenden Mittels für die Prozesse anzunehmen, die bei diesen Bedingungen z. B. nach den Gleichungen



verlaufen.

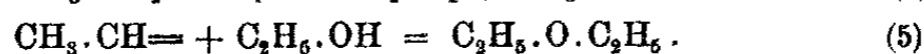
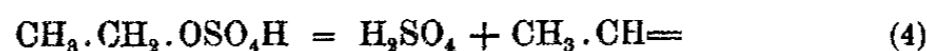
Zu diesen Tatsachen gehört die folgende: Schon Erlenmeyer³⁾ hat beim Erhitzen von Äther mit Wasser und einer Spur von Schwefelsäure im geschlossenen Rohr festgestellt, daß die Reaktion 3 umkehrbar ist, und daß bei Erhöhung der

¹⁾ Ann. Chem. 318, 219 (1901).

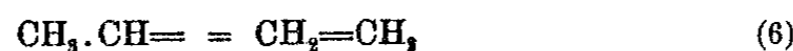
²⁾ Z. f. anorg. und allgem. Chem. 102, 34 (1918).

³⁾ Ann. Chem. 162, 374 (1872).

Temperatur von etwa 160 auf 230° die Richtung der Reaktion nach links geht, indem beträchtliche Mengen von Alkohol in Äther übergehen. Aus der Existenz dieses Gleichgewichts kann man schließen, daß im überhitzten Alkohol das Wasser eine Dampfspannung besitzt, die der des reinen Wassers bei der in der Röhre herrschenden Temperatur naheliegt. Viele Beobachtungen sprechen auch dafür, daß der Entstehung des Äthers eine Dissoziation unter Bildung einer Äthylidengruppe vorausgeht, und daß diese Gruppe unter bestimmten Bedingungen ein zweites Molekül Alkohol zu addieren vermag:



Liegen die Bedingungen anders, so findet diese Addition nicht statt, sondern es bildet sich Äthylen (Gleichung 6). Wir müssen annehmen, daß auch bei diesem Zerfall des Alkohols zu Äthylen



das Wasser im Alkohol eine große Dampfspannung besitzt.

Der gleiche Schluß gilt auch wahrscheinlich für den direkten Zerfall nach Gleichung (2) (entsprechend den Anschauungen von Nef).

Der Annahme dieser starken Dampfspannung in den Molekülen des Alkohols widerspricht anscheinend die Beobachtung, daß bei mäßiger Erhitzung von Alkoholdämpfen die Abspaltung von Wasser nicht mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Die Abspaltung beginnt entweder erst bei sehr hoher Temperatur, oder sie bedarf eines Katalysators, wie z. B. Phosphor-pentoxyd, um schon bei tiefer Temperatur merklich zu werden.

Daß das Phosphor-pentoxyd als Katalysator wirkt, geht daraus hervor, daß seine Masse nicht in einem molekularen Verhältnis zu der des zersetzten Alkohols steht.

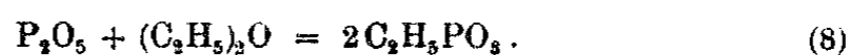
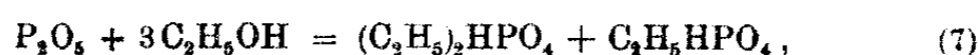
So haben mir einige Vorversuche gezeigt, daß beim Leiten von Alkoholdämpfen über 4 g auf 250° erhitztes Pentoxyd nicht die äquivalente, sondern eine beliebig große Menge von Äthylen gebildet wird. In dem Rohr hinterbleibt eine wäßrige Lösung von Phosphorsäure und Äthylphosphaten, aus der man beim Erhitzen neben Äthylen, Äther und Wasser abdestillieren vermag. Schon dieser Umstand spricht dafür, daß unter diesen

Bedingungen weder eine der hydratischen Phosphorsäuren (Meta-, Pyro- und Ortho-), noch das Pentoxyd eine wasser-
abspaltende Wirkung im engeren Sinne besitzen.

Den Verlauf der Reaktion zwischen Phosphorpen-
toxyd und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur kann man genau ver-
folgen und es war zu erwarten, daß zwischen diesem und der
bei hoher Temperatur vor sich gehenden Bildung von Äthylen
ein Zusammenhang bestand. Diesen festzustellen, ist der Zweck
der nachstehend mitgeteilten Untersuchung.

Aus der Literatur ergibt sich, daß Phosphorpen-
toxyd und seine Hydrate mit Alkohol und Äther folgendermaßen rea-
gieren:

a) Bei gewöhnlicher Temperatur addiert sich das Phosphor-
pen-
toxyd an Alkohol¹⁾ und Äther²⁾ nach folgenden Gleich-
ungen:



b) Bei Temperaturen über 100° zerfallen die nach Gleich-
ung (7) entstehenden sauren Phosphate unter Bildung von
Äthylen und einer destillierbaren Flüssigkeit.

c) Äthylmetaphosphat zerfällt über 100° glatt nach der
Gleichung³⁾:



d) Die sauren Ester der Phosphorsäuren bilden beim Er-
wärmen gewöhnlich mit überschüssigem Alkohol Äther.

Ich prüfte zuerst genauer den Gang der Reaktion zwischen
Phosphorpen-
toxyd und Äthylalkohol bei gewöhnlicher Tem-
peratur.

Cavalier (a. a. O.) gab zu einer Mischung von Alkohol
und Äther portionsweise P_2O_5 und schloß aus den dabei er-
haltenen Produkten, daß eine Addition nun nach Gleichung (7)
vor sich ginge. Eine Reihe von Versuchen hat mir jedoch
gezeigt, daß der Additionsprozeß viel komplizierter verläuft.
Bei diesen Versuchen habe ich folgendes beobachtet:

¹⁾ Cavalier, Ann. chim. phys. [7] 18, 449 (1899).

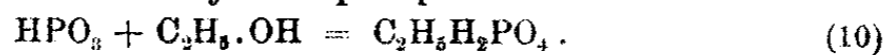
²⁾ Langfeld, Ber. 43, 1658 (1910).

³⁾ Balarew, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 99, 791 (1917).

I. Beim allmählichen Eintragen von P_2O_5 in ein Gemisch von absolutem Alkohol und Äther bildet sich Metaphosphorsäure, die sich dann langsam in der Mischung auflöst.

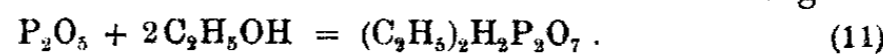
Versuch: Die unter diesen Bedingungen entstehende teigige Masse wurde auf einem Filter gesammelt, in Wasser gelöst und mit Baryt neutralisiert (Indikator, Phenolphthalein). Nach dem Trocknen ergab die amorphe Fällung 46,02 und 45,98 % Ba; berechnet für $Ba(PO_3)_2$: 46,44 % Ba.

II. Beim Auflösen von Metaphosphorsäure in absolutem Alkohol entsteht Monoäthylorthophosphat:



Versuch: Metaphosphorsäure wurde aus Orthosäure durch starkes Erhitzen hergestellt, mit absolutem Alkohol übergossen, nach 24 stündigem Stehen die alkoholische Lösung mit Baryt neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol gefällt. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt 50,02 % und 49,83 % Ba; berechnet für $BaC_2H_5PO_4$ 51,89 % Ba.

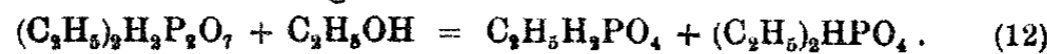
III. Ein intermediäres Produkt der Reaktion ist Diäthylpyrophosphat, das sich wahrscheinlich nach der Gleichung



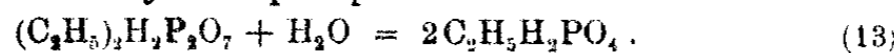
bildet.

Versuch. Das alkoholisch-ätherische Filtrat von Versuch I wurde mit Baryt neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol von 96 % gefällt. Der getrocknete Niederschlag enthielt 41,68 %, bei einer anderen Darstellung 44,54 % Ba. Engt man das zugehörige Filtrat auf dem Wasserbade ein, so krystallisiert $Ba(C_2H_5)_2P_2O_7$ (gef. Ba 35,98 %, ber. 36,93 %). Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Stehen das gleiche Pyrophosphat, aber in amorphem Zustande aus; gef. Ba 35,92 %.

IV. Läßt man die Lösung, die beim Versetzen von Pentoxyd mit Alkohol sich bildet, längere Zeit stehen oder erwärmt man sie, so vermindert sich die Menge des Diäthylpyrophosphats zugunsten des Monoäthylorthophosphats, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Beim Erwärmen des Diäthylpyrophosphats mit Wasser addiert es, wie Langfeld (a. a. O.) gefunden hat, ein Mol. H_2O und geht in Monoäthylorthophosphat über:



Die bei Versuch III erhaltenen Fällungen von 41,65% und 44,54% Ba-Gehalt sind wahrscheinlich Gemische von monoäthyl-orthophosphorsäurem und diäthylpyrophosphorsäurem Barium.

Cavalier hat die Diäthylpyrophosphorsäure übersehen, weil er die Lösung der sauren Phosphorsäureester vor dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat erwärmt; aus meinen Versuchen ergibt sich, daß dabei die sauren Ester der Orthophosphorsäure entstehen.

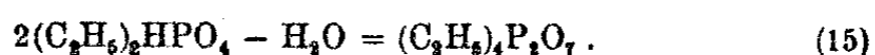
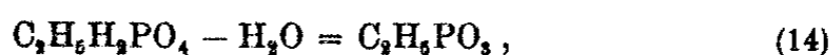
Versuche zur Feststellung, ob sich in der Addition von Alkohol nach Gleichung (12) intermediär ein Ester der Diphosphorsäure, $(C_2H_5)_3H_3P_2O_8$, bildet, haben kein eindeutiges Ergebnis gezeitigt.

V. Bei der Reaktion zwischen P_2O_5 und Alkohol entstehen auch neutrale Ester.

Versuch. Ein Teil der nach Versuch I erhaltenen alkoholisch-ätherischen Lösung wurde mit entwässerter Soda neutralisiert, mit viel Äther vermischt, filtriert und die Lösung im Vakuum verdampft. Dabei hinterblieb ein in Wasser unlösliches neutrales Öl.

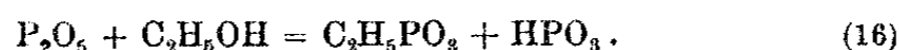
VI. Die bei der Reaktion sich bildende Metaphosphorsäure und ihr Ester entsteht zum Teil durch Umsetzung von sauren Orthophosphaten mit noch nicht in Reaktion getretenem Phosphorsäureanhydrid.

Versuch. Zu einem Gemisch von $(C_2H_5)_2HPO_4$ und $C_2H_5H_2PO_4$, das aus Phosphoroxchlorid und Alkohol gewonnen war, wurde P_2O_5 zugegeben. Dabei erhielt man Metaphosphorsäure, ihren Äthylester (löslich in Chloroform, unlöslich in Äther) und Äthylpyrophosphat. Das letztere wurde nachgewiesen, indem der Metaester durch Fällen mit Äther entfernt wurde; beim Verdunsten der chloroform-ätherischen Lösung hinterblieb ein neutrales Öl, das beim Erhitzen am Rückflußkühler auf 215° in HPO_3 , Äthylen und Triäthylphosphat¹⁾ zerfiel. Somit hatte das Pentoxyd den sauren Phosphaten Wasser entzogen nach den Gleichungen:



¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 88, 145 (1914).

VII. Es sollte festgestellt werden, ob Phosphorpentoxyd mit Alkohol reagiert nach der Gleichung:



Versuch. Das Pentoxyd wurde in dünner Schicht ausgebreitet und Alkohol derart aufgetropft, daß jeder Tropfen auf frisches Pentoxyd fiel und schließlich dieses im Überschuß blieb. Der resultierende Teig gab an Chloroform fast keinen Metaphosphorsäureester ab.

Die Reaktion nach Gleichung (16) verläuft also nicht in meßbarer Weise.

Die Versuche I—VII beweisen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorpentoxyd und Alkohol sich in verschiedener Weise verbinden, und daß einige der Produkte noch weiterhin Alkohol mit meßbarer Geschwindigkeit zu addieren vermögen. Die Menge der dabei stets auftretenden Metaphosphorsäure steht in keinem äquivalenten Verhältnis zu den anderen Produkten. Auch einige andere dabei beobachtete Reaktionen müssen noch unaufgeklärt gelassen werden, bis die Ester der Pyrophosphorsäure, der Polymetaphosphorsäuren und Polyphosphorsäuren genau charakterisiert sind.

Aus der zu Beginn dieser Arbeit geäußerten Ansicht über die Wasserdampfspannung in dem Alkoholmolekül muß man folgern, daß diese Dampfspannung auch bei gewöhnlicher Temperatur bereits merklich ist. Ich habe daher geprüft, ob Phosphorpentoxyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur aus Alkohol Äthylen oder Äther zu bilden vermag.

VIII. Aus mit Eis gekühltem absoluten Alkohol entsteht durch P_2O_5 weder Äthylen noch Äther in meßbarer Menge, wie verschiedene Versuche beweisen.

Ebensowenig erhält man diese Produkte, wenn man auf einen Überschuß von Pentoxyd Alkohol auftropft.

IX. Ebenso ergebnislos verläuft der Versuch, wenn man den Alkohol vorher mit Benzin verdünnt, so daß die Menge des mit P_2O_5 in Berührung kommenden Alkohols noch kleiner ist.

X. Läßt man Alkoholdämpfe langsam zu Pentoxyd, das in einem Exsiccator enthalten ist, treten, so bildet sich gleichfalls weder Äther noch Äthylen. Das erhaltene Gemisch ist reich an Metaphosphorsäure.

