

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1924 . Mdr.-Mai 1924.

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 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 107/108

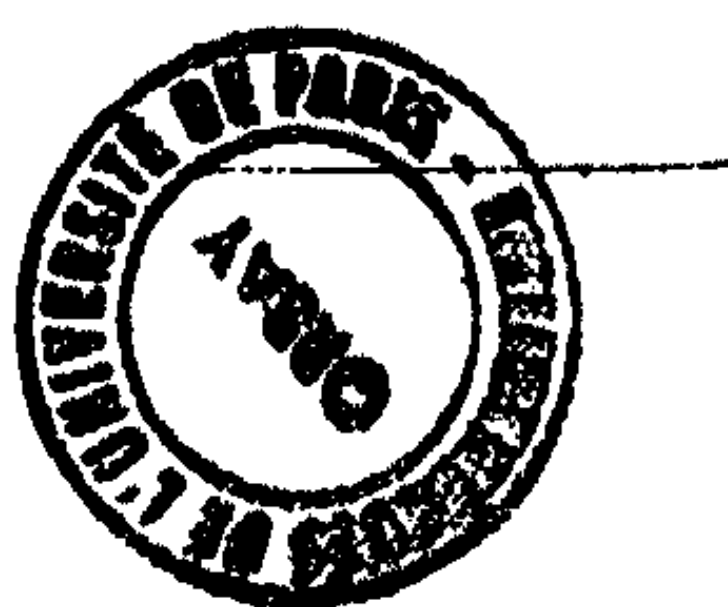
Volume 71

***Berlin* 1924**

~~2717~~

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET
VON
OTTO LINNÉ ERDMANN.



BAND 215.

LEIPZIG, 1924.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

CPm 194

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

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



BAND 107.

LEIPZIG, 1924.

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 107.

(Neue Folge.)

Erstes bis viertes Heft.

(März 1924.)

	Seite
E. Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane. VII. Die Kalischmelze des Xylans. Von Emil Heuser und Jakob Roth	1
Walther Dilthey: Zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridone. (Über arylierte Pyridine. IV.) Bearbeitet von Chr. Ammon und A. Ebert	7
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.	
Otto Fischer: Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminozokörpern mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (II)	16
Erik Hägglund: Zur Kenntnis der Acetonbildung aus Acetaten. Nach Versuchen von E. O. Hedman	50
Mitteilung aus dem organ.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.	
Maria Bredt-Savelsberg: Über die Enolisierung des Camphers	65
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
167. Theodor Curtius und Paul Alfred Bleicher: Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetrigsäure	86

	Seite
168. Theodor Curtius und Erwin Kenngott: Über das Azid der m-Nitrozimtsäure	99
Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Die Synthese des Metadimethoxyphenyläthyl- und -methylketons	103
A. E. Tschitschibabin und P. A. Moschkin: Über die Kondensation des Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd	109
A. E. Tschitschibabin: Über Kondensationen der Aldehyde mit Ammoniak zu Pyridinbasen	122

Fünftes bis achttes Heft.

(April 1924.)

A. E. Tschitschibabin: Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd	129
A. E. Tschitschibabin, P. A. Moschkin und L. S. Tjasschelowa: Kondensation von Acetaldehyd mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd	132
A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Die Untersuchung von Reaktionsprodukten, die beim Erwärmen des Paraldehyds mit dem Aldehydammoniak sich bilden	138
A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak	145
A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Über die Synthese des Pyridins aus Aldehyden und Ammoniak	154
Friedrich Wolff: Vergiftungsversuche an Nickelkatalysatoren	159
Otto Haehnel: Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken und die Eigenschaften solcher Lösungen	165
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
169. Theodor Curtius und Rudolf Gund: Überführung der n-Butan- α - β , β -tricarbonsäure in ihr Triazid und in Aminomethyläthylketon	177
A. Kötze und Th. Steche: Über die stufenweise Oxydation des Citronellols und Geraniols	193

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.	
A. Benrath: Beiträge zur Kenntnis des Dibenzoylhydrazins und seiner Metallverbindungen. (Gemeinsam mit den Herren P. Giesler und O. Gärtner)	
A. Schleicher: Der Molekülkristall. Röntgenspektroskopie und Konstitution	225
Erich Rosenhauer: Über Chinolinfarbstoffe (I)	232

Neuntes bis zwölftes Heft.

(Mai 1924.)

R. Ahlberg: Stereoisomerie und sterische Umlagerungen bei α -Thio- und α -Sulfondicarbonsäuren	241
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und O. Jordan: Über Anilido-flavone	380
K. Brand und O. Stallmann: Über Thiophenole. VI. Über Thiophenoläther des Triphenylmethans und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen	358
K. Brand und W. Vogt: Über Thiophenole. VII. Eine einfache Darstellungsweise von p-Methylmercapto- und p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol	383
Ernst Mohr: Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten.	391





Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von
E. Heuser.

VII. Die Kalischmelze des Xylans.

Von **Emil Heuser** und **Jakob Roth.**

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule
Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. August 1928.)

In der letzten Abhandlung¹⁾ haben wir über die Oxydation des Xylans mittels Salpetersäure berichtet. Ein ebenfalls oxydativer Abbau, bei dem andere Ergebnisse erhalten werden können, ist durch die Anwendung der Alkalischemelze gegeben. Auch hier war es denkbar, daß Zwischenprodukte erfaßt werden konnten, aus deren Auftreten sich ein Bild über den Verlauf des oxydativen Abbaus gewinnen ließ, ehe Endprodukte entstehen, deren Natur über den Verlauf nur wenig aussagt. Zu solchen Endprodukten gehört vor allem Oxalsäure. Diese Säure tritt bei der Alkalischemelze aller Kohlehydrate in mehr oder weniger größerer Menge auf, besonders, wie bekannt, bei der Alkalischemelze der Cellulose, diesem den Pentosanen in vieler Beziehung nahestehenden Naturprodukt. So lag es auch nahe, die Ergebnisse der Cellulose-Alkalischemelze zum Vergleich und zur Grundlage für die experimentelle Durchführung beim Xylan heranzuziehen. Dabei sei bemerkt, daß die Bildung von Oxalsäure aus Pentosanen qualitativ nur sehr oberflächlich und quantitativ überhaupt noch nicht studiert worden ist, wie überhaupt die Angaben über die Alkalischemelze der Pentosane nur sehr spärlich sind. Interessant ist aber, daß in zwei Arbeiten das Auftreten von Bernsteinsäure als Zwischenprodukt erwähnt

¹⁾ Heuser u. Jayme, dies. Journ. 105, 284 (1923).

wird: Zunächst haben Hlasiewicz und Barth¹⁾ das Verhalten von Gummi- und Zuckerarten bei der Kalischmelze untersucht und aus der angesäuerten Schmelzelösung von arabischem Gummi (sowie auch von Milchzucker) eine „gewisse“ Menge Bernsteinsäure mittels Äther extrahiert. Quantitative Angaben fehlen. Auch J. Erdmann²⁾ glaubt bei der Kalischmelze von „Glyko-lignose“³⁾ (im wesentlichen nur von Harz und Fett befreitem Holz) Bernsteinsäure gefunden zu haben, was F. Bente⁴⁾ bestätigt zu haben glaubt. Lange⁵⁾ konnte dagegen weder beim Schmelzen von Holz noch von Holzgummi und von Cellulose Bernsteinsäure finden. Die auch von ihm beobachtete weiße, krystallisierende Substanz erwies sich als Oxalsäure. Von neueren Angaben findet sich nur eine über den Gegenstand: Fr. König⁶⁾ erwähnt, daß er bei der Kalischmelze von Buchenholzgummi die Bildung von Bernsteinsäure einwandfrei nachweisen konnte, und zwar durch die Schmelzpunktsbestimmung (185°⁷⁾) und durch Ermittlung des Alkaliäquivalents (gef. 59,5, ber. für C₄H₆O₄, 59,05). Außer bei Lange finden sich in keinem Falle genauere Angaben, weder über die Bedingungen der Schmelze, noch über die Ausbeute an Bernsteinsäure.

Die Bildung dieser Säure bei der Kalischmelze des Xylans ist durchaus denkbar, aber wir möchten eher glauben, daß es sich um eine sekundäre Reaktion handelt, derart, daß zunächst ein einfach molekulares Xyloseanhydrid (ein Furan-derivat) entsteht, das, weiter dem Einfluß der Kalischmelze ausgesetzt, unter Verringerung der Kohlenstoffanzahl über Bernsteinsäureanhydrid in Bernsteinsäure übergeht. Indessen muß diese Frage zunächst noch offen bleiben.

Das Auftreten von Oxalsäure und Bernsteinsäure läßt darauf schließen, daß sich auch noch andere Säuren bilden. Als solche kommen, wenn man an das Ergebnis der Alkali-

¹⁾ Hlasiewicz u. Barth, Ann. Chem. 1866, S. 75.

²⁾ J. Erdmann, Ann. Chem. 1867, Erg.-Bd. V, S. 227.

³⁾ Vgl. Heuser u. Winsvold, Cellulosechemie 4, 49 (1923) und Ber. 56, 902 (1923).

⁴⁾ Fr. Bente, Ber. 8, I, 476 (1875).

⁵⁾ Lange, Hoppe-Seylers Z. f. physiol. Chem. 14, 14 u. 219 (1890).

⁶⁾ Fr. König, Cellulosechemie 2, 118 (1921).

⁷⁾ Holleman (Organ. Chemie) gibt 182° an.

schmelze von Cellulose denkt, Essigsäure, Ameisensäure und Homologe in Frage. Die Literatur gibt hierüber nichts an. Ferner war in diesem Zusammenhang auch Wasserstoffentwicklung zu erwarten, und die Oxalsäurebildung aus Xylan konnte, wie bei der Cellulose, auf eine intermediäre Entstehung von Kaliumformiat zurückgeführt werden, das bei gewisser Temperatur in Wasserstoff und Oxalsäure zerfällt.

Endlich war auch hier der wichtigen Frage, ob bei der Kalischmelze neben aliphatischen Stoffen auch aromatische auftreten, Interesse zuzuwenden. Legt man wiederum das Ergebnis der Schmelze von Cellulose zugrunde, so waren aromatische Stoffe höchstens in ganz unbedeutender Ausbeute zu erwarten¹⁾ oder überhaupt nicht. Diese Frage scheint im übrigen bei Cellulose durch neuere Versuche geklärt, denn Heuser und Herrmann²⁾ konnten bei der Schmelze von reiner Cellulose überhaupt keine aromatischen Stoffe feststellen. Andererseits besteht bei den Pentosanen infolge ihrer Fähigkeit, viel leichter als Cellulose in Furanderivate überzugehen, eher die Möglichkeit, auch aromatische Stoffe hervorzubringen.

Bevor wir an den Versuch herangehen konnten, den Verlauf des Abbaus aufzuklären, schien es uns zweckmäßig, zunächst der Bildung von Oxalsäure unser Augenmerk zuzuwenden. Daneben haben wir nach der Bernsteinsäure und nach aromatischen Stoffen gefahndet und die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure einerseits, die von Wasserstoff andererseits berücksichtigt.

Zur Durchführung dieser Versuche bedienten wir uns derselben Apparatur, wie sie Heuser und Winsvold (a. a. O.) benutzt haben und beschränkten uns zunächst auf die Anwendung von Kali.

Das aus gebleichtem Strohzellstoff nach Heuser und Braden³⁾ bereitete Xylan wurde mit etwa der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyd und ebensoviel Wasser im Nickeltiegel auf Temperaturen erhitzt, die sich durchschnittlich entweder bei 150—190° oder bei 230—250° hielten, in einzelnen Fällen

¹⁾ Vgl. Heuser u. Winsvold, a. a. O.

²⁾ Heuser u. Herrmann, noch nicht veröffentlicht.

³⁾ Heuser und Braden, dies. Journ. [2] 103, 69 (1921).

auch bis auf 280° erstreckten. Die Reaktion bei der Höchsttemperatur dauerte $\frac{1}{2}$ —2 Stunden oder etwas mehr; als Zeichen für das Ende der Reaktion diente uns das Aufhören der Gasentwicklung.

Was den Verlauf der Schmelze anbelangt, so zeigte sich nichts besonderes; charakteristisch war natürlich die Gasentwicklung, diese begann schon in geringem Maße bei 175°, wurde aber erst stark bei 200—240°. Diesen Reaktionsstufen entsprechend waren auch, wie weiter unten gezeigt wird, die Ausbeuten an den einzelnen Reaktionsprodukten verschieden, je nach den Temperaturgrenzen, die für den Versuch gewählt wurden. Die durch Asbest von einem geringen, braunen Bodensatz abfiltrierte, wäßrige, leicht braun gefärbte Lösung der Schmelze teilten wir, wenn erforderlich, in verschiedene Teile und bestimmten in diesen Oxalsäure einerseits und Essigsäure und Ameisensäure andererseits. Zu diesem Zweck neutralisierten wir die erste Hälfte und schieden die Oxalsäure als Calciumoxalat ab oder bestimmten sie in saurer Lösung titrimetrisch mit Kaliumpermanganat. Die andere Hälfte säuerten wir mit Schwefelsäure an und destillierten die flüchtigen Fettsäuren ab. So fanden wir die Gesamtacidität, ber. als Essigsäure. Eine Probe des Destillats wurde dann mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzt, um die Ameisensäure zu zerstören. Eine erneute Destillation ergab die Essigsäure für sich. Gesamtacidität — Essigsäure ergab den Gehalt an Ameisensäure. Um die Bernsteinsäure zu finden, haben wir zuerst den Rückstand, nach dem Abdestillieren der Fettsäuren, mit Äther ausgeschüttelt, später diese Operation auch mit der ursprünglichen, angesäuerten Schmelzelösung ausgeführt. Dieselbe Operation diente auch dazu, etwa entstandene aromatische Stoffe aufzufinden.

Die Ergebnisse unserer Versuche waren folgende:

Die Bildung der Oxalsäure vollzieht sich am lebhaftesten bei 220—250°, und zwar unter Wasserstoffentwicklung. Unter 200° werden viel geringere Mengen gebildet, auch bleibt bei diesen Temperaturen noch viel Xylan unzersetzt; wir fanden in einem Falle 38,6% Xylan wieder. Die höchste Ausbeute betrug unter den zunächst eingehaltenen Bedingungen, d. h. im Nickeltiegel in gewöhnlicher Atmosphäre, 53,00%, die

niedrigste 7,18 % Oxalsäure. Die Temperatur ist von entscheidendem Einfluß, wie auch aus der Tabelle zu ersehen ist.

In demselben Maße ist auch die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure von der Temperatur abhängig. Unter 200° betragen diese Mengen: 4—11 % Gesamtsäure (als Essigsäure berechnet), über 200° bis 29 %, von der über 200° gebildeten Gesamtsäure fanden sich im Durchschnitt 13—15 % Essigsäure und 9—12 % Ameisensäure.

Die hohen Ausbeuten an Essigsäure und Ameisensäure erscheinen uns bemerkenswert.

Nr.	Behydrat angew. in g	KOH in g	Gesamt- dauer d. Schmelze in Stdn.	Höchst- temp. in °C	Dauer bei d. Höchst- temp. in Min.	Oxal- säure ¹⁾ in Proz.	Gesamt- säure ¹⁾ in Proz.	Essig- säure ¹⁾ in Proz.	Ameisen- säure ¹⁾ in Proz.
1	19,91	120	4 1/4	170—184	60	7,18	4,52	—	—
2	20,18	150	4	170—190	80	11,20	7,80	—	—
3	20,16	110	5	170—190	125	15,75	11,20	—	—
4	8,44	80	2 3/4	200—220	30	24,25	—	—	—
5	9,22	80	5 1/4	220—240	90	53,00	—	—	—
6	20,07	150	6 1/4	230—250	60	48,50	24,62	—	—
7	20,26	150	7 1/4	230—245	60	45,25	23,80	—	—
8	9,78	100	5 1/4	230—250	45	—	29,34	13,47	12,20
9	12,577	125	6 1/4	250—280	90	38,70	26,50	15,00	8,70

Bernsteinsäure ließ sich nur qualitativ (mit Resorcin und konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Ammoniak rote, stark grün fluoreszierende Färbung) nachweisen, dagegen nicht in irgendwie nennenswerter Menge isolieren. Die aus dem Ätherextrakt gewonnenen Krystalle erwiesen sich stets als Oxalsäure. Wenn Bernsteinsäure in größerer Menge entstanden wäre, so hätte sie bei der von uns vorgenommenen sorgfältigen Prüfung gefunden werden müssen. Diese Säure ist sehr beständig, wie uns übrigens auch ein Schmelzversuch mit Kali und Bernsteinsäure bestätigte: Wir erhielten fast die gesamte Bernsteinsäure zurück, die der Schmelze unterworfen worden war. Im übrigen möchten wir bemerken, daß man sich hinsichtlich der Bernsteinsäure leicht täuschen kann, da ihr Schmelzpunkt (bei einem Präparat von E. Merck: 185°) sehr

¹⁾ Die Ausbeuten beziehen sich auf 100 Prozent. Xylan.

6 E. Heuser u. J. Roth: Zur Kenntnis der Pentosane.

nahe dem der wasserfreien Oxalsäure (186—187°) liegt und da auch beide in monoklinen Säulen krystallisieren. Andererseits ist es natürlich leicht, beide Säuren von einander zu unterscheiden. — Unser Versuch, die Bernsteinsäure als Silber-salz zu fassen, hatte auch keinen Erfolg. Wir möchten deshalb der Ansicht von Lange beipflichten und behaupten, daß auch bei der Kalischmelze des Xylans Bernsteinsäure nur in Spuren gebildet wird.

Von aromatischen Substanzen ließen sich Brenzcatechin und Protocatechusäure nur hier und da in Spuren nachweisen. Die Bildung dieser ist offenbar nur auf Verunreinigungen des Xylans (Ligninsubstanzen) zurückzuführen.

Die reichliche Bildung von Ameisensäure könnte darauf schließen lassen, daß die Oxalsäurebildung, wie aus Cellulose so auch beim Xylan über das Formiat verläuft. Wir haben diese Frage zunächst durch Bestimmung des bei der Schmelze im Stickstoffstrom gebildeten Wasserstoffes zu klären versucht und fanden bei 2 Versuchen im Eisentiegel 5,87 und 5,79 % Wasserstoff, auf Reinxylan berechnet.

Wenn alles Xylan über Formiat in Oxalsäure überginge, so müßte die Wasserstoffmenge aber größer sein. In der Tat verläuft die Reaktion auch nicht in dieser Weise, denn es entstehen einerseits Essigsäure und andererseits bedeutende Mengen Kohlendioxyd. Die Kohlendioxydbildung aber läßt darauf schließen, daß die Reaktion mehr nach der Carbonatbildung verläuft, im Sinne der Feststellungen von Merz und Weith.¹⁾ Diese fanden, daß beim Erhitzen von Kaliumformiat, allerdings erst bei höherer Temperatur (360—420°) hauptsächlich Kaliumcarbonat und weniger Oxalsäure, beim Erhitzen von Natriumformiat dagegen mehr Oxalsäure und wenig Carbonat entstehen.

Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, den Verlauf der Oxalsäurebildung beim Xylan aufzuklären.

¹⁾ Merz und Weith, Ber. 15, 1507 (1882).

Zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridone.
(Über arylierte Pyridine. IV.¹⁾)

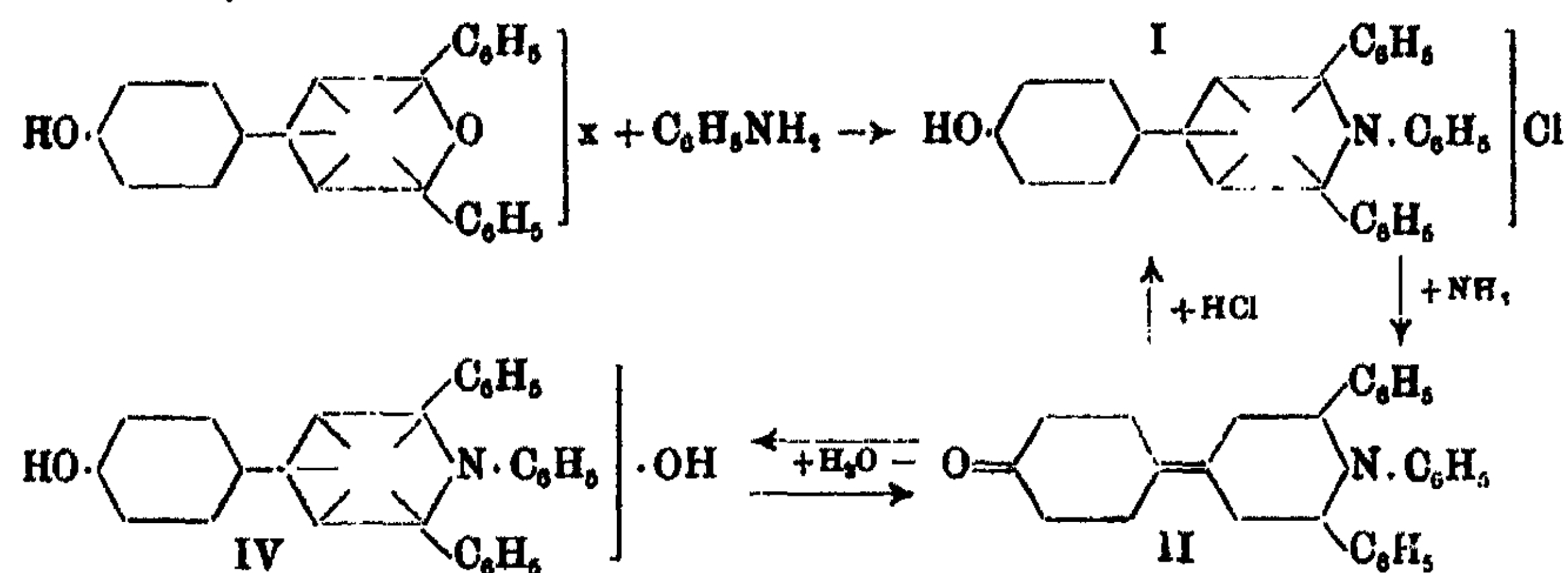
Von

Walther Dilthey.

(Bearbeitet von Chr. Ammon und A. Ebert.)

(Eingegangen am 20. September 1928.)

In kurzer Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß arylierte Perylumsalze, welche in 4-Stellung einen Phenolrest tragen, mit primären Aminen sich leicht zu N-Arylpyridiniumsalzen I umsetzen, die mit Ammoniak farbige Anhydrobasen II liefern, z. B.:

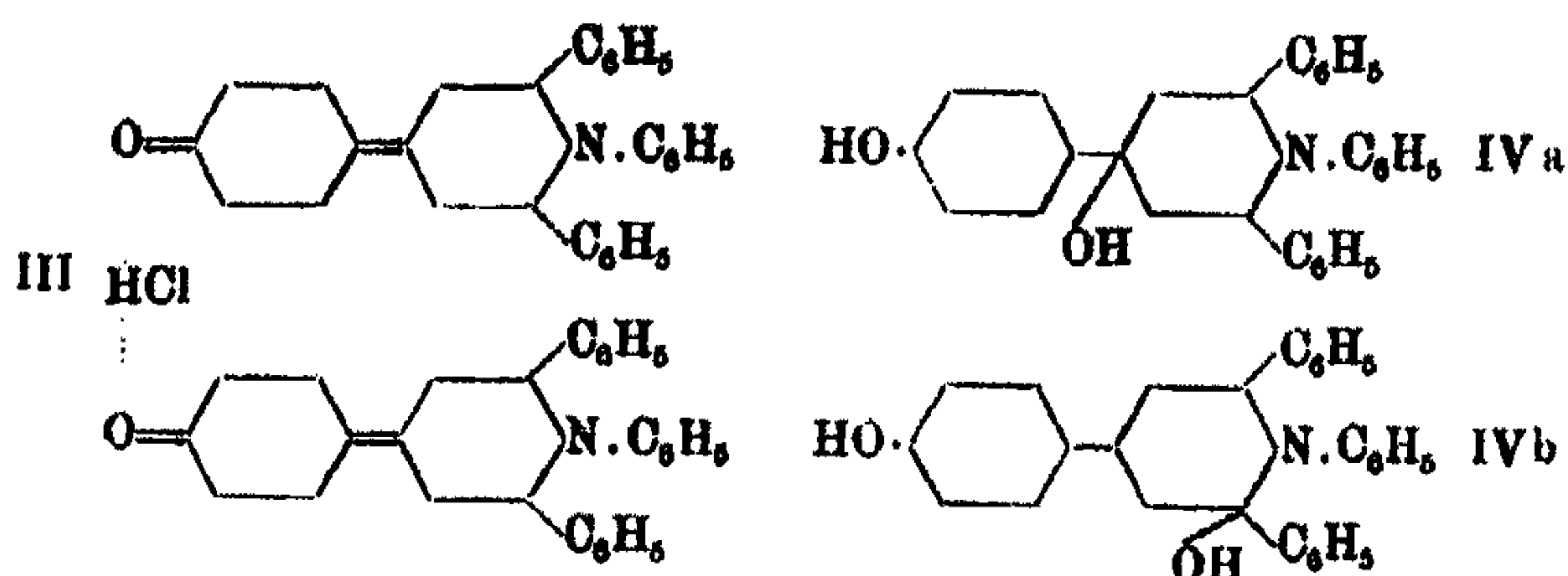


Die gegebenen Formulierungen, die sich an diejenigen der Perylumsalze und der aus ihnen entstehenden Anhydrobasen anlehnen, entsprechen den Eigenschaften der Verbindungen. Die Basen sind nämlich tief gelbrot, die Salze hellgelb, je saurer, desto heller. Dies wird am besten durch den Übergang des stark ungesättigten, chinoiden Systems in den Anhydrobasen, in das weniger ungesättigte, benzoide in den Salzen erklärt. Eine einseitige Betätigung des Stickstoffs bei der Salzbildung, etwa durch Übergang in den fünfwertigen Zustand, dürfte ebenso zu verwerfen sein, wie eine Oxonium-

¹⁾ III. Mitteilung: Ber. 55, 57 (1921); II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 102, 209 (1921).

salzbildung am Sauerstoff, ersteres, weil dem tertiären, aromatischen Stickstoff überhaupt keine wesentlichen additiven Eigenschaften mehr zukommen, letzteres, weil Salzbildung am Oxo-sauerstoff mit bathochromem Effekt verbunden zu sein pflegt.

Mit diesen Übergängen zwischen Base und einsäurigem Salz sind jedoch die chemischen Eigenschaften der Verbindungen keineswegs erschöpft. Vielmehr sind dieselben gekennzeichnet durch anlagernd wirkende Kräfte, die den Salzen und besonders den Basen innewohnen. So addiert beispielsweise das neutrale Chlorid noch $\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure (unter Hellerwerden), welches durch Erhitzen beseitigt werden kann. Nimmt man diesem halbsauren Salz mittels Ammoniak 1 Mol. Chlorwasserstoff, so erhält man ein merichinoides Salz, welches auf 1 Äqu. Säure 2 Äqu. Base enthält:

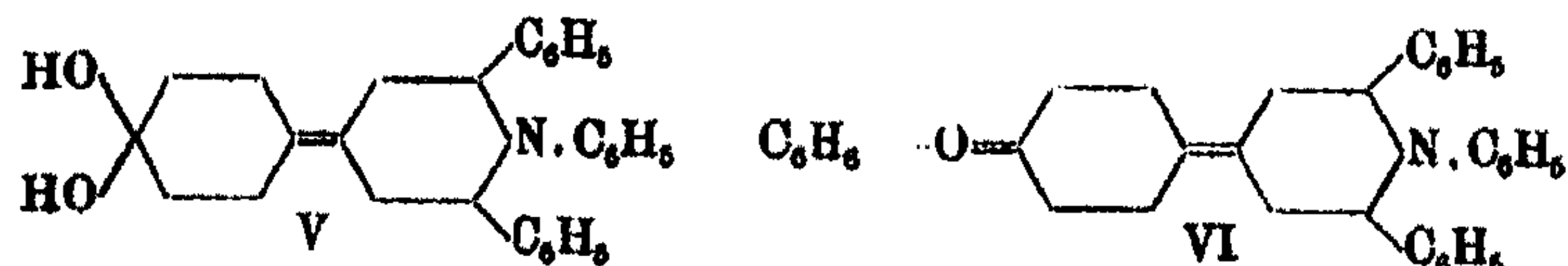


und seiner leuchtend roten Farbe wegen nach III formuliert werden muß.

Aber nicht allein die Addition von Säure führt zu eigenartigen Verhältnissen, sondern auch die von Wasser und Benzol. Mit erstgenanntem entsteht ein orangefarbiges Dihydrat. Da das zweite Mol. Wasser auf die Farbart von untergeordnetem Einfluß zu sein scheint, darf man wohl annehmen, daß die Wasseraufnahme derjenigen von 1 Mol. Chlorwasserstoff analog verläuft und demgemäß für das Hydrat die Formel IV aufstellen, womit die Löslichkeitsverhältnisse des Basenhydrats, die analog denjenigen der neutralen bzw. sauren Salze sind, übereinstimmen. Ausgeschlossen freilich bleibt eine Formulierung V keineswegs.

Die Form IV kann natürlich auch in die Pseudobase IV a oder b übergehen. Dann wäre das Hydrat nichts anderes als ein Vertreter der in der zweiten Mitteilung vergeblich ge-

suchten Pyridanole. Solche müßten wir uns allerdings, den Pyranolen entsprechend, farblos vorstellen, während in Wirklichkeit das Hydrat intensiv orange ist. Da schließlich auch noch, älteren Vorstellungen entsprechend, das N-Atom



als Bindungsstelle des Hydroxyls in Betracht kommen kann, so steigt die Anzahl der möglichen Bindungsstellen des Hydroxyls auf fünf, zwischen denen eine Entscheidung zu treffen unmöglich ist.

Die freie Base löst sich feinst pulverisiert in Benzol spontan auf, eine vollkommene Auflösung erreicht man jedoch nur schwer, da sich sehr bald das unlösliche Additionsprodukt abscheidet. Da sich dieses in der Farbe nur wenig von der freien Anhydrobase unterscheidet, nehmen wir die Formel VI für dasselbe an.

Wir haben diese Beziehungen in der γ -Reihe zunächst bei den N-Phenyl- und N-Tolylderivaten klargelegt; in der α -Reihe, d. h. wenn der Phenolrest sich in 2-Stellung des Pyryliumringes befindet, erhält man mit genannten Aminen ebenfalls die gewünschten Umsetzungen, eine eingehende Untersuchung scheiterte bisher an der schwierigen Reinigung der erhaltenen Produkte. Wir beschränken uns daher vorläufig auf die Beschreibung einiger Salze.¹⁾

Bei näherer Prüfung erwies sich übrigens das Jodmethylat des 2-(4-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridins²⁾ als beständig genug, um in heißer alkoholischer Lösung mit Ammoniak einen Farbenumschlag von Gelb in Rot zu geben. Das aus der heißen Lösung mit Wasser ausfallende ziegelrote Produkt dürfte nach den Erfahrungen dieser Arbeit entweder ein merichinoides Salz, oder aber die freie Anhydrobase mit Methyl am Stickstoff vorstellen, womit dann ein bisher angenommener Unterschied im Verhalten aliphatischer und aromatischer N-Alkyldihydropyridine wegfiel.

¹⁾ Umsetzungsprodukte mit Phenylendiamin werden später beschrieben.

²⁾ II. Mitteilung S. 218, 220, 230.

Versuche.

1-Phenyl-4-(4-oxypheyl)-2,6-diphenylpyridinium-chlorid. Formel I.

1 Mol 2,6-Diphenyl-4-(4-oxypheyl)-pyryliumchlorid¹⁾ wird mit $1\frac{1}{2}$ Mol Anilin so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die dunkelrote Farbe der Masse in Braungelb übergegangen ist. Nach Waschen mit Äther wird in Alkohol aufgenommen und durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Salz in braungelben Nadeln ausgefällt. Aus heißem Wasser und Salzsäure erhält man hellgelbe Krystalle, die gegen 335° schmelzen. Dieses Salz ist ein halbsaures, wie eine Reihe von Cariusbestimmungen an Präparaten verschiedener Herkunft zeigt.

0,1582 g gaben 0,0706 g AgCl.
 0,2105 g „ 0,0970 g AgCl.
 0,1860 g „ 0,0856 g AgCl.

Berechnet für $C_{29}H_{23}ONCl + \frac{1}{2}HCl$: Gefunden:
 Cl 11,28 11,4 11,4 11,6 %.

In zwei Fällen wurde etwas höhere Chlorwerte erzielt (bis $12,9\%$), jedoch auch mit viel überschüssiger Salzsäure bei der Darstellung der Wert des einfach sauren Chlorids niemals erreicht.