Somit ist unter den von mir gewählten Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur keine Rede von Wasserabspaltung aus Alkohol; nur Addition findet statt.

XI. Leitet man Alkoholdämpfe über P_2O_5 , das in einem Rohr auf $120-160^\circ$ erwärmt wird, so entwickelt sich Äthylen in beliebigen Mengen, zugleich entstehen Meta-, Pyro-, Orthophosphorsäure und eine wäßrige Lösung der letzteren, und im Kühler kondensiert sich eine Mischung von Äthylphosphaten; daß dabei auch Wasser und Äther destillieren, ist bereits bei den Vorversuchen (S. 369) erwähnt.

Nef hat festgestellt, daß bei $300-500^\circ$ die Dämpfe einiger höheren Alkohole in ähnlicher Weise durch P_2O_5 zersetzt werden.

Die Reaktion zwischen Phosphorpentoxyd und Alkohol ist somit folgende:

Bei Temperaturen unter 100° addiert sich Alkohol an P_2O_5 unter Bildung von sauren Estern der Pyro-, Ortho- und vielleicht auch der Metaphosphorsäure. Bei etwas über 100° zerfällt der Alkohol, es entsteht Äthylen, das von verhältnismäßig reichlichen Mengen von Äthylphosphatdämpfen begleitet ist. Die Bildung von Äthylen hört nicht etwa auf, wenn die Hydratation des Anhydrids bis zur Metaphosphorsäure gediehen ist, sondern geht weiter, bis eine wäßrige Lösung der Ortho-Säure vorliegt. Dann beginnt die Entwicklung von Äther- und Wasserdämpfen. Je höher die Temperatur, um so geringer ist die Wasseraufnahme des P_2O_5 . Wir müssen annehmen, daß auch bei höherer Temperatur keine direkte Wasserabspaltung aus dem Alkohol vor sich gehen wird, sondern es wird ihr eine Addition zu sauren Äthylphosphaten vorausgehen. Die Unbeständigkeit dieser Ester erklärt die Bildung von Äthylen (s. 9, S. 370), die bei höherer Temperatur mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit verläuft. Zwar läßt sich diese Schlußfolgerung nicht direkt experimentell beweisen, dafür spricht aber der Umstand, daß das Äthylen, besonders bei nicht zu hoher Temperatur, von erheblichen Mengen von Äthylphosphaten begleitet ist, die sich keinesfalls aus destillierenden Hydraten des Phosphorsäureanhydrids gebildet haben können.

Mit der Steigerung der Temperatur verringert sich naturgemäß die Additionsfähigkeit von Alkohol an P_2O_5 , gerade wie das mit den für Wasser der Fall ist; trotzdem zeigen die

Nefschens Versuche, daß P_2O_5 bei 300—500° die Aufspaltung des Alkohols bewirkt.

Bei einer unvollkommenen Wärmezersetzung der intermediär aus P_2O_5 und Alkohol entstehenden Stoffe ist die Erklärung der katalytischen Rolle des Pentoxyds einfach. Wie soll man sie aber erklären für den Temperaturbereich, in dem die Dissoziation vollständig ist, so daß sich also auch keine Verbindungen der beiden Komponenten bilden können?

Ich meine, daß man auch in diesem Falle die katalytische Wirkung in Zusammenhang mit der Verbindungsfähigkeit der beiden Stoffe setzen muß. Es bleiben doch auch im Gaszustand die Anziehungskräfte, die wir bei flüssigem Aggregatzustande beobachten, erhalten und so werden sich auch an der Oberfläche des heißen P_2O_5 die Moleküle des Alkohols anders verhalten als z. B. die von Kohlenwasserstoffen. Es bilden sich eben an der Oberfläche komplexe Systeme, die zwar keine bestimmten Verbindungen darstellen, aber eine Dampfspannung seiner Bestandteile und eine Zersetzlichkeit besitzen, die von der des reinen Alkohols verschieden sind. Das Resultat dieser Verschiedenheit ist die Zersetzung des Alkohols.

Der Einfluß der hohen Temperatur auf die P_2O_5 -Katalyse des Alkohols äußert sich dann so, daß die Menge der destillierenden Phosphorsäureester immer geringer wird; während die Affinität des P_2O_5 zum Wasser die Zersetzung erleichtert, zerfällt Metaphosphorsäure bei den genannten Temperaturen doch nur zum Teil, die hauptsächliche Wirkung des P_2O_5 beruht auch auf ihrer Verbindbarkeit mit Alkohol.

Wie verläuft nun in Wirklichkeit die Umsetzung von P_2O_5 und C_2H_5OH bei höherer Temperatur? Manche Beobachtungen sprechen dafür, daß bei gewöhnlicher Temperatur aus P_4O_{10} und Alkohol noch mehr Produkte entstehen als bisher exakt nachgewiesen werden konnten. Die Bildungen und Existenzbedingungen solcher intermediärer Verbindungen werden aber mit steigender Temperatur sich individuell ändern und es können dann solche auftreten, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig sind. Man kann daher nicht sicher behaupten, daß die bei niedriger Temperatur beobachteten sauren Äthylphosphate auch Zwischenprodukte der Reaktion bei hoher Temperatur sind.

Man muß dabei noch folgendes im Auge behalten. Der Bildung einer chemischen Verbindung gehen verschiedene physikalische Prozesse voraus, die auf der verschiedenartigen Anziehung der Moleküle und Atome der reagierenden Substanzen beruhen; jedes intermediäre System besitzt abweichende Spannungen seiner Bestandteile und eine spezifische Zersetzlichkeit. Es ist daher möglich, daß, auch wenn die Bedingungen für ein bestimmtes System gegeben sind, seiner Entstehung die mehr oder minder vollkommene Zersetzung anderer Systeme vorausgeht.

Nef hat beobachtet, daß heißes Pentoxyd auch Äthern Wasser zu entziehen vermag. Es ist anzunehmen, daß dieser Reaktion gleichfalls Additionen vorausgehen. Eigene Versuche haben mir gezeigt, daß Phosphorpenoxyd und Äthyläther sich bei gewöhnlicher Temperatur addieren, und daß diese Reaktion durch Erwärmen beschleunigt wird (Gl. 8); über 100° zerfällt der gebildete Metaester nach Gleichung (9).

Die Metaphosphorsäure und ihre Hydrate haben auch Affinität zu Wasser und Metalloxyden wie das Anhydrid. Da ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Verbindungsfähigkeit auch gegenüber Alkoholen und Äthern zutage tritt. Dadurch erklärt sich die katalytische Wirkung der Metasäure und ihrer Hydrate bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther. Die Bildung eines Esters aus Metaphosphorsäure und Äthylalkohol habe ich experimentell bewiesen.

Über 400° kann sich die Metasäure nicht hydratisieren; ihre Reaktion ist dann rein katalytisch: man erhält beim Überleiten von Alkoholdämpfen Äthylen und Wasser.

Zusammenfassung.

Ich habe festgestellt:

1. Heiße Alkoholdämpfe haben beträchtliche Wasserdampfspannung, sie werden durch P_2O_5 katalytisch zersetzt.
2. Bei gewöhnlicher Temperatur addieren sich P_2O_5 und Alkohol. Die Reaktion ist recht kompliziert, indem dabei mindestens HPO_3 , $(C_2H_5)_2H_2P_2O_7$, $C_2H_5H_2PO_4$, $(C_2H_5)_2HPO_4$, einige neutrale Ester und vielleicht noch andere Äthylphosphate entstehen.

3. Metaphosphorsäure addiert Alkohol zu $C_2H_5H_2PO_4$.

4. P_2O_5 wirkt wasserabspaltend auf $C_2H_5H_2PO_4$ und $(C_2H_5)_2HPO_4$, so daß dabei $C_2H_5PO_3$ und $(C_2H_5)_4P_2O_7$ entstehen.

5. Die katalytische Wirkung des P_2O_5 bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther steht im Zusammenhang mit seiner Verbindungsfähigkeit mit den Alkylhydraten und Alkyloxyden.

Somit liegt hier ein Beispiel von Reaktionen vor, die je nach Umständen entweder nach stöchiometrischen Verhältnissen oder rein katalytisch verlaufen. Der Übergang von der einen zur anderen vermag uns einen Einblick in das Wesen der Katalyse zu gewähren.

Sofia, Chemisches Institut der Universität.





Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1921/22.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 103 und 104.

Autorenregister.

- B**alarew, D., Die Rolle des Phosphorpentoxyds bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol u. Äther 104, 368.
- Baru**, R., s. B. M. Margosches.
- Bollmann**, M., s. O. Fischer.
- Bolte**, F., s. Tröger, J.
- Brand**, K., u. H. Collischonn, Über Pyrogallol - dimethyläther-1,3 103, 329.
- Bredt**, J., Über Camphen-epi-sec-carbonsäure, ihre Entstehung aus Bornylen-epi-carbonsäure u. ihre Umwandlung in sec- β -Hydroxycamphan-epi-carbonsäure und δ -Hydroxycamphan - epi - carbon-säure (ortho- und para-Borneol-carbonsäure) 104, 1.
- Bucherer**, H. Th., u. Rudolf Wahl, Über die 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) und ihre Derivate 103, 129; über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 9. Mitt. 103, 253.
- Bucherer**, H. Th., u. W. Zimmermann, Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 10. Mitt. 103, 277.
- Bygdén**, A., Nochmals über die Darstellung von Brommethyl 104, 285.
- Collischonn**, H., s. K. Brand.
- Dilthey**, W., Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. IV 104, 28.
- Dubsky**, J. V., Die Affinitätsab-sättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbb. höherer Ordnung. III. Mitt. (Experimentell ausgeführt von P. Aptekmann) 103, 109.
- Dunkel**, R., s. J. Tröger.
- Dützmänn**, A., s. F. Straus.
- Eckert**, A., u. R. Endler, Chlorierung des Hydrochinons 104, 81.
- Eckert**, A., Fritz Seidel u. G. Endler, Über Phenylcarbazol 104, 85.

- Eckert, A., u. G. Endler, Über hochkondensierte Derivate des Xanthon 104, 91.
- Eirich, L., s. H. Finger.
- Elbs, K., u. Fr. Schliephake, Über Azopikrinsäure (2, 2', 4, 4'-6, 6'-Hexanitro-5, 5'-dioxazobenzol) 104, 282.
- Endler, G., s. A. Eckert.
- Endler, R., s. A. Eckert.
- Finger, H., u. L. Eirich, Neue Synthese von hydroxylierten Benzoylameisensäuren 103, 249.
- Fischer, O., Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminoazokörpern mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukts (I) 104, 102.
- Fischer, O., u. M. Bollmann, Beiträge zur Bildung und Eigenschaften des Fluoresceins 104, 123.
- Fischer, O., u. H. Kracker, Synthese von N-Anilidonaphtimidazolen und Anilinbasen 104, 118.
- Fischer, O., u. W. Meier, Einwirkung von gewissen Aldehyden auf p-Toluolazo- β -naphtylamin u. o-Aminoazotoluol 104, 106.
- Fischer, O., und H. Schwappacher, Benzolazo- β -naphtylamin und Aldehyde 104, 112; Orthotoluolazo- β -naphtylamin u. Aldehyde 113.
- Franzen, H., u. G. Stäuble, Über die Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten 103, 352.
- Heiduschka, A., u. P. Roser, Über die Zusammensetzung des Buchenkernöles (Oleum fagi silvaticae) 104, 137.
- Heuser, E., Beiträge zur Kenntnis der Pentosane 103, 69; E. Heuser u. M. Braden, Die Darstellung des Xylans 103, 69; E. Heuser u. E. Kürschner, Die Hydrolyse des Xylans 103, 75; 104, 80; E. Heuser u. M. Braden, Reinheitsgrad des Xylans aus Strohzeilstoff 104, 259; E. Heuser u. L. Brunner, Hydrolyse des Xylans mit verdünnten Säuren 264.
- Hoffmann, K., s. B. Rassow.
- Hüchel, W., Die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion 103, 241.
- Kiel, Fr., s. H. Meerwein.
- Klösgen, G., s. H. Meerwein.
- Köppen-Kastrop, P., s. J. Tröger.
- Kötz, A., Gleichzeitige Reduktion u. Oxydation. Kötz, A., u. H. Rathert, Überführungen von Halogenaldehyden über Ketone in Aldehyde u. Säuren 103, 227.
- Kracker, H., s. O. Fischer.
- Margosches, B. M., u. R. Baru, Über Kohlenwasserstoff- u. Kohlenstoffchloride. II. Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- u. Perchloräthylens 103, 216.
- Mauthner, F., Die Synthese aromatischer Ketone mit Hilfe der gemischten zinkorganischen Verbindungen 103, 391; über neue Synthesen der Isoferulasäure 104, 132.
- Meerwein, H., Fr. Kiel, G. Klösgen u. E. Schoch, Über bicyclische und polycyclische Verbb. mit Brückenbindung 104, 161.
- Meerwein, H., u. J. Schäfer, Über die wechselseitige Umwandlung von Verbb. mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoffring 104, 239.
- Meier, W., s. O. Fischer.
- Menzel, W., s. J. Tröger.
- Mohr, E., Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle 103, 316.
- Müller, E., Berlinerblau u. Turnbullsblau. V. 104, 241.
- Rassow, B., u. K. Hoffmann, Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle 104, 207.
- Rathert, H., s. A. Kötz.
- Schäfer, J., s. H. Meerwein.
- Schliephake, Fr., s. K. Elbs.
- Schoch, E., s. H. Meerwein.
- Schwappacher, H., s. O. Fischer.
- Schwenk, Erw., Über eine Kondensationsreaktion der Ameisen-

- säure 103, 103; Darstellung von Oxyanthrachinonen aus Nitroanthrachinonen 103, 106.
Seidel, F., s. A. Eckert.
Stäuble, G., s. H. Franzen.
Straus, F., u. A. Dützmann, Zur Kenntnis ionogen gebundener Halogenatome; Mitt. über Dibenzalacetone und Triphenylmethan 103, 1.
- T**rautz, M., u. K. Winkler, Die Reindarstellung des Trimethylens 104, 37; die Reindarstellung des Propylens 44; die Geschwindigkeit von Ringsprengungen in Gasen. Trimethylenisomerisation 53.
- Tröger, J., u. Fr. Bolte, Synthese von Benzo- α -pyronderivaten und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verbb. 103, 163.
- Tröger, J., u. R. Dunkel, Synthese von Arylsulfonderivaten von Naphto- α -pyronen, Oxynaphto- α -pyronen u. Trioxybenzo- α -pyronen 104, 311.
- Tröger, J., und P. Köppen-Kastrop, Synthesen von α - und β -substituierten Chinolinen 104, 335.
- Tröger, J., u. W. Menzel, Aufbau von β -arylsulfonierten Chinolinen mit einer Seitenkette in α -Stellung 103, 188.
- W**ahl, R., s. H. Th. Bucherer.
Winkler, K., s. M. Trautz.
- Z**immermann, W., s. H. Th. Bucherer.

Sachregister.

- m-Acetotoluol (F. Mauthner) 103, 394.
- 6-Aceto-3-p-toluolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 320.
- 6-Acetoxy-3-benzolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 320.
- 7-Acetoxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 319.
- o-Acetoxy-styryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 172.
- o-Acetoxy-styrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 171.
- o-Acetoxy-styryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 172.
- 7-Acetoxy-3-p-toluolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 318.
- 4-Acetylamino-2-acetyl-pyrogalloldimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 348.
- 2-Acetylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 158.
- p-Acetylanisol (F. Mauthner) 103, 396.
- Acetylborneol-para-carbonsäure s. Acetyl- δ -hydroxycamphan-epi-carbonsäure; Abspaltung von Essigsäure aus der ~ und der Acetyl-iso-borneol-orthocarbon-säure (J. Bredt) 104, 22.
- Acetylgallacetophen-2,4-dimethyläther siehe 3-Acetyl-2,3,4-trioxyacetophenon-dimethyläther-2,4.
- Acetyl- δ -hydroxycamphan-epi-carbonsäure (Acetylborneol-para-carbonsäure) (J. Bredt) 104, 19.
- (d+1)-Acetylisborneol-ortho-carbonsäure siehe (d+1)-sec- β -Endo-acetoxycamphan-epi-carbonsäure.
- Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 344.
- 3-Acetyl-2,3,4-trioxyacetophenon-dimethyläther-2,4 (Acetylgallacetophenon-2,4-dimethyläther) (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 338.
- Acridonderivat aus Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) 104, 88.
- Äthenyl-1,2-naphtylendiamin (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 120.
- Äthyl-o-toluyketon (F. Mauthner) 103, 393.
- Äthyl-p-toluyketon (F. Mauthner) 103, 394.
- Affinitätsabsättigung der Haupt- u. Nebenvalenzen in den Verbb. höherer Ordnung. III. Mitt. (J. V. Dubsy) (Experimentell ausgeführt von P. Aptekmann) 103, 109.
- Ameisensäure, über eine Kondensationsreaktion der ~ (Erw. Schwenk) 103, 103; ~ und Phloroglucin (Erw. Schwenk) 103, 105.
- o-Amidobenzaldehyd, α -Amido- β -benzolsulfonchinolin aus ~ und Benzolsulfonacetonitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 342; β -Benzolsulfoncarbostyryl aus ~ 346; α -Amido- β (p)-toluolsulfonchinolin aus ~ u. p-Toluolsulfonacetonitril 353; β (p)-Toluolsulfoncarbostyryl aus ~ und (p)-Toluolsulfonessigsäure-ester 357; β (p)-Toluolsulfoncarbostyryl aus ~ und p-Toluolsulfonacetamid 357; β (p)-Toluolsulfoncarbostyryl aus ~ und p-Toluolsulfonessigsäure 358; α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolin aus ~ und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril 362; β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryl aus ~ und p-Chlorbenzolsulfonessigester 365.
- α -Amido- β -benzolsulfonchinolin, Reduktion des α -Benzolsulfon- β (o)-

- nitrozimtsäurenitrils zu ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 341; ~ aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetonitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 342.
- α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd u. p-Chlorbenzolsulfonacetonitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 362; ~ durch Reduktion des α(p)-Chlorbenzolsulfonβ(o)-nitrozimtsäurenitrils (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 362; ~ aus o-Amidobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril 362.
- α-Amido-β(p)-toluolsulfonchinolin, Reduktion des α(p)-Toluolsulfonβ(o)-nitrozimtsäurenitrils zu ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 352; ~ aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril 353.
- p-Aminoacetanilid-diazo-Brönnersäure. Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 310.
- 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 346.
- o-Aminoazokörper, Zur Konstitutionsfrage der aus ~ mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (I) (O. Fischer) 104, 102.
- o-Aminoazotoluol, Einwirk. von gewissen Aldehyden auf p-Toluolazo-β-naphtylamin und ~ (O. Fischer u. W. Meier) 104, 106.
- o-Aminoazo-p-toluol, Einwirk. von ~ auf Aldehyde (O. Fischer u. W. Meier) 104, 110.
- 2-Amino-bicyclo-[1,3,3]-nonen-6 (H. Meerwein) 104, 206.
- 1-Aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 387.
- 2,5-Aminonaphtol, das ~ und seine Acylderivate (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 143.
- 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure, Carbazolbildung aus der ~ (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 266; Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die ~, 273.
- 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure), über die ~ und ihre Derivate (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 129; Toluolsulfonsäureester der ~ 160; Harnstoff der A-Säure 160; über das Verhalten der ~ bei den Sulfitreaktionen 253.
- Aminonaphtolsulfonsäuren, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 281.
- Amino-naphtolsulfonsäuren u. Azofarbstoffe, über das Verhalten des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches, insbes. gegenüber ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 277.
- Amylenhydrat, Versuche zur Darstellung des Xanthogenats des ~ (J. V. Dubsy) 103, 122.
- N-Anilidonaphtimidazole, Synthese von ~ aus N-Chlornaphtimidazolen und Anilinbasen (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 118.
- N-Anilido-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 112.
- (Anilindiazo-Schäffersalz), Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Croceinorange (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 288.
- Aromatische Amino- und Hydroxyverbind. — Über die Einwirk. schwefligsaurer Salze auf ~. 9. Mitt. (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 253 (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 277.
- Arylsulfoncumarine, Einwirk. von wäßrigem Ätzalkali verschiedener Konzentration, sowie von Natriumäthylat auf die ~ (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 168.
- Arylsulfonderivate, Synthese von ~ von Naphto-α-pyronen, Oxy-naphto-α-pyronen und Trioxybenzo-α-pyronen (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 311.
- β-Arylsulfonierte Chinoline, Aufbau von ~ mit einer Seitenkette in α-Stellung (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 188.

- A-Säure siehe 2,5,1-Aminonaphtol-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl), Umkocung der ~ mit Bisulfit 103, 254; Arylierung der ~ 260; Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit 261; Carbazolbildung aus der ~ 263, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die ~ 272.
- Atomkonstanten, die Bedeutung der ~ der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion (W. Häckel) 103, 241.
- Azofarbstoffe, Über das Verhalten des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches, insbes. gegenüber Aminonaphtolsulfonsäuren und ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 277; ~ aus diazoliertem o-Toluidin u. β -Naphthylamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 113; Acetylverbindung 113.
- Azopikrinsäure, Über ~, (2,2',4,4',6,6'-Hexanitro-5,5'-dioxazobenzol) (K. Elbs u. Fr. Schliephake) 104, 282.
- Benzalacetophenon, Abkömmlinge des ~ (F. Straus u. A. Dützmänn) 103, 50.
- Benzolazo- β -naphthylamin und Aldehyd (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 112.
- 3-Benzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. des 3-Benzolsulfonumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 175.
- Benzolsulfonacetamid, β -Benzolsulfoncarbostyryl aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetamid (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 347.
- Benzolsulfonacetonitril, α -Amido- β -benzolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 342.
- β -Benzolsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 345.
- aldehyd und Benzolsulfonessigester 346; ~ aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetamid 347; Natriumsalz des ~ 348.
- β -Benzolsulfoncarbostyryläthyläther (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 348.
- β -Benzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 204; Benzalverb. 206; Äthylidenverb. des ~ 207; dessen Chlorhydrat 207; Jodmethylat des ~ 208; Chlor-methylat 208.
- β -Benzolsulfonchinonaphtalon (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 208.
- 3-Benzolsulfoncumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 166.
- 3-Benzol-sulfondaphnetin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 324.
- 3-Benzolsulfondiacetyläsculetin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 327.
- 3-Benzolsulfondiacetyldaphnetin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 323.
- 3-Benzolsulfon-5,7-diacetyldioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 330.
- 3-Benzolsulfon-6,7-diacetyldioxy-cumarin oder 3-Benzolsulfondiacetyläsculetin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 327.
- 3-Benzolsulfon-7,8-diacetyldioxy-cumarin, ~ oder 3-Benzolsulfondiacetyldaphnetin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 323.
- 3-Benzolsulfon-5,7-diäthyldioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 333.
- 3-Benzolsulfon-5,7-dioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 330.
- 3-Benzolsulfon-6,7-dioxy-cumarin oder 3-Benzolsulfonäsculetin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 328.
- 3-Benzolsulfon-7,8-dioxy-cumarin oder 3-Benzolsulfondaphnetin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 324.
- 3-Benzolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 313.
- Benzolsulfonessigester, β -Benzolsulfoncarbostyryl aus o-Amidobenzaldehyd u. ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 346.
- α -Benzolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 340; Reduktion des ~ zu α -Amido- β -benzolsulfonchinolin 341.

- 3-Benzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-Benzolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 177.
- β -Benzolsulfon- α -phenylchinolin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 215.
- β -Benzolsulfonthiocarbostyryl (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 351.
- β -Benzolsulfonthiocarbostyrylmethyläther (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 351.
- 3-Benzolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 177; Acetylverb. 175.
- Benzophenon, Abkömmlinge des ~ und Fluorenon (F. Straus u. A. Dützmänn) 103, 42.
- Benzo- α -pyronderivate, Synthese von ~ und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verb. (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 163.
- Benzoylameisensäuren, Neue Synthese von hydroxylierten ~ (H. Finger u. L. Eirich) 103, 249.
- 4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 349.
- o-Benzoyloxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 173.
- o-Benzoyloxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 171.
- o-Benzoyloxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 172.
- Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 340; Dibromid des ~ 341.
- Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 342.
- Berlinerblau und Turubullsblau V. (E. Müller) 104, 241.
- Bestimmung der Nitrogruppe im 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 345.
- Bicyclische u. polycyclische Verb., Über ~ mit Brückenbindung (H. Meerwein, Fr. Kiel, G. Klösgen u. E. Schoch) 104, 161.
- Bicyclo-[1,3,3]-nonan und seine Abkömmlinge (H. Meerwein) 104, 161, 183, 184.
- trans-Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) 104, 184; Diacetylverb. 186, Dibenzoylverb. 186.
- Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) 104, 163.
- Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6 (H. Meerwein) 104, 163.
- Bicyclo-nonandion-1,5-dicarbon-säureester (H. Meerwein) 104, 179.
- Bicyclo-nonandion-3,7-dicarbon-säureester (H. Meerwein) 104, 179.
- Bicyclononandion-disemicarbazon (H. Meerwein) 104, 183.
- Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetra-carbonsäureester-1,3,5,7 (H. Meerwein) 104, 162, 171, 181.
- Bicyclo-[1,3,3]-nonanol-2 (H. Meerwein) 104, 163, 189; Acetylverb. 189.
- Bicyclo-[1,3,3]-nonanon-2 (H. Meerwein) 104, 163, 190; Semicarbazon 190; Benzylidenverb. 191, Cinnamylidenverb. 191.
- Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-ol-2 (H. Meerwein) 104, 163, 187; Acetylverb. 188.
- Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-on-2 (H. Meerwein) 104, 203; Cinnamylidenverb. 204.
- Bicyclo-[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure-1,3,3,5,7 (H. Meerwein) 104, 178, 202.
- para-Borneol-carbonsäure s. δ -Hydroxycamphan-epi-carbonsäure.
- (d+1)-Bornylen-epi-carbonsäure (Δ).
- (d+1)-Bornylen-carbonsäure (J. Bredt) 104, 20.
- 5-Brom-1-aminonaphtalin, Einw. von Zinn und Salzsäure auf ~ (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 389.
- 3-Brombicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7 (H. Meerwein) 104, 197.
- 1-Brom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 368.
- 6-Brom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 369.
- Brommethyl, Nochmals über die Darst. von ~ (A. Bygdén) 104, 285.