Durch Erhitzen im Xylolbad gelingt es leicht, den angelagerten Chlorwasserstoff zu entfernen. Man erhält so das gegenüber dem sauren Salz deutlich dunkler gelbfarbige, neutrale Chlorid.

0,1578 g gaben 0,0560 g AgCl.
 0,1479 g „ 0,050 g AgCl.

Berechnet für $C_{29}H_{23}ONCl$: Gefunden:
 Cl 8,2 8,7 8,36 %.

Sehr verschieden verhalten sich die beiden Chloride gegenüber Ammoniak. Versetzt man das halbsaure Salz in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, so erhält man nicht leicht die chlorfreie Base, sondern leuchtend gelbrote, glänzende Nadeln, die beim Auswaschen ihren Glanz einbüßen. Diese Nadeln können oft aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert

¹⁾ W. Dilthey u. R. Taucher, Ber. 58, 257 (1922).

werden, ohne sich in ihrer Zusammensetzung wesentlich zu verändern. Sie schmelzen gegen 295—300°. Aus verschiedenen Analysen gebe ich zwei von drei- bzw. fünfmal aus Alkohol und Wasser umgelösten Produkten.

0,1128 g gaben 0,0201 g AgCl.
0,1080 g „ 0,0195 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2N_2Cl$:
Cl 4,25

Gefunden:
4,4 4,5 %.

Es liegt also ein sehr beständiges merichinoides Salz vor, welches nur äußerst schwer (Kochen mit AgOH) das Chlor quantitativ abgibt.

1-Phenyl-2,6-diphenyl-4-(4-Chino)-1,4-dihydropyridin.
Formel II.

Dihydrat. Bedingung für das Gelingen der Darstellung ist die Verwendung des neutralen Chlorids, welches man durch Erhitzen des halbsauren Salzes im Xylolbad erhält. Dieses löst man in warmem Alkohol und versetzt mit wäßrigem, verdünntem Ammoniak. Beim Erkalten scheiden sich prächtige, orange Blättchen ab, die aus Alkohol und Wasser umgelöst werden können. Sie sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, obwohl sich dasselbe schon in der Kälte gelb färbt. In Benzol ist die gelbe Verbindung nicht löslich, was in gelbroter Lösung geht, ist die Anhydrobase, die dann durch Bildung des Benzoladditionsproduktes unlöslich wird. Schüttelt man die Benzollösung mit etwas Wasser und Äther, so hellt sich die Farbe nach Gelb auf unter Abscheidung des gelben Hydrats. Schüttelt man das Hydrat mit Wasser und Äther, so färben sich beide Schichten gelb. Beim Erhitzen zeigt die Verbindung folgende Erscheinungen: Gegen 120—130° vertieft sich die Farbe in Rot, bei 173—175° tritt dunkelroter Schmelzfluß ein, bei 200—205° wird die Schmelze unter Aufhellung wieder fest, um dann bei 260—263° zum zweiten Male zu dunkelroter Flüssigkeit zu schmelzen. Die ursprünglich erhaltenen gelben Blättchen enthalten 2 Mol Wasser.

0,1122 g verloren im Xylolbad 0,0096 g.
0,1486 g „ „ „ 0,0126 g.

Berechnet für $C_{20}H_{21}ON + 2H_2O$:
 $2H_2O$ 8,3

Gefunden:
8,55 8,47 %.

Monohydrat. Läßt man die gelbe Verbindung einige Zeit im Chlorcalciumexsiccator, so geht 1 Mol. Wasser langsam verloren und es entsteht unter geringer Vertiefung des Farbtons das Monohydrat.

0,1021 g gaben 0,8122 g CO_2 und 0,05 g H_2O .
10,726 mg „ 0,84 ccm N bei 23° und 737 mm.¹⁾

Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ON} + 1\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
C	83,88	83,42 %
H	5,56	5,48 „
N	8,86	8,54 „

Freie Anhydrobase. Die durch Erhitzen des Orangehydrats erhaltene dunkelrote Verbindung ist nun die freie Base.

0,1220 g gaben 0,8906 g CO_2 und 0,057 g H_2O .²⁾

Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ON}$:		Gefunden:
C	87,22	87,8 %
H	5,26	5,28 „

Die Schmelzerscheinungen dieser Anhydrobase sind denjenigen des Hydrats analog. Sie schmilzt also erstmalig bei 175°, wird dann wieder fest, um bei 263° wieder dunkelroten Schmelzfluß zu geben.

Die Anhydrobase kann auch über das Benzoladditionsprodukt in der weiter unten bei der Tolyilverbindung beschriebenen Weise erhalten werden. Dieses bildet schöne, rote, blauschillernde Nadeln.

0,1074 g gaben 0,8476 g CO_2 und 0,0612 g H_2O .
5,788 mg „ 0,169 ccm N bei 20° und 738 mm.³⁾

Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ON} + 1\text{C}_6\text{H}_6$:		Gefunden:
C	88,19	88,2 %
H	5,71	6,8 „
N	2,94	3,3 „

Beim Trocknen dieser Substanz im Toluolbad verliert sich das Benzol (14,6% Gewichtsverlust gegen 16,3%) und die dunkelroten Krystalle stellen nun ebenfalls die freie Anhydrobase vor.

¹⁾ Die Mikroanalyse verdanke ich Herrn Dr. Lipps.

²⁾ Die Analyse verdanke ich Herrn cand. Pöhlmann.

³⁾ Die Mikroanalyse verdanke ich Herrn Dr. Lipps.

0,1220 g gaben 0,8906 g CO₂ und 0,057 g H₂O.
 0,1857 g „ 4,5 ccm N bei 24° und 786 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₁ ON:		Gefunden:
C	87,2	87,8 %
H	5,2	5,2 „
N	3,5	3,6 „

Von dieser Base ließen sich auch hellfarbiges Nitrat und Pikrat herstellen.

1-(4-Methylphenyl)-4-(4-oxypyphenyl)-2,6-diphenylpyridiniumchlorid. Nach Formel I.

2,6-Diphenyl-4-(4-oxypyphenyl)pyryliumchlorid¹⁾ wurde mit überschüssigem p-Toluidin auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt. Der bald erstarrende Kuchen wurde dann mit sehr verdünnter Essigsäure ausgezogen und das Chlorid mit Salzsäure ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol kommen mit Salzsäure hellgelbe Tafelchen, die 2 Mol Wasser enthalten, welches sie unter Braungelbfärbung bei 100—180° verlieren und dann erst bei 343—345° schmelzen.

0,1167 g gaben 0,0852 g AgCl.
 0,287 g „ 0,0252 g Gewichtsverlust im Toluolbad.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₄ ONCl + 2H ₂ O:		Gefunden:
Cl	7,8	7,46 %
2H ₂ O	7,42	7,21 „

nach dem Trocknen im Xylolbad

0,1407 g gaben 0,0454 g AgCl.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₄ ONCl:		Gefunden:
Cl	7,88	7,98 %

Nitrat. Die Eisessiglösung des Chlorids versetzt man mit einer Lösung von Silbernitrat in Salpetersäure, wodurch das Chlorsilber sofort quantitativ ausgefällt wird, während sich das Nitrat nach Zugabe von Wasser abscheidet. Aus Eisessig und Wasser gelbliche Krystalle vom Schmp. 168° unter Zersetzung.

0,148 g gaben 8,2 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₄ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
N	5,9	6,2 %

¹⁾ W. Dilthey u. R. Taucher, a. a. O.

1-(4-Methylphenyl)-2,6-diphenyl-4-chino-1,4-dihydro-
pyridin. Nach Formel II.

Diese Anhydrobase erhält man aus der alkoholischen Lösung obigen Chlorids mit Ammoniak in der Hitze. Die heiße dunkelrote Lösung wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt und liefert dann lange gelbrote Nadelchen, die aus Alkohol und Wasser ganz chlorfrei erhalten werden. Sie enthalten 2 Mol Krystallwasser, welches sie unter Tiefviolettrotfärbung bei 100—130° abgeben, um dann bei 293° zu schmelzen.

0,092 g gaben 0,2705 g CO₂ und 0,0585 g H₂O.

0,285 g verloren im Toluolbad 0,0228 g.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₃ ON + 2H ₂ O:		Gefunden:
C	79,97	80,21 %
H	6,75	6,95 „
2H ₂ O	8,0	7,83 „

Nach dem Trocknen zur Gewichtskonstanz erhält man die wasserfreie Base.

0,1531 g gaben 0,4887 g CO₂ und 0,088 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ ON:		Gefunden:
C	86,92	87,08 %
H	5,61	6,07 „

Benzoladditionsprodukt. Nach Formel VI.

Die freie Anhydrobase ist leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. Benzol nimmt sie zunächst, läßt jedoch alsbald ein unlösliches Additionsprodukt fallen. Um dieses zu erhalten, löst man daher die Base am besten in wenig Methylalkohol, versetzt mit viel Benzol und destilliert so lange den Methylalkohol ab, bis die Krystallisation beginnt. Man erhält so lange orangerote Nadeln, die das Benzol beim Erhitzen unter Dunklerwerden verlieren und schließlich bei 298—295° dem Schmelzpunkt der Base schmelzen.

0,1278 g gaben 0,4105 g CO₂ und 0,072 g H₂O.

0,453 g verloren im Toluolbad 0,07 g.

Berechnet für C ₃₀ H ₂₈ ON + 1C ₆ H ₆ :		Gefunden:
C	87,95	87,68 %
H	6,0	6,84 „
1 Mol C ₆ H ₆	15,88	15,67 „

Die im Toluolbad getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse auf die freie Anhydrobase C₂₀H₂₀ON stimmende Werte.

1-(β -Naphthyl)-2-(4-oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridiniumsalze.

Da die Einwirkungsprodukte von Aminen auf die entsprechenden in 2-Stellung oxydierten Pyryliumsalze, obwohl sie sich bilden, schlecht zu reinigen sind, wurden nur wenige Salze der Analyse zugeführt.

Kocht man z. B. 2-(4-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumjodid (welches wir aus dem entsprechenden Chlorid mit Jodkalium erhielten ber. J 28,07, gef. 28,2%) mit einer Benzollösung von β -Naphthylamin, so tritt langsam Umsetzung ein. Aus dem alkoholischen Extrakt fällt Salzsäure das amorphe, gelbe Chlorid. Da weder dieses noch auch die aus ihm mit Ammoniak erhaltene rote Anhydrobase krystallisierten, so wurde aus entsprechender Lösung der letztgenannten dargestellt:

1. das gelbe Pikrat, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol krystallinisch und bei 162—163° schmelzend erhalten wurde,

0,0916 g gaben 6,7 ccm N bei 14° und 741 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{22}ON$, $C_6H_5O_7N_3$:	Gefunden:
N	8,26
	8,48 %.

2. das blaßgelbe Perchlorat. Krystalle aus Eisessig vom Schmp. 177—178°

0,1092 g gaben 0,0299 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{22}ON$, $HClO_4$:	Gefunden:
Cl	3,62
	3,77 %.

Erlangen und Bonn, 10. September 1928.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Erlangen.

Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminoazokörpern
mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (II).

Von

Otto Fischer.

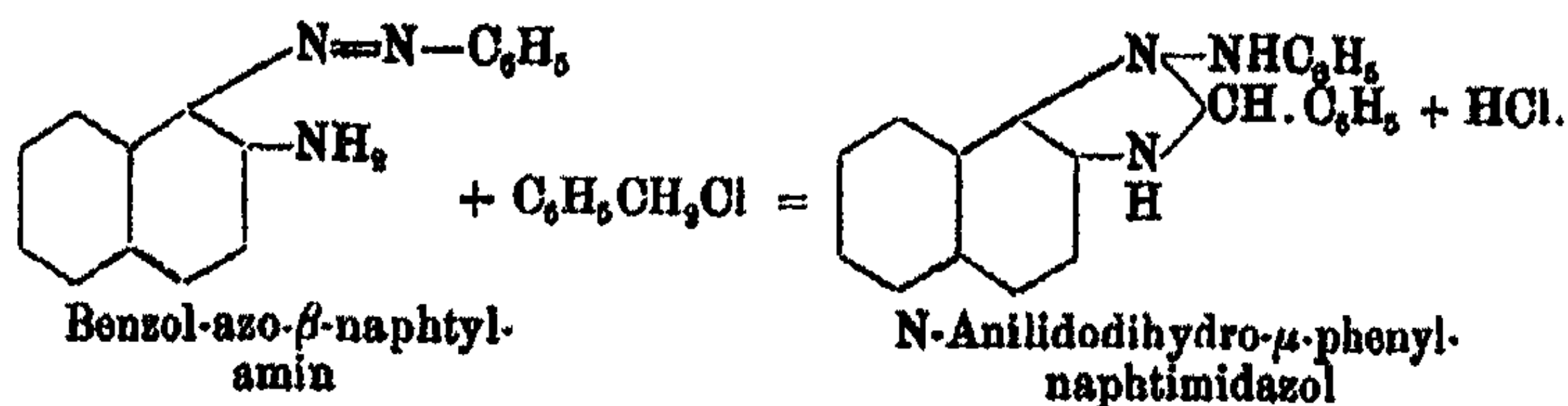
(Eingegangen am 22. September 1923.)

Die Fortsetzung der in der ersten Abhandlung¹⁾ mitgeteilten Untersuchungen hat die dort erwähnte neue Auffassung über die Konstitution der sogenannten Triazine aus o-Aminoazofarbstoffen und Aldehyden des weiteren bestätigt. Die bisher als Triazine bezeichneten Körper sind in Wirklichkeit N-Arylido-benz- bzw. naphthimidazole, die durch Wanderung von Wasserstoff vom Kohlenstoff zum Stickstoff aus den intermediär gebildeten Benzalverbindungen entstehen. Die Spaltung dieser Produkte durch Reduktion mit Jodwasserstoff oder Zink und Salzsäure führt zu den Benz- bzw. naphthimidazolen unter Abspaltung des Anilidorestes. So wurde auf diesem Wege eine ganze Reihe teils bekannter, teils neuer Imidazole gewonnen, so daß man sich dieses Umweges zuweilen mit Nutzen zur Darstellung der aromatischen Imidazole bedienen kann.

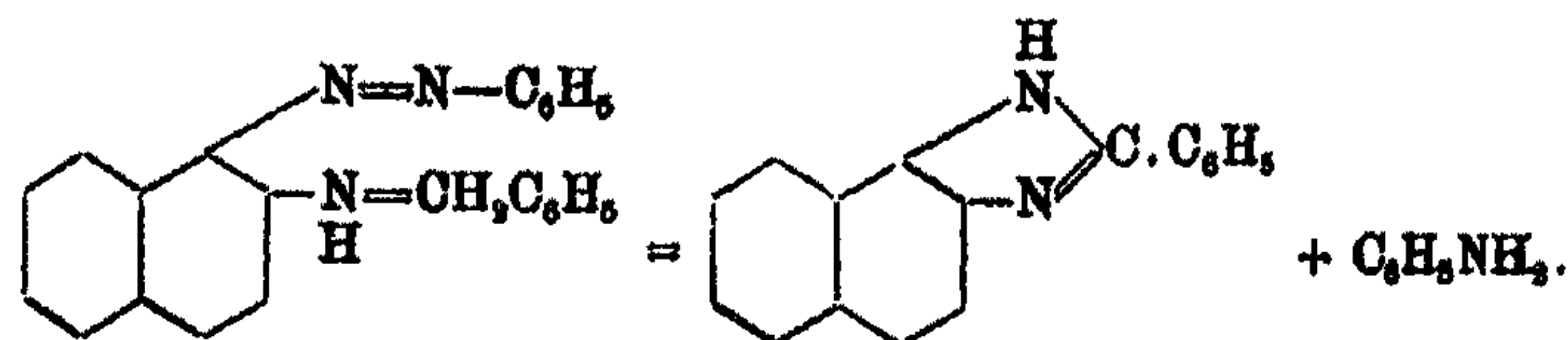
Statt Aldehyde auf die o-Aminoazofarbstoffe einwirken zu lassen, wurden auch einige Versuche angestellt, wie sich Benzylverbindungen (Benzylchlorid usw.) dabei verhalten. Man hätte dabei Dihydroderivate der Arylidobenzimidazole erwarten können. Z. B.:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 104, 102 (1922).

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 17



Bisher ist es uns jedoch nicht gelungen, solche Dihydroverbindungen zu fassen, vielmehr erhielten wir deren Zerfallsprodukte — Anilin und μ -Phenylnaphtimidazol —, wiederum ein Beweis, daß sich die so äußerst beständigen Benz- bzw. Naphtimidazole immer bilden, wenn deren Entstehung nur irgend möglich ist. Führt man den Benzylrest von vornherein in den Azofarbstoff ein, in dem man z. B. vom Monobenzyl- β -aminonaphtylamin ausgeht, so wird der mit Diazoniumsalzen gebildete Azofarbstoff sehr leicht in jenem Sinne zerlegt:



Da das Orthoaminoazobenzol noch immer ein schwer zugänglicher Körper ist, so sei bemerkt, daß wir zur Erhaltung einiger N-Arylidobenzimidazole den Umweg über die Produkte aus Chrysoidinen und Aldehyden einschlugen, die zuerst durch E. Nölting und Wegelin¹⁾ bekannt geworden sind.

I. Kondensation von Benzol-azo- β -naphtylamin mit Acetaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd und Salicylaldehyd.

(Mitbearbeitet von E. Thiel.)

N-Anilido- μ -methylnaphtimidazol. Diese Substanz wurde aus Acetaldehyd und dem Azofarbstoff nach den Angaben von Goldschmidt²⁾ dargestellt und zeigte die angegebenen Eigenschaften. Der Körper gibt mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein in gelben derben Krystallen sich abscheidendes, bei 234° schmelzendes Pikrat, das in Wasser und Äther sehr schwer löslich ist und die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_7$ besitzt.

¹⁾ Ber. 30, 2595 (1897).

²⁾ Ber. 24, 1005 (1891).

Nitrosamin. Die Base wurde in gut gekühlter Eisessiglösung mit der berechneten Menge von gepulvertem Natriumnitrit in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Man ließ die gelbe Lösung noch 1—2 Stunden stehen und fällte durch vorsichtigen Zusatz von Eiswasser. Die ausgeschiedene, etwas harzige Masse wurde gut mit Wasser gewaschen, dann mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Pottasche getrocknet und konzentriert. Auf Zusatz von Petroläther bis zur Trübung schieden sich schöne gelbe Nadeln ab, die sich bei 124° zersetzen und die Liebermannsche Reaktion zeigten. Die NO-Gruppe wird leicht abgespalten, so z. B. beim Behandeln in Eisessig mit Zink.

0,1422 g gaben 22,86 ccm N bei 15° und 735 mm.

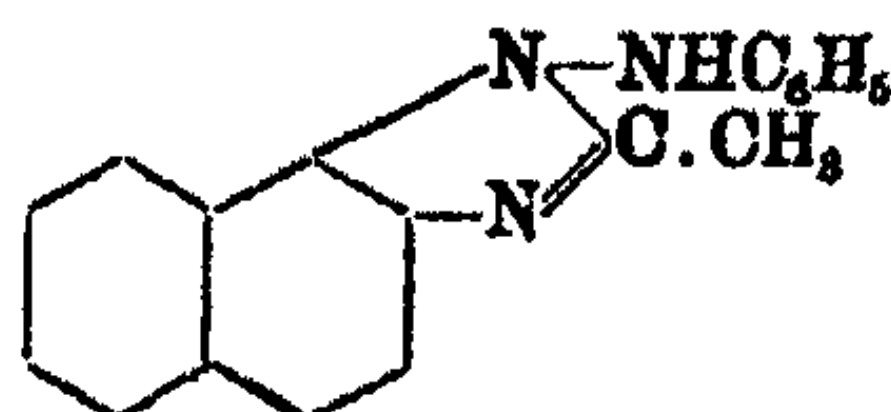
Berechnet für $C_{10}H_{14}N_4O$:	Gefunden:
N 18,5	18,47 %.

Acetylverbindung. Die Base wurde mit wenig Benzol unter Zusatz von 4—5 Teilen Essigsäureanhydrid in Lösung gebracht und längere Zeit unter Abschluß von Feuchtigkeit gekocht, dann destillierte man Benzol und das meiste Anhydrid im Vakuum ab, wonach der dicke Rückstand sich alsbald in derbe farblose Krystalle verwandelte, die sowohl in Benzol wie in Eisessig leicht löslich waren. Die Substanz wurde einige Tage im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet und schmolz dann unter Zersetzung bei etwa 230°.

0,2468 g gaben 29,4 ccm N bei 20° und 735 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O$:	Gefunden:
N 13,8	13,4 %.

Anlagerung von Jodmethyl an die Base. Bei der Einwirkung von Jodmethyl erhielt G. (a. a. O.) ein anscheinend einheitliches, sehr schwer lösliches Jodmethylat. Nach unserer Auffassung der Base als Anilidoverbindung



war die Einheitlichkeit des Anlagerungsproduktes auffallend. In dem Molekül befinden sich ja nach dieser Formulierung

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 19

zwei tertiäre und eine sekundäre N-Bindung, es sollte sich also wenigstens teilweise auch das jodwasserstoffsäure Salz einer Monomethylanilidoverbindung bilden. Dies ist auch der Fall. Da dieses letztere Salz mit Alkalien, im Gegensatz zu den quartären Jodiden, die die Hauptmasse der Reaktion bilden, die Base abscheiden mußte, so wurde folgendermaßen verfahren. Wir kochten das N-Amido- μ -phenylnaphtimidazol in Benzollösung mit überschüssigem Jodmethyl so lange am Rückflußkühler (unter einigen Centimetern Quecksilberdruck), bis sich der feine krystalline Niederschlag nicht mehr vermehrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Je 2 g davon wurden mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser aufgeköcht, dann bis zur alkalischen Reaktion mit Kalilauge versetzt, wobei nicht alles in Lösung geht, und heiß filtriert. Sowohl das Filtrat als auch der Niederschlag (letzterer nach dem Trocknen) wurden mit heißem Benzol ausgeschüttelt bzw. extrahiert. Man erhält so eine rotgefärbte Benzollösung, die nach scharfem Trocknen mit Pottasche und geeigneter Konzentration die neue Methylbase noch etwas rötlich gefärbt abschied. Sie wurde noch einige Male aus Benzol bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert und in schönen glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 195° gewonnen. Die Base ist leicht löslich in Holzgeist, Benzol, Aceton, schwer in Wasser. Sie unterscheidet sich von der Ausgangsbasis durch den Mangel der Nitrosaminbildung. Ausbeute 0,2—0,3 g.

0,1173 g gaben 0,841 g CO_2 und 0,066 g H_2O .

0,1819 g „ 17,8 ccm N bei 26° und 733 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2$:		Gefunden:
C	79,4	79,8%
H	6,0	6,1 „
N	14,6	14,9 „

Salzsaures Salz. Dieses durch Zufügung von konzentrierter Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base als krystalliner Niederschlag erhaltene Salz wurde aus wenig Wasser in seidenglänzenden verfilzten Nadeln vom Schmp. 250° gewonnen.

0,1106 g gaben 0,0492 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$:		Gefunden:
Cl	10,95	11,0%

2*

Benzol-azo- β -naphtylamin und o-Chlorbenzaldehyd.

Gleiche Mole Azofarbstoff und o-Chlorbenzaldehyd wurden mit Alkohol und etwas Eisessig zum Brei verrührt und dieser einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion verläuft sehr rasch. Der noch rötlich gefärbte Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und aus Benzol-Alkohol (Tierkohle) gereinigt, wobei farblose, büschelförmige Nadeln vom Schm. 281° gewonnen wurden, die sich in Äther und in Benzol schwer, in heißem Alkohol ziemlich leicht lösen.

0,2177 g gaben 22,2 com N bei 23° und 740 mm.
0,1652 g „ 0,0658 AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2Cl$:		Gefunden:
N	11,36	11,43 %
Cl	9,5	9,78 „

Die Base gibt in heißer konzentrierter Lösung mit Pikrinsäure ein bei 192° unter Zersetzung schmelzendes gelbes krystallines Pikrat. Ferner in Eisessig mit festem Natriumnitrit behandelt ein in schönen gelben Tafeln krystallisierendes Nitrosamin.

Kondensation des Azofarbstoffs mit Salicylaldehyd.

Hier kann man die Bildung eines gefärbten Zwischenproduktes — Oxybenzalverbindung — sehr schön beobachten. Erwärmt man nämlich gleiche Mole des Azofarbstoffs und reinem Salicylaldehyd in konzentrierter Lösung von säurefreiem absolutem Alkohol einige Minuten, so wird die Lösung tiefrot gefärbt und scheidet im Vakuumexsiccator nach und nach schöne violettstichige flache Nadeln ab, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{23}H_{17}N_2O$ und gehen beim Erwärmen auf 100 — 110° oder durch Erwärmen mit Eisessig oder ähnlicher Säuren rasch in die umgelagerte farblose Base über, die nach ihren Eigenschaften als N-2-Oxyanilido- μ -phenylnaphtimidazol angesehen werden muß. Denn diese Base bildet sowohl ein in schönen goldgelben Prismen krystallisierendes Nitrosamin, als auch eine Diacetylverbindung. Letztere wurde in derselben Weise dargestellt, wie die Acetylverbindung des oben erwähnten Kondensationsproduktes mit Acetaldehyd. Die Ver-

Produkte aus o-Amidoazoverhb. und Aldehyden. 21

bindung wurde aus trockenem Benzol in wasserklaren Tafeln vom Zersetzungspunkt 169° gewonnen.

0,1780 g gaben 0,4714 g CO₂ und 0,0792 g H₂O.
0,2255 g „ 19,6 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₃ :		Gefunden:
C	74,46	74,84 %
H	4,86	5,12 „
N	9,66	9,77 „

Kondensation des Azofarbstoffs mit p-Oxybenzaldehyd.

Die Reaktion verläuft in derselben Weise, wie die früher geschilderte mit o-Chlorbenzaldehyd. Die rohe gefärbte Base wurde aus Benzol-Alkohol (Tierkohle) gereinigt und bildete derbe farblose Krystalle vom Zersetzungsp. 233°. Die Substanz ist schwerlöslich in Alkohol, in verdünnter Natronlauge löst sie sich auf Zusatz von etwas Alkohol leicht auf.

0,1612 g gaben 17,4 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O:		Gefunden:
N	11,97	12,12 %

Nitrosamin. Ebenso dargestellt, wie die früher beschriebenen Nitrosamine, bildet dieser Körper hellgelbe feine Krystalle, die beim Erhitzen sich von 160° an dunkelfärben und gegen 200° sich total zersetzen.

Diacetylverbindung. Dieses wurde genau so gewonnen, wie die vorher beschriebene und bildete aus trockenem Benzol farblose Prismen, die sich bei etwa 224° zersetzen.

0,1514 g gaben 0,4134 g CO₂ und 0,0662 g H₂O.
0,1182 g „ 9,9 ccm N bei 23,5° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O ₃ :		Gefunden:
C	74,4	74,5 %
H	4,8	5,0 „
N	9,6	9,8 „

II. Überführung der N-Arylidobenz- bzw. -naphtimidazole in Benz- bzw. -naphtimidazole durch Jodwasserstoff.

(Unter Mitbearbeitung von Friedr. Stauber und W. Hild.)

Werden die Produkte aus o-Aminoazofarbstoffen und Aldehyden in geeigneter Weise mit Jodwasserstoff (1,7 spez.

Gew.) unter Druck behandelt, so werden sie meist glatt in die betreffenden primären Amine und die Imidazole gespalten. Enthalten sie Nitrogruppen, so werden diese gleichzeitig reduziert. Bei der großen Beständigkeit der Benz-m-naphtimidazole gegen Jodwasserstoff¹⁾ kann man dabei getrost bei Temperaturen von 180—200° arbeiten ohne befürchten zu müssen, daß die Imidazole weiter verändert werden. Wir haben es also hierbei mit einer allgemeinen Methode zu tun, nach der wir schon sehr viele teils bekannte teils neue Benz- und -naphtimidazole gewonnen haben. Hier einige Beispiele.

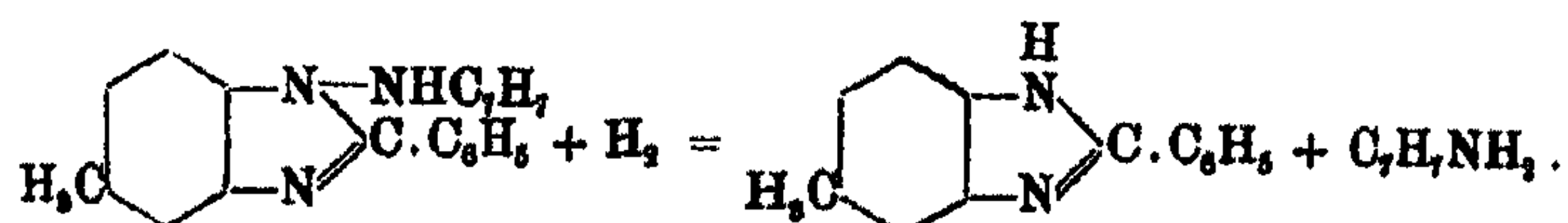
N-Paratoluido- μ -phenyl-8,4-tolimidazol. Dieser aus o-Aminoazotoluol und Benzaldehyd von Goldschmidt²⁾ zuerst erhaltene Körper vom Schmp. 220° wurde nach dessen Angaben gewonnen.

2 g der Substanz wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (nach Zeisel) und 1 g rotem Phosphor während 4—5 Stunden unter Druck auf 180—190° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte eine farblose krystallinische Masse abgeschieden, die aus heißem Wasser umkrystallisiert rein weiß erschien. Man löste sie in heißem Wasser, setzte Ammoniak zu und trieb das gebildete Paratoluidin mit Wasserdampf ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde eingedampft und schied nun μ -Phenyl-tolimidazol in nahezu theoretische Ausbeute ab. Aus verdünntem Alkohol wurde die Substanz in derben weißen Krystallen vom Schmp. 240° erhalten.

0,1322 g gaben 15,6 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:		Gefunden:
N	13,4	13,6 % .

Der Prozeß verläuft also folgendermaßen:



N-Paratoluido- μ -(2-chlorphenyl)-tolimidazol.

4,5 g Orthoamino-azotoluol, 8 g o-Chlorbenzaldehyd und etwas Alkohol wurden mit 4 ccm Eisessig übergossen und nun

¹⁾ Vgl. O. Fischer, Ber. 22, 645 (1889).

²⁾ Ber. 23, 505 (1890).

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 23

so lange erhitzt bis die Farbe bräunlichgelb geworden war. Die anfangs abgeschiedene ölige Masse erstarrte beim Verreiben mit Eis-Wasser krystallinisch.

Aus mäßig verdünntem Alkohol gewann man die Substanz in weißen derben monoklinen Krystallen vom Schmp. 195°.

0,1814 g gaben 18,4 ccm N bei 17° und 747 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}ClN_3$:	Gefunden:
N 12,07	11,8 %.

Pikrat. Diese Verbindung, erhalten durch Zusammenbringen von molaren Mengen der Komponenten in warmen Alkohol, bildet dünne gelbe radialgelagerte Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°.

0,1971 g gaben 25,7 ccm N bei 17° und 747 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}ClN_5O_7$:	Gefunden:
N 14,6	15,08 %.

Nitrosamin. Die Base wurde mit wenig Eisessig aufgeschlemmt und dazu unter Abkühlen die berechnete Menge von 1 Mol Natriumnitrit in gepulvertem Zustande nach und nach zugegeben. Beim Schütteln tritt alsbald Lösung ein. Man ließ $\frac{1}{2}$ Stunde kalt stehen und versetzte mit Eiswasser. Die abgeschiedene gelbgrünliche, krystalline Masse wurde aus Alkohol gereinigt; Zersetzungsp. bei etwa 124°.

0,1987 g gaben 25,7 ccm N bei 15° und 729 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_4ClO$:	Gefunden:
N 14,8	15,08 %.

Das Nitrosamin wird beim Erwärmen mit Salzsäure oder durch Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub leicht wieder in die ursprüngliche Base verwandelt. Es gibt sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

Reduktion der Base $C_{21}H_{19}N_3Cl$ mit Jodwasserstoff.

Diese Reduktion wurde genau so durchgeführt, wie die der Base $C_{21}H_{19}N_3$. Es bildete sich neben p-Toluidin die neue Base $C_{14}H_{11}N_2Cl$, die aus verdünntem Alkohol weiße Nadelchen vom Schmp. 160° bildete. Am Kupferdraht erhitzt gaben sie starke Grünfärbung der Flamme (Halogen).

0,1188 g gaben 12,8 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3Cl = \mu$ -2-chlor-		Gefunden:
phenyl-tolimidazol:		
N	11,5	12,1 %.

Pikrat. Aus molaren Mengen der Komponenten in warmem Alkohol dargestellt, bildet dieses Salz schöne hellgelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 189°.

0,11 g gaben 14,5 ccm N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3ClO_7$:		Gefunden:
N	14,8	15,1 %.

N- μ -Toluido- μ -3-Nitrophenyltolimidazol.

Diese Substanz ist schon von Nölting¹⁾ erhalten worden. 4,5 g o-Aminoazotoluol, 3 g m-Nitrobenzaldehyd wurden mit 20 ccm Alkohol übergossen, 1 ccm Eisessig zugesetzt und erwärmt. Nach 15–20 Minuten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, den man absaugte, darauf mit kaltem Alkohol auswusch, schließlich aus siedendem Alkohol umkrystallisierte, wobei graugelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 224–225° erhalten wurden. (Nölting gibt 228° an.)

0,1086 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 788 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_3$:		Gefunden:
N	15,6	15,7 %.

Bringt man molare Mengen von heißen alkoholischen Lösungen der Base mit Pikrinsäure zusammen, so erhält man beim Erkalten gelbe kugelige Aggregate des Pikrats vom Zersetzungsp. 174°.

Nitrosamin. Dieses in Eisessiglösung mit gepulvertem Natriumnitrit in der Kälte dargestellte, durch Eiswasser aus der Lösung abgeschiedene Produkt, bildet aus heißem Alkohol krystallisiert grünlichschimmernde Krystallplatten, die sich bei etwa 120° zersetzen. Dieses Nitrosamin wird durch Mineralsäuren leicht gespalten unter Entwicklung von NO.

0,1019 g gaben 16,4 ccm N bei 18° und 788 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_3$:		Gefunden:
N	18,1	18,3 %.

¹⁾ Ber. 30, 2408 (1897).

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 25

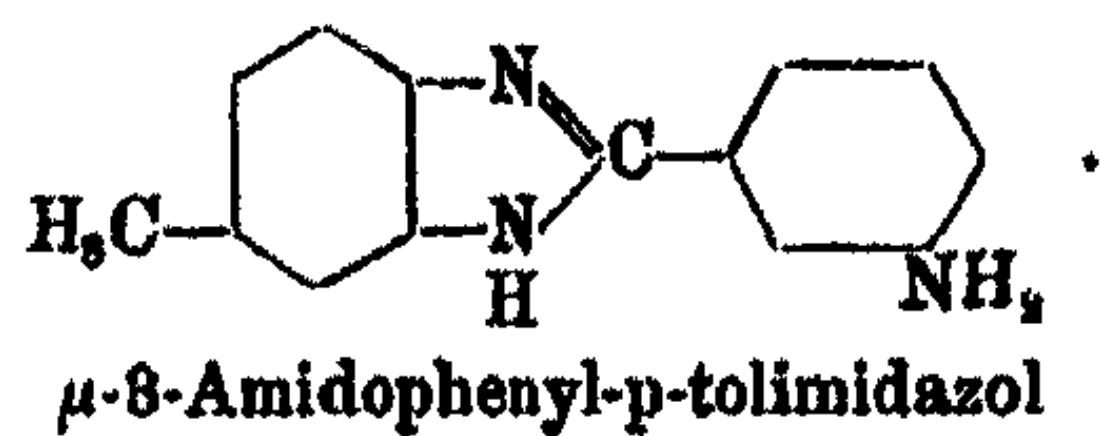
Die Reduktion des Nitrokörpers wurde in derselben Weise durchgeführt, wie oben beschrieben. 2 g der Substanz 10 ccm HJ (1,7) wurden 5 Stunden unter Druck auf 180—200° erhitzt. Die in der Röhre abgeschiedenen Krystallmassen löste man in heißem Wasser, fällte mit NH₃ und verjagte das p-Toluidin.

Der Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schied sich dabei in weißen Krystalldrusen von plattigen Gebilden, die bei 236° schmolzen, ab.

0,0774 g gaben 12,8 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ N ₃ :	Gefunden:
N 18,8	19,0 %.

Der Synthese gemäß kommt der Substanz die folgende Struktur zu:



Die Anwesenheit der Amidogruppe läßt sich leicht daran erkennen, daß die Substanz diazotierbar ist und in der Diazoniumform mit β-Naphtol usw. zu Farbstoffen koppelt.

In derselben Weise wurden auch die beiden von Nölting (a. a. O.) aus o-Amino-azo-toluol und o-Nitro- bzw. -Paranitrobenzaldehyd dargestellten N-Anilido-μ-3-Phenyl- und N-Anilido-μ-4-Phenyltolimidazole reduziert.

Das aus o-Nitrobenzaldehyd gewonnene Produkt bildete schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 230° in Übereinstimmung mit den Angaben von Nölting.

Wir gewannen davon noch ein Pikrat, das aus Alkohol in warzenförmigen, schwefelgelben Krystallen vom Zersetzungspunkt 182° sich abschied, sowie ein Nitrosamin, genau so wie die Metaverbindung gewonnen, das aus Alkohol gelbgrüne Kryställchen vom Zersetzungsp. 180° bildete und die Liebermannsche Reaktion sehr schön gab. Im Vakuum getrocknet gab das Nitrosamin 18,14% N, während sich 18,05% berechnen.

Die Reduktion der Base mit HJ wurde in derselben Weise vollführt, wie bei der Metaverbindung. Die neben p-Toluidin gewonnene Base C₁₄H₁₃N₃ = μ-o-Amidophenyl-p-tolimidazol

wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, die weißen Nadelchen schmolzen bei 190°.

0,1148 g gaben 19,0 ccm N bei 18° und 787 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2$:		Gefunden:
N	18,8	18,95 %.

Das aus p-Nitrobenzaldehyd und o-Aminoazotoluol hergestellte Produkt entspricht den Angaben von Nölting (a. a. O.). Es ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leichter dagegen in Pyridin, aus dem es in schönen gelben Krystallen gewinnbar ist. Schlemmt man die Substanz in Eisessig auf und setzt gepulvertes Natriumnitrit zu, so erhält man alsbald eine vollkommene Auflösung von tiefdunkelgelber Farbe, woraus Wasser beim vorsichtigen Zugießen ein gelbes sich leicht zersetzendes Nitrosamin abschied.

Das wie früher beschrieben mit HJ und Phosphor gewonnene μ -p-Aminophenyltolimidazol krystallisierte aus heißem Wasser in weißen Blättchen, die ein Hydrat der Base sind, das bei 124° schmilzt und bei höherem Erhitzen das Krystallwasser verliert. Das entwässerte Produkt ergab:

0,0757 g gaben 12,2 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2$:		Gefunden:
N	18,8	19,0 %.

Diese Base läßt sich leicht diazotieren, enthält also eine primäre Aminogruppe. Das Diazoniumchlorid kuppelte mit β -Naphthol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin zu einem schönen rotbraunen Azofarbstoff, der aus Eisessig krystallisiert bei 330° schmolz, mit β -Naphthylamin gab die Diazoniumverbindung einen ebenfalls tiefrotbraunen Farbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure grünstichigblau löste, mit Dimethylanilin einen roten Farbstoff.

N-p-Dimethylamidoanilido-tolimidazol. Diese Substanz erhält man durch Kochen von o-Amino-azotoluol und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessiglösung. Sie bildet aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert weiße lange Nadeln vom Schmp. 249°.

0,1041 g gaben 15,87 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_4$:		Gefunden:
N	15,8	15,9 %.

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 27

Der Körper gibt in benzol-alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Pikrinsäure ein sehr schönes Pikrat, das in goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 177° krystallisiert. Auch ein Nitrosamin vom Zersetzungsp. 85° wurde gewonnen. Die Reduktion der Base mit Jodwasserstoff lieferte neben p-Toluidin dasselbe bei 124° schmelzende p-Aminophenyltolimidazol wie die Base aus o-Aminoazotoluol und p-Nitrobenzaldehyd in guter Ausbeute.

(Die Methylgruppen der $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ -Gruppe werden durch H ersetzt.)

Reduktion von N-Anilido- μ -phenylnaphtimidazol mit Jodwasserstoffsäure. Wird dieser aus Benzol-azo- β -naphtylamin und Benzaldehyd nach Goldschmidt gewonnene Körper mit 5 Teilen Jodwasserstoff (von 1,5 bis 1,7 spez. Gew.) und 1 Teil rotem Phosphor 4—5 Stunden unter Druck auf 180 — 190° erhitzt, so ist die Spaltung vollständig. Die in den Röhren abgeschiedenen jodwasserstoffsäuren Salze waren in Wasser sehr schwer löslich. Man löste sie in kochendem verdünntem Alkohol, versetzte mit NH_3 , trieb das Anilin ab und krystallisierte den Rückstand aus verdünntem Alkohol, aus dem sich μ -Phenylnaphtimidazol in farblosen flachen Nadeln abschied (Schmp. 122° bzw. 217 — 218°). Genau in derselben Weise wird das μ -Phenylnaphtimidazol auch durch Reduktion von p-Toluido- μ -phenylnaphtimidazol, ferner aus N-p-Bromanilido- μ -phenylnaphtimidazol gewonnen, überhaupt aus allen Kondensationsprodukten, die man aus Benzaldehyd und im Benzolkern substituierten (CH_3 , Cl, Br, Nitro, Carboxyl, OH) Benzol-azo- β -naphtylaminen gewinnt.

p-Oxybenzol-azo- β -naphtylamin. Dieser in schönen hellroten Krystallen erhältliche Farbstoff wurde aus 1 Mol diazotiertem p-Aminophenol und 1 Mol β -Naphtylamin, gelöst in Alkohol, bei 40° durch Umrühren gewonnen. Er löst sich leicht mit rotgelber Farbe in verdünntem Alkali, ebenso in Pyridin.

0,1086 g gaben 15,6 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$:
N 16,0

Gefunden:
16,02 %.

Diacetylverbindung. Man tropft unter Abkühlen zu einer Lösung des Farbstoffs in wenig Pyridin etwas mehr als 2 Mol Acetylchlorid. Es tritt dabei starke Erwärmung auf.

Nach längerem Stehen schieden sich lange orangefarbene Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 184° schmolzen.

0,0866 g gaben 9,4 ccm N bei 24° und 736 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_2$:		Gefunden:
N	12,1	12,1 % .

Dibenzoylverbindung. Diese wurde genau wie die Acetylverbindung gewonnen und in langen gelbroten Nadeln vom Schmp. 199°.

0,1812 g gaben 10,6 ccm N bei 22° und 745 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}N_3O_2$:		Gefunden:
N	9,0	9,16 % .

Verhalten der Base gegen Benzaldehyd. Molare Mengen des Farbstoffs und Aldehyds wurden mit einer noch eben zur Lösung hinreichenden Menge Alkohol und einigen Tropfen Eisessig zum Sieden erhitzt. Nach etwa 20 Minuten entfärbte sich die Lösung und schied eine feinkristallinische Masse ab, die fast farblos war. Sie wurde abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Die schwer lösliche Verbindung wurde aus Benzol-Alkohol (1:1) in weißen Nadelchen vom Schmp. 183° erhalten.

0,177 g gaben 0,509 g CO_2 und 0,077 g H_2O .

0,102 g „ 11,0 ccm N bei 24° und 735 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3O$:		Gefunden:
C	78,6	78,4 %
H	4,8	4,8 „
N	11,9	12,0 „ .

Das N-p-Oxyanilido- μ -phenylnaphtimidazol gibt ein Nitrosamin, das erhalten wird durch Eintragen von gepulvertem Natriumnitrit in die kalte Eisessigaufschlemmung der Base. Es tritt durch Umschütteln nach und nach klare Lösung mit roter Farbe ein. Nach einstündigem Stehen wurde durch Verdünnen mit Eiswasser das Nitrosamin als roter kristalliner Niederschlag gefällt, mit Wasser gut gewaschen und rasch getrocknet. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei etwa 135°. Es zeigte die Liebermannsche Reaktion

0,0982 g gaben 12,02 ccm N bei 18° und 739 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_2$:		Gefunden:
N	14,7	14,74 % .

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 29

Das Nitrosamin spaltet leicht wieder die NO-Gruppe ab, wenn man es z. B. mit Zinkstaub in Eisessig bis zur Entfärbung schüttelt. Beim verdünnen mit Wasser schied sich wieder die Base vom Schmp. 183° ab.

Bei der Spaltung mit Jodwasserstoff (2 g Base, 8 ccm HJ [1,5 spez. Gew.] 0,5 g roter Phosphor 5 Stunden auf 170—180° erhitzt) zerfiel das N-p-Oxyanilido- μ -phenylnaphtimidazol in p-Aminophenol und μ -Phenylnaphtimidazol vom Schmelzpunkt 121 bzw. 217°. Die Isolierung des letzteren geschah über das in Salzsäure sehr schwer lösliche Salz.

N-p-Oxyanilido- μ -o-chlorphenylnaphtimidazol. Diese Substanz wurde aus dem Azofarbstoff mit o-Chlorbenzaldehyd genau wie das vorhergehende Produkt $C_{23}H_{17}N_3O$ dargestellt. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und wurde aus viel siedendem Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmp. 198° gewonnen.

0,1171 g gaben 0,8069 g CO_2 und 0,0429 g H_2O .

Berechnet für $C_{23}H_{18}N_3OCl$:		Gefunden:
C	71,6	71,5 %
H	4,15	4,1 „

Die Base gibt ein rotes Nitrosamin, das sich beim Erhitzen bei etwa 110° zersetzt.

Bei der Spaltung mit Jodwasserstoff, die ebenso durchgeführt wurde, wie bei der vorherigen Base, erhielt man in den Röhren schöne weiße, in Wasser schwer lösliche kurze Nadeln des jodwasserstoffsäuren Salzes der neuen Base abgeschieden. Letztere wurde aus der wäßrigen Lösung mit Ammoniak abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Substanz in weißen Nadeln vom Schmp. 214° erhalten wurde.

0,176 g gaben 16,2 ccm N bei 22° und 728 mm.

Ber. für $C_{17}H_{11}N_3Cl = \mu$ -o-Chlorphenyl-		Gefunden:
naphtimidazol:		
N	10,1	10,2 %

N-p-Oxy- μ -o-oxyphenylnaphtimidazol. Berechnete Mengen des Azofarbstoffs und Salicylaldehyd wurden in methanolischer Lösung bei Gegenwart von etwas Eisessig 1 bis 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich das Kondensat schon

in der Hitze als krystallines Produkt abschied, das sofort filtriert und mit Äther ausgewaschen wurde. Erhitzt man zu lange, so wird das Reaktionsprodukt unrein und harzig. Aus Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert wurden weiße Nadeln vom Schmp. 276° erhalten. Die Substanz ist in Alkohol schwer, in Eisessig und in Pyridin leicht löslich.

0,0981 g gaben 0,2575 g CO₂ und 0,0882 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ :		Gefunden:
C	75,2	74,9 %
H	4,6	4,6 „

Die Substanz gibt ein gelbes krystallinisches Nitrosamin.

Bei der Spaltung mit 5 Teilen Jodwasserstoff (1,5 spez. Gew.) und 0,5 g rotem Phosphor bei 170—180° waren in den Röhren schöne weiße Krystalle abgeschieden, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Die daraus mit NH₃ gefällte Base bildete aus verdünntem Alkohol weiße Nadelchen vom Schmp. 280°. Die Base löst sich leicht in Äther, Benzol, Pyridin und in Alkalien, sehr schwer in Wasser.

0,1080 g gaben 10,57 ccm N bei 23° und 784 mm.

Ber. für C₁₇H₁₂N₂O = *μ*-o-Oxyphenyl-naphtimidazol:

Ber. für C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O = <i>μ</i> -o-Oxyphenyl-naphtimidazol:		Gefunden:
N	10,7	10,9 %

N-p-Oxyanilido-*μ*-furylnaphtimidazol. 1 Mol. des Azofarbstoffs wurde mit 1 Mol. Furfurol in alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas Eisessig 10—20 Minuten zum Sieden erhitzt. Die ausgefallene, noch etwas gefärbte krystalline Masse wusch man mit Äther und krystallisierte aus viel Alkohol um. Man erhielt weiße Nadeln vom Schmp. 195°. Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin. Sie gibt in wenig Eisessig mit 1 Mol. Pikrinsäure versetzt ein gelbes, pulveriges Pikrat, das mit heißem Wasser und mit Äther gewaschen wurde. Ferner gibt die Base mit Natriumnitrit ein gelbes, leicht zersetzliches Nitrosamin, das beim Behandeln mit etwas Zinkstaub in Eisessig die NO₂-Gruppe abspaltet.

0,1280 g gaben 0,3468 g CO₂ und 0,0498 g H₂O.

0,1878 g „ 20,72 ccm N bei 24° und 784 mm.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ :		Gefunden:
C	79,9	78,8 %
H	4,4	4,85 „
N	12,3	12,8 „

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 31

Bei allen den angeführten N-Arylido- μ -Tol- und Naphtimidazolen gelingt die Spaltung mit Jodwasserstoff in ausgezeichneter Weise, während diese Substanzen gegen Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig, sehr beständig sind, führt man aber Nitrogruppen in die Moleküle ein, so gelingt die Spaltung oft auch durch letztere Reduktionsmittel. Wenn man z. B. den aus diazotiertem p-Nitranilin und β -Naphtylamin, schon von R. Meldola¹⁾ beschriebenen Azofarbstoff vom Schmp. 181° mit Benzaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd usw. in die entsprechenden Kondensationsprodukte überführt, so lassen diese sich schon mit Zinkstaub und Eisessig in p-Phenylendiamin und die entsprechenden μ -Phenylnaphtimidazole spalten.

N-p-Nitranilido- μ -o-chlorphenylnaphtimidazol.

Der Azofarbstoff vom Schmp. 181° wurde mit 1 Mol. o-Chlorbenzaldehyd in konzentrierter Eisessiglösung zum Sieden erhitzt. Bereits nach 5 Minuten fiel das schwer lösliche farblose Kondensat aus. Es wurde mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert, wobei hellgelbe Krystalle vom Schmp. 283° gewonnen wurden.

0,1283 g gaben 14,95 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{15}N_2O_2Cl$:	Gefunden:
N 13,5	13,7 %.

Die Substanz gibt ein gelbes Nitrosamin vom Zersetzungspunkt 105—107°.

Der Körper, in etwa 30 Teilen Eisessig gelöst, wurde mit Zinkstaub so lange gekocht, bis totale Entfärbung eingetreten war. Alsdann wurde filtriert und zum blaufluoreszierenden Filtrat konzentrierte Salzsäure zugesetzt, worauf sich beim Erkalten das salzsaure μ -o-Chlorphenylnaphtimidazol abschied, während salzsaures Paraphenylendiamin in Lösung blieb. Das schwer lösliche Salz wurde mit Wasser gewaschen und durch Zusatz von Ammoniak in die Base verwandelt, die aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 214° krystallisierte und sich mit dem früher beschriebenen μ -o-Chlorphenylnaphtimidazol als identisch erwies.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 43, 482.

III. Carboxybenzol-azo- β -naphthylamine und Aldehyde.

(Mitbearbeitet von G. Seufert und H. Hojer.)

Der Azofarbstoff, gewonnen aus diazotierter Anthranilsäure und β -Naphthylamin, das in lauwarmem Alkohol gelöst war, fällt vollständig aus, wenn man Natriumacetat zusetzt. Er bildet aus Benzol schöne carmoisinrote, verfilzte Nadeln vom Schmp. 182—183° und bildet sowohl mit Basen, wie mit Säuren schöne Salze.

Verhalten gegen Benzaldehyd. 5 g Farbstoff und 2,5 g Benzaldehyd wurden in konzentrierter alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit begann sich in der Hitze ein rosagefärbter Niederschlag abzuscheiden. Nach etwa zweistündigem Kochen ließ man erkalten, saugte den Niederschlag ab, wusch ihn mit Äther und krystallisierte aus Eisessig bei Gegenwart von etwas Tierkohle um. Man gewann so gut ausgebildete farblose, monokline Prismen, die sich beim Erhitzen von 250° an verfärben und unter Zersetzung bei 263—264° schmolzen.

0,1825 g gaben 18,2 ccm N bei 22° und 748 mm.

Ber. für $C_{24}H_{17}N_3O_3 = N$ -2-Carboxyanilido-	Gefunden:
μ -phenylnaphthimidazol:	
N	11,1
	11,8 %.

Die Substanz gibt sowohl mit Säuren wie mit Alkalien Salze; auch in kaltem Ammoniak löst sich der Körper leicht zum Ammoniumsalz, das aber beim Kochen der Lösung dissoziiert. Es gelang nicht, die Substanz in ein Nitrosamin oder eine Acetylverbindung überzuführen, was offenbar der in Orthostellung befindlichen Carboxylgruppe zuzuschreiben ist.

Nitrierung. Leitet man in die Eisessiglösung salpetrige Säure im Überschuß ein, so scheidet sich ein fast farbloses salpetersaures Salz des Mononitrokörpers nach und nach ab. Letzteres gewinnt man besser, wenn man die kalte Eisessiglösung mit 3—4 Mol. rauchender Salpetersäure versetzt und längere Zeit stehen läßt. Es hatten sich dann weiße verfilzte Nadeln des Salzes abgeschieden, die man nach dem Absaugen mit Äther wusch. Das Salz dissoziiert leicht durch Wasser, verdünnten Alkohol oder beim Erwärmen auf 100—110°.

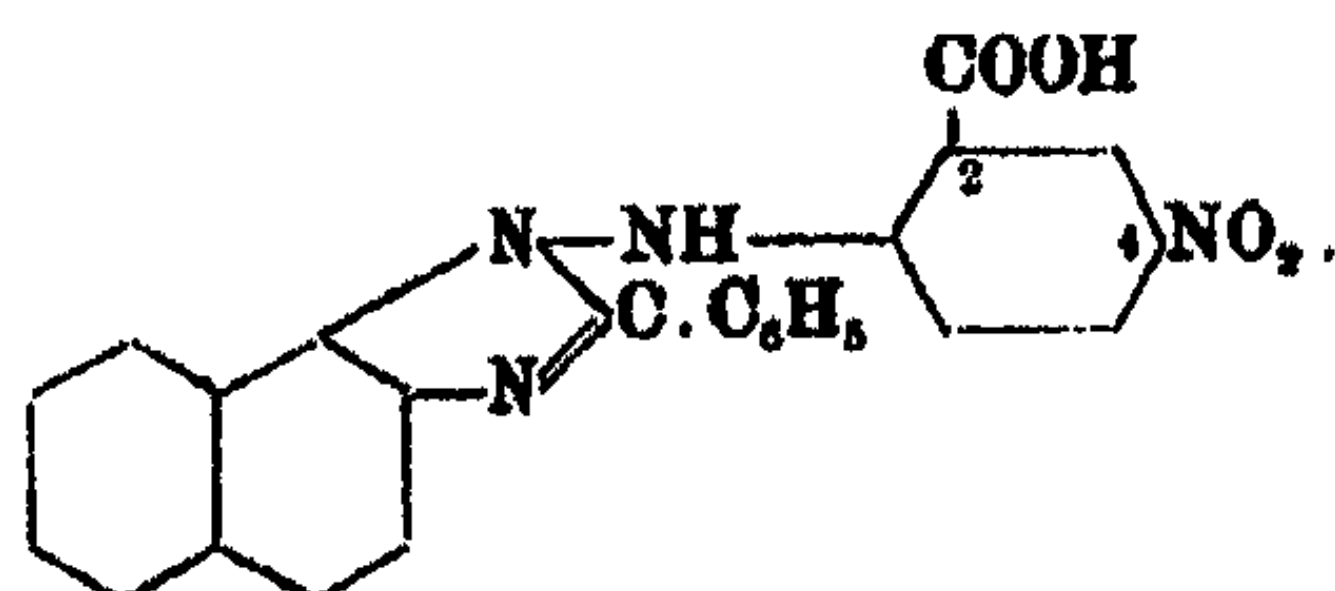
Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 33

Der dabei gebildete Nitrokörper krystallisierte aus Benzol-Alkohol (1:1) in hellgelben Pyramiden vom Schmp. 274°.

0,1912 g gaben 0,4758 g CO₂ und 0,0681 g H₂O.
0,1585 g „ 18,5 ccm N bei 27° und 740 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₆ N ₄ O ₄ :		Gefunden:
C	67,9	67,8 %
H	3,8	3,9 „
N	18,2	18,8 „

Da dieser Mononitrokörper mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 170—180° unter Druck μ -Phenylnaphtimidazol liefert, so muß die Nitrogruppe in den Arylidokern getreten sein und kommt dem Körper folgende Formel zu:



In heißer Soda oder verdünnten Alkalien löst sich die Substanz tiefrot (Pseudosalze bildend).

Verhalten des Azofarbstoffs gegen Alkalien. Durch Kochen des Azofarbstoffs in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd und Zusatz von einigen Tropfen Pyridin gewonnen, schmolz dieser Körper, aus Benzol-Alkohol gereinigt, bei etwa 288° unter Gasentwicklung (CO₂), nachdem er sich schon von 260° an etwas zersetzte. Er bildet farblose, schön ausgebildete monokline Tafeln.

0,2118 g gaben 25,85 ccm N bei 26° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂ :		Gefunden:
N	18,2	18,8 %

Beim Spalten mit Jodwasserstoff wurde μ -Methylnaphtimidazol, C₁₂H₁₀N₂ (Schmelzpunkt wasserfrei 168°, Schmelzpunkt des Pikrats 242°), erhalten.

N-m-Carboxyl-azo- β -naphtylamin und Aldehyde.

Der aus diazotierter m-Aminobenzoessäure und β -Naphthylamin gewonnene Azofarbstoff bildete, aus 50 prozent. Alkohol krystallisiert, schöne sternförmige, gelbrote Nadeln vom Schmelzpunkt 220°.

Die Kondensationsprodukte mit Aldehyden, die nach demselben Verfahren gewonnen werden wie die vorhergehenden, zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Alkohol, Äther, Benzol, Nitrobenzol aus, scheiden sich daher bei der Reaktion meist schon in der Hitze als feinpulverige Niederschläge ab. Sie lösen sich leicht in Alkalien und verdünntem Pyridin als Salze. Gereinigt werden sie daher zweckmäßig durch Auflösen in wäbrigem Pyridin, Entfärben mit Tierkohle und Fällen in der Hitze mit Essigsäure.

So wurde aus dem Azofarbstoff mit Acetaldehyd das bei 276° schmelzende N-3-Carboxy- μ -methylnaphtimidazol gewonnen, das auch aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert werden kann und ein farbloses, krystallinisches Pulver bildete, ebenso gewannen wir aus Furfurol und dem Azofarbstoff das N-3-Carboxyl- μ -furylnaphtimidazol vom Schmp. 273 bis 274°, sowie aus Salicylaldehyd farblose Krystallkörner vom Schmp. 282°. Aus letzter Verbindung wurde auch ein schönes, goldgelbe Blättchen bildendes Nitrosamin gewonnen, das sich beim Erhitzen auf etwa 110° zu zersetzen beginnt. Die Verbindungen wurden analysiert.

p-Carboxybenzol-azo- β -naphtylamin. Der Azofarbstoff aus diazotierter p-Aminbenzoesäure und β -Naphtylamin, in bekannter Weise gewonnen, bildet aus Benzol-Alkohol feine carminrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer vom Schmp. 263—264°. Er löst sich sowohl in Säuren wie Alkalien und gibt, mit 3 Teilen Essigsäureanhydrid übergossen und gelindes Erwärmen bis zur Lösung, nach dem Erkalten eine Acetylverbindung, die aus Alkohol schöne braunrote, büschelförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 245° bildete.

Die Kondensationsprodukte mit Aldehyden bilden sich sehr leicht durch Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung, Zusätze von Eisessig, Pyridin usw. als Katalysatoren sind überflüssig, da offenbar die Carboxylgruppe deren Funktion übernimmt.

N-4-Carboxybenzol- μ -phenylnaphtimidazol.

Übergießt man 5 g des Azofarbstoffs und 2 g Benzaldehyd mit 100—150 ccm Alkohol, wobei vollständige Lösung nicht eintreten braucht, so werden schon nach kurzem Erhitzen

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 35

schwach rotgefärbte, kleine Prismen abgeschieden, die sich beim Abdestillieren des Alkohols noch vermehren (etwa 6 g). Der Körper wurde zunächst mit Äther gewaschen und dann aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert; schöne farblose, kurze Prismen vom Schmp. 255°, wobei geringe Zersetzung unter Verfärbung nach Grün eintrat.

0,1108 g gaben 11,2 ccm N bei 26° und 735 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{17}N_3O_3$:		Gefunden:
N	11,1	11,2 %.

Die Substanz löst sich sowohl in Säuren, wie in Alkalien. Löst man sie in heißer verdünnter Natronlauge oder Soda, so scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz gallertartig ab. Sie gibt ein in gelben verfilzten Nadeln krystallisierendes, bei 205° unter Zersetzung schmelzendes Pikrat, $C_{30}H_{20}N_6O_9$.

Acetylverbindung. Der Körper $C_{24}H_{17}N_3O_3$ wurde in trockenem Benzol und 2—3 Teilen Acetanhydrid längere Zeit gekocht, dann Benzol und das überschüssige Anhydrid im Vakuum abdestilliert. Der dicke Rückstand wurde im Vakuum-exsiccator nach einigen Tagen feinkrystallin; er wurde mit Benzol gewaschen und unter Vermeidung von Feuchtigkeit bei 130° getrocknet. Beim Erhitzen fing die Substanz bei etwa 170° an sich zu zersetzen, schmolz aber erst vollständig bei 218° zusammen.

0,1877 g gaben 0,5071 g CO_2 und 0,0784 g H_2O .

0,1725 g „ 14,9 ccm N bei 24° und 742 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{19}N_3O_3$:		Gefunden:
C	74,1	73,7 %
H	4,5	4,7 „
N	10,0	9,7 „

Nitrosamin. Die kalte Lösung der Base in Eisessig wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge gepulverten Natriumnitrits in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Nach einigem Stehen fielen auf vorsichtigen Zusatz von Wasser gelbe Flocken aus, die nach und nach krystallinisch wurden. Sie wurden in Eisessig kalt gelöst, mit etwas Tierkohle geschüttelt und aus dem Filtrat durch Wasser wieder abgeschieden. So erhielt man ein grünlichgelbes, krystallines Pulver, das die Liebermannsche Reaktion sehr schön gab und sich bei 213—214° zersetzte.

0,1452 g gaben 17,4 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{10}N_4O_2$:		Gefunden:
N	13,7	13,67 %.

Spaltung des Körpers $C_{24}H_{17}N_3O_2$ mit Jodwasserstoff.

2 g Substanz, 10 ccm HJ (Zeisel) und 1 g roter Phosphor wurden im Einschmelzrohr 4—5 Stunden auf 160—170° erhitzt. Das in der Röhre abgeschiedene farblose Salz in heißem Wasser gelöst und bis zur schwachalkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten, die sich als μ -Phenylnaphtimidazol erwiesen, dessen Hydrat vom Schmp. 122—124° erhalten wurde. (Gefunden beim Trocknen der Substanz im Xylolbade 6,7% H_2O . Ber. für $C_{17}H_{24}N_2 \cdot H_2O$: 6,8% H_2O .) Die wasserfreie Substanz schmolz bei 217°. Das alkalische Filtrat (s. o.) ließ auf Zusatz von Essigsäure p-Aminobenzoensäure fallen (Schmp. 187°).

Nitrierung. Die kaltgesättigte Lösung von $C_{24}H_{17}N_3O_2$ in Eisessig wurde mit etwa 5 Mol. roter rauchender Salpetersäure versetzt und 10—12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Man setzte nun bis zur beginnenden Trübung hinzu, worauf sich ein schwach bräunlich gefärbtes salpetersaures Salz eines Nitrokörpers abschied. Das Nitrat wurde aus Eisessig und etwas Salpetersäure umkrystallisiert und so in weißen kleinen Tafeln gewonnen. Dieses Salz wird durch Wasser oder verdünnten Alkohol leicht dissoziiert, wobei Salpetersäure in Lösung geht. Der freie Nitrokörper krystallisiert aus Benzol-Alkohol in gelben, schmalen Blättchen, die radial gruppiert sind und sich bei etwa 270—272° zersetzen.