- 1-Brom-2-oxynaphtalin(H.Franzen u. G. Stäuble) 103, 367.
- 6-Brom-2-oxynaphtalin(H.Franzen u. G. Stäuble) 103, 369; Einw. von Zinn und Salzsäure auf ~ 370; Umwandlung von ~ in 2,6-Dichlornaphtalin 370.
- 2-(p-Bromphenyl)-4,5,6-triphenylpyridin (W. Dilthey) 104, 33.
- Buchenkernöl (Oleum fagi silvaticae), Über die Zusammensetzung des ~ (A. Heiduschka u. P. Roser) 104, 137.
- Camphen-epi-sec-carbonsäure** siehe Camphencarbonsäure, feste; über ~, ihre Entstehung aus Bornylen-epi-carbonsäure u. ihre Umwandlung in sec- β -Hydroxycamphen-epi-carbonsäure (ortho- und para-Borneolcarbonsäure (J. Brecht) 104, 1.
- Camphencarbonsäure, feste ~, Camphen-epi-sec-carbonsäure (J. Brecht) 104, 12; Anhydrid der ~ 14; Äthylester der ~ 15; Verhalten der ~ bei der Balbianoschen Reaktion 16; Oxydation der ~ zur Carboxylcamphen-camphersäure 17; Verhalten der ~ bei der Bertram-Walbaum-schen Reaktion 18.
- Camphocarbonsäure, Darst. der ~ (J. Brecht) 104, 9; Reduktion der ~ zu Borneol-o-carbonsäure (sec- β -Hydroxycamphen-epi-carbonsäure) 11.
- para-Camphocarbonsäure s. δ -Oxo-camphen-epi-carbonsäure.
- Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) 104, 86; Acidoderivat aus ~ 88.
- Carbazolbenzoesäuremethylester (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) 104, 87.
- Carboxylcamphen-camphersäure, Oxydation der festen Camphen-carbonsäure zur ~ (J. Brecht) 104, 17.
- Chinoline, Aufbau von β -arylsulfonierten ~ mit einer Ketonkette in α -Stellung (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 188; Synthesen von α - und β -substituierten ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 335.
- 3-Chlor-1-acetoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 386.
- α -Chlor-acetyl- β , β -Chlormilchsäure, salzsaurer Iminoäther der ~ (A. Kötzt u. H. Rathert) 103, 238.
- 1-Chlor-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 380; Einw. von Zinn und Salzsäure auf ~ 382.
- p-Chlorbenzolsulfonacetonitril, α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd u. ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 362.
- 3-p-Chlorbenzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. des 3-p-Chlorbenzolsulfonumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 184.
- β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryl (J. Tröger und P. Köppen-Kastrop) 104, 364.
- β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryl-äthyläther (J. Tröger und P. Köppen-Kastrop) 104, 365.
- β -p-Chlorbenzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 209; Jodmethylat des ~ 213, Chlor-methylat des ~ 213.
- α -Chlor- β -benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 349.
- β -p-Chlorbenzolsulfonchinophtalon (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 213.
- β (p)-Chlorbenzolsulfon- α -chlorchinolin (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 366.
- 3-p-Chlorbenzolsulfoncumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 168.
- 3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diacetyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 331.
- 3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-diacetyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 329.
- 3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-diacetyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 326.
- 3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diäthyl-dioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 334.
- 3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-dioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 332.

- 3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-dioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 329.
- 3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-dioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 326.
- p-Chlorbenzolsulfonessigester, β (p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyryl aus o-Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 365.
- 3-p-Chlorbenzolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 314.
- α (p)-Chlorbenzolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 362; α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolin durch Reduktion des ~ 362.
- 3-p-Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Chlorbenzolumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 184.
- p-Chlorbenzolsulfon- α -phenylchinolin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 215.
- Chlorbenzolsulfonthiocarbostyryl (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 366.
- β (p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyrylmethyläther (J. Tröger u. P. Kastrop) 104, 366.
- 3-p-Chlorbenzolumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 184; Acetylverb. 184.
- 3-Chlor-1-benzoyloxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 386.
- β -Chlor-cinnamyliden-acetophenonalkohol (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 55; Methyläther des ~ (dieselben) 103, 56.
- 1-Chlor-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 379.
- 3-Chlor-1-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 387.
- 1-Chlornaphtalin, Einw. v. Natriumamalgam auf ~ (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 389.
- 2-Chlornaphtalin, Einw. v. Natriumamalgam auf ~ (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 389.
- 1-Chlor-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 379.
- 2-Chlor-1-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 383.
- 3-Chlor-1-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 385.
- Cinnamylidenacetophenon, Abkömmlinge des Dibenzalacetons und ~ (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 54.
- Croceinorange(Anilindiazo-Schäffersalz), Einw. von Phenylhydrazin u. Bisulfit auf ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 288.
- Cycloheptan-hexacarbonsäure (H. Meerwein) 104, 200.
- Cycloheptanhexacarbonsäureester (H. Meerwein) 104, 175, 199.
- Cycloheptanmodelle, zwei spannungsfreie (E. Mohr) 103, 316.
- Cycloheptan-tetracarbonsäure-1,3,5,6 (H. Meerwein) 104, 200; Dianhydrid 201.
- Cycloheptan-1,3,5,6-tetracarbonsäure (H. Meerwein) 104, 176.
- D**iacetyl-bicyclo-[1,3,3]-nonandien-2,6-diol-2,6 (H. Meerwein) 104, 182.
- trans-2,6-Diaminobicyclo-[1,3,3]-nonan (H. Meerwein) 104, 204.
- Dianisalacetone (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 59.
- Dibenzalacetone, Mitt. über ~ und Triphenylmethan (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 1.
- Dibenzalacetone und Cinnamylidenacetophenon, Abkömmlinge d. ~ (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 54.
- α,β -Dibenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 350.
- 2,5-Dibenzoylaminonaphtol-1-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 159.
- 3,6-Dibrom-2-acetyloxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 374.
- 3,6-Dibrom-2-benzoylnaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 374.
- 3,7-Dibrom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester (H. Meerwein) 104, 173.

- 3,7-Dibrombicyclo-[1,3,3]-nonan-
dion-2,6-tetracarbonsäuremethyl-
ester-1,3,5,7 (H. Meerwein) 104,
198.
- 1,6-Dibrom-2-methoxynaphtalin (H.
Franzen u. G. Stäuble) 103,
369.
- 3,6-Dibrom-2-methoxynaphtalin (H.
Franzen u. G. Stäuble) 103,
375.
- 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (H.
Franzen u. G. Stäuble) 103,
368; Einw. von alkoholischer Kali-
lauge auf ~ 390.
- 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin, Einw.
von alkoholischer Alkalilauge auf
~ (H. Franzen u. G. Stäuble)
103, 390.
- 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (H.
Franzen u. G. Stäuble) 103,
372, 373; Einw. von Salpeter-
säure auf ~ 375; Einw. von Na-
triumamalgam auf ~ in saurer
Lösung 376.
- 2,6-Di-(p-bromphenyl)-4-phenyl-
pyridin (W. Dilthey) 104, 33.
- Dichloracetaldehydacetylcyanhy-
drin (Dichlormethylcyanacetyl-
carbinol (A. Kötzt u. H. Rathert)
103, 236.
- Dichloracetaldehyd-chlor-acetyl-
cyanhydrin (Dichlormethyl-chlor-
cyan-acetylcaminol (A. Kötzt u.
H. Rathert) 103, 236.
- β -Dichlor- α -acetyloxyacrylsäure-
amid (A. Kötzt u. H. Rathert)
103, 231.
- 2,4-Dichlor-1-aminonaphtalin, Einw.
von Zinn und Salzsäure auf ~
(H. Franzen u. G. Stäuble)
103, 388.
- 5,8-Dichlor-2-aminonaphtalin, Ver-
such zur Darst. von ~ durch
Chlorieren von 2-Aminonaphtalin
in konz. Schwefelsäure (H. Fran-
zen u. G. Stäuble) 103, 390.
- p,p₁-Dichlor- β -chlor-cinnamyliden-
acetophenon-alkohol (F. Straus
u. A. Dützmänn) 103, 57; Methyl-
äther des ~ 58.
- p,p₁-Dichlor-1,3-diphenyl-1-brom-
3-chlorpropylen-2,3 (F. Straus u.
A. Dützmänn) 103, 51.
- p,p₁-Dichlor-1,3-diphenyl-1,3-di-
chlorpropylen (F. Straus u. A.
Dützmänn) 103, 50.
- p,p₁-Dichlor-1,5-diphenyl-1-chlor-
pentadien-2,4 (F. Straus u. A.
Dützmänn) 103, 58.
- p,p₁-Dichlor-1,5-diphenyl-1,3-di-
chlor-pentadien-2,4 (F. Straus u.
A. Dützmänn) 103, 56.
- 4,4'-Dichlor-1,1'-dixanthonyl (A.
Eckert u. G. Endler) 104, 97.
- 2,4-Dichlor-1-methoxynaphtalin (H.
Franzen u. G. Stäuble) 103,
385.
- Dichlormethyl-chlor-cyan-acetyl-
carbinol (A. Kötzt u. H. Rathert)
103, 236.
- Dichlormethyleyanacetylcaminol
(A. Kötzt u. H. Rathert) 103,
236.
- 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin, Einw.
von Zinn und Salzsäure auf ~
(H. Franzen u. G. Stäuble)
103, 384; Einw. von Natrium-
amalgam auf ~ 384.
- 1,4-Dichlorxanthon (A. Eckert u.
G. Endler) 104, 95.
- Dicinnamylidenacetone, Abkömml-
linge des ~ (F. Straus u. A.
Dützmänn) 103, 62.
- Diketocyclobutan (A. Kötzt u. H.
Rathert) 103, 239.
- 2,7-Diketononan (H. Meerwein u.
J. Schäfer) 104, 303, 304.
- 3,5-Dimethoxyäthylketon (F.
Mauthner) 103, 396.
- p,p₁-Dimethoxy-benzalacetophenon
(F. Straus u. A. Dützmänn)
103, 51.
- p,p₁-Dimethoxybenzophenon (F.
Straus u. A. Dützmänn) 103,
45; Chlorid des ~ 46.
- p,p₁-Dimethoxy- β -chlor-cinnamyl-
idenacetophenonalkohol, Methyl-
äther des ~ (F. Straus u. A.
Dützmänn) 103, 61.
- p,p₁-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1-
brom-3-chlor-propylen-2,3 (F.
Straus u. A. Dützmänn) 103,
58.
- p,p₁-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1,3-
dibrompropylen (F. Straus u. A.
Dützmänn) 103, 53.
- p,p₁-Dimethoxy-1,5-diphenyl-1,3-
dichlorpentadien-2,4 (F. Straus
u. A. Dützmänn) 103, 60.
- p,p₁-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1,3-
dichlorpropylen (F. Straus u. A.
Dützmänn) 103, 52.

- d, p₁ - Dimethoxy - diphenyl - monochlormethan (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 47.
- 3, 5 - Dimethoxypropylbenzol (F. Mauthner) 103, 396.
- 2, 2-Dimethylcycloheptanol-1, Über den Verlauf der Wasserstoffabspaltung aus dem ~ (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 298, 300, 301.
- 2, 2-Dimethylcycloheptanon-1 (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 298; Oxim 300.
- 4, 6 - Dinitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 349.
- 4, 6 - Dinitro - pyrogallol - dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 350.
- 4, 6 - Dinitro - pyrogallol - trimethyläther-1,2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 350.
- 1,5-Dioxyanthrachinon aus 1,5-Dinitroanthrachinon (E. Schwenk) 103, 108.
- 1,8-Dioxyanthrachinon aus 1,8-Dinitroanthrachinon (E. Schwenk) 103, 108.
- 5, 5'-Dioxy-2, 2'-dinaphtylharnstoff-1, 1'-disulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 160.
- 2, 6-Dioxynaphtalinaldehyd (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 322.
- 2, 7-Dioxynaphtalinaldehyd (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 322.
- 2, 5-Dioxynaphtalin - 1 - sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 269.
- 2, 4-Dioxystryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 185, 186.
- Dioxystrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 179.
- 2, 4 - Dioxystryl - p - tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 182.
- 4, 4'-Diphenylbenzophenon, Chlorid des ~ (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 43.
- Diphenylchlormethan (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 42.
- 1, 9-Diphenyl-5-chlor-nonatetrenol-1 (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 64; Methyläther des ~ 65.
- 1, 9-Diphenyl-1, 5-dichlor-nonatetren (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 63.
- 1, 5-Diphenyl-1, 3-dichlor-pentadien-2, 4 (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 54.
- 1, 5-Diphenyl-1, 5-dichlor-pentadien-2, 4 (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 62.
- 1, 3-Diphenyl-1, 3-dichlor-propylen (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 50.
- (d + 1)-sec-β-Endo-acetoxycamphan-epi-carbonsäure [(d + 1)-Acetyl-isoborneol-ortho-carbonsäure (J. Bredt) 104, 20.
- (d + 1)-sec-β-Endo-hydroxycamphan-epi-carbonsäure [(d + 1)-Isoborneol-ortho-carbonsäure](J. Bredt) 104, 20.
- Farbstoff aus p-Aminoacetanilid + Brönnersäure, Einw. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf den ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 292.
- Fluorenon, Abkömmlinge d. Benzophenons und ~ (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 42; Chlorid des ~ 48.
- Fluorescein, Beiträge zur Bildung und Eigenschaften des ~ (O. Fischer u. M. Bollmann) 104, 123.
- Fural-p-toluolazo-β-naphtylamin (O. Fischer u. W. Meier) 104, 108.
- Gefärbte Lösungen, der Zustand der ~ (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 16.
- Halochromieerscheinungen, die Beziehungen zu den ~ der ungesättigten Ketone (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 26.
- Halogenaldehyde, Überführungen von ~ über Ketene in Aldehyde u. Säuren (A. Kötze u. H. Rathert) 103, 227.
- Hexabrom-α-linolensäure (A. Heiduschka u. P. Roser) 104, 147.
- Hydrochinon, Chlorierung des ~ (A. Eckert u. R. Endler) 104, 81.
- δ-Hydrocamphan-epi-carbonsäure (para-Borneolcarbonsäure) (J. Bredt) 104, 19.

- sec- β -Hydroxycamphan-epi-carbonsäure, Reduktion der Campho-carbonsäure zu Borneol-o-carbonsäure (\sim) (J. Bredt) 104, 11.
- Hydroxylierte Benzoylameisensäuren, Neue Synthese von \sim (H. Finger u. L. Eirich) 103, 249.
- Imidchlorid des Äthenyl-naphtylen-diamins, Einw. des \sim auf p-Toluidin (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 120; \sim des μ -Methyl-1,2-naphtimidazols (Äthenyl-1,2-naphtylen-diamin) 120.
- Ionogen gebundene Halogenatome, zur Kenntnis (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 1; sekundäre und tertiäre \sim 33.
- (d + 1)-Isoborneol-ortho-carbonsäure siehe (d + 1)-sec- β -Endo-hydroxycamphan-epi-carbonsäure.
- δ -Isobutyryl-n-valeriansäure (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 305.
- Isoferulasäure, Über neue Synthesen der \sim (F. Mauthner) 104, 132, 135.
- Kalium, benzylxanthogensaures \sim (J. V. Dubsky) 103, 117.
- Kalium, cyclohexanolxanthogensaures \sim (J. V. Dubsky) 103, 119.
- Kobalt, Anlagerung von Pyridin an d. amyloxanthogensäure \sim (J. V. Dubsky) 103, 114; an d. borneol-xanthogensäuren \sim 121.
- Kobalt, benzylxanthogensaurer \sim (J. V. Dubsky) 103, 117; Anlagerung von Pyridin an den benzylxanthogensäuren \sim 118.
- Kobalt, cetyl-xanthogensaurer \sim (J. V. Dubsky) 103, 116.
- Kohlenstoffring, Über die wechselseitige Umwandlung von Verb. mit sechs- u. siebengliedrigem \sim (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 289.
- Kohlenwasserstoff- u. Kohlenstoffchloride II, Über \sim . Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- und Perchloräthylens (B. M. Margosches u. R. Baru) 103, 216.
- Kondensation der 2,8,6- und der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 281; der 1,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure 282; d. 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure) 283; d. 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure (K-Säure) 284; der 2,8-Naphtolsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit 294; der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin u. Bisulfit 295; d. 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit 297; der 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure mit p-Tolylhydrazin und Bisulfit 298; der 2-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure (J-Säure) 299; Umkochen u. \sim d. 1-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure (M-Säure) 301; der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure) 303; Umkochen und \sim der 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure (K-Säure) 304.
- Leitfähigkeit, Einfluß von Änderungen im Bau des Moleküls auf die \sim der Chloride (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 6; Zusammenhänge zwischen \sim und d. übrigen Reaktionen d. ionogen gebundenen Halogens 31.
- α -Linolsäure (A. Heiduschka u. P. Roser) 104, 149.
- Mesobenzdixanthylen (A. Eckert u. G. Endler) 104, 99.
- Mesonaphtodixanthylen (A. Eckert u. G. Endler) 104, 101.
- 4-Methoxy-3-amidozimtsäure (F. Mauthner) 104, 133.
- 1-Methoxy-4-chlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) 104, 96.
- 2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 104, 34.
- 1,1-Methylacetylcyclohexan (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 305.
- 1-Methyl-2-acetyl-1'-cyclohexen (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 304.
- μ -Methyl-N-chlornaphtimidazol, Einw. des \sim auf Anilin (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 121.
- 1-Methyl-2-methoxy-3-äthylketon (F. Mauthner) 103, 394.

- 1-Methyl-3-methoxy-4-äthylketon (F. Mauthner) 103, 395.
- 1-Methyl-4-methoxy-3-äthylketon (F. Mauthner) 103, 395.
- μ -Methyl-1,2-naphtimidazol, Imidchlorid d. \sim (Äthenyl-1,2-naphtylendiamin) (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 120.
- 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan, Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem \sim (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 305, 307, 309.
- Molekularrefraktion, die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der \sim (W. Hüchel) 103, 241.
- Monoresorcinphtalein (O. Fischer u. M. Bollmann) 104, 125; Monoacetylverb. 126.
- β - (β) -Naphtalinsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 214.
- 1,2-Naphtimidazol-n-chlorid (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 119.
- Naphtolblauschwarz, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf \sim (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 292, 311.
- 2,8-Naphtolsulfonsäure, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf \sim (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 278.
- 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure, Darst. der \sim (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 130, 144; Haupt- und Nebenreaktionen bei der Verschmelzung der \sim 130, 145; Verhalten der \sim gegen wäßrige Säuren 134, 151; Versuch einer Umlagerung der \sim mit Monohydrat 135; Acylderivate der \sim 140.
- 1,7-Naphtylaminsulfonsäure, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf \sim (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 280.
- 2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure (1,6,5), Amidierung der A-Säure zur \sim (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 271.
- Natrium, benzylxanthogensaures \sim (J. V. Dubskey) 103, 116.
- Natrium, borneolxanthogensaures \sim (J. V. Dubskey) 103, 120.
- Natrium, glykolxanthogensaures \sim , Versuche zur Darst. des \sim (J. V. Dubskey) 103, 126.
- Natrium, phenolxanthogensaures \sim , Versuche zur Darst. (J. V. Dubskey) 103, 123.
- Nickel, amyloxanthogensaures \sim (J. V. Dubskey) 103, 113; Anlagerung von Pyridin an das amyloxanthogensaure \sim 114.
- Nickel, benzylxanthogensaures \sim (J. V. Dubskey) 103, 118; Anlagerung von Pyridin an das benzylxanthogensaure \sim 119.
- Nickel, borneolxanthogensaures \sim (J. V. Dubskey) 103, 121.
- Nickel, butylxanthogensaures \sim (J. V. Dubskey) 103, 113.
- Nickel, cetyl-xanthogensaures \sim (J. V. Dubskey) 103, 115.
- Nickel, cyclohexanolxanthogensaures \sim (J. V. Dubskey) 103, 120.
- Nickel, propylxanthogensaures (J. V. Dubskey) 103, 112.
- 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 344.
- Nitroanthrachinone, Darst. von Oxyanthrachinonen aus \sim (E. Schwenk) 103, 106.
- 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 372, 375.
- 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 345.
- 4-Nitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 346.
- Nomenklatur, Vorschläge zur \sim von Carbonsäuren der Camphan-Bornylen-Camphen- und Borneolreihe (J. Bredt) 104, 24.
- Orthotoluolazo- β -naphtylamin und Aldehyde (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 113.
- Oxoniumsalze (A. Eckert u. S. Endler) 104, 100; \sim des Fluoresceins (O. Fischer und M. Bollmann) 104, 126; \sim des Fluoresceinäthers 128; salzsaures Salz des farbigen (chinoiden) Monomethyläthers 128; Bromwasserstoff- \sim des Fluorescein-

- äthers 128; salzsaures Salz des farblosen Fluoresceinmonomethyläthers 129; ~ der beiden Fluoresceindimethyläther 129; Salze des farblosen Dimethyläthers 130.
- Oxyanthrachinone, Darst. von ~ aus Nitroanthrachinonen (E. Schwenk) 103, 106; ~ aus 1-Nitroanthrachinon 103, 107.
- 6-Oxy-3-benzolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 320.
- 7-Oxy-3-benzolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 318.
- δ -Oxycamphan - epi - carbonsäure (para - Camphocarbonsäure) (J. Bredt) 104, 19.
- 6-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 321.
- 7-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 319.
- 1-Oxy-4-chlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) 104, 97.
- Oxydation, Gleichzeitige Reduktion u. ~ (A. Kötzt); Überführung von Halogenaldehyden über Ketone in Aldehyde und Säuren (A. Kötzt u. H. Rathert) 103, 227.
- 2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 104, 35; Pikrat 35, Acetylverb. 36, Pikrat der Acetylverb. 36.
- 1-Oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 382, 384.
- 2-Oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 380.
- o-Oxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 172.
- o-Oxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 170.
- o-Oxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 171.
- 3-Oxythionaphten-1-aldehydthioindogen (E. Schwenk) 103, 103.
- 6-Oxy-3-p-toluolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 321.
- 7-Oxy-3-p-toluolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 319.
- N-Paratoluido- μ -2-oxyphenylnaphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) 104, 107; Diacetylverb. 107.
- Pentaphenylpyridin, Pikrat, Perchlorat (W. Dilthey) 104, 32.
- Pentosane, Beiträge zur Kenntnis der ~ (E. Heuser) 103, 96; 104, 80, 259.
- Pheno-2,1-naphtocarbazol (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 294.
- 2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure, Phenylierung der A-Säure zu ~ (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 270.
- Phenylcarbazol, Über~ (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) 104, 85, 87.
- Phenylhydrazin - Bisulfitmisch, Über das Verhalten des ~, insbes. gegenüber Aminonaphtolsulfonsäuren und Azofarbstoffen (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 277.
- Phloroglucin und Ameisensäure (E. Schwenk) 103, 105.
- Phosphorpentoxyd, Die Rolle des ~ bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther (D. Balarew) 104, 368.
- Pinakolinumlagerungen (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 289.
- Polycyclische Verbb. siehe bicyclische Verbb.
- Propylen, Die Reindarst. des ~ (M. Trautz u. K. Winkler) 104, 44.
- Pyridine, Über arylierte ~ und ihre Beziehungen zu den entspr. Pyriliumverbb. IV. (W. Dilthey) 104, 28.
- Pyrogallol-dimethyläther-1,3, Über ~ (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 329.
- Pyronkern, Synthese von Benzo- α -pyronderivaten und Aufspaltung des ~ in diesen Verbb. (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 163; Versuche zur Aufspaltung des ~ bei den Arylsulfondioxy-cumarinen (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 332.
- Pyrounring, Aufspaltung des ~ unter gleichzeitiger CO₂-Abspal-

- tung und Bildung des Phenols (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 178; Versuche, in den Arylsulfonnaphto- α -pyronen den \sim aufzuspalten (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 315.
- R**eduktion von 1-Bromnaphtalin mit Natriumamalgam (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 367; \sim von 2-Bromnaphtalin mit Natriumamalgam 367; \sim von 1-Brom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure 368; \sim von 1-Brom-2-oxynaphtalin mit Zinnoxidalkalium 368; von 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure 369; \sim von 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure 369; \sim von 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure 372; \sim von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure 372; \sim von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure 373; \sim von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung 373; \sim von 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung 375; \sim von 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin mit Zinn u. Salzsäure 378; \sim von 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung 378; \sim von 1-Chlor-2-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff 380; \sim von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin mit Zinn u. Salzsäure 382; \sim von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure 383; \sim von 2-Chlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff 384; \sim von 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff 384; \sim von 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure 385; \sim von 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff 385; \sim von 1-Amino-4-bromnaphtalin mit Zinn und Salzsäure 387; \sim von 2,4-Dibrom-1-aminonaphtalin mit Zinn und Salzsäure 387; \sim des α -Benzolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitrils zu α -Amido- β -benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 341; \sim des α (p)-Toluolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitrils zu α -Amido- β (p)-toluolsulfonchinolin 352; \sim des α (p)-chlorbenzolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitrils zu α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfonchinolin 362.
- R**eduktion und Oxydation, Gleichzeitige \sim (A. Kötzt). Überführungen von Halogenaldehyden über Ketene in Aldehyde und Säuren (A. Kötzt u. H. Rathert) 103, 227.
- R**eindarstellung, Die \sim von Trimethylen und Propylen und die volumetrische Analyse von Trimethylen-Propylengemischen (M. Trautz u. K. Winkler) 104, 57.
- R**ingsprengungen in Gasen, Die Geschwindigkeit von \sim , Trimethylenisomerisation (M. Trautz u. K. Winkler) 104, 53.
- S\sim des Di-, Tri-, und Perchloräthylens (B. M. Margosches u. B. Baru) 103, 216.**
- S**wefeldioxyd, Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirk. von \sim auf Kohle (B. Rassow u. K. Hoffmann) 104, 207.
- S**wefelkohlenstoff, Über die Bildung von \sim bei der Einwirk. von Schwefeldioxyd auf Kohle (B. Rassow u. K. Hoffmann) 104, 207.
- S**chwefligsaure Salze, Über die Einwirk. von \sim auf aromatische Amino- und Hydroxylverbh. 9. Mitt. (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 253; 10. Mitt. (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 277.
- S**ilber, camphancarbon-saures \sim (J. Bredt) 104, 15.
- S**ubstitutionspunkte, Über die bevorzugten \sim an d. Naphtolen und am 1-Aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 352.
- S**ulfitreaktionen, Über d. Verhalten der 2,5,1-Aminonaphtolsulfon-