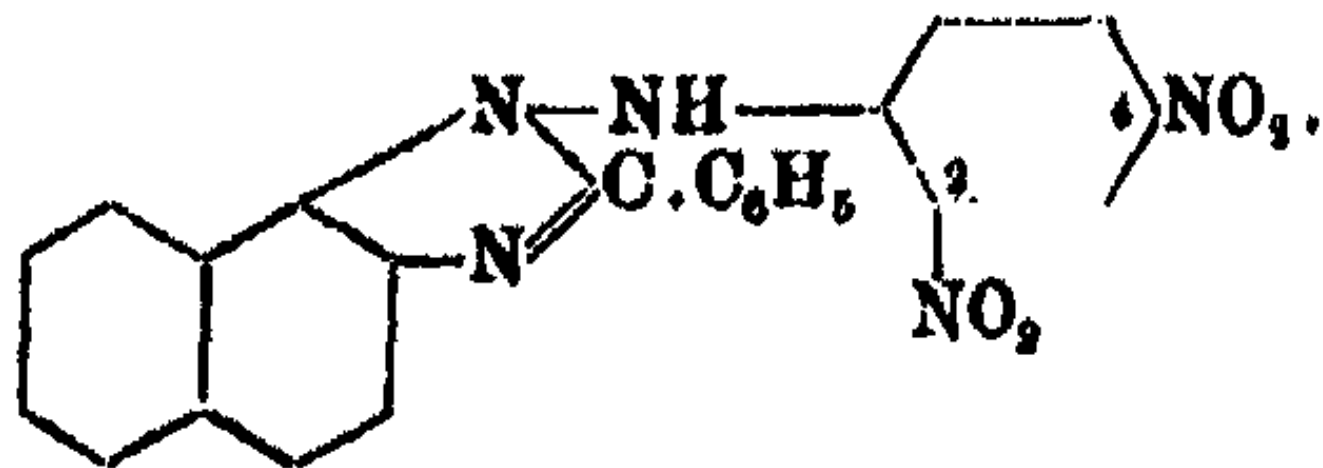
0,1132 g gaben 0,2677 g CO_2 und 0,0868 g H_2O .
0,1189 g gaben 16,9 ccm N bei 18° und 739 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{10}N_4O_4$:		Gefunden:
C	64,9	64,5 %
H	3,6	3,6 „
N	16,5	16,5 „

Die Substanz ist also unter Eliminierung der Carboxylgruppe entstanden und muß als N-2,4-Dinitroanilido-

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 37

μ -phenylnaphtimidazol bezeichnet werden von folgender Formel:



Dies ergibt sich daraus, daß sie einerseits bei der Spaltung mit Jodwasserstoff in μ -Phenylnaphtimidazol und 1,2,4-Triamidobenzol (durch die bekannten Farbreaktionen qualitativ nachgewiesen), sowie andererseits auch durch Nitrieren mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung aus der Goldschmidtschen Base, die dieser aus Benzol-azo- β -naphtylamin und Benzaldehyd erhalten hat, entsteht. Die Darstellung und Isolierung des Dinitrokörpers geschah in derselben Weise wie oben. Was die Trennung der beiden Reduktionsprodukte mit Jodwasserstoff anbelangt, so ist diese leicht zu machen, da das jodwasserstoffsäure Salz des Triaminobenzols in Wasser viel leichter löslich ist als das andere. Auch durch Zinn und Salzsäure läßt sich der Dinitrokörper zum μ -Phenylnaphtimidazol abbauen. In diesem Falle gelingt die Isolierung durch Überführung in das in salzsäurehaltigem Wasser so sehr schwer lösliche salzsäure Salz des Imidazols.

Der Dinitrokörper löst sich in heißer Soda, Ammoniak und verdünnten Alkalien mit intensiv roter Farbe zu Salzen der chinoiden Pseudoform. Beim Erkalten dieser gefärbten Lösungen scheidet sich der Nitrokörper wieder teilweise als gelber Niederschlag ab.

Verhalten des Azofarbstoffs gegen Acetaldehyd und Furfurol.

Das 4-Carboxybenzol-azo- β -naphtylamin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd in einer Lösung von gleichen Teilen von Alkohol und Benzol am Rückflußkühler gekocht. Das Kondensationsprodukt wird so als feinpulveriger, schwach gefärbter Niederschlag erhalten, der durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle in weißen Blättchen vom Schmp. 287° rein gewonnen wurde. Die Blättchen sind nahezu unlöslich in Wasser und

Äther, schwer in Alkohol, leicht in heißem Eisessig, sowie in verdünnten Alkalien und Pyridin.

0,1172 g gaben 14,1 ccm N bei 25° und 788 mm.

Ber. für $C_{10}H_{13}N_2O_2 = N$ -4-Carboxy-		Gefunden:
anilido- μ -methylnaphtimidazol:		
N	18,2	18,4 %.

Auch diese Verbindung gibt ein Nitrosamin, sie wird ferner genau wie die vorherige durch Nitrieren in einen Dinitrokörper unter Abspaltung von Kohlensäure verwandelt. Dieser Dinitrokörper bildet ein in feinen weißen Nadeln kristallisierendes Nitrat (aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von Salpetersäure). Das Salz wird schon durch Kochen mit verdünntem Alkohol dissoziiert, wobei nach dem Erkalten der Dinitrokörper in goldgelben Blättchen vom Schmp. 235° sich abscheidet. Er löst sich bereits in kalter verdünnter Natronlauge unter Rotfärbung auf.

0,1488 g gaben 28 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2O_4$:		Gefunden:
N	19,8	19,4 %.

Auch in diesem Dinitrokörper sitzen beide Nitrogruppen im Anilidorest des Moleküls, da er bei der Spaltung mit Jodwasserstoff das bekannte μ -Methylnaphtimidazol lieferte.

N-4-Carboxyanilido- μ -furylnaphtimidazol. 5 g Azofarbstoff, 4—5 g Furfurol, in Benzol-Alkohol gelöst und mit etwas Eisessig versetzt, wurden etwa 1 Stunde gekocht. Das neue Produkt war beim Erkalten als schwach rötlich gefärbter Niederschlag abgeschieden und wurde aus Benzol-Alkohol (Tierkohle) in farblosen feinen Prismen vom Schmp. 251° gewonnen.

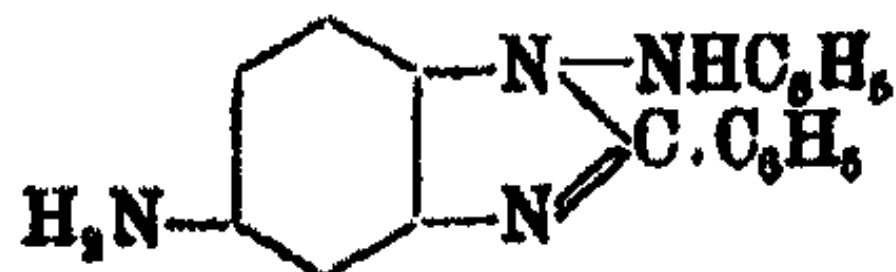
0,1825 g gaben 0,8466 g CO_2 und 0,0452 g H_2O .

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2O_3$:		Gefunden:
C	71,5	71,8 %.

Die Substanz gibt ein grünlichgelbes, krystallines Nitrosamin.

IV. Einwirkung von Aldehyden auf Chrysoidin.
(Mitbearbeitet von Friedr. von Mann-Tiechler.)

Nölting und Wegelin¹⁾ haben diese Reaktion bereits studiert und nehmen an, daß die dabei erhaltenen farblosen Basen als Triazine im Sinne Goldschmidts aufzufassen seien. Wir konnten nun nachweisen, daß es sich auch hierbei nicht um Triazine, sondern um N-Arylidobenzimidazole vom Typus



N-Anilido- μ -phenylamidobenzimidazol

handelt.

Wenn man nach den Angaben von N. und W. verfährt, d. h. in alkoholisch-salzsaurer Lösung arbeitet, so erhält man die Base $C_{19}H_{16}N_4$, deren Schmelzpunkt wir durch Umkrystallisieren aus Pyridin bei 228° (N. und W. geben 223° an) fanden. Die Base bildete fast weiße, perlmutterschimmernde Blättchen. Es wurde nun die bemerkenswerte Tatsache gefunden, daß wenn man die Chrysoidinbase mit 2 Mol. Benzaldehyd in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Eisessig kocht, sich eine schwerlösliche Benzalverbindung der Base $C_{19}H_{16}N_4$ bildet, die auffallend beständig ist und erst nach längerem Kochen mit überschüssiger Salz- oder besser verd. Schwefelsäure gespalten wird. Ja es bildet sich diese Schiffsche Base sogar, wenn man reines salzsaures Chrysoidin mit Benzaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung kondensiert, so daß also die Salzsäuremenge des Salzes nicht genügt, um die Benzalverbindung zu ersetzen.

$C_{19}H_{16}N_4$. Diese Verbindung wurde noch etwas ausführlicher untersucht, als von N. und W. Diese Forscher erhielten bei der Einwirkung von Acetanhydrid eine Monoacetylverbindung vom Schmp. 216° . Man kann aber auch eine Diacetylverbindung gewinnen, wenn man jede Spur von Wasser ausschließt. Zu diesem Zweck wurde die Base etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden mit überschüssigem Acetanhydrid, das frisch destilliert war, gekocht, dann im Vakuum das meiste Anhydrid

¹⁾ Ber. 30, 2595 (1898).

abdestilliert und der dickflüssige bräunlichgefärbte Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach mehreren Tagen hatten sich fast weiße büschelartige Nadeln abgeschieden, die rasch scharf abgesaugt und wieder bis zur vollständigen Trockenheit in den Exsiccator gebracht werden. Durch Umkrystallisieren aus getrocknetem Benzol oder Toluol erhielten wir feine weiße Nadeln oder auch beim langsamen Abscheiden schöne Säulen.

0,1627 g gaben 0,4297 g CO_2 und 0,0768 g H_2O .
0,1523 g „ 19,2 ccm N bei 17° und 788 mm.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$:		Gefunden:
C	71,86	72,05 %
H	5,2	5,25 „
N	14,58	14,4 „

Der Körper färbt sich beim Erhitzen von 80° an dunkel und schmilzt bei etwa 105° unter Zersetzung.

Die Base $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$ bildet sowohl mit Pikrinsäure als auch mit Pikrolonsäure in lauwarmem Alkohol schöne Additionsprodukte. Es tritt dann alsbald Lösung der Masse ein und beim Ausrystallisieren erhält man das Pikrat $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4 + \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 = \text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_7$ in schönen gelben Säulen vom Zersetzungsp. 204°, das Pikronolat $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_5$ in hellgelben Nadeln vom Zersetzungsp. 186°.

Die Base $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$ gibt, da sie eine primäre Aminogruppe enthält, mit Aldehyden meist schönkrystallisierende Benzalverbindungen, die relativ ziemlich beständig sind und z. B. durch Kochen mit Eisessig nicht zersetzt werden. Um sie zu spalten muß man stärkere Säurekonzentrationen am besten verdünnte Schwefelsäure verwenden. Derartige Produkte erhielten wir z. B. mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Paraoxybenzaldehyd, Nitrobenzaldehyden. Sie sind in Alkohol schwer löslich und lassen sich auch gut verwenden zur Reindarstellung der Base $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$. Denn man kann sie direkt aus Chrysoidin und 2 Mol. Aldehyde gewinnen, wie schon angegeben.

Zur Herstellung der Benzalverbindung kocht man z. B. 3 g reine Chrysoidinbase (Schmp. 121°) mit 5 g Benzaldehyd und 80 ccm Alkohol zunächst etwa 1 Stunde und läßt nun langsam 6 ccm Eisessig zutropfen. Kurze Zeit darauf beginnt die Abscheidung einer ziegelroten krystallinischen Masse, die

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 41

sich beim weiteren Kochen rasch vermehrt, so daß die Masse zu stoßen beginnt. Man läßt nun abkühlen (zuletzt in Eis), filtriert ab und krystallisiert aus Pyridin oder Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle um. Man erhält so hellgelbe Blättchen vom Schmp. 242°, die sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol und kaltem Pyridin lösen.

0,1785 g gaben 0,5102 g CO₂ und 0,0829 g H₂O.
0,1042 g „ 18 ccm N bei 16° und 785 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ N ₂ :		Gefunden:
C	80,38	80,22 %
H	5,10	5,84 „
N	14,48	14,25 „

Die Benzalverbindung enthält noch eine sekundäre Imino-
gruppe, sie gibt daher z. B. ein Nitrosamin.

Zur Darstellung dieses löst man die Benzalverbindung in möglichst wenig kaltem Eisessig und versetzt mit der berechneten Menge Natriumnitrit in gepulvertem Zustand. Nach 10 Minuten langem Stehen setzt man etwas Wasser zu bis zur beginnenden Abscheidung, es kommt dann nach und nach ein roter flockiger Niederschlag heraus, den man mit verdünnter Essigsäure wäscht. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder wenig Eisessig wurden feine bräunlichrote Blättchen vom Zersetzungsp. 110° gewonnen.

0,1504 g gaben 22,8 ccm N bei 17° und 785 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O:		Gefunden:
N	16,8	16,88 %

Die Spaltung der Benzalverbindung in Benzaldehyd und N-Anilido- μ -phenylamidobenzimidazol (C₁₉H₁₆N₄) gelingt leicht durch verdünnte Schwefelsäure. Zu diesem Zweck übergießt man die Substanz mit 10 Teilen 10prozent. Schwefelsäure setzt etwas Alkohol zu und erwärmt so lange bis der Benzaldehyd vollkommen abgetrieben ist, gibt zu der dunklen Lösung Tierkohle und filtriert in verdünnte Ammoniaklösung hinein. Es fallen weiße Flocken der Base aus, die man aus Alkohol oder Pyridin des weiteren reinigt. Schmp. 229°.

C₁₉H₁₆N₄O aus Chrysoidin und Salicylaldehyd. Kocht man die Chrysoidinbase mit 2—2½ Mol. Salicylaldehyd in Eisessiglösung, so scheiden sich, teilweise schon in der Hitze,

feine hellgelbe Blättchen ab, die in Alkohol, Benzol, Äther, Wasser schwer löslich sind, leichter in Pyridin und Eisessig. Die Blättchen schmelzen bei 242° und besitzen die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_4O_2$.

0,1529 g gaben 0,4162 g CO_2 und 0,0691 g H_2O .
0,1682 g „ 18,5 ccm N bei 15° und 767 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_4O_2$:		Gefunden:
C	74,26	74,3 %
H	4,79	5,09 „
N	18,88	18,08 „

Die Verbindung ist also eine Oxybenzalverbindung des Körpers $C_{19}H_{19}N_4O$, den man daraus durch Abspaltung von 1 Mol. Salicylaldehyd mittels verdünnter Schwefelsäure leicht erhält und aus Alkohol in weißen feinen Nadelchen vom Schmp. 177° rein gewinnt. Die Oxybenzalverbindung gibt auch ein Nitrosamin, wenn man sie, wie die Benzalverbindung, in Eisessig mit 1 Mol. Natriumnitrit behandelt. Das Nitrosamin bildet, aus Alkohol oder wenig Eisessig umkrystallisiert, feine schwach bräunlichgelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 125° und zeigt die Liebermannsche Reaktion.

0,1513 g gaben 21,1 ccm N bei 21° und 788 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{19}N_4O_2$:		Gefunden:
N	15,6	15,7 %

Ganz analoge Verhältnisse treten auch bei der Einwirkung von Paraoxybenzaldehyd, o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd ein, wie dies in der Dissertation von Friedr. von Mann-Tiechler (Erlangen 1922) ausführlich beschrieben ist.

$C_{19}H_{18}N_4$ (N-Anilido- μ -phenylbenzimidazol).

Die Entamidierung der Base $C_{19}H_{18}N_4$ wurde in folgender Weise bewerkstelligt. 3 g der Base wurden mit 150 ccm absoluten Alkohol und 2 g konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung gelinde erwärmt, dann auf $20-25^{\circ}$ abgekühlt und zu der stark rötlich gefärbten Lösung 0,53 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung allmählich zugesetzt. Durch Rühren oder Schütteln findet rasche Reaktion statt, die sich durch Aufhellen kundmacht. Nach kurzer Zeit scheidet sich die relativ recht beständige schwefelsaure Diazoniumverbindung

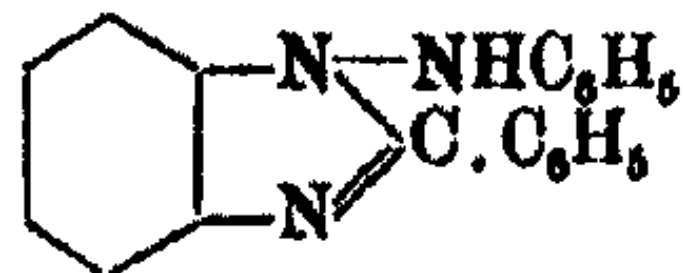
Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 43

als ein dicker rötlicher Krystallbrei aus.¹⁾ Diesen erwärmte man zunächst vorsichtig mit 95 % Alkohol bis zur Stickstoffentwicklung, später wurde gekocht bis $\frac{2}{3}$ des Alkohols abdestilliert waren. Schon hierbei schieden sich fast farblose krystalline Massen an den Wänden des Gefäßes ab. Man setzte nun zur abgekühlten Lösung Wasser und Ammoniak hinzu, worauf die Verbindung noch etwas rot gefärbt, abfiltriert und gut gewaschen wurde. Es wurde nun aus 70prozent. Alkohol umkrystallisiert und so in schneeweißen Prismen vom Schmp. 211° gewonnen. Am Licht färbt er sich etwas bräunlich. Der Körper ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Pyridin, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser, er ist nur schwach basisch und fällt daher aus der Lösung in starker Essigsäure beim Verdünnen mit Wasser teilweise wieder aus.

0,1501 g gaben 0,4386 g CO₂ und 0,0783 g H₂O.
0,1580 g „ 19,9 ccm N bei 20° und 736 mm.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₆ N ₃ :	Gefunden:
C 79,9	79,7 %
H 5,8	5,46 „
N 14,7	14,8 „

Seinem Verhalten nach kommt der Substanz die Formel



zu und muß als N-Anilido- μ -phenylbenzimidazol bezeichnet werden.

Pikrat. In konzentrierter alkoholischer Lösung der Komponenten dargestellt, bildet diese Verbindung hellgelbe sechseckige Prismen vom Zersetzungsp. 199°; sie ist in Äther und in Wasser unlöslich, dagegen löst sie sich beträchtlich in Alkohol.

0,1575 g gaben 22,9 ccm N bei 20° und 787 mm.

Berechnet für C ₂₆ H ₁₈ N ₆ O ₇ :	Gefunden:
N 16,8	16,4 %

¹⁾ Die Diazotierung in Schwefelsäure ist der in Salzsäure (vgl. Nölting und Wegelin) deshalb vorzuziehen, weil sich in letzterem Falle keine reine Diazoniumverbindung bildet, sondern ein Gemisch mit Nitrosamin.

Pikronolat. Dieser Körper in konzentrierter alkoholischer Lösung der Base und der Pikrolonsäure dargestellt bildet blaßgrüne lange Prismen, die in Äther und in Wasser unlöslich sind und sich bei etwa 220° zersetzen.

0,1498 g gaben 23,9 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}N_7O_5$:		Gefunden:
N	17,85	18,08 %.

Nitrosamin. 2 g der Base $C_{19}H_{18}N_2$ wurden in Eisessig klar gelöst, dann zur gekühlten Lösung 0,5 g gepulvertes Natriumnitrit langsam unter Schütteln zugesetzt, 10 Minuten stehen lassen und vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei sich ein schöngelber krystallinischer Niederschlag absetzte, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol lange blaßgrüne Spieße vom Zersetzungsp. 137° bildete. Die Substanz gibt die Liebermannsche Reaktion.

0,1618 g gaben 25,8 ccm N bei 23° und 788 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{14}N_4O$:		Gefunden:
N	17,8	17,9 %.

Überführung des Anilido- μ -phenylbenzimidazols in μ -Phenylbenzimidazol durch Jodwasserstoffsäure.

2 g der Base $C_{19}H_{18}N_2$ wurden mit 9 ccm HJ (spez. Gew. 1,7) und 1 g rotem Phosphor während 6 Stunden auf 170—180° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten waren im Rohr in fast quantitativer Menge hellgelbe Nadeln des jodwasserstoffsäuren Salzes der Base $C_{18}H_{10}N_2$ abgeschieden, während jodwasserstoffsäures Anilin meist in der Mutterlauge sich befand. Der abgeschiedene Niederschlag wurde mehrere Male aus heißem Wasser krystallisiert, wodurch man schöne blaßgelbe Nadeln oder Spieße gewann, die beim Erhitzen sich von 225° an langsam zersetzen und bei etwa 248° vollständig zersetzt sind.

μ -Phenylbenzimidazol, $C_{18}H_{10}N_2$.

Das in warmem Wasser gelöste jodwasserstoffsäure Salz wurde unter Umrühren langsam in Ammoniak eingetragen, wobei sich zunächst ein weißer flockiger Niederschlag abschied, der aber bald krystallin wurde. Die Base wurde aus heißem

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 45

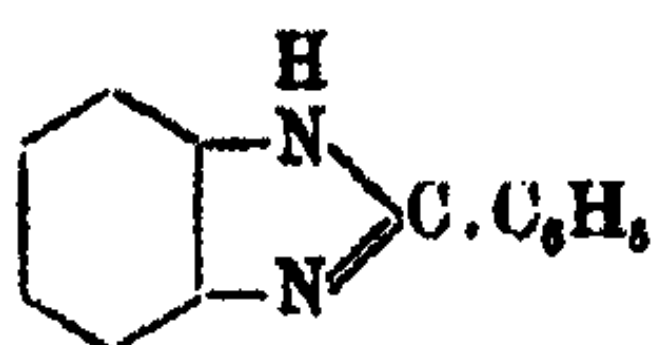
Wasser oder aus verdünntem Alkohol in großen glänzenden farblosen Tafeln vom Schmp. 286° gewonnen.

0,1502 g gaben 19,6 ccm N bei 23° und 738 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ N ₂ :	Gefunden:
N 14,4	14,6 % .

Die Substanz identisch mit dem bekannten μ -Phenylbenzimidazol.

Durch diese Versuche ist demnach das Einwirkungsprodukt von Benzaldehyd auf Chrysoidin bis zum μ -Phenylbenzimidazol

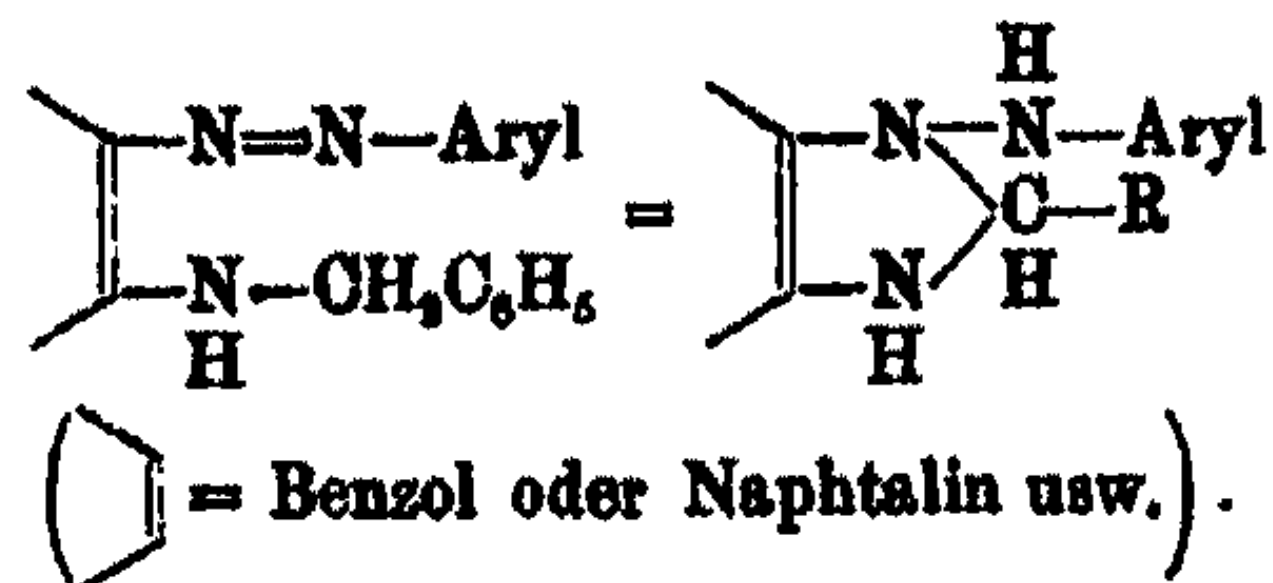


abgebaut.

V. Über die Einwirkung von Benzylchlorid auf Orthoaminoazo- β -naphthylamin.

(Mitbearbeitet von Friedr. Eiflein und Kurt Müller.)

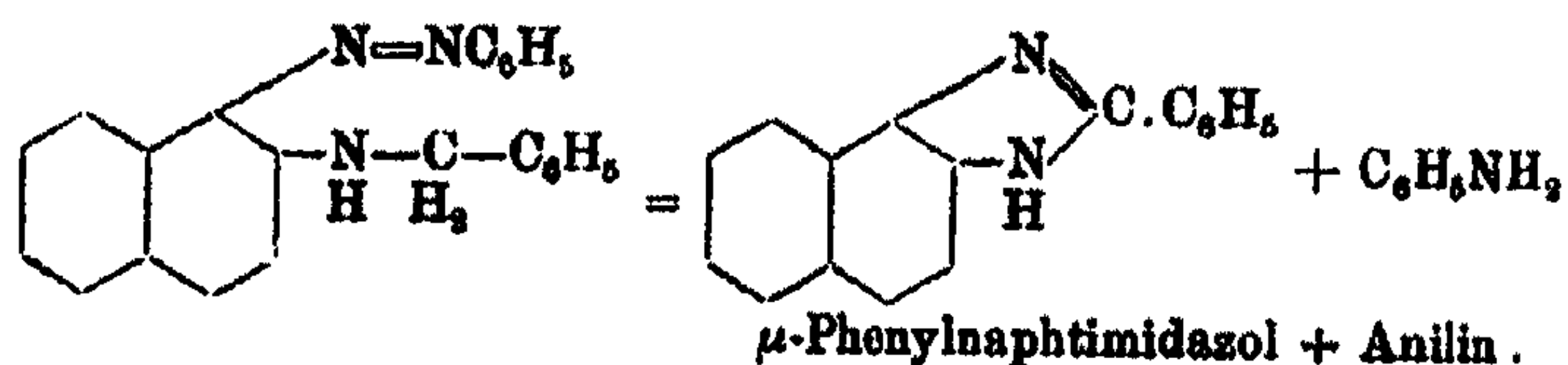
Nachdem festgestellt ist, daß die bei der Einwirkung von Aldehyden auf o-Aminoazofarbstoffe entstehenden meist farblosen Basen als N-Arylidobenz- bzw. -Naphtimidazole zu betrachten sind, war es von Interesse zu untersuchen, was bei der Einwirkung von Benzylchlorid und ähnlich wirkenden Benzylverbindungen auf derartige o-Aminoazofarbstoffe entsteht. Man hätte hier bei einem ähnlichen Verlauf der Reaktion die Bildung von Dihydro-N-arylbenz- bzw. -naphtimidazolen erwarten können, wie dies folgende Formeln erläutern sollen:



Es soll nun gleich bemerkt werden (vgl. Einleitung), daß derartige Dihydroverbindungen von uns nicht gefaßt werden konnten, sondern nur deren Umwandlungsprodukte. Unsere Versuche beziehen sich allerdings bisher nur auf die Azofarbstoffe aus β -Naphtylamin, sollen aber noch auf o-Aminoazo-

toluol usw. ausgedehnt werden. Die Dihydroprodukte sind offenbar, falls sie sich überhaupt bilden, so unbeständig, daß sie in die beständigen Imidazole unter Abspaltung von primären Basen zerfallen.

Der Prozeß verläuft also z. B. beim Benzol-azo- β -naphthylamin in folgender Weise



Nebenbei bilden sich oft beträchtliche Mengen von vorläufig undefinierbarem Harz.

Benzol-azo- β -naphthylamin und Benzylchlorid.

Da der Azofarbstoff bekanntlich gegen stärkere Säurekonzentrationen unbeständig¹⁾ ist und β -Naphthylamin abspaltet, so darf die Kondensation mit Benzylchlorid nicht bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführt werden.

Molare Mengen von Benzol-azo- β -naphthylamin, Benzylchlorid und Natriumacetat wurden in konzentrierter Lösung von Eisessig etwa 1 Stunde gekocht. Nach dieser Zeit war die anfangs rote Lösung gelbbraun geworden. Man verdünnte nun mit Wasser, wobei sich eine milchige Trübung abschied, setzte Salzsäure zu und kochte die Essigsäure fort. Der harzige Rückstand wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging Anilin über. Die zurückbleibende schmutzigharzige Masse wurde nun wiederholt mit größeren Mengen 3prozent. Salzsäure im Dampfstrom ausgekocht, das gelbe Filtrat mit konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf sich nach dem Erkalten das bekanntlich in konzentrierter Salzsäure sehr schwer lösliche salzsaure Salz vom μ -Phenylnaphthimidazol abschied. Die Ausbeute war gering. Besser ist folgendes Verfahren: Gleiche Moleküle Farbstoff und Benzylchlorid werden ohne Lösungsmittel im Ölbad vorsichtig erhitzt, bei etwa 120° tritt Reaktion ein, die bei höherem Erhitzen schon bei 125—130° sehr stürmisch

¹⁾ Vgl. Beilstein.

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 47

verläuft. Man hält also die Ölbadtemperatur möglichst auf 120° etwa 1 Stunde. In dem oberen Teil des Gefäßes sublimieren farblose flache Nadeln, die, mechanisch herausgenommen, sich als salzsaures Anilin erwiesen. Die erkaltete stark gefärbte Schmelze wurde nun längere Zeit (etwa 1 Stunde) mit Alkohol und konzentrierter Salzsäure gekocht und dann in Wasser gegossen. Es entstand dabei eine nahezu klare Lösung, die beim Erkalten sehr reichliche Mengen des salzsauren μ -Phenyl-naphtimidazols in feinkrystalliner Form abschied. Aus 5 g des Azofarbstoffs wurden so 2—3 g des Salzes erhalten, während salzsaures Anilin in Lösung blieb. Versuche mit analogen Farbstoffen wie p-Toluol-azo- β -naphtylamin, ortho- und meta-Nitrobenzol-azo- β -naphtylamin sowie p-Anisol-azo- β -naphtylamin führten beim Erhitzen mit Benzylchlorid zum selben Resultat, jedoch tritt hierbei die Reaktion meist erst bei etwas höherer Temperatur 130—150° ein. Die Isolierung geschah in derselben Weise wie beim Benzol-azo- β -naphtylamin. Beim p-Toluol-azo- β -naphtylamin wird neben dem μ -Phenylnaphtimidazol p-Toluidin, bei den Nitrobenzol-azo- β -naphtylamin Ortho- und Metanitränilin usw. abgeschieden und in bekannter Weise identifiziert. Die Ausbeuten an der Imidazolbase sind überall etwa dieselben.

Diese Base wurde aus dem auf verschiedenen Wegen gewonnenen gereinigtem salzsauren Salz durch Lösen in Alkohol, Versetzen mit Ammoniak und Umkrystallisieren des Niederschlags aus verdünntem Alkohol gewonnen. Die hierbei auskrystallisierten Nadeln schmelzen bei 120—122° (dem Schmelzpunkt des Hydrats des μ -Phenylnaphtimidazols) erhitzt man nun im offenen Röhrchen weiter, so entweicht das Hydratwasser, die Substanz wird wieder fest und schmilzt dann bei 217—218°.

Die Identität des μ -Phenylnaphtimidazol wurde außerdem durch die Analyse kontrolliert.

Verhalten der aus Diazoniumsalzen und Benzyl- β -naphtylamin erhaltenen Farbstoffe gegen Salzsäure.

Da die Ausbeuten an μ -Phenylnaphtimidazol bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die Azofarbstoffe des β -Naphtylamins nicht besonders günstig ausfielen, was dem Umstand

zuzuschreiben ist, daß das Benzylchlorid nicht bloß einmal in die Aminogruppe der Azofarbstoffe eintritt, sondern auch mehrere Male, so wurde nun der umgekehrte Weg eingeschlagen. Wir führten die Benzylgruppe zunächst in das β -Naphthylamin ein, d. h. wir gingen vom reinen bekannten β -Monobenzyl-naphthylamin aus und kuppelten dieses mit den entsprechenden Diazoniumsalzen. Das Ausgangsmaterial Monobenzyl- β -naphthylamin gewannen wir teils durch Reduktion von Benzal- β -naphthylamin mit Natrium in absolutem Alkohol, teils wurde ein technisches Produkt verwandt. Die Kuppelung mit Diazoniumchloriden wurde in bekannter Weise vollzogen, indem die Diazoniumlösung in die warme Auflösung von Benzyl- β -naphthylamin in lauwarmem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat eingetragen wurde.

Das Benzol-azo- β -benzyl-naphthylamin bildet aus Alkohol schöne leuchtendrote Nadeln vom Schmp. 136—138°.

0,211 g gaben 22,9 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}N_3$:	Gefunden:
N 12,46	12,4 %.

Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure blauviolett.

4 g des Azofarbstoffs wurden mit 100 ccm 90 Prozent Alkohol zur Lösung gebracht und 8 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen war die anfangs schönrote Lösung nur noch schwachrötlich. Beim Erkalten schied sich ein bräunlich gefärbter Niederschlag eines salzsauren Salzes ab. Das Filtrat hiervon wurde zur Verjagung des Alkohols eingedampft, wobei sich noch etwas desselben Salzes auf Zusatz von Wasser abschied (zusammen 2,5 g). Beim weiteren Eindampfen des Filtrats schied sich auf Zusatz von Ammoniak eine harzige Masse ab, aus der Wasserdampf Anilin abtrieb, während ein unerquickliches Harz zurückblieb.

Das salzsaure Salz wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle gereinigt und so in nadelförmigen Krystallen gewonnen, die das charakteristische Verhalten des salzsauren μ -Phenyl-naphthimidazols zeigten, nämlich in heißem Wasser ziemlich leicht sich zu lösen und

Produkte aus o-Amidoazoverbb. und Aldehyden. 49

aus dieser Lösung mit Salzsäure sich wieder abzuscheiden. Die freie Base, aus dem Salz mit verdünntem Ammoniak aus alkoholischer Lösung abgeschieden, schmolz wasserhaltig bei 121° , wasserfrei bei $217-218^{\circ}$. Aus Benzol umkrystallisiert, erhält man sie sehr schön in sternförmig gruppierten Nadeln von reinweißer Farbe und dem Schmp. 218° .

0,0883 g gaben 9,2 ccm N bei 18° und 788 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2$:	Gefunden:
N 11,5	11,9 % .

Wenn nun auch nach diesem Verfahren aus 4 g Azofarbstoff nur 2 g Phenylnaphtimidazol (66% der Theorie) gewonnen wurden, so ist diese Synthese jedoch durch leichtere Durchführung des Prozesses der ersteren (Einwirkung von Benzylchlorid auf o-Aminoazofarbstoffe) vorzuziehen.

Es wurden dann noch Versuche angestellt, ob sich homologe Farbstoffe, wie p-Toluol-azo-benzyl- β -naphtalin, Nitrobenzol-azo-benzyl- β -naphtylamin — alles prächtige schön krystallisierende Farbstoffe — gegen Salzsäure verhalten. Es zeigte sich überall der gleiche Reaktionsverlauf und die Ausbeuten waren ungefähr dieselben.

Zur Kenntnis der Acetonbildung aus Acetaten.

Von

Erik Hägglund.

Nach Versuchen von **E. O. Hedman.**

[Aus dem Institut für Holzchemie der Akademie zu Åbo (Finnland).]

(Eingegangen am 22. September 1923.)

Für die technische Herstellung von Aceton haben bis jetzt nur die Methoden Bedeutung gewonnen, welche von Essigsäure oder Acetaten als Ausgangsmaterial ausgehen. Als Acetat kommt ausschließlich das Calciumsalz in Frage, vornehmlich weil die Abstumpfung der Säure mit Kalk am billigsten ist. Für die Zersetzung des Graukalks zu Aceton besteht eine bewährte Technik. Darauf soll hier nicht eingegangen werden. — Da aber in der letzten Zeit auch das Natriumacetat als Rohmaterial für Acetonfabrikation Bedeutung gewonnen hat, und zwar bei der Regeneration des Alkalis der Ablaugen der Natronzellstofffabrikation¹⁾, erschien es erwünscht, die Acetonbildung aus diesem Salz zu studieren. Die Durchsicht der wissenschaftlichen und technischen Literatur ergab, daß die Acetonbildung aus anderen Acetaten als das Ca-Acetat nicht näher untersucht worden ist. Dagegen ist vielfach versucht worden, durch Zusätze zum Acetat (Ca-Acetat) die Acetonausbeute zu erhöhen. Bauschlicher²⁾ will die Ausbeute bei der Trockendestillation von Acetat durch Zusatz von Hydraten der Erdalkalimetalle erhöhen und gleichzeitig die öligen Neben-

¹⁾ Rinmann, D.R.P. 244816 (1912); 270929 (1914); 344706 (1918); 318607 (1919); 310607 (1919); Schacht, D.R.P. 299584 (1917); 301684 (1919); 308053 (1918); White, U.S.A.P. 1374889; Paper 19, 56 (1917); Drewsen, U.S.A.P. 1298479; 1298480; Bergius u. Hägglund, D.R.P. 311933 (1919).

²⁾ D.R.P. 81914 (1895).

produkte verringern. Société Pagès Camus et Cie.¹⁾ stellt das Aceton her durch Leitung von Essigsäuredämpfen über Acetate oder Basen von Erdalkalimetallen. Hawliezek²⁾ stellt Aceton direkt aus Holz her durch Trockendestillation von in Kalkschlamm getränktem Holz. Es ist aber auch behauptet worden, daß ein Zusatz von Kalk die Acetonausbeute verringert.³⁾

In der vorliegenden Untersuchung wurde festgestellt, daß Na-Acetat eine geringere Ausbeute an Rohaceton gibt als Ca-Acetat. Die Ausbeute konnte aber wesentlich erhöht werden, wenn CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, Ca-Acetat oder Na₂CO₃ zugesetzt wurden. Dagegen wirkte ein Zusatz von NaOH stark herabsetzend auf die Ausbeute in Übereinstimmung mit der Feststellung von Schorlemmer⁴⁾, daß dabei Methan entsteht.

Es wurde auch festgestellt, daß die Destillation mit überhitztem Wasserdampf immer bessere Resultate ergab als mit indifferenten Gasen, wie Kohlensäure oder Stickstoff.

Experimentelles.

Die Destillationsversuche wurden in einem Eisenrohr von 80 cm Länge und 2,5 cm innerem Durchmesser ausgeführt. Das Rohr wurde in einem elektrischen Ofen mit Temperaturregulator erhitzt. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer im Rohr selbst gemessen. Die Kühlung der Destillationsprodukte geschah zuerst mit einem Liebig-Kühler und darauf mit einem Kugelkühler. Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf war der Überhitzer direkt an das Eisenrohr angeschraubt. Die zu destillierende Substanz wurde in einem Silberschiff von 20 cm Länge in das Eisenrohr eingeführt.

Das Acetat wurde wasserfrei in Mengen von 5—12 g eingewogen und mit bestimmten Quantitäten von Zusätzen sorg-

¹⁾ Fortschritte der Teerfarbenfabrikation Bd. 9, S. 56.

²⁾ A. a. O. Bd. 6, S. 21.

³⁾ Becker, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Friedländer) Bd. 8, S. 83.

⁴⁾ Chem. News 29, 7 (1874).

fältig im Schiff gemischt. Der Ofen und Überhitzer wurde bis über 100° erhitzt, bevor Wasserdampf durchgeleitet wurde. Die Temperatur wurde dann gesteigert, so daß innerhalb etwa einer halben Stunde 400° erreicht wurden. Diese Temperatur wurde dann bis zum Ende des Versuches konstant gehalten. Das Destillat wurde entweder in Fraktionen nach der Zeit oder in einer einzigen Fraktion, wobei die Gasmengen bestimmt wurden, aufgenommen. Das Destillat war farblos und hatte einen schwachen Geruch nach Acetylen. Die Bestimmung des Rohacetons geschah jodometrisch und zuweilen auch zur Kontrolle nach der Bisulfitmethode. — In jenem Falle wurde eine bestimmte Menge von einer wäßrigen Rohacetonlösung — z. B. 10 ccm einer Lösung, enthaltend 4 g Rohaceton im Liter — mit 25 ccm n-NaOH und darauf unter Umschütteln mit einem Überschuß von n/10-Jodlösung — z. B. 50 ccm — versetzt. Die Lösung wird während etwa 20 Minuten häufig umgeschüttelt. Nach Zusatz eines Überschusses von n- H_2SO_4 wird das Jod mit n/10-Thiosulfatlösung titriert. Aus dem Jodverbrauch wird der Gehalt an Rohaceton auf reines Aceton berechnet.

6 J entsprechen $1CH_3COCH_3$. — Bei der Bestimmung nach der Bisulfitmethode wurde eine Acetonlösung mit einem Überschuß von n/10-Bisulfitlösung versetzt. Nach 80 Stunden wurde die unverbrauchte Menge Bisulfit mit n/10-Jod titriert. Die Übereinstimmung der Resultate der beiden Methoden war befriedigend.

Versuchsreihe I.

Destillation von Natriumacetat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
		gefunden	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	10,1500	24,1	35,4	3,5	2,5
2	9,6380	25,6	„	4,8	4,25
3	12,3800	26,8	„	4,6	4,0
4	8,1034	27,8	„	4,5	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
					mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	0,8	120-380	750	23,9	0,3	24,1
	B	0,5	380-400	250	508,0	5,0	
	C	1	400	500	1024,0	10,1	
	D	1	400	500	890,0	8,7	
3	A	1	380-400	500	1109,2	9,0	26,8
	B	1	400	500	1128,0	9,2	
	C	1	400	500	807,2	6,5	
	D	1	400	500	262,0	2,1	
4	A	2	400	1000	1546,0	19,1	27,8
	B	1	400	500	618,8	7,5	
	C	1	400	850	94,5	1,2	

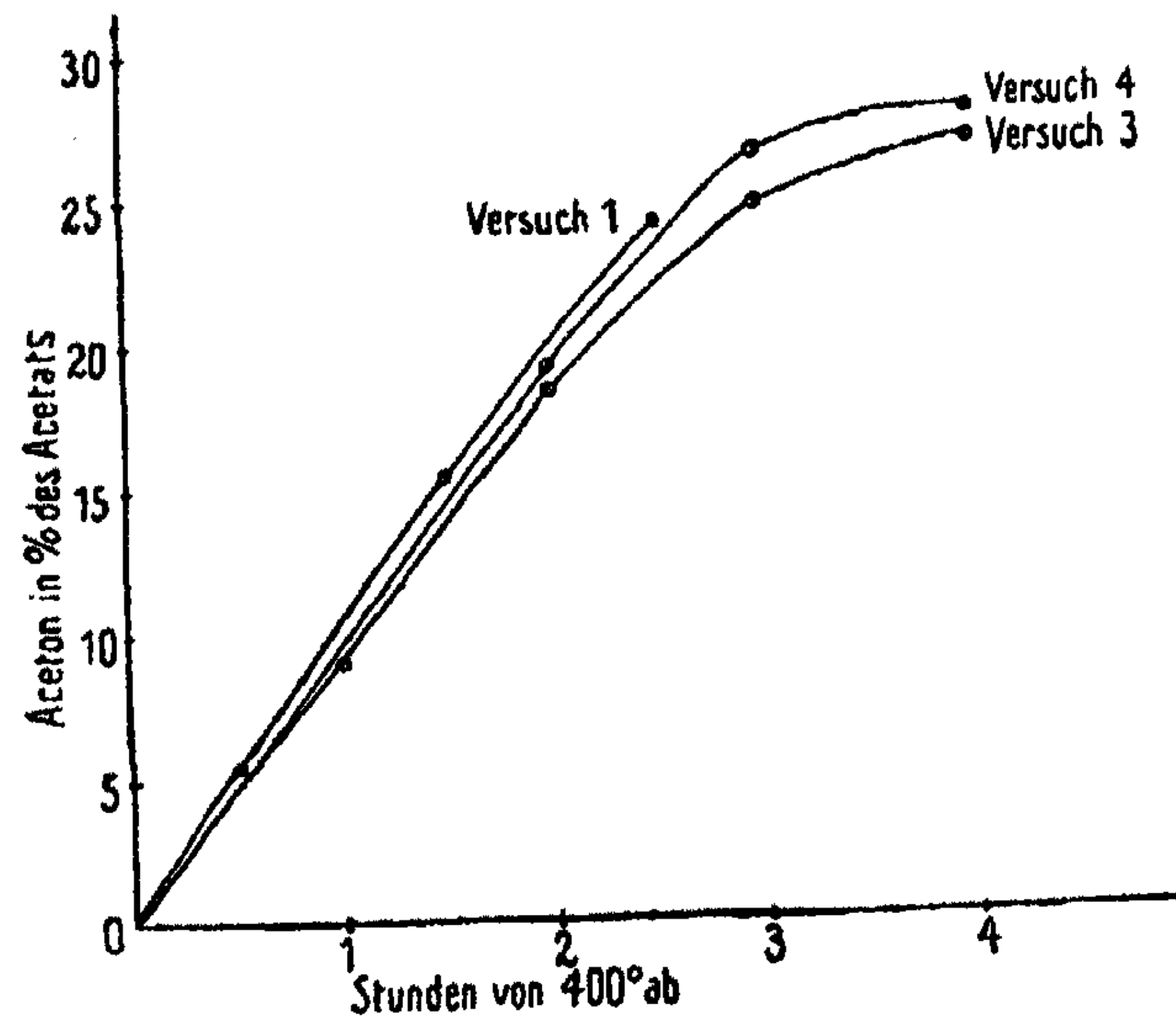


Fig. 1.

Versuchsreihe II.

Destillation von Natriumacetat mit Kohlendioxyd.

Ausbeute und Destillationsgeschwindigkeit.

Bei dem Versuch wurden 0,0885 g Na-Acetat destilliert.
Gesamtzeit der Destillation 4,8, von 400° 4,3 Stunden.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
					mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	2	400	500	1916	28,6	} 28,9
	B	1,5	400	500	21	0,3	
	C	0,8	400	—	—	—	

Versuchsreihe III.

Destillation etwa gleicher Mengen Natriumacetat und
Natriumcarbonat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Natrium- carbonat g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	5,995	6,000	30,17	35,4	4,7	4,0
2	8,205	8,200	30,16	35,4	5,2	4,7

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
					mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	400	750	1671	27,8	} 30,2
	B	1	400	500	91,3	1,5	
	C	1	400	500	28,4	9,5	
	D	1	400	500	24,0	0,4	
2	A	1	400	1000	2165	26,4	} 30,2
	B	1	400	500	164,2	2,0	
	C	1,25	400	500	87,0	1,1	
	D	1,4	400	500	58	0,7	

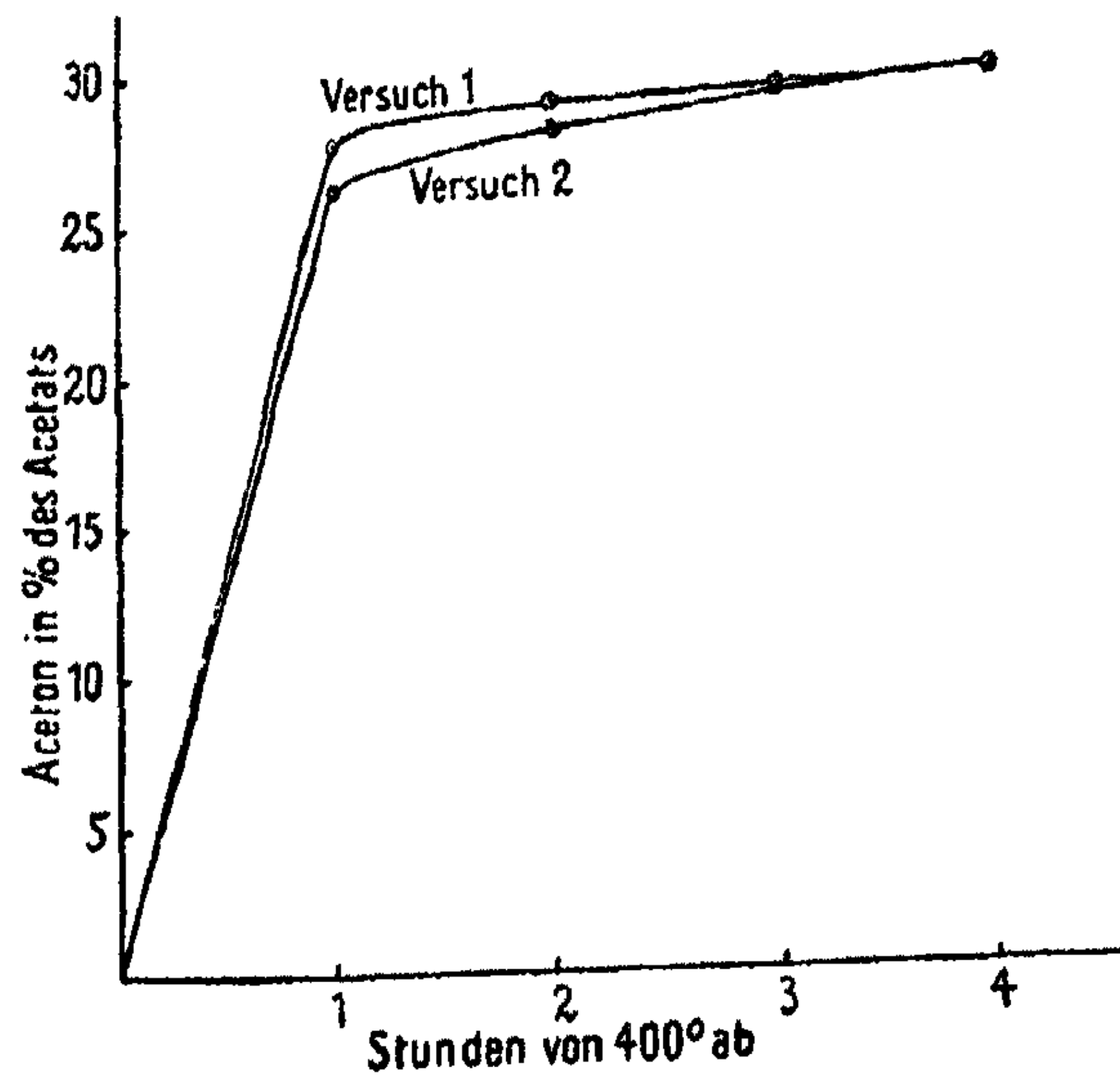


Fig. 2.

Versuchsreihe IV.

Destillation etwa gleicher Mengen von Natriumacetat und Natriumcarbonat mit Kohlendioxyd.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Natrium- carbonat g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	5,8620	5,860	20,9	35,4	3,6	3,0
2	7,8025	7,800	19,2	35,4	4,75	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
					mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	400	750	754	12,9	} 21,0
	B	1	400	500	377	6,4	
	C	1	400	500	96	1,7	
2	A	1	400	1000	631	8,1	} 19,2
	B	1	400	500	588	7,5	
	C	2	400	750	288	3,6	

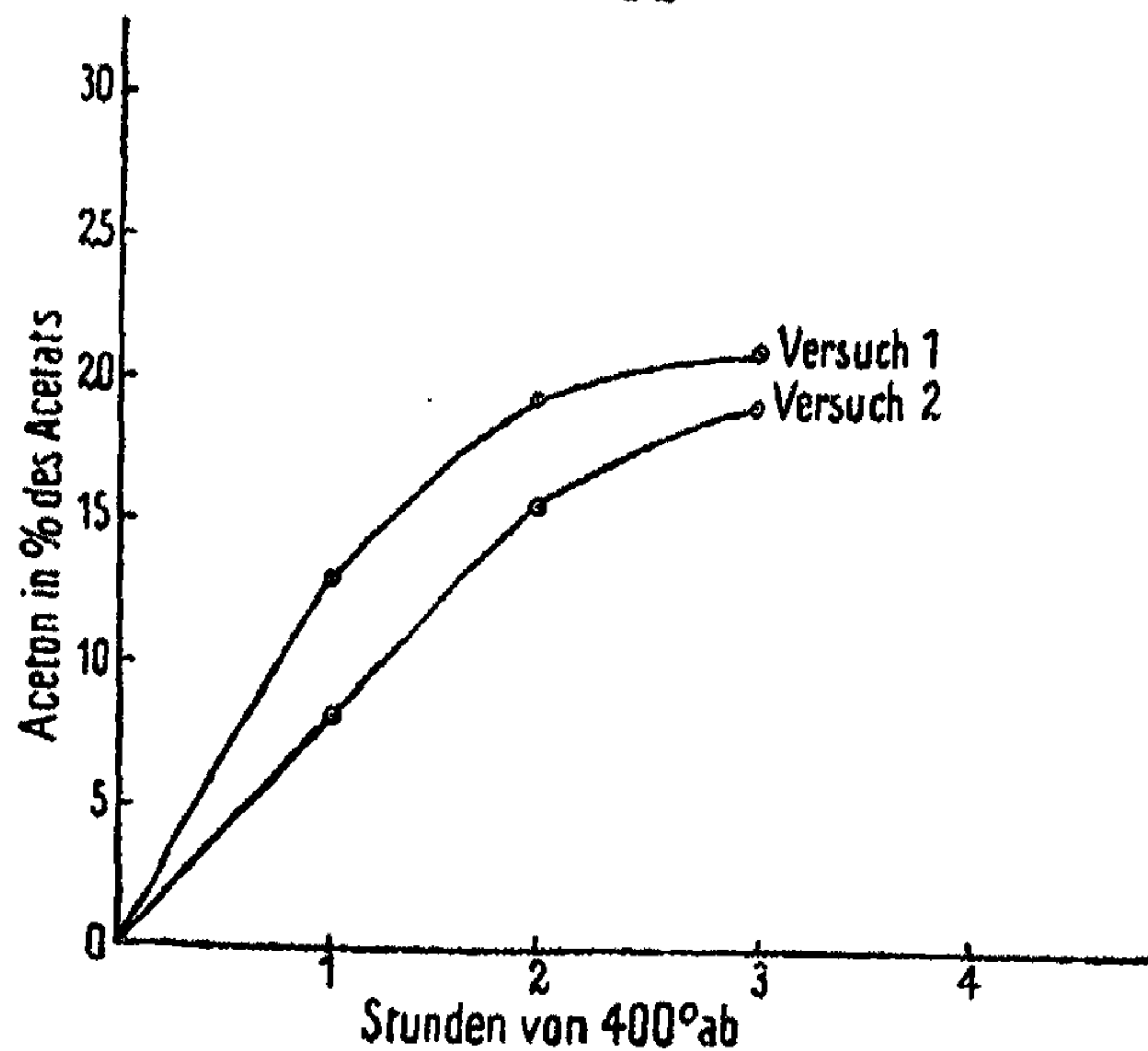


Fig. 8.

Versuchsreihe V.

Destillation von Natriumacetat und Calciumoxyd mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Calcium- oxyd g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	11,2960	2,00	27,5	35,4	4,6	4,0
2	8,5895	3,68	31,2	35,4	4,5	4,0
3	9,2880	3,97	31,7	35,4	4,5	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
					mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	400	1000	2919,2	25,8	} 27,5
	B	1	400	500	118,0	1,0	
	C	1	400	500	53,1	0,5	
	D	1	400	250	19,8	0,2	
2	A	1	400	1000	2571,0	29,8	} 31,2
	B	1	400	500	67,5	0,8	
	C	1	400	500	38,8	0,5	
	D	1	400	250	14,5	0,1	

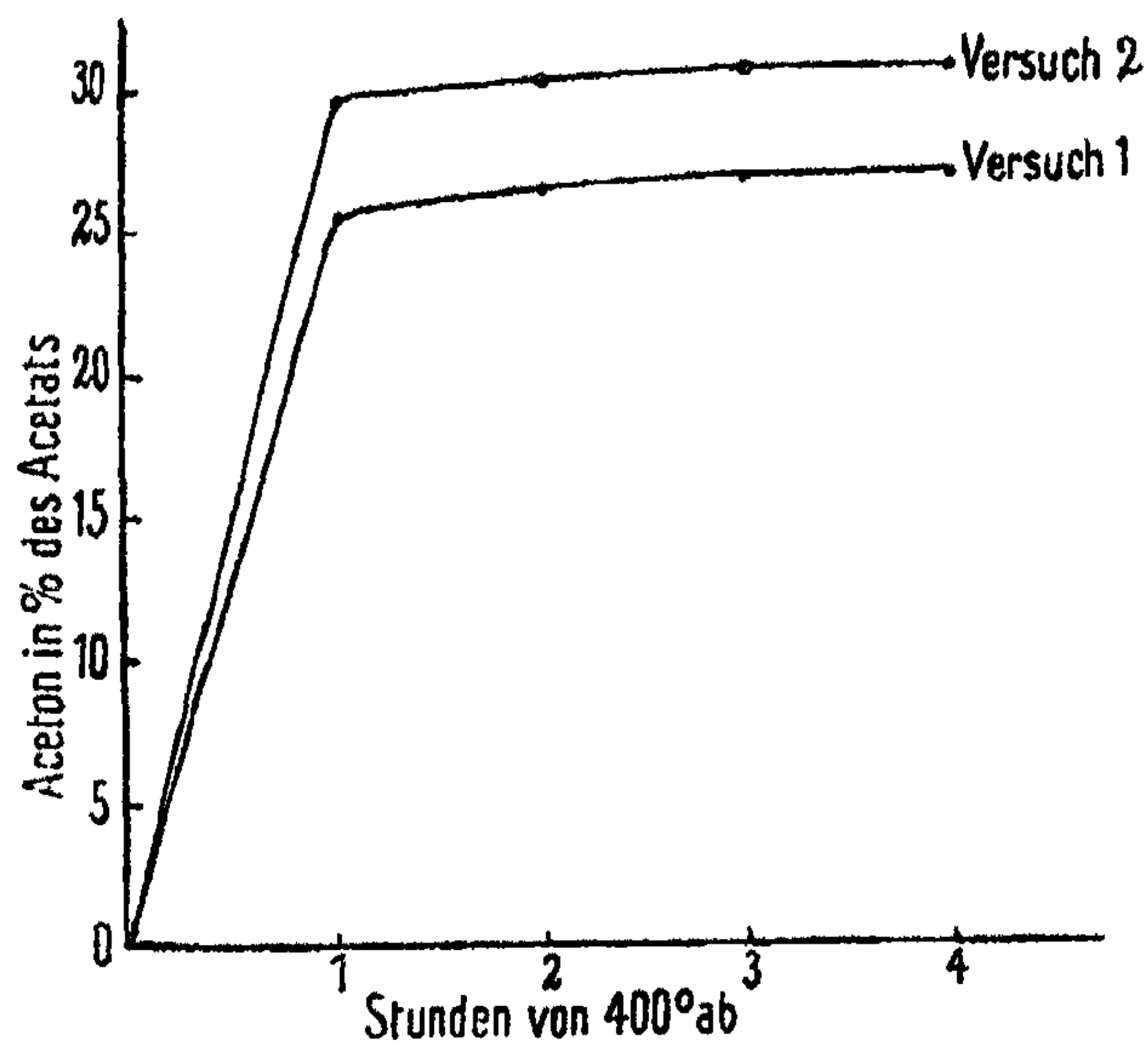


Fig. 4.

Versuchsreihe VI.

Destillation von Natriumacetat mit einem Äquivalent Calciumhydroxyd mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Calcium- hydroxyd g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	8,7585	8,94	32,1	35,4	4,6	4,0
2	8,1100	8,65	31,8	35,4	4,4	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Temp. ° C	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
					mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	400	1000	2716,0	31,0	} 32,1
	B	1	400	500	96,6	1,1	
	C	2	400	—	—	0,0	

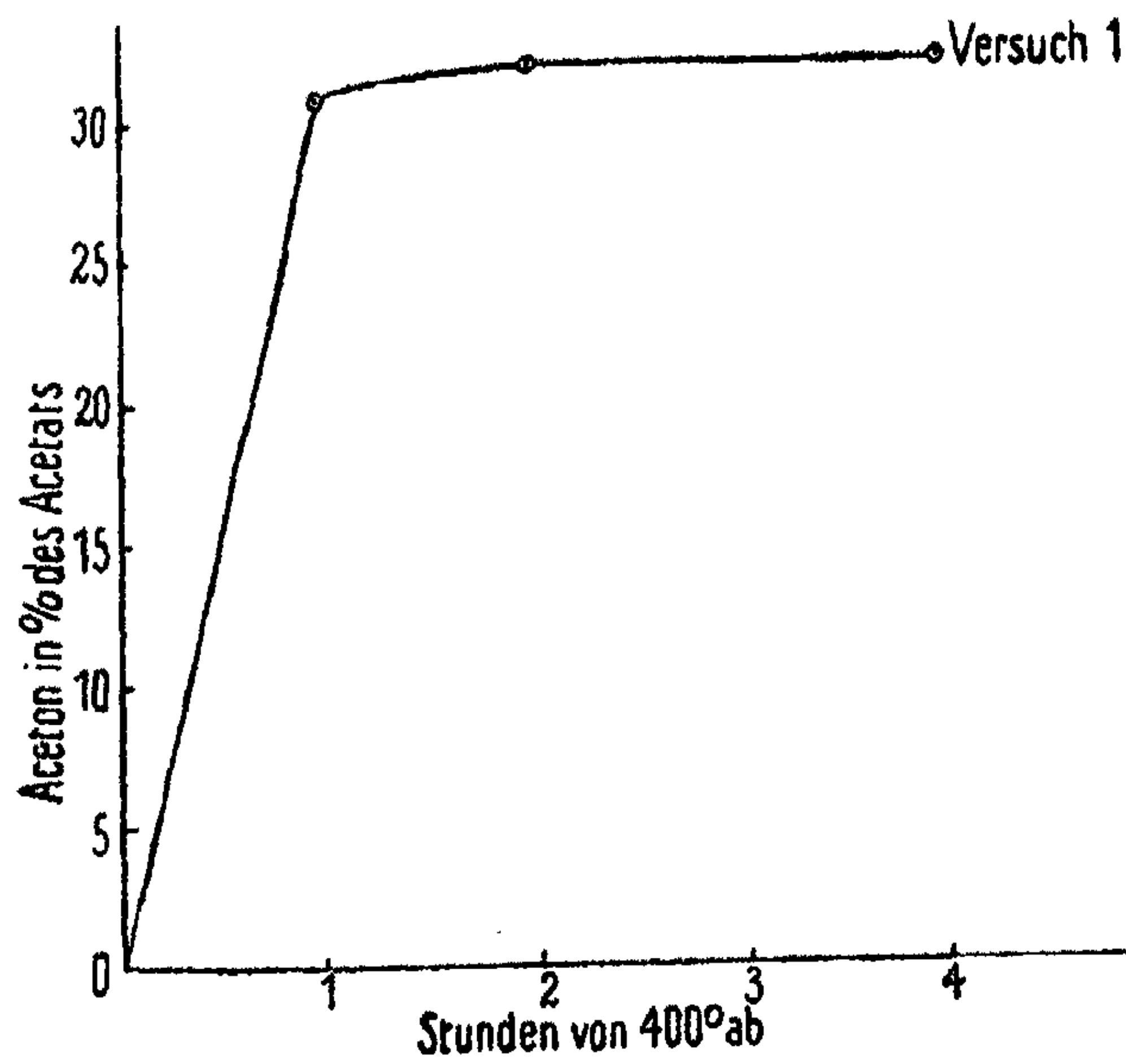


Fig. 5.

Versuchsreihe VII.