- säure (A-Säure) bei den ~ (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 285.
- Synthese, Die ~ aromatischer Ketone mit Hilfe der gemischten zinkorganisch. Verbb. (F. Mauthner) 103, 391.
- Tetrabrom- α -linolsäure** (A. Hei-
duschka u. P. Roser) 104, 148.
- 1,3,4,6-Tetrabrom-2-methoxynaph-
talin (H. Franzen u. G. Stäuble)
103, 378.
- 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphthalin
(H. Franzen u. G. Stäuble) 103,
377.
- 2,4,5,6-Tetraphenylpyridin-Pikrat
(W. Dilthey) 104, 33.
- p-Toluidin, Einwirk. des Imid-
chlorids des Äthenylnaphtylen-
diamins auf ~ (O. Fischer u.
H. Kracker) 104, 120.
- N-o-Toluido- μ -furylnaphtimidazol
(O. Fischer u. H. Schwap-
pacher) 104, 117; Nitrosamin
118.
- N-p-Toluido- μ -furylnaphtimidazol
(O. Fischer u. W. Meier) 104,
109; Nitrosamin 109.
- N-p-Toluido- μ -furyl-3,4-tolimidazol
(O. Fischer u. W. Meier) 104,
111.
- N-o-Toluido- μ -methylnaphtimidazol
(O. Fischer u. H. Schwap-
pacher) 104, 114.
- N-p-Toluido- μ -methylnaphtimid-
azol (O. Fischer u. H. Kracker)
104, 121.
- N-o-Toluido-1,2-naphtimidazol (O.
Fischer u. H. Schwappacher)
104, 114.
- N-p-Toluido-1,2-naphtimidazol (O.
Fischer u. H. Kracker) 104,
120.
- N-o-Toluido- μ -(oxy-2-phenyl)-napht-
imidazol (O. Fischer u. H.
Schwappacher) 104, 116.
- N-o-Toluido- μ -phenyl-1,2-napht-
imidazol (O. Fischer u. H.
Schwappacher) 104, 115;
Pikrat 115.
- N-p-Toluido- μ -phenyl-1,2-napht-
imidazol (O. Fischer u. W.
Meier) 104, 109.
- N-p-Toluido- μ -phenyl-3,4-tolimid-
azol (O. Fischer u. W. Meier)
104, 110.
- o-Toluolazo- β -naphtylamin u. Form-
aldehyd (O. Fischer u. H.
Schwappacher) 104, 114.
- p-Toluolazo- β -naphtylamin, Einw.
von gewissen Aldehyden auf
~ und o-Aminoazotoluol (O.
Fischer u. W. Meier) 104, 106;
~ und Salicylaldehyd 106; Kon-
densation von ~ mit Furfurol
108; Nitrosamin der Base aus
~ und Benzaldehyd 109.
- p-Toluolsulfonacetamid, β (p)-Toluol-
sulfoncarbostyryl aus o-Amido-
benzaldehyd und ~ (J. Tröger
u. P. Köppen-Kastrop) 104,
357.
- p-Toluolsulfonacetonitril, α -Amido-
 β (p)-toluolsulfonchinolin aus o-
Amidobenzaldehyd und ~ (J.
Tröger u. P. Köppen-Ka-
strop) 104, 353.
- 3-p-Toluolsulfon-7-acetoxycumarin
oder Acetylverb. des 3-p-Toluol-
sulfonumbelliferons (J. Tröger
u. Fr. Bolte) 103, 181.
- β (p)-Toluolsulfoncarbostyryl (J. Trö-
ger u. P. Köppen-Kastrop)
104, 357; ~ aus Amidobenz-
aldehyd und p-Toluolsulfonessig-
säureester 357; ~ aus Amido-
benzaldehyd und p-Toluolsulfon-
acetamid 357; ~ aus o-Amido-
benzaldehyd und p-Toluolsulfon-
essigsäure 358.
- β (p)-Toluolsulfoncarbostyryläthyl-
äther (J. Tröger u. P. Köppen-
Kastrop) 104, 359.
- β -p-Toluolsulfonchinaldin (J. Trö-
ger u. W. Menzel) 103, 193;
Benzalverb. 199; Äthylidenverb.
des ~ 201; Jodmethylat des ~
203.
- β -p-Toluolsulfonchinophtalon (J.
Tröger u. W. Menzel) 103, 203.
- β (p)-Toluolsulfon- α -chlorchinolin
(J. Tröger u. P. Köppen-Ka-
strop) 104, 359.
- 3-p-Toluolsulfoncumarin (J. Tröger
u. Fr. Bolte) 103, 167.
- 3-p-Toluolsulfon-5,7-diacetyldioxy-
cumarin (J. Tröger u. R. Dun-
kel) 104, 331.

- 3-p-Toluolsulfon-6,7-diacetyldioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 328.
- 3-p-Toluolsulfon-5,7-diäthyldioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 333.
- 3-p-Toluolsulfon-7,8-diacetyldioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 325.
- 3-p-Toluolsulfon-5,7-dioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 331.
- 3-p-Toluolsulfon-6,7-dioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 328.
- 3-p-Toluolsulfon-7,8-dioxy-cumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 325.
- p-Toluolsulfonessigsäure, β (p)-Toluolsulfoncarbostyryl aus Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 358.
- p-Toluolsulfonessigsäureester, β (p)-Toluolsulfoncarbostyryl aus o-Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 357.
- 3-p-Toluolsulfonnaphto- α -pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 314.
- α (p)-Toluolsulfon- β (o)-nitrozimtsäurenitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) 104, 351.
- p-Toluolsulfon- α -phenylechinolin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 215.
- 3-p-Toluolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Toluolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 182.
- 3-p-Toluolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 182; Acetylverb. des ~ 181.
- N-o-Tolyl- μ -(oxy-4-phenyl)-naphthimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 116; Nitrosamin, Diacetylverb. 117.
- Tribiphenylchlormethan (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 66.
- 1,3,6-Tribrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 371.
- 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 371.
- 3,4,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 378.
- 2,3,6-Trichlornaphtalin aus 2-Aminonaphtalin-3,6-disulfosäure (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 376.
- Tricyclo-[1,3²,3⁶,0]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) 104, 169, 191; Diacetylverb. 193; Dibenzoylverb. 193; Diphenylurethan des ~ 194.
- Tricyclo-[1,3³,3⁷,0]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3-5,7 (H. Meerwein) 104, 195.
- Trimethylen, die Reindarstellung d. ~ (M. Trautz u. K. Winkler) 104, 37.
- Trimethylenisomerisation (M. Trautz u. K. Winkler) 104, 53.
- 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 343.
- 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,3-oxim (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 340.
- 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-(2,4)-phenylhydrazon (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 304.
- 2,3,4-Trioxy-acetophenon-trimethyläther (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 344.
- 2,3,4-Trioxy-benzoesäure-trimethyläther (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 342.
- Triphenylmethan, Mitt. über Dibenzalaceton und ~ (F. Straus u. A. Dützmann) 103, 1.
- Turnbullsblau, Berlinerblau u. ~ (E. Müller) 104, 241.
- Umsetzungsbeeinflussungen, über die ~ durch Substituenten (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 352.
- Umwandlung, Über die wechselseitige ~ von Verb. mit sechs- u. siebengliedrigem Kohlenstoffring (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 289.
- Verbrennungswärme, d. Bedeutung der Atomkonstanten der ~ u. d. Molekularrefraktion (W. Hückel) 103, 241.
- Volumetrische Analyse, die Reindarst. von Trimethylen u. Pro-

- pylen u. d. ~ von Trimethylen-Propylengemischen (M. Trautz u. K. Winkler) 104, 57.
- X**anthogenat, Versuche zur Darstellung d. ~ d. Amylenhydrats (J. V. Dubsky) 103, 122.
- Xanthon, Über hochkondensierte Derivate des ~ (A. Eckert u. G. Eandler) 104, 91.
- Xylan, d. Darst. von ~ (E. Heuser u. M. Braden) 103, 69; Hydrolyse des ~ (E. Heuser u. E. Kürschner) 103, 75; Vergärung des hydrolysierten ~ 81; Darst. des ~: A. Verfahren von Salkowski (aus Stroh) 88; B. Verfahren von Salkowski (aus Strohzeilstoff) 90; C. Modifikation der Salkowskischen Methode (Strohzeilstoff) 91; Hydrolyse d. ~ durch hochkonzentrierte Salzsäure 93; Reinheitsgrad d. ~ aus Strohzeilstoff (E. Heuser u. M. Braden) 104, 259; Hydrolyse d. ~ mit verd. Säuren (E. Heuser u. L. Brunner) 104, 264; Darst. der Xylose aus ~ 279.
- Xylonsäure - Bromcadmiumdoppelsalz (E. Heuser u. E. Kürschner) 103, 98; Darst. des ~ (E. Heuser) 104, 280.
- Xylose, Darst. von ~ aus Xylan (E. Heuser u. E. Kürschner) 103, 82; Darst. von ~ mittels hochkonzentrierter Salzsäure 98, nach Counelet mit verdünnter Salzsäure 99, mit verdünnter Schwefelsäure nach Salkowski 100; (E. Heuser) 104, 279.



Formelregister.

**C₅-Gruppe.**

- C₅H₄O₂NCl₃** Dichloracetaldehyd-chlor-acetylcyanhydrin (Dichlormethylchlor-cyan-acetylcarbinol) (A. Kötze u. H. Rathert) 103, 237.
C₅H₅O₂NCl₂ Dichloracetaldehydacetylcyanhydrin (Dichlormethylcyanacetylcarbinol) (A. Kötze u. H. Rathert) 103, 236.
C₅H₆O₃NCl₂ β -Dichlor- α -acetyloxyacrylsäureamid (A. Kötze u. H. Rathert) 103, 231.

C₆-Gruppe.

- C₆H₄O₂Cl₂** Dichlorhydrochinon (A. Eckert u. R. Endler) 104, 82.
C₆H₁₂O₂S₂ Xanthogensäure des Amylenhydrats (J. V. Dubsky) 103, 122.

C₇-Gruppe.

- C₇H₆O₂S₂** Phenolxanthogensäure (J. V. Dubsky) 103, 124, 125.
C₇H₁₂O₂S₂ Cyclohexanolxanthogensäure (J. V. Dubsky) 103, 120.

— 7 IV —

- C₇H₁₁O₂NCl₄** Salzsaurer Iminoäther der α -Chlor-acetyl- β , β -chlormilchsäure (A. Kötze u. H. Rathert) 103, 238.

C₈-Gruppe.

- C₈H₆O₆** Hydroxylierte Benzoylameisensäure (H. Finger u. L. Eirich) 103, 250.

— 8 III —

- C₈H₈O₇N₂** 4,6-Dinitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 350.
C₈H₉O₆N 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 346.
C₈H₁₁O₆N 4-Nitropyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 346.
C₈H₈O₂S₂ Benzylxanthogensäure (J. V. Dubsky) 103, 117.

— 8 IV —

- C₈H₁₄O₂S₄Ni** Propylxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) 103, 112.

C₉-Gruppe.

- C₉H₁₆** Bicyclononan (H. Meerwein) 104, 184.
C₉H₁₀O m-Acetotoluol (F. Mauthner) 103, 394.
C₉H₁₀O₂ p-Acetylanisol (F. Mauthner) 103, 396.
C₉H₁₂O Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-on-2 (H. Meerwein) 104, 203.
C₉H₁₄O Bicyclo[1,3,3]-nonanon-2 (H. Meerwein) 104, 190.
C₉H₁₄O Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-ol-2 (H. Meerwein) 104, 188.
C₉H₁₄O₂ Tricyclo-[1,3²,3⁶,0]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) 104, 192.
C₉H₁₅N 2-Amino-bicyclo-[1,3,3]-nonen-6 (H. Meerwein) 104, 206.
C₉H₁₆O Bicyclo-[1,3,3]-nonanol-2 (H. Meerwein) 104, 189.

$C_9H_{16}O$	2,2-Dimethylcycloheptanon (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 300.
$C_9H_{16}O$	as-Dimethyl-pentamethylenglykolketongemisch (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 299.
$C_9H_{16}O$	1,1-Methylacetylcyclohexan (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 307.
$C_9H_{16}O_2$	trans-Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) 104, 186.
$C_9H_{18}O$	2,2-Dimethylcycloheptanol (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 300.
$C_9H_{18}O$	1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 308.
$C_9H_{18}N_2$	trans-2,6-Diaminobicyclo-[1,3,3]-nonan (H. Meerwein) 104, 205.
— 9 III —	
$C_9H_{10}O_7N_2$	4,6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 350.

C₁₀-Gruppe.

$C_{10}H_6Cl_2$	2,3,6-Trichlornaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 377.
$C_{10}H_6Cl_2$	2,6-Dichlornaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 370.
$C_{10}H_{10}O_4$	Isoferulasäure (F. Mauthner) 104, 136.
$C_{10}H_{10}O_4$	4-Methoxy-3-amidozimtsäure (Oxysäure) (F. Mauthner) 104, 135.
$C_{10}H_{12}O$	Äthyl-p-tolylketon (F. Mauthner) 103, 394.
$C_{10}H_{12}O_4$	2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 343.
$C_{10}H_{20}O$	Äthyl-o-tolylketon (F. Mauthner) 103, 393.

— 10 III —

$C_{10}H_6OBr_3$	3,4,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 378.
$C_{10}H_6OBr_2$	3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 373.
$C_{10}H_7OCl$	3-Chlor-1-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 386.
$C_{10}H_7OCl$	3-Chlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff behandelt (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 386.
$C_{10}H_7OBr$	6-Brom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 376.
$C_{10}H_9O_6S_3$	2,5-Dioxy-naphtalin-1-sulfonsäure (Dischwefigsäureester) (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 269.
$C_{10}H_9NCl$	1-Chlor-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 381.
$C_{10}H_9NCl$	1-Chlor-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 382.
$C_{10}H_{10}O_8N_2$	4,6-Dinitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 350.
$C_{10}H_{10}NCl$	1-Aminonaphtalinchlorhydrat (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 388.
$C_{10}H_{11}O_3N$	4-Methoxy-3-amidozimtsäure (F. Mauthner) 104, 134.
$C_{10}H_{11}O_6N$	4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 345.
$C_{10}H_{13}O_4N$	2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,3-oxim (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 340.

- $C_{10}H_{15}ON_3$ Semicarbazon (H. Meerwein) 104, 203.
 $C_{10}H_{17}ON_3$ 1-Methyl-2-acetyl- δ' -cyclohexen (Semicarbazon) (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 304.
 $C_{10}H_{17}ON_3$ Semicarbazon des Bicyclononans (H. Meerwein) 104, 190.
 $C_{10}H_{19}ON_3$ 2,2-Dimethylcyclohexanon-Semicarbazon (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 299.
 $C_{10}H_{19}ON_3$ 1,1-Methylacetylcyclohexan-Semicarbazon (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 307.
 $C_{10}H_{19}O_2N_3$ δ -Isobutyryl-n-valeriansäure-Semicarbazon (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 304.