Destillation von Natriumacetat mit einem Äquivalent Calciumhydroxyd in Stickstoffstrom.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Calcium- hydroxyd g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	8,8115	8,74	23,8	35,4	3,7	3,0
2	8,4220	8,74	25,2	35,4	3,8	3,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
				mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	0,5	1000	1788,0	21,5	} 28,8
	B	1,5	500	155,6	1,9	
	C	1	500	36,2	0,5	
2	A	1	1000	1951,0	23,2	} 25,2
	B	1	500	145,0	1,7	
	C	1	250	28,6	0,3	

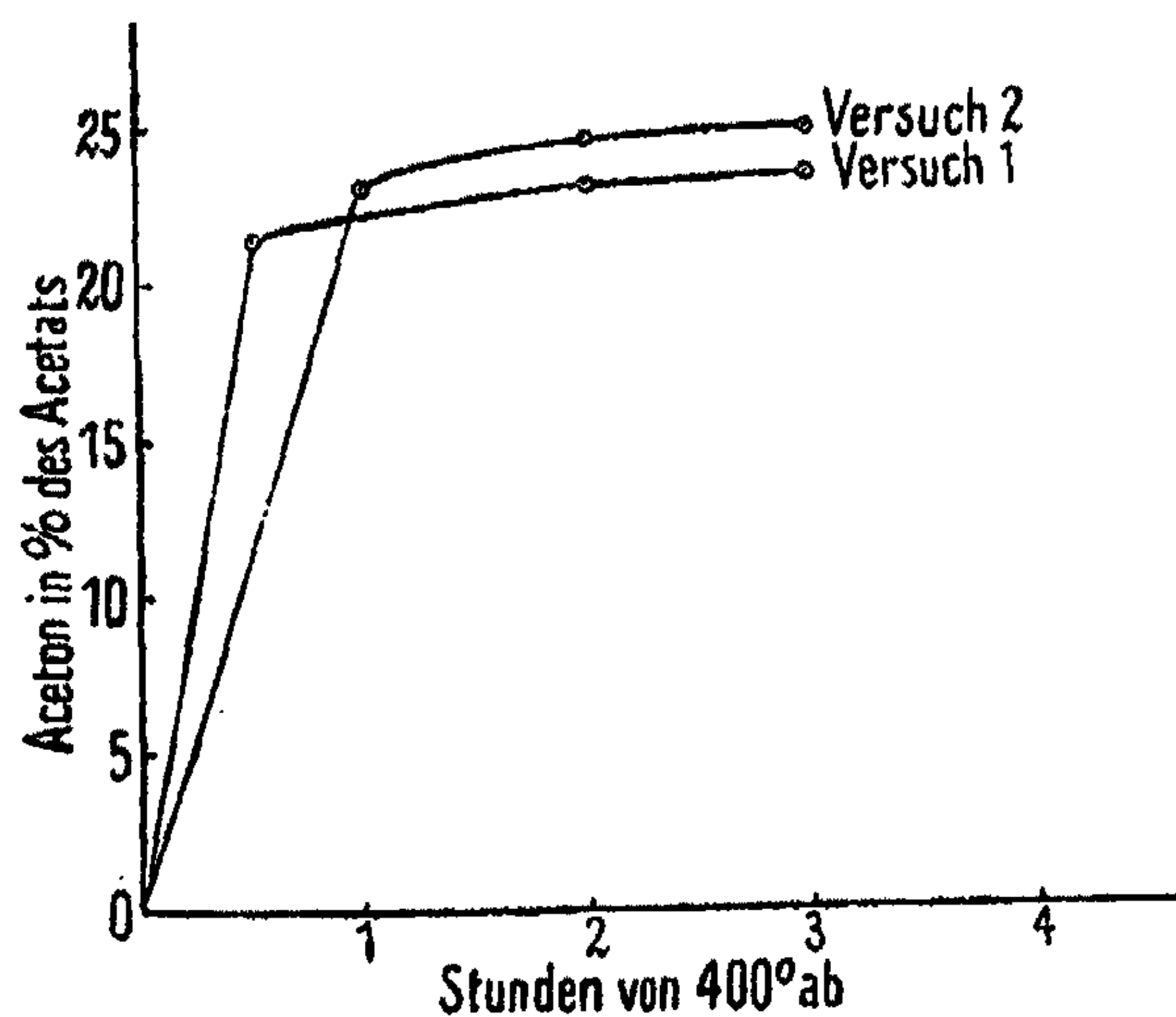


Fig. 8.

Versuchsreihe VIII.

Destillation von Natriumacetat mit einem Äquivalent Calciumcarbonat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Calcium- carbonat g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	8,3290	5,07	30,4	34,5	2,8	2,5
2	8,5018	5,19	32,2	34,5	2,5	2,1

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
				mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	1000	2530,0	30,4	} 30,4
	B	1	1000	0,0	0,0	

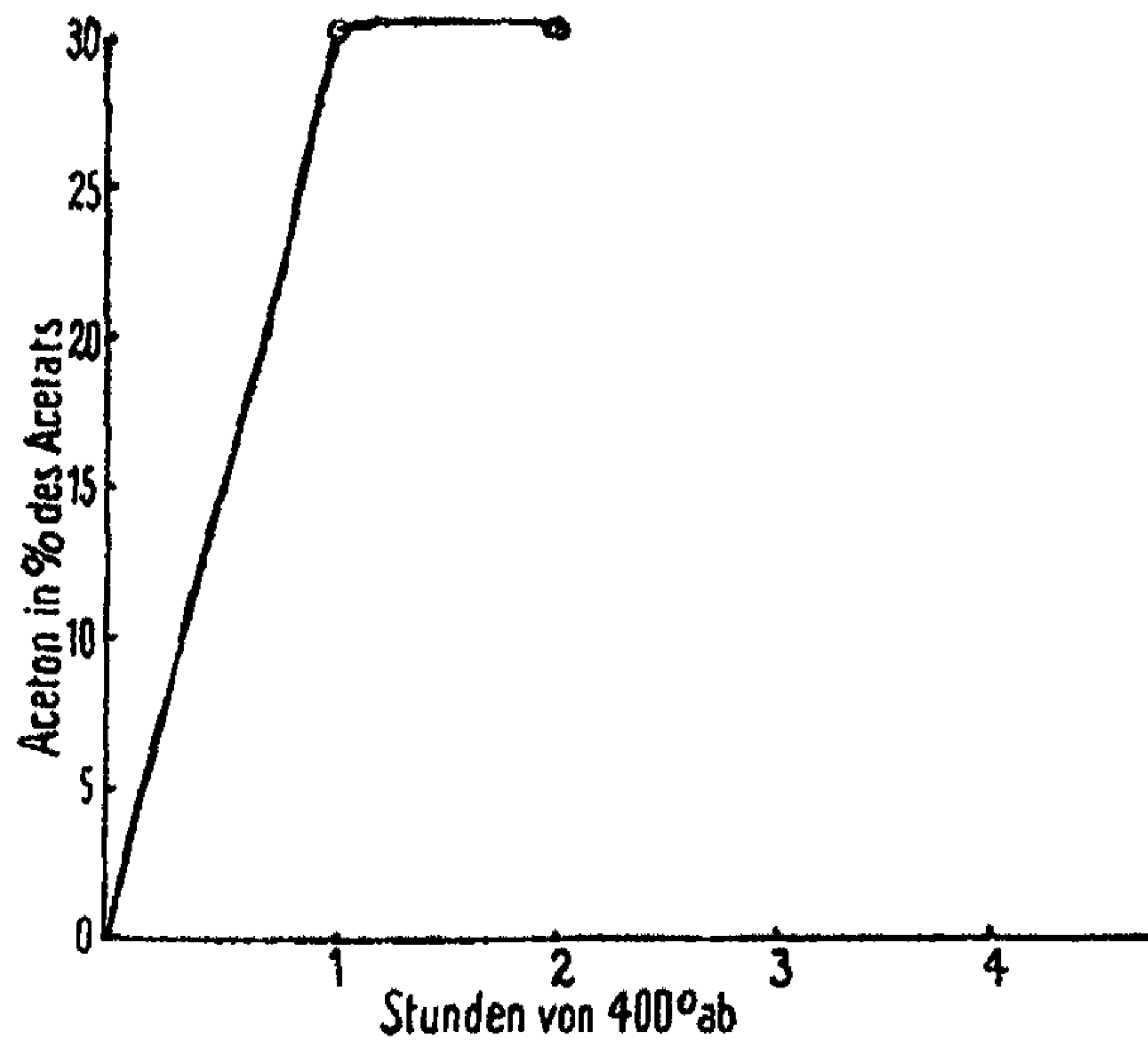


Fig. 7.

Versuchsreihe IX.

Destillation von Calciumacetat mit Wasserdampf.

Ausbeute und Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Calcium- acetat g	Fraktion	Zeit in Stdn.	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
				gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	10,1715	A	1	30,5	36,7	2,4	2
		B	1	0,0	36,7		
2	9,0890	—	3,3	30,7	36,7	3,6	3,3

Versuchsreihe X.

Destillation von Natriumacetat mit der äquivalenten Menge
Calciumacetat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Calcium- acetat g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	5,4950	5,3000	31,2	36,02	3,5	3,0
2	5,8780	5,8800	30,8	36,02	3,7	3,3

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
				mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	1000	3365	31,2	} 31,2
	B	1	500	0	0	
2	A	1	1000	3560	30,8	} 30,8
	B	1	500	0	0	

Versuchsreihe XI.

Destillation von Natriumacetat mit der halben äquivalenten Menge Calciumacetat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Calcium- acetat g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	7,5675	3,6800	31,2	35,8	4,0	3,7
2	7,4570	3,6000	32,0	35,8	3,8	3,5

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
				mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	2	1000	3500	31,2	} 31,2
	B	1,7	—	0	0	

Versuchsreihe XII.

Destillation von Natriumacetat mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Ver- such Nr.	Natrium- acetat g	Natrium- hydroxyd g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
1	6,0610	2,96	3,88	35,4	5,3	5,0
2	6,9955	3,41	4,56	35,4	4,2	4,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Ver- such Nr.	Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
				mg	in % des Acetats	Summe %
1	A	1	1000	100,0	1,7	} 8,9
	B	1	500	94,0	1,4	
	C	8	2000	47,9	0,8	
2	A	2	750	216,5	8,1	} 4,6
	B	2	1000	102,0	1,5	

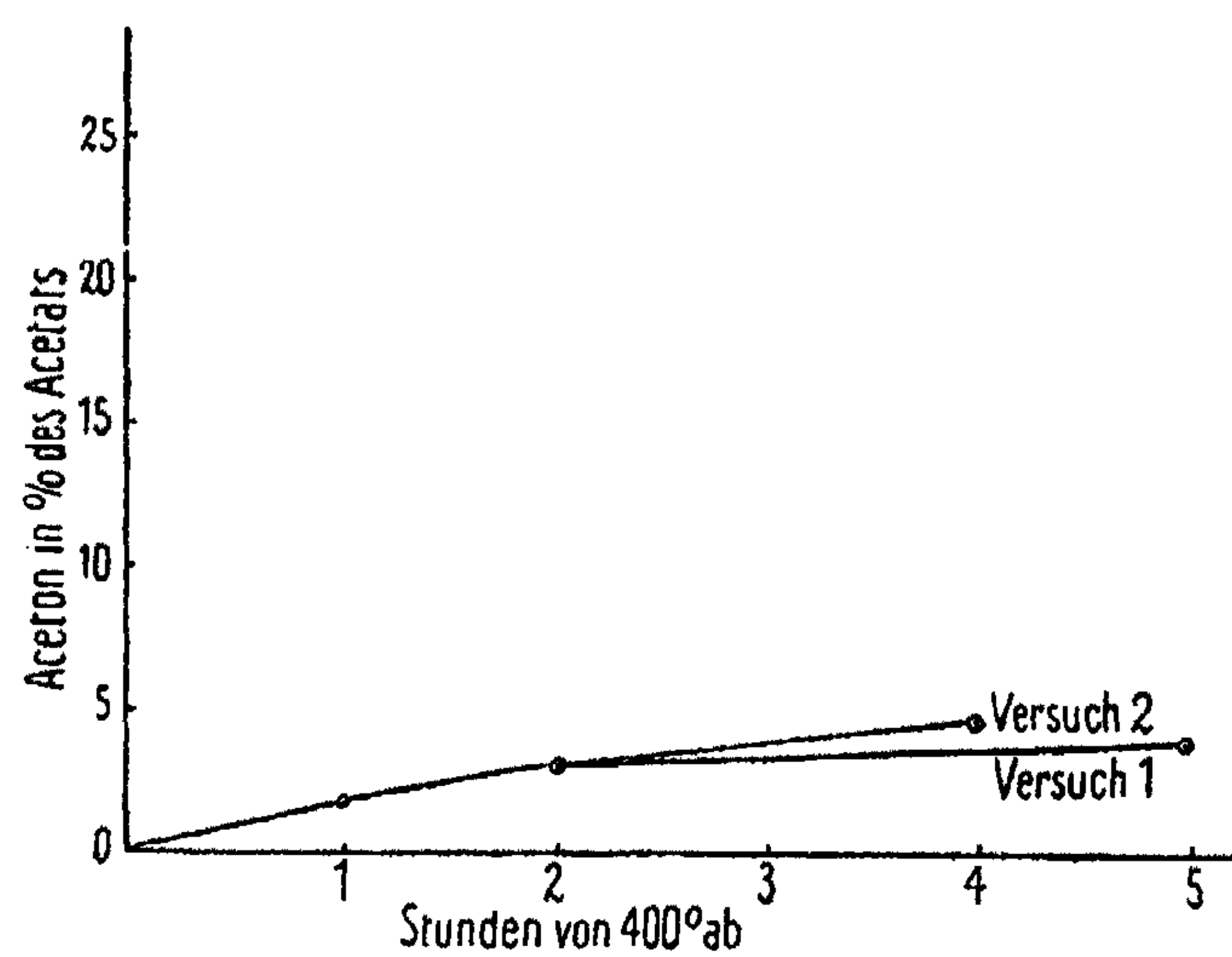


Fig. 8.

Versuchsreihe XIII.

Destillation von Natriumacetat mit äquivalenten Mengen von Natriumcarbonat und Calciumcarbonat mit Wasserdampf.

A. Ausbeute.

Natrium- acetat g	Natrium- carbonat g	Calcium- carbonat g	Aceton in % der Acetatmenge		Destillationszeit Stunden	
			gef.	theoret.	Gesamtzeit	von 400° ab
4,703	3,04	2,90	32,2	35,4	2,4	2,0

B. Destillationsgeschwindigkeit.

Fraktion	Zeit in Stdn.	Volumen des Destillats ccm	Acetonmenge		
			mg	in % des Acetats	Summe %
A	1	1000	1515,0	32,2	} 32,2
B	1	750	0,0	0,0	

Untersuchung der Gase.

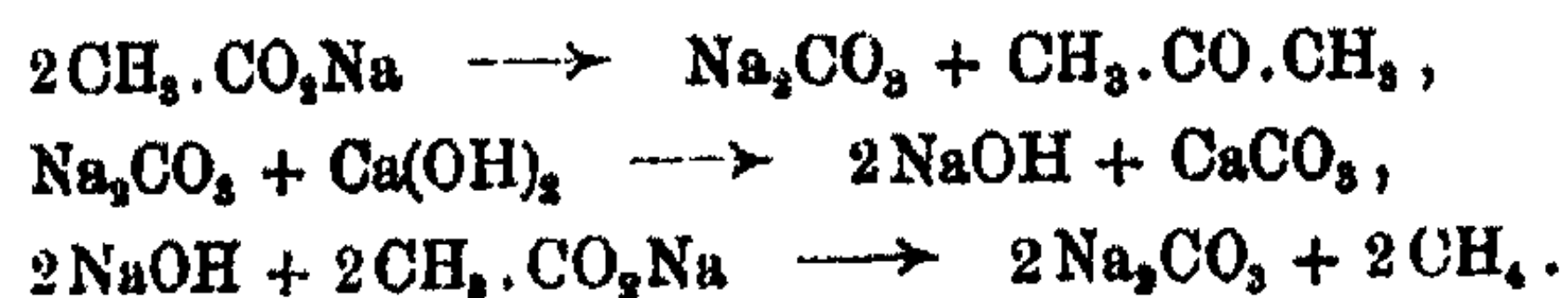
Volumenprozent.

Versuchsreihe	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	C _m H _n	Unbestimmt
I	33	47	—	—	—	20
VI	21	47	—	—	4	18
IX	50	17	—	—	—	33

Versuchsergebnisse.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen zunächst, daß bei der Trockendestillation von Natriumacetat allein auch unter günstigsten Verhältnissen wesentlich weniger Rohaceton gebildet wird als aus Calciumacetat. Das ist ja verständlich, wenn man bedenkt, daß für die Acetonbildung aus Natriumacetat zwei Moleküle zunächst zusammentreten müssen. Setzt man aber dem Natriumacetat gewisse andere Verbindungen zu, wie z. B. Calciumsalze oder Salze zweiwertiger Anionen wie z. B. Soda, so steigt die Acetonausbeute ganz bedeutend. Das gilt aber, wie die Versuche zeigen, nur bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf, aber nicht mit indifferenten Gasen, wie z. B. Stickstoff.

Merkwürdigerweise wird die Acetonausbeute aus Natriumacetat bei Zusatz von CaO oder Ca(OH)₂ nicht herabgesetzt, sondern erhöht. Man könnte vielleicht annehmen, daß folgende Reaktionen sich abspielen würden:



64 E. Hügglund: Acetonbildung aus Acetaten.

Setzt man NaOH direkt zu, so entsteht bekanntlich, und wie Versuchsreihe XII zeigt, wenig Aceton, aber in der Hauptsache Methan. Kalk übt unter denselben Bedingungen eine solche Wirkung nicht aus. Offenbar setzt er sich mit der gebildeten Soda nicht um.

Was die Destillationsgeschwindigkeit betrifft, so ergibt sich, daß Zusätze von Na_2CO_3 , CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 und Calciumacetat die Reaktion stark beschleunigt, so daß sie in vielen Fällen bereits nach einer Stunde bei 400° praktisch abgeschlossen ist, während ohne Zusatz die Acetonbildung nach 3—4 Stunden bei derselben Temperatur immer noch deutlich ist. Das gilt bei Verwendung von überhitztem Wasserdampf bei der Destillation. Auch bei der Destillation mit indifferenten Gasen bemerkt man durch Zusätze eine gewisse Beschleunigung der Reaktion. Jedoch ist die Geschwindigkeit derselben geringer als bei Wasserdampfdestillation.

Mitteilung aus dem org.-chemischen Laboratorium
der Technischen Hochschule zu Aachen.

Über die Enolisierung des Camphers.¹⁾

Von

Maria Bredt-Savelsberg.

(Eingegangen am 1. Oktober 1928.)

Nachdem Claisen²⁾ im Campher durch die Darstellung der Isonitrosoverbindung die Gruppierung $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CO}}$ nachgewiesen hat, bespricht er die Möglichkeit, daß ein solches Keton auch in einer zweiten tautomeren Form, nämlich in der Enolform mit diesem Atomkomplex $-\text{CH}=\overset{|}{\text{C}}(\text{OH})$, auftreten könne. Forster³⁾ hat aus Bromnitrocamphan eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ gewonnen, die ungesättigt ist und, wie die Ätherifizierung zeigt, eine Hydroxylgruppe besitzt. Diese Verbindung nennt Forster „Hydroxycamphen“ und erblickt in ihr die Enolform des Camphers $\text{C}_9\text{H}_{14}\left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array} \right.$. Aschan⁴⁾ schließt sich dieser Anschauung an und bezeichnet den Körper als „Oxy-2-bornylen“. Spätere Untersuchungen, vor allem die Umwandlung des Hydroxycamphens in „ β -Bromcampher“ unter dem Einfluß von Brom, haben jedoch Forster dazu geführt, zwei tricyclische Formeln für die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ zu diskutieren⁵⁾, da Enolcampher ohne tiefgreifende Änderung ein solches Produkt nicht ergeben kann. Diese Forstersche

¹⁾ Die Arbeit ist mit Mitteln der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt worden, für deren Zuwendung auch an dieser Stelle bestens gedankt wird.

²⁾ Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 1900, S. 456; vgl. auch Aschan, Stereochemische Studien 1895.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 644 (1901).

⁴⁾ Alicyclische Verbindungen S. 994.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 265 (1902).

Verbindung ist sehr wahrscheinlich p-Mesomethylen (2^a-Oxy-3^a-methen-3^β-dimethyl)-R-hexan (Oxycamphen).¹⁾ Vom Enolcampher leitet Forster²⁾ die Enolform des α-Benzoylcamphers ab, die Entstehung von Campherchinon bei der Oxydation

spricht jedoch eher für folgende Formel $C_8H_{14} \begin{matrix} C=C(OH).C_6H_5 \\ | \\ CO \end{matrix}$,

die auch von Forster in Betracht gezogen worden ist. Die Enolformen des o- und m-Nitrobenzoylcamphers würden entsprechend umgeändert zu schreiben sein.³⁾ Während bei einigen Campherderivaten Verbindungen bekannt geworden sind, in denen die ursprüngliche Ketogruppe des Camphers enolisiert ist, z. B. der Methyläther des Cyan-enolcamphers⁴⁾, scheint der unsubstituierte Campher Derivate der Enolform nicht zu liefern im Gegensatz zu den monocyclischen Ketonen, aus denen Mannich⁵⁾ Ester der Enolform dargestellt hat. Der bei der Einwirkung von Natrium auf Campher sich bildende Natriumcampher jedoch muß als Natriumenolat

formuliert werden $C_8H_{14} \begin{matrix} CH \\ | \\ CONa \end{matrix}$, da man jetzt allgemein in

den Metallsalzen enolisierbarer Substanzen eine Sauerstoff-Metallbindung annimmt, seitdem die Eigenschaften von Körpern mit Kohlenstoff-Metallbindung näher studiert und als sehr verschieden von denen der Metall-Enolate befunden worden sind.⁶⁾ Die Bildung von homologen Campherderivaten aus Natriumcampher und Halogenalkylen verläuft eindeutig im Sinne der C-Alkylierung, zeigt also die geringe Neigung des Camphers zur Bildung von Derivaten der Enolform.

Es ist nun von Interesse, ob Campher auch unter dem Einfluß anderer Reagenzien in der Enolform zu reagieren vermag. Da Enole ein durch Metalle ersetzbares „aktives“ H-Atom besitzen, verhalten sie sich bei der Grignardschen

¹⁾ Vgl. die in den Ann. Chem. demnächst erscheinende Arbeit von P. Lipp, „Die Konstitution des sogenannten β-Bromcamphers“. Zur Nomenklatur vgl. Bredt u. Savelsberg, dies. Journ. 97, 1 (1918).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 987 (1901); 81, 285 (1902).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 416 (1902).

⁴⁾ Haller, Compt. rend. 118, 620; vgl. auch Camphocarbonsäure.

⁵⁾ Ber. 39, 1594 (1906); vgl. dagegen Brühl, Ber. 37, 748 (1904).

⁶⁾ Vgl. besonders die Arbeiten von Schlenk, z. B. Ber. 50, 262 (1917).

Reaktion wie Alkohole: sie gehen über in Derivate des basischen Magnesiumhalogenids unter Freiwerden von Wasserstoff. Dieser wird dazu verwendet, den Kohlenwasserstoff zu bilden, der dem umgesetzten Halogenalkyl entspricht. Zerewitinoff, der auf die Umsetzung von Alkoholen mit $J.Mg.CH_3$ eine Methode zur quantitativen Ermittlung von Hydroxylgruppen gegründet hat, bei der das entwickelte Methan als Maß für die Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen dient, hat auch enolisierbare Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber Grignard-Lösung geprüft.¹⁾ Es zeigt sich, daß Acetessigester je nach dem Lösungsmittel geringer oder stärker enolisiert wird unter dem Einfluß des Grignard-Reagens, daß also das Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform, das im chemisch unbeeinflussten Ester fast ganz auf der Seite der Ketoform liegt, weitgehend zugunsten der Enolform verschoben wird. Campher, der in Äther-, Benzol- oder Alkohol-(usw.)Lösung reine Ketoform darstellt, könnte unter der Einwirkung von Grignard-Reagens ebenfalls enolisiert werden. Das ist, wie unsere Versuche gezeigt haben, in der Tat der Fall. Bei der Umsetzung des Camphers mit Methylmagnesiumhalogenid haben wir Methan, mit Magnesiumbrombenzol Benzol, mit Magnesiumbromnaphtalin Naphtalin erhalten und die Reaktion quantitativ verfolgt, um zu ermitteln, welche Faktoren die Enolisierung des Camphers bei der Grignard-Reaktion beeinflussen. Es kommen in Frage:

1. das mit dem Magnesium verbundene Alkyl oder Aryl,
2. das mit dem organischen Rest verknüpfte Halogen,
3. das Mengenverhältnis zwischen Grignard-Reagens und Campher,
4. die Zeitdauer der Einwirkung,
5. das Lösungsmittel,
6. die Temperatur.

Vorbedingung für eine Prüfung des Einflusses dieser verschiedenen Faktoren ist eine genaue Dosierung des Grignard-Reagens, dessen mehr oder weniger vollständige Bildung sehr von der Art der Darstellung abhängig ist, z. B. entsteht nach Jolibois²⁾ beim Zutropfenlassen einer ätherischen Lösung von

¹⁾ Ber. 35, 3918 (1902); 40, 2023 (1907); 41, 2243 (1908); 47, 1659 (1914).

²⁾ Compt. rend. 155, 213 (1912).

JC_2H_5 zu mit Äther überschichtetem Magnesium 91% JMgC_2H_5 , beim direkten Mischen dagegen nur 45%. Es kommen zur quantitativen Bestimmung des Grignard-Reagenses zwei Methoden in Betracht:

1. die titrimetrische von Jolibois¹⁾, der folgende Gleichung zugrunde liegt:



2. die volumetrische von Tschugaeff-Zerewitinoff²⁾, die auf nachstehender Umsetzung beruht:



Wir haben uns bei unsern Versuchen, die vornehmlich mit Methylmagnesiumhalogeniden unternommen worden sind, der letzteren bedient, und zwar war für die Wahl die Absicht maßgebend, die gleiche Methode auch zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs im Campher, oder besser gesagt, zur Ermittlung des in der Enolform reagierenden Prozentsatzes Campher zu verwenden.

Die Herstellung der Methylmagnesiumverbindung haben wir in vollständig geschlossener Apparatur unter stets gleichen Versuchsbedingungen: Anwendung äquimolekularer Mengen von Magnesium und Methylhalogenid, vorgenommen. Bei der Verwendung von Chlormethyl hat sich die Notwendigkeit ergeben, das Magnesium zu aktivieren, da sonst nur eine ganz geringe Einwirkung erfolgt. Die Reaktion gibt befriedigende Ausbeuten, wenn das Magnesium mit Jod angeätzt wird.³⁾ Nachdem jedesmal die Hauptmenge Magnesium aufgezehrt worden war, haben wir die Grignard-Verbindung mit Wasser zersetzt. Auch Alkohol kam zur Anwendung. In beiden Fällen entstanden geringe Mengen H_2 durch Einwirkung des Wassers oder Alkohols auf das unverbrauchte Magnesium.⁴⁾ Das gebildete Methan ist

¹⁾ a. a. O., vgl. auch Leroide, der nach dieser Methode die Ausbeuten an Äthyl-, Propyl- und Butyl-Magnesiumhalogeniden bestimmt. Ann. chim. 16, 354 (1921).

²⁾ Vgl. S. 67, Fußnote 1.

³⁾ A. von Baeyer, Ber. 38, 2759 (1905).

⁴⁾ Nach Angaben der Literatur wirkt Äthylalkohol auf Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, im Gegensatz zu Methylalkohol, vgl. Bjerrum und Zechmeister, Ber. 56, 894 (1923), Magnesiumäthylat ist gewonnen worden aus Magnesiumamalgam und Alkohol von Meunier,

über Kochsalzlösung in einem Vorratsgefäß gesammelt und mit trockner Kohlensäure aus der Apparatur herausgespült worden. Da die in einem graduierten Gefäß über KOH-Lösung 1:1 gemessene Gasmenge kein reines Methan darstellt, sondern je nach der Atmosphäre, in der gearbeitet worden ist, Stickstoff oder Wasserstoff enthält, muß der Methangehalt analytisch festgestellt werden.

Wir haben uns zu dem Zweck sowohl der eudiometrischen Methode bedient, als auch ein gewichtsanalytisches Verfahren angewendet, das der Methode von Henrich zur Bestimmung von CH_4 in Quellgasen nachgebildet ist.¹⁾ Mit letzterem haben wir größere Mengen Gasgemisch (bis zu 100 ccm) verbrannt und Resultate von befriedigender Übereinstimmung erzielt.

Nachdem wir also die jeweils unter den eingehaltenen Bedingungen gebildete Menge Grignardscher Verbindung, und zwar Methylmagnesiumhalogenid, haben feststellen können, sind wir dazu übergegangen, die oben angegebenen sechs Variationen der Versuchsbedingungen bei der Grignard-Reaktion auf Campher durchzuführen:

1. Einfluß des mit dem Magnesium verbundenen Alkyls oder Aryls auf die Enolisierung des Camphers.

In den Kreis der Untersuchungen sind einbezogen worden: Methyl-, Äthyl-, Phenyl- und Naphtylrest. Rein qualitativ haben wir zunächst festgestellt, daß die der Methanbildung entsprechende Bildung von Äthan, Benzol und Naphtalin tatsächlich eintritt²⁾, wenn Campher mit den diesbezüglichen Organomagnesiumverbindungen umgesetzt wird, während sie unter den gleichen Versuchsbedingungen bei Camphenilon und

Compt. rend. 134, 472 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, I, 743 und aus Magnesium und Äthylalkohol im Rohr von Tissier-Grignard, Compt. rend. 132, 863 (1901); Chem. Zentralbl. 1901, I, 1000. Man kann seine Bildung bei gewöhnlicher Temperatur erreichen durch Anätzen des Magnesiums mit etwas J oder Br, letzteres scheint die günstigere Wirkung auszuüben.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 23, 441 (1910).

²⁾ Vgl. auch die Bildung von Propan bei der Einwirkung von Propylmagnesiumbromid auf Campher bei Leroide, a. a. O., S. 954, die dort allerdings in anderem Zusammenhang erwähnt ist.

Fenchon, die keine Enolform bilden können, ausbleibt.¹⁾ Was die aromatischen Reste angeht, so hat ein Versuch mit Magnesiumbrombenzol in amyliätherischer Lösung eine Enolisierung des Camphers von rund 21% ergeben. Es sind auf 1 Mol Mg und 1 Mol Brombenzol etwas weniger als 1 Mol Campher in Anwendung gekommen. Das Benzol ist im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert und in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen worden. Aus dem Gewicht des Benzols und des angewandten Camphers hat sich die Zahl 21,4% ergeben. Die Ausführung des Versuches in äthylätherischer Lösung ist an der Schwierigkeit gescheitert, Benzol neben Äther quantitativ zu bestimmen. Die Versuche mit α -Naphthylmagnesiumbromid haben wir in Äthyläther ausführen können und das im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch herausdestillierte Naphtalin mit Hilfe der Bildung des Naphtalinpikrats quantitativ bestimmt.²⁾ Es hat sich ergeben, daß rund 25% Campher unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen in der Enolform reagieren. Magnesiumjodmethyl bewirkt in Äthyläther eine Enolisierung von etwa 29%. Die Versuche sind in der Weise ausgeführt worden, wie vorher bei der quantitativen Bestimmung des tatsächlich gebildeten Magnesiumhalogenmethyls geschildert worden ist. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die gewonnenen Resultate:

Camphermenge	MgHalgAlk	in	Zeitdauer	Campher-Enol
a) äquimol. Menge	JMgCH ₃	Äthyläther	25 Stdn.	etwa 29%
b) " "	JMgC ₆ H ₅	"	48 "	" 14 "
c) " "	BrMgC ₆ H ₅	Amyliäther	24 "	" 21 "
d) " "	BrMgC ₁₀ H ₇	Äthyläther	24 "	" 25 "

Die Werte a, c, d sind keineswegs direkt vergleichbar, da noch nicht alle die Enolisierung beeinflussenden Faktoren berücksichtigt worden sind. Der mit Magnesiumhalogenäthyl ausgeführte Versuch b kann mit den obigen drei noch weniger in Parallele gestellt werden, da infolge der mit Äthylenbildung

¹⁾ Bei der Umsetzung von Camphenilol und Fenchon mit C₆H₅MgBr entsteht nur Propylen, kein Propan. Leroide, a. a. O.

²⁾ Ber. 27, 1103 (1894).

verbundenen Reduktionswirkung¹⁾ des Grignard-Reagens Campher in Borneol und Isoborneol umgewandelt wird, ein Vorgang, der das Bild des Verlaufes der Enolisierung trübt.

2. Einfluß des mit dem organischen Rest verbundenen Halogens auf die Enolisierung des Camphers.

In Übereinstimmung mit den Literaturangaben²⁾ haben wir festgestellt, daß sich die Magnesiumjodmethylverbindung am schnellsten bildet, während Chlormethyl sich erst mit Magnesium umgesetzt hat, nachdem dieses aktiviert worden war. Andererseits scheint das einmal gebildete ClMgCH_3 viel energischer zu reagieren als JMgCH_3 . Unsere Versuche haben ferner ergeben, daß mit zunehmender Elektronegativität des Halogens die enolisierende Wirkung wächst, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Halogen der Organomagnesiumverbindung	enolisierte Camphermenge
Jod	etwa 14,8 %
Brom	„ 24,0 „
Chlor	„ 28,2 „

3. Einfluß des Mengenverhältnisses zwischen Grignard-Reagens und Campher auf die Enolisierung des Camphers.

Verwendet man $\frac{1}{2}$ Mol Campher auf 1 Mol Grignard-Verbindung, so wird durch den Überschuß an Organomagnesiumverbindung die Enolisierung des Camphers stark begünstigt, wir haben im Mittel 32,6 % Enol festgestellt gegenüber 14,8 % bei äquimolekularen Mengen. Bei Verwendung der doppelten und dreifachen Menge Campher haben wir etwas höhere Zahlen für die Enolisierung erhalten, nämlich 16,3 und 16,9 %.³⁾ Hieraus ergibt sich, daß ein Überschuß von Campher nicht von solch entscheidendem Einfluß ist auf den Verlauf der

¹⁾ Vgl. hierzu Hess, Ber. 54, 2043 (1921), sowie auch Komppa u. Hintikka, Chem. Zentralbl. 1913, I, 1421; Leroide, a. a. O. und zahlreiche andere Angaben.

²⁾ Vgl. z. B. Leroide, a. a. O.