— 10 IV —

- $C_{10}H_8O_3NBr_2$ 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 372.
 $C_{10}H_8O_3NS$ Monosulfonsäure des β -Naphtylamins (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 152.
 $C_{10}H_8O_7NS_2$ 2,5,1,6-Aminonaphtoldisulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 156.
 $C_{10}H_{10}O_3N_2S$ 2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure(=1,6,5) (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 272.
 $C_{10}H_{10}O_3N_2S$ (Mol. 238)? 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 308.
 $C_{10}H_{14}ONCl$ 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 348.
 $C_{10}H_{18}O_2S_4NI$ Butylxanthogensaures Nickel (J. V. Dubskey) 103, 113.

C₁₁-Gruppe.

- $C_{11}H_8O_3$ 2,6-Dioxynaphtalinaldehyd (J. Tröger u. R. Dunkel) 104, 322.
 $C_{11}H_{10}O_6$ Dianhydrid der Cycloheptantetracarbonsäure-1,3,5,6 (H. Meerwein) 104, 201.
 $C_{11}H_{14}O_2$ 1-Methyl-2-methoxy-3-äthylketon (F. Mauthner) 103, 395.
 $C_{11}H_{14}O_3$ 1-Methyl-3-methoxy-4-äthylketon (F. Mauthner) 103, 395.
 $C_{11}H_{14}O_2$ 1-Methyl-4-methoxy-3-äthylketon (F. Mauthner) 103, 395.
 $C_{11}H_{14}O_3$ 3,5-Dimethoxyäthylketon (F. Mauthner) 103, 396.
 $C_{11}H_{14}O_3$ Cycloheptan-tetracarbonsäure-1,3,5,6 (H. Meerwein) 104, 201.
 $C_{11}H_{16}O_2$ (d+1)-Bornylen-epi-carbonsäure-(A) [(d+1)-Bornylen-carbonsäure] (J. Bredt) 104, 22.
 $C_{11}H_{16}O_2$ Camphencarbonsäure (J. Bredt) 104, 13.
 $C_{11}H_{16}O_2$ 3,5-Dimethoxypropylbenzol (F. Mauthner) 103, 396.
 $C_{11}H_{16}O_3$ para-Camphocarbonsäure (J. Bredt) 104, 20.
 $C_{11}H_{16}O_3$ (d+1)-sec- β -Endo-hydroxycamphan-epi-carbonsäure [(d+1)-Isoborneol-ortho-carbonsäure] (J. Bredt) 104, 21.
 $C_{11}H_{16}O_3$ Carboxylcamphencamphersäure (J. Bredt) 104, 17.
 $C_{11}H_{16}O_2$ Acetylverb. des Bicyclononens (H. Meerwein) 104, 189.
 $C_{11}H_{16}O_3$ Acetylverb. des Bicyclononans (H. Meerwein) 104, 190.
 $C_{11}H_{18}O_3$ para-Borneol-carbonsäure (J. Bredt) 104, 20.

— 11 III —

- $C_{11}H_8OBr_4$ 1,3,4,6-Tetrabrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 378.
 $C_{11}H_7OBr_3$ 1,3,6-Tribrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 372.

$C_{11}H_7N_3Cl$	1,2-Naphtimidazol-n-chlorid (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 120.
$C_{11}H_8OBr_2$	3,6-Dibrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 375.
$C_{11}H_8OCl$	1-Chlor-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 379.
$C_{11}H_9OBr$	1-Brom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 368.
$C_{11}H_9OBr$	6-Brom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 370.
$C_{11}H_{12}O_2N_6$	2,7-Diketononan (Disemicarbazon) (H. Meerwein u. J. Schäfer) 104, 303.
$C_{11}H_{18}O_2N_6$	Bicyclonandion-disemicarbazon (H. Meerwein) 104, 184.
$C_{11}H_{18}OS_2$	Borneolxanthogensäure (J. V. Dubsky) 103, 120.

C₁₂-Gruppe.

$C_{12}H_{12}O_5$	Isoferulasäure, Acetylderivat (F. Mauthner) 104, 136.
$C_{12}H_{14}O_5$	3-Acetyl-2,3,4-trioxyacetophendimethyläther (Acetylgallacetophen-2,4-dimethyläther) (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 338.

— 12 III —

$C_{12}H_4O_4N_6$	Azopikrinsäure (K. Elbs u. Fr. Schliephake) 104, 283.
$C_{12}H_8O_2Br_2$	3,6-Dibrom-2-acetyloxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 374.
$C_{12}H_9N_2Cl$	Imidechlorid des μ -Methyl-1,2-naphtimidazols (Äthenyl-1,2-naphtylendiamin) (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 120.
$C_{12}H_{16}O_5N$	Acetylgallacetophenondimethylätheroxim (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 340.
$C_{12}H_{16}O_5N$	4-Äthylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 348.

— 12 IV —

$C_{12}H_{22}O_2S_4Ni$	Amyl-xanthogensäures Nickel (J. V. Dubsky) 103, 114, 123.
------------------------	---

C₁₃-Gruppe.

$C_{13}H_{15}O_7$	Phloroglucin und Ameisensäure (E. Schwenk) 103, 105.
$C_{13}H_{15}O_{11}$	Bicyclo-[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure(?) (H. Meerwein) 104, 202.
$C_{13}H_{14}O_{12}$	Cycloheptan-hexacarbonsäure (H. Meerwein) 104, 200.
$C_{13}H_{16}O_4$	Diacetyl-bicyclo-[1,3,3]-nonandien-2,6-diol-2,6 (H. Meerwein) 104, 182.
$C_{13}H_{18}O_4$	Diacetylverb. des Tricyclononandiols (H. Meerwein) 104, 193.
$C_{13}H_{20}O_2$	Äthylester d. festen Camphencarbonsäure (J. Bredt) 104, 15.
$C_{13}H_{20}O_4$	Acetylborneol-para-carbonsäure (J. Bredt) 104, 19.
$C_{13}H_{20}O_4$	trans-Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6, Diacetylverb. (H. Meerwein) 104, 186.
$C_{13}H_{20}O_4$	(d+1)-sec- β -Endo-acetoxycamphan-epi-carbonsäure [(d+1)-Acetylisoborneol-ortho-carbonsäure] (J. Bredt) 104, 21.

— 13 III —

$C_{13}H_6O_2Cl_2$	1,4-Dichlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) 104, 96.
$C_{13}H_7O_2Cl$	1-Oxy-4-chlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) 104, 97.

- $C_{13}H_8O_2Cl_2$ 2,5-Dichlorphenyläther-6'-carbonsäure (A. Eckert u. G. Endler) 104, 95.
 $C_{13}H_{22}O_2N_2$ trans-2,6-Diaminobicyclo-[1,3,3]-nonan, Diacetylverb. (H. Meerwein) 104, 205.
 $C_{13}H_{24}O_4N_2$ Diphenylurethan des Tricyclononandiols (H. Meerwein) 104, 194.

C₁₄-Gruppe.

- $C_{14}H_8O_4$ 1-Oxyanthrachinon (E. Schwenk) 103, 108.
 $C_{14}H_8O_4$ 1,5-Dioxyanthrachinon (E. Schwenk) 103, 108.
 $C_{14}H_8O_4$ 1,8-Dioxyanthrachinon (E. Schwenk) 103, 108.
 $C_{14}H_{10}O_5$ Monoresorcinphtalein (O. Fischer u. M. Bollmann) 104, 125.

— 14 III —

- $C_{14}H_9O_3Cl$ 1-Methoxy-4-chlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) 104, 96.
 $C_{14}H_{11}O_3S$ o-Oxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 171.
 $C_{14}H_{12}O_3S$ o-Oxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 170.
 $C_{14}H_{12}O_4S$ Dioxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 179.

— 14 IV —

- $C_{14}H_{11}O_3SCl$ o-Oxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 172.
 $C_{14}H_{11}O_4SCl$ 2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 185.
 $C_{14}H_{22}O_3S_4Ni$ Cyclohexanolxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) 103, 120.

C₁₅-Gruppe.

- $C_{15}H_{10}O_3S$ 3-Benzolsulfoncumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 166.
 $C_{15}H_{10}O_3S$ 3-Benzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-Benzolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 177.
 $C_{15}H_{14}O_4S$ 2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 183.
 $C_{15}H_{16}ClO_2$ p,p₁-Dimethoxy-diphenyl-mono-chlormethan (F. Straus u. A. Dützmänn) 103, 47.

— 15 IV —

- $C_{15}H_9O_4SCl$ 3-p-Chlorbenzolsulfon-cumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 168.
 $C_{15}H_9O_5SCl$ 3-p-Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Chlorbenzolumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 184.

C₁₆-Gruppe.

- $C_{16}H_{14}O_6$ Monoresorcinphtalein, Monacetylverb. (O. Fischer u. M. Bollmann) 104, 126.
 $C_{16}H_{18}O$ Benzylidenverb. des Bicyclononanon (H. Meerwein) 104, 191.

— 16 III —

- $C_{16}H_{12}O_4S$ 3-p-Toluolsulfoncumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 167.
 $C_{16}H_{12}O_5S$ 3-p-Toluolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Toluolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 182.
 $C_{16}H_{14}O_4S$ o-Acetoxytyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 171.

- $C_{16}H_{16}O_4S$ Dimethyläther des Dioxystyrylphenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 180.
 $C_{16}H_{16}O_3N_2$ 2,3,4-Trioxo-acetophenon-trimethyläther-(2,4)-phenylhydr-
 azon (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 344.

— 16 IV —

- $C_{16}H_{11}NS_2O_7$ 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 274.
 $C_{16}H_{11}O_6NS_2$ Pheno-2,1-naphtocarbazol (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 295.
 $C_{16}H_{11}O_3NS$ Carbazolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 296.
 $C_{16}H_{11}O_3N_2S$ Pseudoazimid der 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 310.
 $C_{16}H_{11}O_4NS$ „Carbazol-M-säure“ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 302.
 $C_{16}H_{12}O_4N_2S$ Azokörper aus Diarylhydrazin-N-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 304.
 $C_{16}H_{13}O_2NS$ β -Benzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 204.
 $C_{16}H_{13}O_4SCl$ o-Acetoxystryryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 172.
 $C_{16}H_{14}O_2S_2Ni$ Benzylxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) 103, 119.
 $C_{16}H_{14}O_7N_4S_2$ Bisulfitverb. mit Naphtolblauschwarz (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 312.
 $C_{16}H_{15}O_4SCl$ Dimethylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 185.

— 16 V —

- $C_{16}H_{12}O_2NSCl$ β -p-Chlorbenzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 209.

 C_{17} -Gruppe.

- $C_{17}H_{16}N_3$ Azofarbstoff aus diazotiertem o-Toluidin u. β -Naphtylamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 113.
 $C_{17}H_{16}O_4$ Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethäther-2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 341.
 $C_{17}H_{18}O_{10}$ Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäuremethylester (H. Meerwein) 104, 196.
 $C_{17}H_{20}O_{10}$ Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäuremethylester (H. Meerwein) 104, 197.

— 17 III —

- $C_{17}H_{10}O_3S_2$ 3-Oxythionaphten-1-aldehydthioindogen (E. Schwenk) 103, 104.
 $C_{17}H_{10}O_3Br_2$ 3,6-Dibrom-2-benzoyloxy-naphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 374.
 $C_{17}H_{12}ON_4$ N-Anilido-1,2-naphtimidazol, Nitrosamin d. Base (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 113.
 $C_{17}H_{13}O_6S$ 3-Benzoylsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. d. 3-Benzolsulfonumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 175.
 $C_{17}H_{16}O_4S$ o-Acetoxystryryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 172.

- $C_{17}H_{16}O_4Br_2$ Dibromid des Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläthers-2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 342.
 $C_{17}H_{17}O_3N$ 4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 349.
 $C_{17}H_{18}O_4S$ Dimethyläther des 2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 183.
 $C_{17}H_{18}O_{10}Br_2$ 3,7-Dibrombicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7 (H. Meerwein) 104, 199.
 $C_{17}H_{19}O_{10}Br$ 3-Brombicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7 (H. Meerwein) 104, 198.

— 17 IV —

- $C_{17}H_{11}O_6Cl$ 3-p-Chlorbenzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. des 3-p-Chlorbenzolsulfonumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 184.
 $C_{17}H_{16}O_2NS$ β -p-Toluolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 193.
 $C_{17}H_{15}O_6NS_2$ Toluolsulfonsäureester der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 160.

— 17 V —

- $C_{17}H_{16}O_2NSCl_2$ Chlormethylat des p-Chlorbenzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 213.
 $C_{17}H_{16}O_2NSCl$ Chlormethylat des β -Benzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 208.
 $C_{17}H_{16}O_2NSJ$ Jodmethylat des β -Benzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 208.

— 17 VI —

- $C_{17}H_{15}O_2NSClJ$ Jodmethylat des p-Chlorbenzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 213.

 C_{18} -Gruppe.

- $C_{18}H_{13}N$ Phenylcarbazol (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) 104, 88.
 $C_{18}H_{15}N_3$ μ -Methyl-N-chlornaphtimidazol u. Anilin (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 121.
 $C_{18}H_{15}N_3$ N-p-Toluido-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 120.
 $C_{18}H_{15}N_3$ o-Toluolazo- β -naphtylamin u. Formaldehyd (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 114.
 $C_{18}H_{18}O$ Bicyclononenon, Cinnamylidenverb. (H. Meerwein) 104, 204.
 $C_{18}H_{18}O_4$ Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 342.
 $C_{18}H_{20}O$ Cinnamylidenverb. des Bicyclononanons (H. Meerwein) 104, 191.
 $C_{18}H_{36}O_2$ Dioxystearinsäure (A. Heiduschka u. P. Roser) 104, 153.
 $C_{18}H_{36}O_6$ Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) (A. Heiduschka u. P. Roser) 104, 154.

— 18 III —

- $C_{18}H_{14}ON_4$ N-o-Toluido-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 114.
 $C_{18}H_{14}O_6S$ 3-p-Toluolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. des 3-p-Toluolumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 181.

- $C_{18}H_{16}O_6S$ Diacetylverb. des Dioxystyrylphenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 180.
 $C_{18}H_{16}O_4N_2$ 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4-phenylhydrazon (K. Brand u. H. Collischonn) 103, 340.
 $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ Hexabrom- α -linolensäure (A. Heiduschka u. P. Roser) 104, 147, 148.
 $C_{18}H_{30}O_2Br_4$ Tetrabrom- α -linolensäure (A. Heiduschka u. P. Roser) 104, 148, 149.

— 18 IV —

- $C_{18}H_{15}O_2NS$ Äthylidenverb. des β -Benzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 207.
 $C_{18}H_{16}O_6S$ Diacetylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 185.

— 18 V —

- $C_{18}H_{14}O_2NSCl$ Äthylidenverb. des β -p-Chlorbenzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 212.
 $C_{18}H_{18}O_3NSCl$ Chlormethylat des β -p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 204.
 $C_{18}H_{18}O_2NSJ$ Jodmethylat des β -p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 203.
 $C_{18}H_{24}O_2S_4N_2Ni$ Propylxanthogensaures Nickel + Pyridin (J. V. Dubsky) 103, 112.

C₁₉-Gruppe.

- $C_{19}H_{13}N$ Reduktionsprodukt des Acridonderivats aus Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) 104, 90.
 $C_{19}H_{17}N_3$ N-o-Toluido- μ -methylnaphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 115.
 $C_{19}H_{17}N_3$ N-p-Toluido- μ -methylnaphtimidazol (Triazin) (O. Fischer u. H. Kracker) 104, 122.
 $C_{19}H_{26}O_{12}$ Cycloheptan-hexacarbonsäuremethylester (H. Meerwein) 104, 199.

— 19 III —

- $C_{19}H_{11}ON$ Acridonderivat aus Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) 104, 89.
 $C_{19}C_{13}O_2N$ Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) 104, 87.
 $H_{19}H_{17}ON_3$ Acetylverb. des Azofarbstoffes aus diazotiertem o-Toluidin u. β -Naphtylamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 114.
 $C_{19}H_{18}O_6S$ Diacetylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 183.

— 19 IV —

- $C_{19}H_{17}O_2NS$ Äthylidenverb. des β -p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 201.
 $C_{19}H_{17}O_6NS$ Oxalat des β -p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 196.

C₂₀-Gruppe.

- $C_{20}H_{19}O_6Cl$ Chlorwasserstoffsäures Oxoniumsalz des Fluoresceins (O. Fischer u. M. Bollmann) 104, 126.

$C_{30}H_{16}O_3N$ Carbazolbenzoesäuremethylester (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) 104, 87.

— 20 IV —

$C_{20}H_{16}O_2NS$ β -(β)-Naphthalinsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 214.

— 20 V —

$C_{30}H_{28}O_2N_2S_4Ni$ Butylxanthogensaures Ni + Pyridin (J. V. Dubsky) 103, 113.

C_{21} -Gruppe.

$C_{21}H_{15}O_5Cl$ Salzsaures Salz des farbigen (chinoiden) (Fluorescein)-Monomethyläthers (O. Fischer u. M. Bollmann) 104, 128.

$C_{21}H_{16}O_4S$ o-Benzoyloxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 171.

$C_{21}H_{16}ON_4$ N-p-Toluido- μ -phenyl-3,4-tolimidazol (O. Fischer u. W. Meier) 104, 110.

$C_{21}H_{16}ON_3$ Acetylverb. des N-o-Toluido- μ -methylnaphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 115.

$C_{21}H_{16}ON_3$ N-p-Toluido- μ -phenyl-3,4-tolimidazol, Oxyverb. (O. Fischer u. W. Meier) 104, 111.

— 21 IV —

$C_{21}H_{15}O_4S_2Cl$ o-Benzoyloxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 173.

C_{22} -Gruppe.

$C_{22}H_{20}O_3$ Anhydrid der festen Camphencarbonsäure (J. Bredt) 104, 14.

— 22 III —

$C_{22}H_{16}O_2N_4$ N-o-Toluido- μ -furylnaphtimidazol, Nitrosamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 118.

$C_{22}H_{16}O_2N_4$ N-p-Toluido- μ -furylnaphtimidazol, Nitrosamin (O. Fischer u. W. Meier) 104, 109.

$C_{22}H_{17}ON_3$ Fural-p-toluolazo- β -naphtylamin (O. Fischer u. W. Meier) 104, 108.

$C_{22}H_{17}ON_3$ N-o-Toluido- μ -furylnaphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 118.

$C_{22}H_{17}ON_3$ N-p-Toluido- μ -furylnaphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) 104, 109.

$C_{22}H_{17}O_5Cl$ Chlorwasserstoffsäures Oxoniumsalz des Fluoresceindimethyläthers (O. Fischer u. M. Bollmann) 104, 129.

$C_{22}H_{18}O_4S$ o-Benzoyloxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 172.

— 22 IV —

$C_{22}H_{24}O_3S_4Ni$ Borneolxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) 104, 121.

$C_{21}H_{16}O_3N_4S$ Dihydrazinokörper aus Croceinorange (H. Th. Buchere u. W. Zimmermann) 103, 307, 309.

$C_{22}H_{10}O_4N_4S_2$ Phenylhydrazinsalz d. Croceinorange (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 307.

— 22 V —

$C_{22}H_{22}O_2N_4S_4Co$ Amylxanthogensaurer Kobalt + Pyridin (J. V. Dubskey) 103, 114.

$C_{22}H_{22}O_2N_4S_4Ni$ Amylxanthogensaures Nickel + Pyridin (J. V. Dubskey) 103, 115.

$C_{22}H_{22}O_2N_4S_4Ni$ Nickel-Xanthogenat des Amylenhydrats + Pyridin (J. V. Dubskey) 103, 123.

C_{23} -Gruppe.

$C_{23}H_{22}O_4$ Dibenzoylverb. des Tricyclononandiols (H. Meerwein) 104, 194.

$C_{23}H_{24}O_4$ Dibenzoylverb. des Bicyclononandiols (H. Meerwein) 104, 186.

— 23 III —

$C_{23}H_{15}NBr_2$ 2,6-Di-(p-bromphenyl)-4-phenylpyridin (W. Diltthey) 104, 34.

$C_{23}H_{17}O_2N$ 2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 271.

$C_{23}H_{26}O_2N_2$ trans-2,6-Diaminobicyclo-[1,3,3]-nonan, Dibenzoylverb. (H. Meerwein) 104, 206.

— 23 IV —

$C_{23}H_{17}O_2NS$ Benzalverb. des β -Benzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 206.

$C_{23}H_{17}O_4N_3S$ p-Toluidinazofarbstoff der „Carbazol-J-säure“ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 300.

— 23 V —

$C_{23}H_{16}O_2NSCl$ Benzalverb. des β -p-Chlorbenzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 212.

C_{24} -Gruppe.

$C_{24}H_{19}N_3$ N-o-Toluido- μ -phenyl-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 115.

$C_{24}H_{19}N_3$ N-p-Toluido- μ -phenyl-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) 104, 109.

— 24 III —

$C_{24}H_{16}O_4N_6$ Azopikrinsäure-Benzolverb. (K. Elbs u. Fr. Schliephake) 104, 283.

$C_{24}H_{18}ON_4$ Nitrosamin der Base aus p-Toluolazo- β -naphtylamin und Benzaldehyd (O. Fischer u. W. Meier) 104, 110.

$C_{24}H_{18}O_2N_4$ N-o-Tolyl- μ -(oxy-4-phenyl)-naphtimidazol, Nitrosamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 117.

$C_{24}H_{19}ON$ 2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Diltthey) 104, 35.

- $C_{24}H_{19}ON_3$ N-Paratoluido- μ -2-oxyphenylnaphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) 104, 107.
 $C_{24}H_{19}ON_3$ N-o-Toluido- μ -(oxy-2-phenyl-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 116.
 $C_{24}H_{19}ON_3$ p-Toluol- β -naphtylamin und Salicylaldehyd (O. Fischer u. W. Meier) 104, 106.
 $C_{24}H_{19}ON_3$ N-o-Tolyl- μ -(oxy-4-phenyl)-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 117.
 $C_{24}H_{23}O_3N_3$ N-o-Tolyl- μ -(oxy-4-phenyl)-naphtimidazol, Diacetylverb. (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 117.

— 24 IV —

- $C_{24}H_{15}O_4NS$ β -Benzolsulfonchinophtalon (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 208.
 $C_{24}H_{17}O_4NS$ 2,5-Dibenzoylaminonaphtol-1-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 159.
 $C_{24}H_{19}O_2NS$ Benzalverb. des β -p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 199.
 $C_{24}H_{21}O_4S_6Co$ Benzylxanthogensaurer Kobalt (J. V. Dubskey) 103, 118.
 $C_{24}H_{23}O_7N_5S_2$ p-Aminoacetanilid-diazo-Brönnersäure + Phenylhydrazin und Bisulfit (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 311.

— 24 V —

- $C_{24}H_{14}O_4NSCl$ β -p-Chlorbenzolsulfonchinophtalon (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 213.

 C_{25} -Gruppe.

- $C_{25}H_{18}Cl_2$ 4,4'-Diphenylbenzophenon-chlorid (F. Straus u. A. Dützmänn) 103, 44.

— 25 III —

- $C_{25}H_{21}ON$ 2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 104, 34.
 $C_{25}H_{23}O_3N_3$ N-p-Toluido- μ -phenyl-3,4-tolimidazol, Diacetylverb. des Oxykörpers (O. Fischer u. W. Meier) 104, 111.

— 25 IV —

- $C_{25}H_{17}O_4NS$ β -p-Toluolsulfonchinophtalon (J. Tröger u. W. Menzel) 103, 203.

 C_{26} -Gruppe.

- $C_{26}H_{12}O_2$ Mesonaphtodixanthylen (A. Eckert u. G. Endler) 104, 101.
 $C_{26}H_{14}O_2$ Mesobenzdixanthylen (A. Eckert u. G. Endler) 104, 100.

— 26 III —

- $C_{26}H_{12}O_4Cl_2$ 4,4'-Dichlor-1,1-dixanthonoyl (A. Eckert u. G. Endler) 104, 98.
 $C_{26}H_{14}O_4Cl_2$ Reduktionsprodukt aus 4,4'-Dichlor-1,1'-dixanthonoyl (Pinnakon) (A. Eckert u. G. Endler) 104, 99.

$C_{26}H_{21}O_2N$ 2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin-Acetylverb. (W. Dilthey) 104, 36.

— 26 V —

$C_{26}H_{24}O_2N_2S_4Ni$ Benzylxanthogensaures Nickel + Pyridin (J. V. Dubsy) 103, 119.

C₂₈-Gruppe.

$C_{28}H_{28}O_3$ Diacetylverb. des N-Parafoluido- μ -2-oxyphenylnaphtimidazols (O. Fischer u. W. Meier) 104, 108.

— 28 III —

$C_{28}H_{20}O_3S$ Dibenzoylverb. des Dioxystyryl-phenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 181.

— 28 IV —

$C_{28}H_{19}O_3SCl$ Dibenzoylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 186.

— 28 V —

$C_{28}H_{15}O_4N_3SNa_2$ p-Toluidinfarbstoff der Carbazol-J-Säure(?) (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) 103, 274.

C₂₀-Gruppe.

$C_{20}H_{20}NBr$ 2-(p-Bromphenyl)-4,5,6-triphenylpyridin (W. Dilthey) 104, 33.

$C_{20}H_{22}O_3S$ Dibenzoylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) 103, 184.

C₃₀-Gruppe.

$C_{30}H_{23}O_7N_6$ Pikrat des N-o-Toluido- μ -phenyl-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) 104, 116.

$C_{30}H_{22}O_8N_4$ 2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin-Pikrat (W. Dilthey) 104, 35.

— 30 V —

$C_{30}H_{16}O_7N_4S_2Na_2$ (Mol. 654) Kondensationsprodukt des o-Diaminooxymonozofarbstoffes mit Phenanthrenchinon (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) 103, 312.

C₃₂-Gruppe.

$C_{32}H_{24}O_9N_4$ 2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin-Pikrat der Acetylverb. (W. Dilthey) 104, 36.

C₃₄-Gruppe.

$C_{34}H_{26}O_2S_4Ni$ Cetyl-xanthogensaures Nickel (J. V. Dubsy) 103, 115.

— 34 V —

$C_{34}H_{31}O_2N_2S_6Co$ Benzylxanthogensaures Kobalt + Pyridin (J. V. Dubsy) 103, 118.

C₄₁-Gruppe.

C₄₁H₃₃O₇N₄ Pentaphenylpyridin-Pikrat (W. Dilthey) 104, 32.

C₄₃-Gruppe.

C₄₃H₃₁O₃N₂S₆Co Borneolxanthogensaures Kobalt + Pyridin (J. V. Dubsy)
103, 122.

C₄₄-Gruppe.

C₄₄H₂₆O₂N₂S₄Ni Cetyl-xanthogensaures Nickel + Pyridin (J. V. Dubsy)
103, 116.

C₆₁-Gruppe.

C₆₁H₃₆O₃S₆Co Cetyl-xanthogensaures Kobalt (J. V. Dubsy) 103, 116.