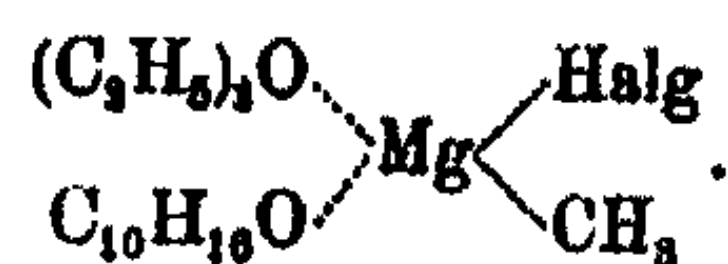
³⁾ Vgl. die Fußnote S. 83.

Reaktion wie ein Überschuß an Organomagnesiumverbindung. Handelt es sich um die Darstellung von tertiärem Methylborneol, so arbeitet man also am besten mit äquimolekularen Mengen von Campher und Grignard-Reagens. Wenn auch bei einem Überschuß an Campher der Prozentsatz des in der Enolform reagierenden Anteils sich kaum ändert, so wird doch entsprechend mehr Magnesiumhalogenmethyl zur Methanbildung verwendet, geht also für die Bildung von tertiärem Methylborneol verloren.

4. Einfluß der Zeitdauer der Einwirkung des Grignard-Reagens auf die Enolisierung des Camphers.

Bei sehr zahlreichen Versuchen hat sich gezeigt, daß die Entwicklung von CH_4 aus einer mit Campher versetzten JMgCH_3 -Lösung keineswegs nach kurzer Zeit zum Stillstand kommt. Eine Reaktionsmischung, die 26 Tage und 16 Stunden in der vollständig geschlossenen Apparatur sich selbst überlassen worden ist, hat noch deutliche Gasentwicklung gezeigt, was darauf hinweist, daß ein Gleichgewichtszustand im Reaktionsgemisch nach Verlauf dieser Zeit noch nicht erreicht ist. Dies hat uns zu folgenden Erwägungen geführt:

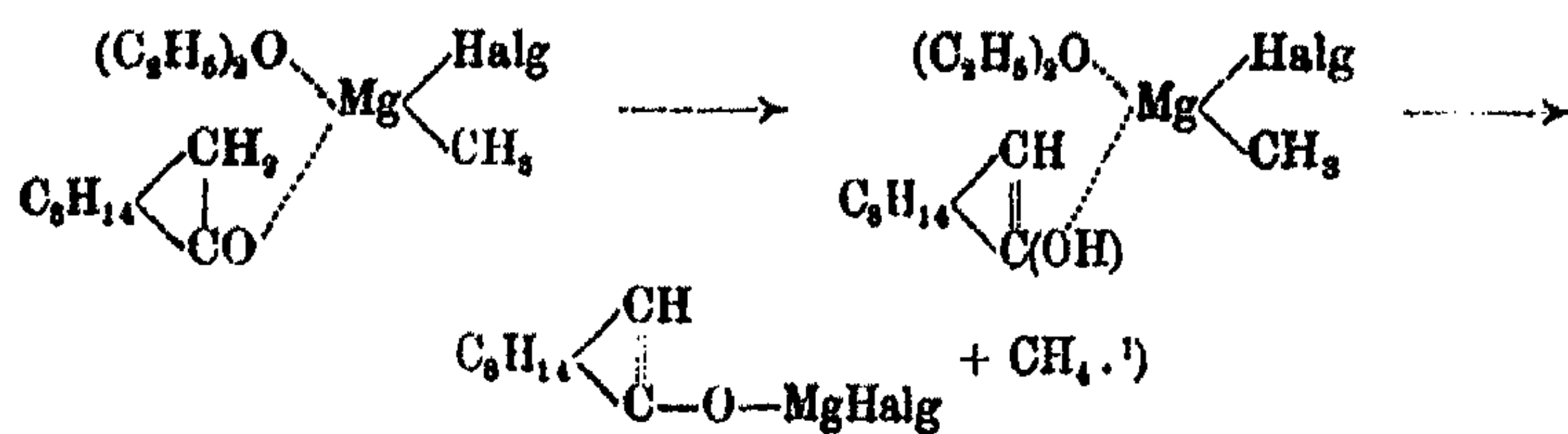
Mischt man den in der reinen Ketoform in Äther oder Benzol gelösten Campher in äquimolekularer Menge mit dem Grignard-Reagens, so tritt die Gesamtmenge des Ca. vbers sofort in eine feste Bindung mit dem Magnesiumhalogenalkyl, die nach Meisenheimer als Komplexbindung formuliert werden soll¹⁾:



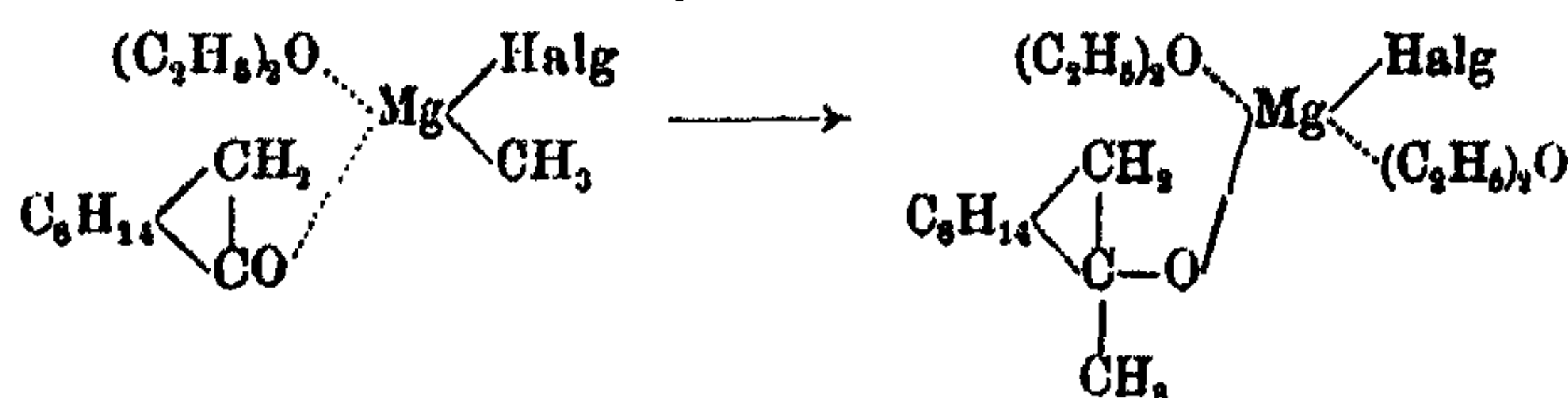
Nur so ist zu erklären, daß man den Campher nicht aus dem Reaktionsgemisch herauszuzublimieren vermag. Dieser Molekülkomplex kann nun zweierlei Veränderungen erfahren:

a) die durch die Organomagnesiumverbindung verursachte Wanderung des beweglichen H-Atoms führt zum Zerfall des Komplexes in Halogen-Magnesium-Campher-Enolat und Methan:

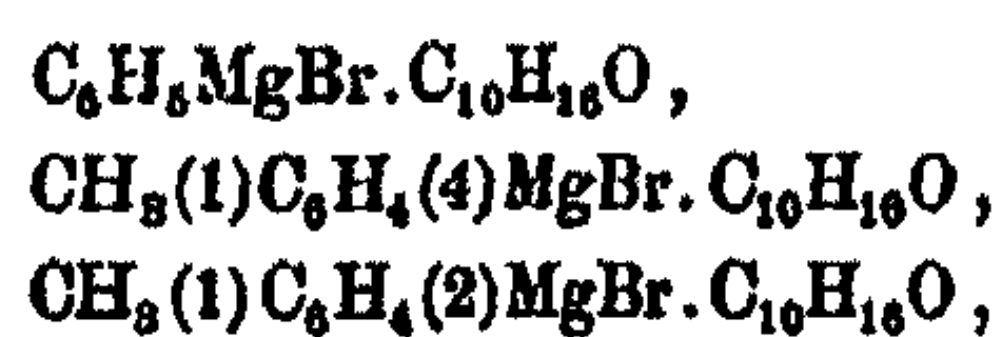
¹⁾ Ber. 54, 1656 (1921).



b) Es findet in dem ursprünglichen Komplex mit dem Campher in der Ketoform eine Bindungsverschiebung zugunsten einer neuen C—C-Bindung statt:



und man erhält die Halogen-Magnesiumverbindung eines tertiären Alkohols, des tertiären Methylborneols. Daß die erste der beiden Umlagerungen stattfindet, darauf deutet die CH_4 -Entwicklung hin. Für die Abwicklung des zweiten Prozesses ist die Anwesenheit von tertiärem Methylborneol in dem mit Wasser behandelten Reaktionsgemisch ein Beweis. Allerdings kann man nicht ohne weiteres sagen, ob er mit dem ersten gleichzeitig verläuft oder sich nach Hess erst bei der Zersetzung mit Wasser abspielt.²⁾ Eine Beobachtung von Leroidé³⁾ scheint darauf hinzuweisen, daß die Umlagerung durch Hitze innerhalb der ätherischen Lösung (also vor der Zersetzung mit Wasser) stattfindet. Bei der Einwirkung von $\text{Br.Mg.C}_6\text{H}_5$, $\text{Br.Mg.(1)C}_6\text{H}_4\text{(4)CH}_3$ und $\text{Br.Mg.(1)C}_6\text{H}_4\text{(2)CH}_3$ auf Fenchon erhält er in Äther unlösliche Additionsprodukte folgender Formeln:



die beim Zersetzen mit Wasser in Fenchon und Benzol bzw. Toluol zerlegt werden, beim längeren Kochen in viel Lösungs-

¹⁾ Das Enolat kann natürlich auch noch Äther komplex gebunden enthalten.

²⁾ Ber. 54, 2043 (1921).

³⁾ Compt. rend. 148, 1611 (1909).

mittel jedoch in Magnesiumhalogenderivate tertiärer Alkohole verwandelt werden. Hieraus erklärt sich, weshalb unter Umständen auch nicht enolisierbare Ketone bei der Grignardschen Reaktion unverändert zurückgewonnen werden können: die Umlagerung der ursprünglichen Komplexverbindung, die von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängig ist, ist unvollständig geblieben.

Da hiernach die gleichen Versuchsbedingungen, die beim Campher stärkere Enolisierung hervorrufen, die Bildung des Magnesiumsalzes der tertiären Alkohole begünstigen: nämlich Zeitdauer der Einwirkung des Grignard-Reagenses und höhere Temperatur, so erklären sich hieraus die geringen Ausbeuten an tertiären Alkoholen, die man nach Grignard aus Campher erhält.

Temperatur = 20°.

Zeitdauer (Minuten)	30	300	600	1500	2400
% Enol-Campher .	13,0	14,1	14,9	30,4	44,7
	1,1%		0,8%	15,5%	14,3%

Eigenartig ist, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen in den 10 ersten Stunden die Methanentwicklung, also die Enolisierung des Camphers nur schwach zunimmt. Dann aber entspricht einer weiteren Reaktionsdauer von je 15 Stunden eine Zunahme von rund 15% Enolcampher. Es scheint hiernach, als ob die primär entstehende Molekularverbindung bei der Temperatur von 20° längere Zeit beständig ist.

5. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Enolisierung des Camphers.

Im Anschluß an die Versuche von Zerewitinoff¹⁾ mit Acetessigeste, der in Amylätber zu 97%, in Pyridin zu 87% als Enol reagiert, haben wir Campher auch in verschiedenen Lösungsmitteln der Grignardschen Reaktion unterworfen. In Amylätber findet mit JMgCH_3 nur geringe Enolisierung statt. Ob die Ausbeute an tertiärem Methylborneol entsprechend besser ist, haben wir nicht festgestellt, da eine quantitative Bestimmung des tertiären Alkohols bei Gegenwart von Amyl-

¹⁾ Ber. 41, 2243 (1908).

äther nicht gelungen ist. Von Interesse ist ferner die Anwendung eines sauerstofffreien Lösungsmittels; wir haben Benzol gewählt, in dem nach Tschelinzeff¹⁾ die Bildung der Magnesium-Halogen-Alkyle bei Gegenwart von etwas Äther oder tertiärem Amin als sogenannte „individuelle Organomagnesiumverbindung“ leicht erfolgen soll. Die Darstellung des ätherfreien JMgCH_3 hat uns jedoch große Mühe bereitet.²⁾ Immerhin haben wir feststellen können, daß auch in Benzol eine Enolisierung des Camphers erfolgt:

Camphermenge	MgHalgAlk	Lösungsmittel	Zeit	Campher-Enol
a) Äquimol. Menge	JMgCH_3	Amyläther	96 Std.	etwa 8,6 %
b) „ „	„	Äthyläther	40 „	„ 44,7 „
c) Überschuß	„	Benzol	80 „	„ 82,5 „

6. Der Einfluß der Temperatur auf die Enolisierung des Camphers.

Aus Versuchen, die in äthylätherischer Lösung angestellt worden sind und sich infolgedessen nur über ein kleines Temperaturintervall erstrecken, geht hervor, daß die Enolisierung des Camphers durch steigende Temperatur begünstigt wird.

Reaktionstemperatur	Campher-Enol
0°	6,8 %
20°	14,8 „

Um weitere Klarheit über die Umsetzung von Campher mit Magnesium-Halogen-Methyl zu erhalten, haben wir versucht, im Reaktionsgemisch nach der Zersetzung mit Wasser einen der beiden Bestandteile: entweder tertiäres Methylborneol oder Campher quantitativ zu bestimmen. Am einfachsten wäre es gewesen, die Menge des tertiären Borneols nach Tschugaeff-Zerewitinoff³⁾ festzustellen; da aber Campher, wie eben erläutert, auch zum Teil als Alkohol reagiert, ist

¹⁾ Ber. 37, 4584 (1904).

²⁾ Ber. 38, 8864 (1905); vgl. auch Hess u. Rheinboldt Ber. 54, 2052 (1921).

³⁾ A. a. O.

dies nicht zugänglich. Derivate des tertiären Methylborneols herzustellen, ist schwer wegen der leicht erfolgenden Wasserabspaltung, die schon durch Spuren von Säuren eingeleitet wird. Selbst über den charakteristischen Chromsäureester¹⁾ kommt man nicht zum Ziel, da seine Bildung nicht quantitativ erfolgt. Aus diesen Gründen haben wir versucht, den zurückgebildeten Campher quantitativ herauszuarbeiten; dies sollte über das Semicarbazon möglich sein, mit dessen Hilfe Leroidé²⁾ noch 0,01 g Campher hat nachweisen können. Wir haben jedoch die als Semicarbazon isolierten Campher Mengen im Versuchsteil nicht angegeben, da wir den Zahlen nicht eher entscheidenden Wert beimessen möchten, bis wir die Semicarbazonbildung des Camphers auf ihren quantitativen Verlauf näher geprüft haben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Campher mit Grignardschem Reagens nicht vollständig als Keton reagiert, d. h. zu substituierten tertiären Borneolen führt, sondern zum Teil auch enolisiert wird und in das Magnesium-Halogenid des Campher-Enolates übergeht, ein Vorgang, der von den Versuchsbedingungen abhängig ist und an Hand der Bildung der Kohlenwasserstoffe, die der angewendeten Organomagnesiumverbindung zugrunde liegen, quantitativ verfolgt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit den Herren C. A. Heinemann, P. Catharinus und H. Eibel.³⁾)

Qualitative Vorversuche.

1. Campher und Magnesium-Jodmethyl in amyliätherischer Lösung.

In einem Rundkolben von etwa 200 ccm Inhalt wurde in 50 ccm Amyläther aus 4 g Magnesiumband und 25 g Jod-

¹⁾ Ber. 44, 329 (1914).

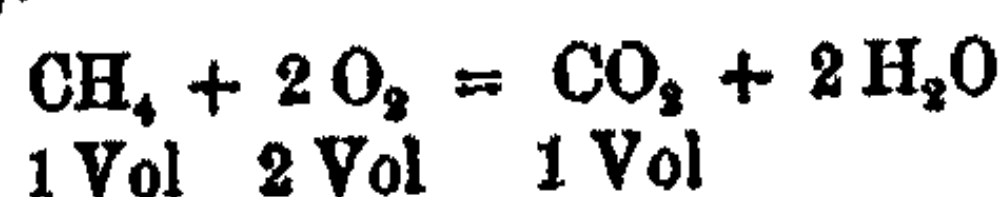
²⁾ Schimmels Ber. 1910, I, 186.

³⁾ Mit Hrn. Heinemann sind die Versuche betr. Magnesiumbrombenzol ausgeführt worden, mit Hrn. Catharinus die Versuche betr. Magnesiumbromnaphthalin. Alle übrigen Versuche sind mit Hrn. Eibel ausgeführt worden. Vgl. die betr. Dissertationen.

methyl die Organomagnesiumverbindung hergestellt und das überschüssige Jodmethyl beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe und bei einer Badtemperatur von 60—70° entfernt. Dann gaben wir 20 g Campher, in 30 ccm Amyläther gelöst, zu und verschlossen das Kölbchen mit einem Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein Gasentbindungsrohr führte, das durch ein Chlorcalciumrohr mit einem Gasometer verbunden war. Wir stellten einen schwachen Unterdruck her (etwa 1 m Wassersäule) und analysierten, nachdem sich etwa 200 ccm Gas gebildet hatten, nach den üblichen Methoden der Gasanalyse über gesättigter Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit. Es ergaben 15 ccm von CO₂ und O₂ gereinigtes und mit Bromwasser behandeltes Gas nach dem Zumischen von Sauerstoff und Verbrennen durch Explosion:

eine Kontraktion von	I.	23,6 ccm	II.	22,0 ccm
CO ₂		11,8 „		10,9 „
folglich Kontraktion: CO ₂		2,0		2,0
verbrauchter O ₂		24,2 ccm		22,6 ccm
CH ₄ :O ₂		0,5		0,5

wie die Gleichung:



verlangt.

Aus diesen Werten ergibt sich, daß das bei der Einwirkung von Campher auf Magnesium-Jodmethyl entwickelte Gas Methan ist.

2. Campher und Magnesium-Jodmethyl in äthylätherischer Lösung.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß das aus äthylätherischer Lösung entwickelte Gas durch Abkühlen mit fester Kohlensäure und Äther, sowie noch besser durch Behandeln mit A-Kohle¹⁾ unter Eiskühlung von den Dämpfen des leicht flüchtigen Lösungsmittels befreit werden konnte, gelang es uns, den Nachweis zu führen, daß auch in äthylätherischer Lösung

¹⁾ Dieses Verfahren haben wir, da es zuverlässig und gut auszuführen ist, bei unseren späteren Versuchen ausschließlich angewandt. Vgl. Z. f. angew. Chem. 34, 369, 377 (1921) und 35, 189 (1922).

bei der Grignard-Reaktion zwischen Campher und Magnesium-Jodmethyl Methan entsteht. Wir arbeiteten wie unter 1. mit 4 g Mg, 25 g Jodmethyl und 20 g Campher. Vor der Zugabe des Camphers wurde das noch vorhandene Jodmethyl möglichst vollständig abdestilliert.

15 ccm von Ätherdampf, Kohlensäure und Sauerstoff gereinigtes Gas wurden mit einem Überschuß von Sauerstoff versetzt und durch Explosion verbrannt:

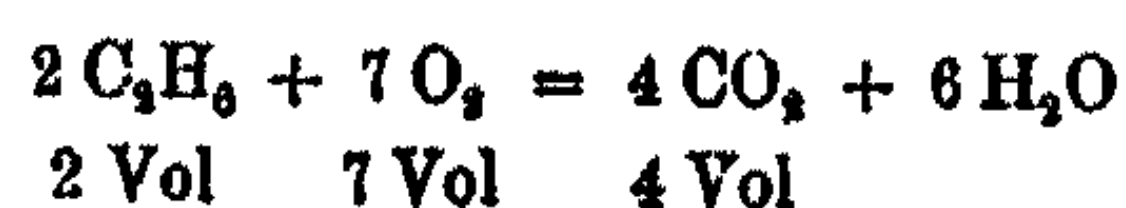
Kontraktion	I. 28,4 ccm	II. 27,2 ccm
gebildetes CO ₂	13,2 „	13,0 „
Kontraktion : CO ₂	2,15	2,06
verbrauchter Sauerstoff	26,8 ccm	26,4 ccm
Methan : Sauerstoff	0,5	0,5

3. Campher und Magnesium-Jodäthyl in äthyl-ätherischer Lösung.

Aus 4 g Magnesium und 27 g Jodäthyl stellten wir in bekannter Weise in Äther das JMgC_2H_5 her und gaben nach Entfernung des nicht umgesetzten Jodäthyls 20 g Campher hinzu. Das bei 30° entwickelte Gas wurde von Äther, Kohlensäure, Äthylen und Sauerstoff gereinigt und mit einem Überschuß von Sauerstoff zur Explosion gebracht.

Angewandte Gasmenge	I. 12 ccm	II. 6 ccm
Kontraktion	25,0 „	12,2 „
gebildete Kohlensäure	19,8 „	9,8 „
verbrauchter Sauerstoff	34,6 „	17,2 „
Kontraktion : Kohlensäure	1,26	1,24
Kohlensäure : Sauerstoff	0,57	0,57

Die Gleichung:



verlangt für Kontraktion : CO₂ die Zahl 5 : 4 = 1,25 und für gebildete CO₂ : verbrauchtem O₂ die Zahl 4 : 7 = 0,57. Der gesättigte Kohlenwasserstoff ist also Äthan.

Bei einem mit größeren Mengen Campher und Grignard-Reagens unternommenen Versuche konnte beim Behandeln des entweichenden Gases mit Brom Äthylenbromid vom Siedepunkt 132° herausgearbeitet werden, wodurch die Anwesenheit

von Äthylen im Gasgemisch bewiesen ist. Das Verhältnis Äthylen : Äthan schwankt je nach den Versuchsbedingungen; bei höherer Temperatur¹⁾ entsteht mehr ungesättigtes Gas. Wir erhielten z. B. bei 30° Reaktionstemperatur nach 48 stündiger Versuchsdauer folgende Werte²⁾:

$$\frac{\text{Äthylen}}{\text{Äthan}} = \frac{17}{62} = 0,27. \quad \frac{18,8}{60,2} = 0,31. \quad \frac{16,5}{59,1} = 0,28.$$

$$\frac{17}{64,3} = 0,26.$$

Quantitative Versuche.

Wie im theoretischen Teil angedeutet, unternahmen wir, um das Grignard-Reagens genau dosieren zu können, zunächst Versuche, die Ausbeute an Organomagnesiumverbindung zu bestimmen. Diese wurden in der Weise ausgeführt, daß wir die berechneten Mengen Magnesium (2,4 g) und Halogenmethyl in absolutem Äther und Wasserstoffatmosphäre aufeinander einwirken ließen und nach einer bestimmten Zeit mit Wasser zersetzten. Das entwickelte Methan fingen wir über gesättigter Kochsalzlösung auf und spülten die Apparatur mit trockener Kohlensäure nach. Das von Kohlensäure und Ätherdampf gereinigte Gemisch von Methan und Wasserstoff wurde analysiert. Wir erhielten z. B. nach achtstündiger Versuchsdauer folgende Werte³⁾ (S. 80).

Während die Einwirkung von Jodmethyl und Brommethyl auf Magnesium leicht erfolgt, konnten wir Chlormethyl erst in Reaktion bringen, nachdem das Magnesium aktiviert worden war.

¹⁾ Vgl. Hess, der aus Benzaldehyd und Magnesiumjodäthyl in der Kälte Äthylphenylcarbinol, in der Hitze Äthylen und dementsprechend bis zu 45% Benzylalkohol erhält. Ber. 54, 2043 (1921).

²⁾ Vgl. hierzu Leroide, Ann. d. Chim. 16, 354 (1921), der Campher und Propylmagnesiumbromid bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt und für das Verhältnis Propylen : Propan den hohen Wert 2,9 findet, dementsprechend enthält sein Reaktionsprodukt in der Hauptsache Borneol und Isoborneol.

³⁾ 1 Liter Methan = 0,723 g nach Erdmann-Köthner, Naturkonstanten, Berlin 1905.

An- gewandtes Magnesium- halogenalkyl	Auf- gefangene Gasmenge in ccm norm.	% CH ₄	Entwickeltes Methan in ccm norm.	Entspricht HalbMgCH ₃ in g	% der theo- retischen Ausbeute	Entspricht Campher in g
JMgCH ₃	I. 2080	54,6	1135,7	8,47	51,3	7,8
	II. 2160	55,7	1203	8,97	58,94	8,26
BrMgCH ₃	I. 2221	62,8	1383	7,4	62,5	9,5
	II. 2085	63,5	1324	7,1	59,7	9,1
ClMgCH ₃	I. 2502	62	1551	5,2	70,1	10,65
	II. 2430	60,8	1477	4,9	66,73	10,14

Um den Grad der Enolisierung des Camphers zu bestimmen, verfahren wir stets so, daß nach Herstellung der magnesiumorganischen Verbindung unter den zu obigen Ausbeuten führenden Bedingungen ungefähr die jeweils errechnete Menge Campher zugegeben und das sich entwickelnde Gas aufgefangen wurde. Die Analyse, die bei Serienbestimmungen nach dem Verfahren von Heinrich¹⁾ ausgeführt wurde, gab dann Aufschluß über die Menge des gebildeten Methans und folglich auch über den Prozentsatz Campher, der in der Enolform reagiert hatte. Was die Versuchsfehler angeht, so kann man sagen, daß sie durchschnittlich $\pm 1\%$ betragen.²⁾ Die Resultate, die bei Variation der Versuchsbedingungen erhalten worden sind, sind folgende:

1. Einfluß des mit dem Magnesium verbundenen Alkyls oder Aryls auf die Enolisierung des Camphers.

a) Campher und Magnesium-Jodmethyl.

Bei Einwirkung von 8,7 g MgJCH₃ auf 7,5 g Campher wurden in 25 Stunden aufgefangen (bezogen auf 0° und 760 mm).

I. 790 ccm Gas mit 39,7% CH₄, also 313 ccm CH₄ = 0,227 g CH₄.

II. 839 ccm " " 41,9 " CH₄, " 352 ccm CH₄ = 0,2545 g CH₄.

Diese Werte entsprechen I. 27,2%, II. 30,5%, also rund 29% Campher-Enol.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Die Genauigkeit läßt sich voraussichtlich bei Vervollkommnung der Apparatur noch steigern. Es kam uns bei den unternommenen Versuchen auf die Feststellung der Richtlinien an.

b) Campher und Magnesium-Jodäthyl.

Bei der Einwirkung von 20 g Campher auf JMgC_2H_5 aus 4 g Mg und 27 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ wurden in 48 Stunden aufgefangen:

- I. 679 ccm Gas mit 61,1% C_2H_6 , also 415 ccm $\text{C}_2\text{H}_6 = 0,556 \text{ g C}_2\text{H}_6$.¹⁾
 II. 654 ccm „ „ 61,7 „ C_2H_6 , „ 404 ccm $\text{C}_2\text{H}_6 = 0,541 \text{ g C}_2\text{H}_6$.

Diese Werte ergeben I. 14,1% und II. 13,7% Campher-Enol.

c) Campher und Phenylmagnesiumbromid.

3,7 g Magnesiumband und 24 g Brombenzol wurden in trockenem, amyalkoholfreiem Amyläther zur Einwirkung gebracht. Nachdem sich der größte Teil des Magnesiums gelöst hatte, versuchten wir bei 40° und Wasserstrahlpumpenvakuum bei der Reaktion durch Feuchtigkeit etwa entstandenes Benzol aus dem Umsetzungsprodukt zu entfernen. Es hatte sich jedoch kein Benzol gebildet. Wir gaben nunmehr 20 g Campher (etwas weniger als die berechnete Menge), in 40 ccm Amyläther gelöst, zu der Grignard-Verbindung, erwärmten einige Stunden und überließen das Gemisch sich selbst: Gesamtdauer des Versuchs 24 Stunden. Es gelang dann bei einem Druck von 15 mm und einer Badtemperatur bis zu 40° 2,2 g Benzol abzudestillieren. Als Vorlage diente ein U-Rohr mit Tropfenzähler, wie es als Chlorcalciumrohr bei der Elementaranalyse verwendet wird. Außerdem wurde noch ein zweites U-Rohr zur Kontrolle angebracht, in dem aber nach der Destillation kein Benzol enthalten war. Die Vorlagen wurden mit Eis-Kochsalzmischung stark gekühlt. Die gefundenen 2,2 g Benzol entsprechen einer Enolisierung des Camphers von 21,4% nach folgender Berechnung:

$$100 \times 2,2 : \left[\frac{20 \times 78}{152} \right] = 21,4 .$$

Auch bei der Ausführung der Grignardschen Reaktion in äthylätherischer Lösung konnten wir nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation Benzol erhalten, das aber stark mit Äther verunreinigt war, weshalb wir uns auf den qualitativen Nachweis (als Nitrobenzol) beschränkten.

¹⁾ 1 Liter Äthan = 1,340 g nach Erdmann-Köthner, Naturkonstanten, Berlin 1905.

d) Campher und α -Naphtylmagnesiumbromid.

In einem Schwickerath-Kolben bereiteten wir aus 14,4 g Magnesiumband und 129,5 g α -Bromnaphtalin in äthylätherischer Lösung die magnesiumorganische Verbindung, die nach Abdestillieren des Äthers bei 15 mm Druck und 150° Badtemperatur von geringen, durch Feuchtigkeit entstandenen Mengen Naphtalin befreit wurde. Wir setzten dann 100 g frisch destillierten Campher in absolut ätherischer Lösung zu, erwärmten, sobald die Einwirkung aufhörte, 8 Stunden auf dem Wasserbad und überließen das Reaktionsgemisch noch so lange sich selbst, daß die Gesamtversuchsdauer 24 Stunden betrug. Nach dem Entfernen des Äthers destillierten wir bei 10 mm Druck und 150° Badtemperatur das gebildete Naphtalin ab, lösten es in Alkohol zu 500 ccm auf und nahmen aliquote Teile zur Umsetzung mit einem Überschuß an Pikrinsäure. Diese titrierten wir nach Küster¹⁾ unter Zusatz von Lakmoid als Indicator mit Barythydrat zurück: 10 ccm Naphtalinlösung wurden mit 40 ccm Pikrinsäurelösung (0,02518 g in 1 ccm) erhitzt. Beim Zurücktitrieren verbrauchten wir 5,4 ccm (Mittel aus 5,3 und 5,5 ccm) Barytlösung mit 0,0163 g Ba(OH)₂ in 1 ccm, die also 0,2366 g nicht umgesetzter Pikrinsäure entsprachen. Zur Bildung des Naphtalinpikrats hatten also $40 \times 0,02518 = 1,0072 \text{ g} - 0,2366 \text{ g} = 0,7706 \text{ g}$ Pikrinsäure gedient, die 0,4309 g Naphtalin entsprachen. Demnach waren im ganzen 21,54 g Naphtalin gebildet worden, die einer Enolisierung von

$$\frac{152,18 \times 21,54}{128,1} = 25,02\%$$

entsprechen.

2. Einfluß des mit dem organischen Rest verbundenen Halogens auf die Enolisierung des Camphers.

a) 8,7 g JMgCH₃ und 7,5 g Campher. In der Versuchsdauer von 10 Stunden wurden entwickelt:

I.	151,2 ccm (norm.) CH ₄	= 0,109 g CH ₄ ,	dies entspricht 13,84 % Enol.
II.	178,7 ccm	„ CH ₄ = 0,1258 g CH ₄ ,	„ „ 15,9 „ „
			Mittel ca. 14,8 „ „

¹⁾ Ber. 27, 1108 (1894).

Die Enolisierung des Camphers. 88

b) 7,2 g BrMgCH_3 und 9 g Campher. Versuchsdauer 10 Stunden:

- | | | |
|-----|---|--|
| I. | 845 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,249 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 25,9 % Enol. | |
| II. | 289 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,209 \text{ g CH}_4$, „ „ 21,79 „ „ | |
| | Mittel ca. 24 „ „ | |

c) 5 g ClMgCH_3 und 10 g Campher ergaben in 10 Stunden:

- | | | |
|-----|---|--|
| I. | 412,5 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,298 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 28,3 % Enol. | |
| II. | 410 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,296 \text{ g CH}_4$, „ „ 28,1 „ „ | |
| | Mittel 28,2 „ „ | |

3. Einfluß des Verhältnisses Grignard-Verbindung: Campher auf die Enolisierung des Camphers.

Angewendet wurden 8,7 g JMgCH_3 . Versuchsdauer 10 Stunden. Temperatur 20° .

a) Mit 8,75 g Campher, $\text{JMgCH}_3 : \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = 1 : \frac{1}{4}$.

- | | | |
|-----|---|--|
| I. | 185,4 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,1340 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 33,98 % Enol. ¹⁾ | |
| II. | 171,3 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,1238 \text{ g CH}_4$, „ „ 31,35 „ „ | |
| | Mittel 32,6 „ „ | |

b) Mit 7,5 g Campher, $\text{JMgCH}_3 : \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = 1 : 1$.

- | | | |
|-----|---|--|
| I. | 151,2 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,1094 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 18,84 % Enol. | |
| II. | 178,7 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,1256 \text{ g CH}_4$, „ „ 15,9 „ „ | |
| | Mittel 14,9 „ „ | |

c) Mit 15 g Campher, $\text{JMgCH}_3 : \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = 1 : 2$.

- | | | |
|-----|--|--|
| I. | 367,8 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,2659 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 16,8 % Enol. | |
| II. | 345,5 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,2498 \text{ g CH}_4$, „ „ 15,8 „ „ | |
| | Mittel 16,8 „ „ | |

d) Mit 22,5 g Campher, $\text{JMgCH}_3 : \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = 1 : 3$.

- | | | |
|-----|--|--|
| I. | 551,5 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,3987 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 16,8 % Enol. | |
| II. | 557,8 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,4033 \text{ g CH}_4$, „ „ 17,0 „ „ | |
| | Mittel 16,9 „ „ | |

4. Einfluß der Zeitdauer der Reaktion auf die Enolisierung des Camphers.

Wir verwandten zu jedem Versuch 8,7 g JMgCH_3 und 7,5 g Campher; Temperatur 20° .

a) Reaktionsdauer 30 Minuten.

- | | | |
|-----|---|--|
| I. | 152,8 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,1105 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 13,98 % Enol. | |
| II. | 131,1 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,0947 \text{ g CH}_4$, „ „ 12,0 „ „ | |
| | Mittel 13,0 „ „ | |

¹⁾ Die Prozentzahlen beziehen sich auf die angewandten Gesamt-campher-mengen.

b) Reaktionsdauer 300 Minuten.

I.	155,1 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,1121 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 14,2 % Enol.
II.	153,8 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,1111 \text{ g CH}_4$, „ „ 14,07 „ „
	Mittel 14,1 „ „

c) Reaktionsdauer 600 Minuten (Versuch b) aus Abschnitt 3j.

I.	151,2 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,1094 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 13,84 % Enol.
II.	178,7 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,1256 \text{ g CH}_4$, „ „ 15,9 „ „
	Mittel 14,9 „ „

d) Reaktionsdauer 1500 Minuten.

I.	318,7 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,2268 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 28,71 % Enol.
II.	351,5 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,2541 \text{ g CH}_4$, „ „ 32,17 „ „
	Mittel 30,44 „ „

e) Reaktionsdauer 2400 Minuten.

I.	481,9 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,3484 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 44,1 % Enol.
II.	496,4 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,3589 \text{ g CH}_4$, „ „ 45,48 „ „
	Mittel 44,7 „ „

5. Einfluß des Lösungsmittels auf die Enolisierung des Camphers.

Unsere Untersuchungen über den Einfluß des Lösungsmittels sind ausgeführt worden ohne Dosierung des Grignard-Reagenses. Sie bedürfen daher noch der Vervollständigung.

a) 4 g Magnesiumband wurden mit 25 g Jodmethyl in Amyläther so lange behandelt, bis nur kleine Splitter Metall ungelöst waren, und dann 20 g Campher (theor. 22,1 g) in Amyläther gelöst hinzugegeben. Versuchsdauer 36 Stunden.

I.	97 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,0701 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 3,30 % Enol.
II.	114 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,0824 \text{ g CH}_4$, „ „ 3,91 „ „
	Mittel 3,6 „ „

b) Vgl. Versuch e) unter Abschnitt 4. Äquimolekulare Mengen JMgCH_3 und Campher in Äthyläther ergeben in 40 Stunden für die Enolisierung einen mittleren Wert von 44,7 %.

c) 4 g Magnesiumfeile wurden mit 25 g Jodmethyl in 50 ccm Benzol überschichtet und 2 Tropfen Dimethylanilin als Katalysator hinzugegeben. Zunächst erfolgte keine Einwirkung. Wir erwärmten das Gemisch ungefähr 20 Stunden lang bei einem Überdruck von etwa 230 mm Hg in der geschlossenen Apparatur und unter Belichtung mit einer Bogenlampe. Es hatte sich im Verlaufe dieser Zeit ein sandiges, weißes Pulver

in geringer Menge gebildet. Wir gaben 20 g Campher in 50 ccm Benzol gelöst hinzu, unter starkem Erwärmen trat sofort lebhaft Gasentwicklung ein. Als sie nachließ, erwärmten wir auf dem Wasserbade. Nach 30 Stunden wurde der Versuch unterbrochen. Es waren entstanden 953 ccm $\text{CH}_4 = 0,683 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 32,5% Enol. Wir führen diesen Versuch nur deshalb an, um zu zeigen, daß auch in einem sauerstofffreien Lösungsmittel Enolisierung eintritt. Wegen der eingehaltenen Versuchsbedingungen kann dieses Resultat mit denen unter a) und b) natürlich nicht verglichen werden.

6. Einfluß der Temperatur auf die Enolisierung des Camphers.

Es wurde das Reaktionsgemisch: 8,7 g JMgCH_3 und 7,5 g Campher bei zwei verschiedenen Temperaturen 10 Stunden sich selbst überlassen, die Resultate waren folgende:

a) Reaktionstemperatur 0°.

- I. 77,8 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,0563 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 7,12% Enol.
 - II. 72,5 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,0524 \text{ g CH}_4$, „ „ 6,6 „ „
- Mittel 6,85 „ „

b) Reaktionstemperatur 20° (Versuch b) aus Abschnitt 3).

- I. 151,2 ccm (norm.) $\text{CH}_4 = 0,1093 \text{ g CH}_4$, dies entspricht 13,8% Enol.
 - II. 173,7 ccm „ $\text{CH}_4 = 0,1256 \text{ g CH}_4$, „ „ 15,9 „ „
- Mittel 14,9 „ „

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

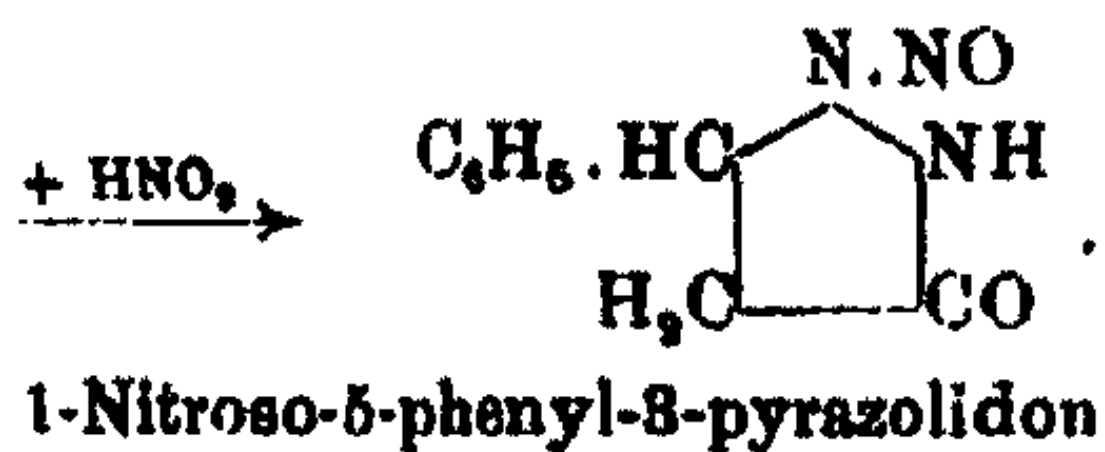
167. Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und
sein Verhalten gegen Salpetrigsäure.

Von

Theodor Curtius und Paul Alfred Bleicher.

(Eingegangen am 1. Oktober 1928.)

Untersuchungen von Ernst Muckermann¹⁾ haben das überraschende Ergebnis gezeitigt, daß die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Zimtsäure- und Crotonsäureester wohl zu den Hydraziden $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, Zimtsäurehydrazid, und $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, Crotonsäurehydrazid, führt, daß jedoch die darauf folgende Behandlung mit salpetriger Säure nicht in normaler Weise die entsprechenden Azide $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N_3$, Zimtsäureazid, und $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N_3$, Crotonsäureazid, liefert, sondern daß sich unter Ringschluß ein Körper bildete, der als 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon erkannt wurde:



¹⁾ Ber. 42, 3449 (1909); dies. Journ. [2] 83, 518—40 (1911); Habilitationsschrift Ernst Muckermann, Über die Bildung von Nitroso-pyrazolidonen und Pyrazolonen aus Hydraziden ungesättigter Säuren. Heidelberg 1908. Druck von Rössler & Herbert.

Wir haben unsere Untersuchungen auf die m-Nitrozimtsäure ausgedehnt.¹⁾

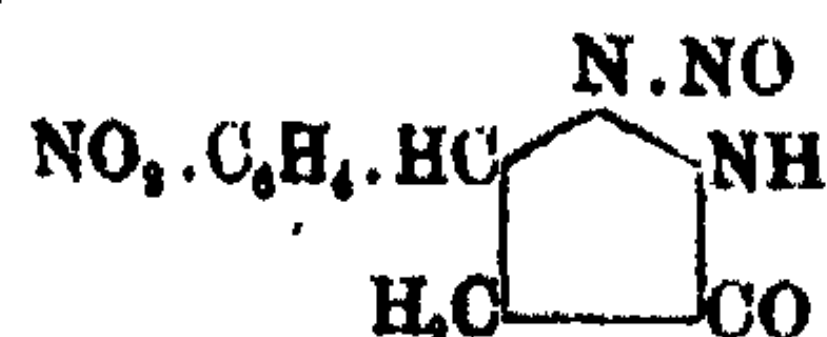
Aus dem Äthylester derselben entsteht mit Hydrazinhydrat m-Nitrozimtsäurehydrazid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Im Verlaufe der Reaktion wurde aber in kleinen Mengen noch ein zweiter Körper gefunden, der sich ebenfalls als primäres Hydrazid einer Nitrozimtsäure erwies aber wesentlich andere Eigenschaften besaß. Mit den isomeren o- und p-Nitrohydraziden, die zum Vergleich hergestellt wurden, war er nicht identisch. Er erwies sich vielmehr, wie Th. Curtius und E. Kenngott neuerdings gefunden haben²⁾, als ein zweites isomeres m-Nitrozimtsäurehydrazid, und zwar als dasjenige, welches mit Salpetrigsäure ein echtes Azid zu geben imstande ist.

Das bei weitem in der Hauptmenge erhaltene, von uns untersuchte m-Nitrozimtsäurehydrazid ist ein in gelben Blättchen prachtvoll aus Wasser krystallisierender Körper. Mit Salzsäure liefert es leicht das beständige Chlorhydrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Auf Zugabe von Benzaldehyd zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt die Benzalverbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in gelben Flocken aus. Mit Acetessigester liefert das m-Nitrozimtsäurehydrazid die entsprechende Acetessigesterverbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}:\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Benzoylchlorid gibt das Benzoyl-m-nitrozimtsäurehydrazid $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Phenylsenfölgarn lagert sich in alkoholischer Lösung unter Bildung von m-Nitrocinnamyl-phenyl-thiosemicarbazid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, an. Das Dihydrazid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, wurde in guter Ausbeute durch Verkochen des primären Hydrazids in Alkohol mit Jod und Bicarbonat gewonnen.

¹⁾ P. A. Bleicher, „Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetrigsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

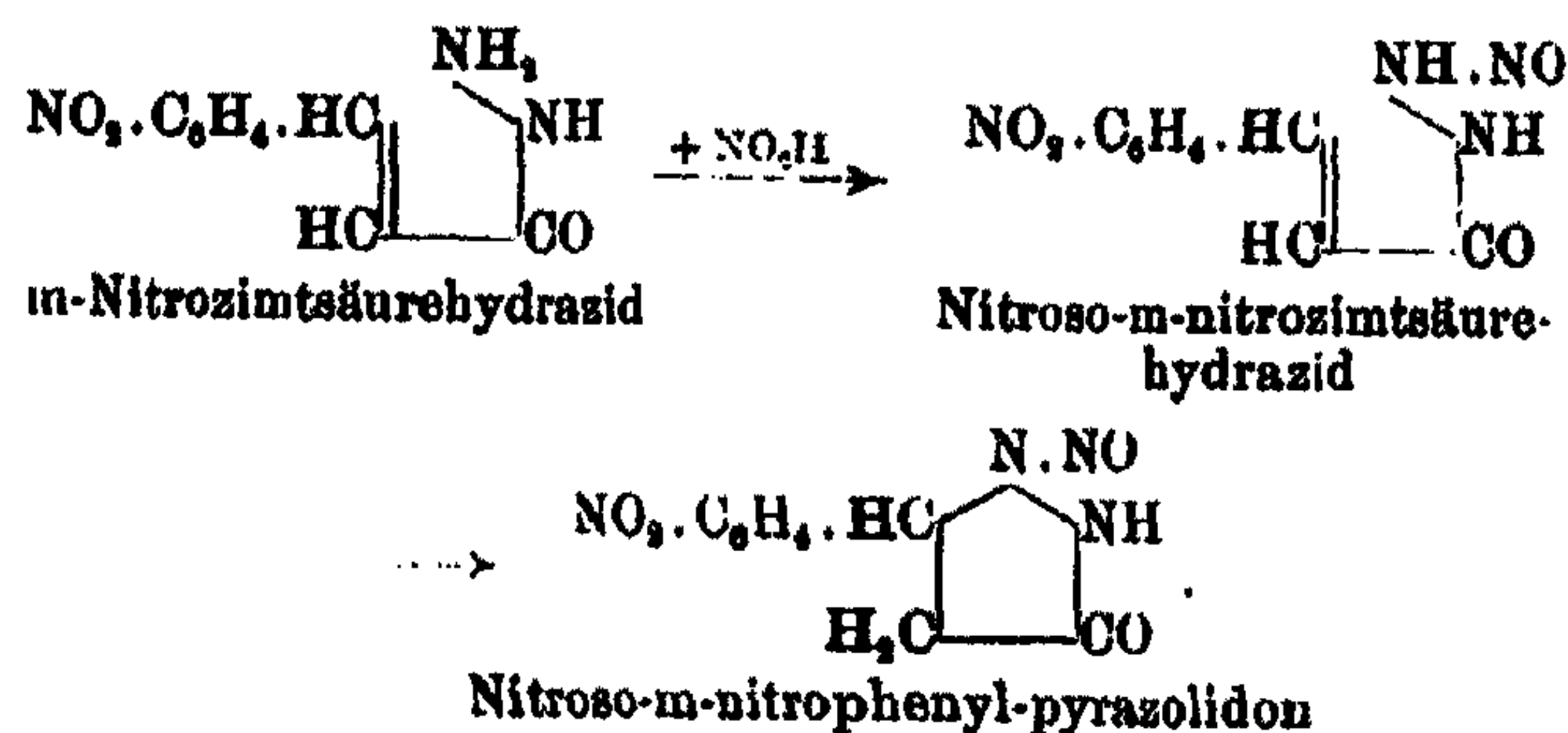
²⁾ Vgl. die folgende Abhandlung: Über das Azid der m-Nitrozimtsäure.

Läßt man auf das Chlorhydrat des *m*-Nitrozimtsäurehydrazids Nitrit oder auf das Hydrazid unter Zugabe von Nitrit Salzsäure einwirken, so scheidet sich sofort ein krystalliner Körper aus, der sich als 1-Nitroso-5-*meta*-nitrophenyl-3-pyrazolidon:



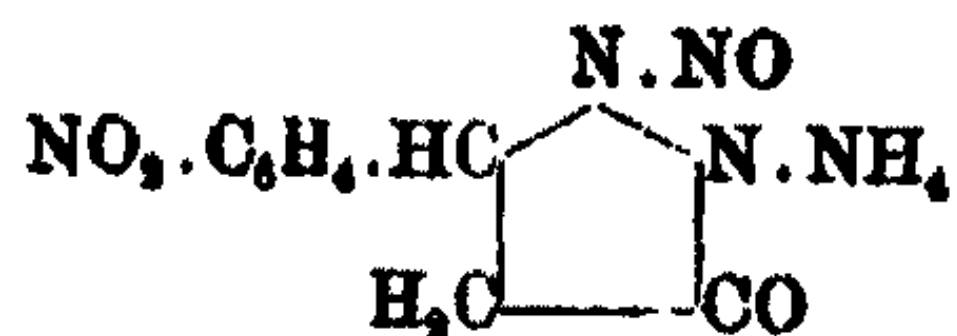
erwies. Dieser Körper bildet das Analogon zu dem von Muckermann¹⁾ untersuchten 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon. Die theoretischen Möglichkeiten, welche zur Bildung dieses Pyrazolidons an Stelle des erwarteten Azids führen, hat Muckermann so ausführlich dargelegt, daß eine Wiederholung derselben in bezug auf das von uns untersuchte Nitroderivat überflüssig erscheint.

Die Reaktion erfolgt im Sinne des Schemas:



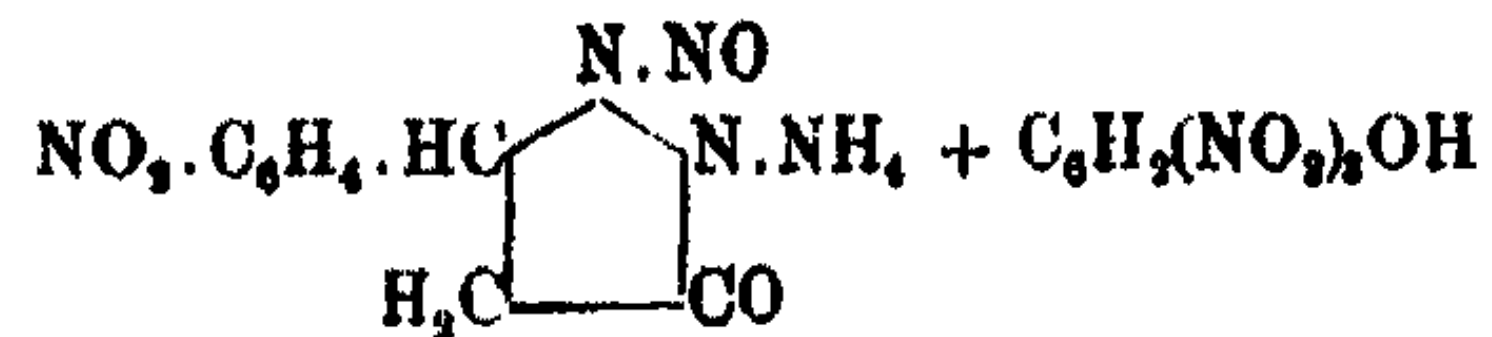
Dieses Nitrosopyrazolidon verhält sich wie eine echte Nitrosoverbindung. Es spaltet schon beim Kochen mit Wasser oder Alkohol salpetrige Säure ab; ebenso beim Kochen mit verdünnten Säuren. Es besitzt den Charakter einer einbasischen Säure, ist in verdünntem Ammoniak und Natronlauge schon in der Kälte leicht löslich und liefert eine Reihe wohlcharakterisierter Salze und Verbindungen, in denen das Wasserstoffatom der Imidogruppe ersetzt ist.

Durch Lösen in Ammonsalz erhält man das beständige Ammonsalz:

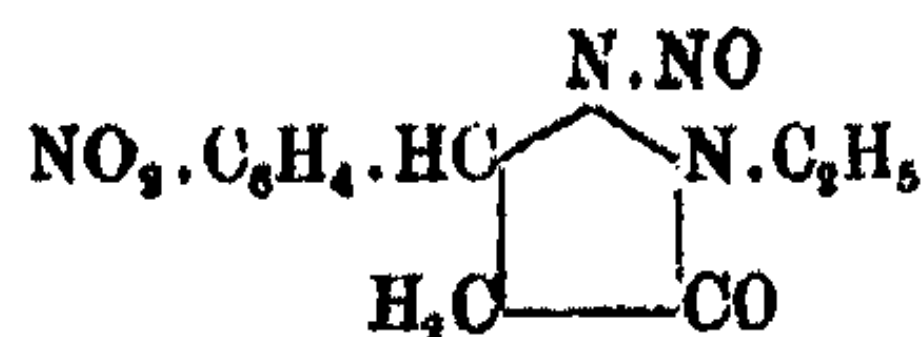


¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 518 (1911).

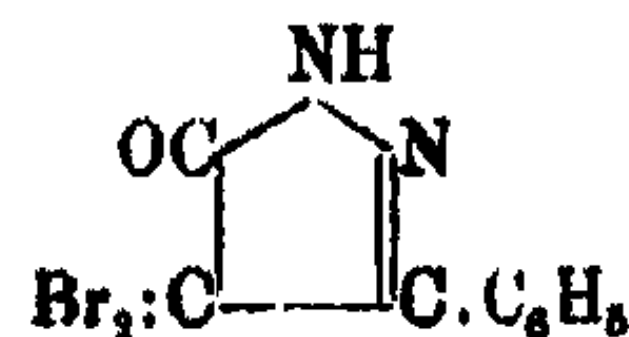
und durch Umsatz des letzteren mit Silbernitrat das entsprechend orangegefärbte, am Licht zersetzliche Silbersalz. Mit Bariumchlorid entsteht aus dem Ammonsalz das mit 1 Mol. Wasser krystallisierende, schwach gelbe Bariumsalz. Durch Zusatz von Pikrinsäure zu der absolut alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes entsteht das Pikrat:



Durch Umsetzung des Silbersalzes in absolut ätherischer Lösung mit Jodäthyl bildet sich die schön krystallisierende, am Licht nachdunkelnde Äthylverbindung:

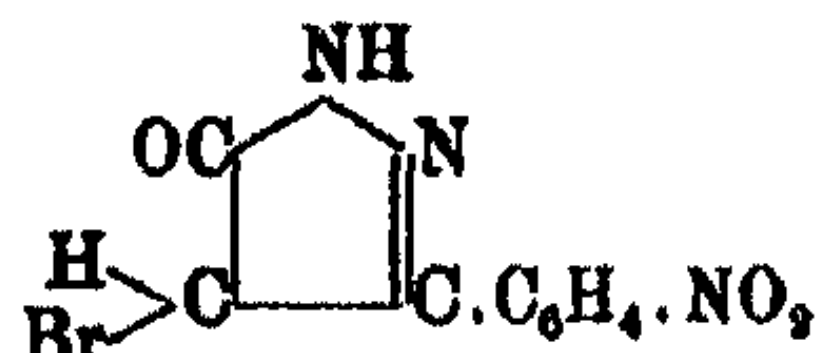


Durch Einwirkung von Brom und Eisessig auf 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon erhielt Muckermann das 3-Phenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon:



Das Monobromderivat in reinem Zustande zu erhalten, gelang ihm nicht.¹⁾

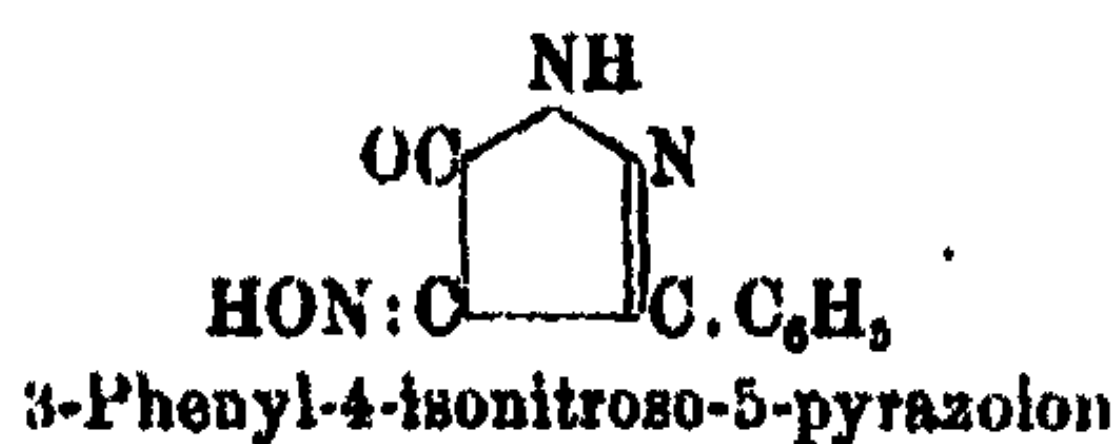
Wir erhielten, indem wir Brom auf 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon in Eisessig einwirken ließen, das Dibrompyrazolon überhaupt nicht; es trat nur 1 Brom ein unter Bildung des 3-m-Nitrophenyl-4-brom-5-pyrazolons:



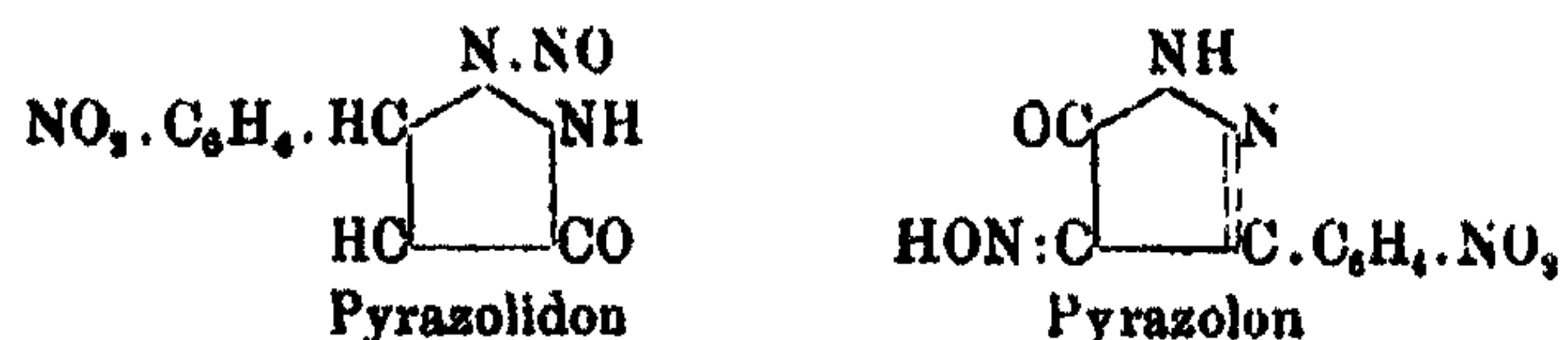
Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure gelangte aber Muckermann ebenfalls von dem Pyrazolidon zum Pyrazolonring.²⁾ Es entstand das:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 536 (1911).

²⁾ Dies. Journ. [2] 88, 522—528 (1911).



Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhielten wir aus dem analogen 1-Nitroso-5-meta-nitrophenyl-3-pyrazolidon das entsprechende 3-m-Nitrophenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon in orangefarbenen Nadeln:



Wir haben aber gefunden, daß dieselbe Umlagerung des Pyrazolidonringes in den des Pyrazolons bereits beim längeren Kochen des 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidons in Alkohol mit viel besserer Ausbeute ohne jeden Zusatz von Säure vor sich geht.

Beschreibung der Versuche.

m-Nitrozimtsäurehydrazid,
 $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH:CH.CO.NH.NH}_2$

40 g m-Nitrozimtsäure-äthylester werden in 40 ccm absolutem Alkohol mit 19 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade 20—30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Schon beim Lösen des Esters in Alkohol tritt eine Gelbfärbung ein. Das dickflüssige Reaktionsprodukt bleibt im Vakuum über Schwefelsäure, bis es zu einem festen, gelben Krystallkuchen erstarrt, der mit 10 ccm absolutem Alkohol verrieben und mit Alkohol nachgewaschen wird. Das Rohprodukt schmilzt bei 107°. Erhalten 30,7 g, entsprechend etwa 82% der Theorie. Wird das Rohprodukt in 30 ccm warmem Wasser verrieben, so tritt bis auf einen geringen Rückstand Lösung ein. Aus der Mutterlauge krystallisiert nach längerer Zeit in hellgelben, anisotropen, zerbrechlichen, wenig regelmäßig begrenzten Blättchen ein Produkt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser und nochmaligem Krystallisieren aus Alkohol unverändert bei 139° schmilzt.

Das so erhaltene m-Nitrozimtsäurehydrazid ist wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, löst sich aber in beiden Mitteln in der Wärme spielend. In Äther ist es sehr schwer löslich.

Der geringe Rückstand (2 g) schmolz bei 197° und krystallisierte in hellgelben Nadeln aus heißem Alkohol. Der Schmelzpunkt blieb nach zweimaligem Krystallisieren unverändert bei 198°.

Beide Produkte, die in Lösung und Krystallisation sich gegen Alkohol und Wasser ganz verschieden verhalten, zeigen die charakteristischen Eigenschaften der primären Hydrazide. Das Hydrazid, Schmp. 198°, bildet lange seideglänzende, schön ausgebildete Nadeln mit scheinbar geradlinigem Bruch zur Längsachse; anisotrop.

m-Nitrozimtsäurehydrazid, Schmp. 189°. I.

0,2191 g gaben 0,4178 g CO₂ und 0,0890 g H₂O.
 0,1559 g „ 27,8 ccm N bei 17° und 750 mm.
 0,1690 g „ 30,1 ccm N bei 20° „ 760 mm.
 0,1036 g „ 18,4 ccm N bei 15,5° und 760 mm.

Hydrazid aus dem Rückstand, Schmp. 198°. II.

0,1055 g gaben 0,2018 g CO₂ und 0,0425 g H₂O.
 0,0677 g „ 11,9 ccm N bei 20° und 752 mm.
 0,1282 g „ 23,2 ccm N bei 20° „ 755 mm.

Berechnet für	Gefunden:			
	C ₉ H ₉ O ₃ N ₃ (Mol. 207,15):		I.	II.
C	52,16	52,02	52,06 %	
H	4,88	4,54	4,51 „	
N	20,29	20,08 20,28 20,65	20,21 20,46 %	

m-Nitrozimtsäuredihydrazid, I,



Zu 4,4 g Hydrazid, die mit 4 g NaHCO₃ in 20 ccm Alkohol verrieben werden, wird 5 g Jod in kleinen Mengen in der Kälte gesetzt. Es tritt zunächst stürmische Gasentwicklung unter Erwärmung ein, die man durch Abkühlung mäßigt. Später wird die Reaktion durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt, bis die Jodfarbe annähernd verschwunden ist. Läßt man das Reaktionsprodukt über Nacht stehen, so setzt sich die Krystallmasse vollständig ab und die Jodfarbe ist verschwunden. Mit Wasser ausgekocht und mit

Alkohol und Äther gewaschen, bleiben 2,1 g einer schwachgelben Substanz, die bei 279° unter Zersetzung schmilzt. Aus Eisessig krystallisiert der Körper in prismatischen Nadelchen.

m-Nitrozimtsäuredihydrazid ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform selbst in der Siedehitze äußerst wenig löslich.

0,1085 g gaben 18,4 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_4$ (Mol. 382,24): Gefunden:

N 14,66 14,72 %.

Salzsaures m-Nitrozimtsäurehydrazid,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$.

20 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 200 ccm heißem Alkohol gelöst. In diese Lösung leitet man eine halbe Stunde unter Kühlung einen trockenen Strom von Salzsäuregas ein. Es fallen sofort krümelige Flocken des schwach gelben Chlorhydrats aus. Nach ein- bis zweistündigem Stehenlassen wird die Krystallmasse abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Es verblieben 22 g, die unter Zersetzung bei 212° schmelzen. Das Chlorhydrat ist in Wasser und in heißem Alkohol leicht löslich, nicht hygroskopisch und längere Zeit haltbar. Es erscheint in dicken, zusammengewachsenen anisotropen Tafelchen. Die Löslichkeit in Äther ist sehr gering.

0,6857 g gaben 0,9700 g AgCl.

0,8711 g „ 0,2151 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_8O_2N_2Cl$ (Mol. 243,61): Gefunden:

Cl 14,56 14,4 14,88 %.

Benzal-m-Nitrozimtsäurehydrazid,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$.

5 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 250 ccm Wasser unter HCl-Zusatz gelöst. Die Lösung wird nach tropfenweisem Zusatz von Benzaldehyd etwa 8 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgearbeitet. Es scheidet sich die schwach gelbe Benzalverbindung flockig in berechneter Menge aus (7,1 g). Der Körper wird zweimal aus absolutem Alkohol krystallisiert. Winzige Nadelchen vom Schmp. 206,5°.

Die Benzalverbindung ist leicht löslich in absolutem Alkohol, nahezu unlöslich in Äther und Wasser.

m-Nitrozimtsäurehydrazid.

93

0,1689 g gaben 0,4052 g CO₂ und 0,0832 g H₂O.
0,1557 g „ 19,3 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ O ₄ N ₃ (Mol. 295,21):		Gefunden:
C	65,06	65,45 %
H	4,44	5,51 „
N	14,24	14,19 „

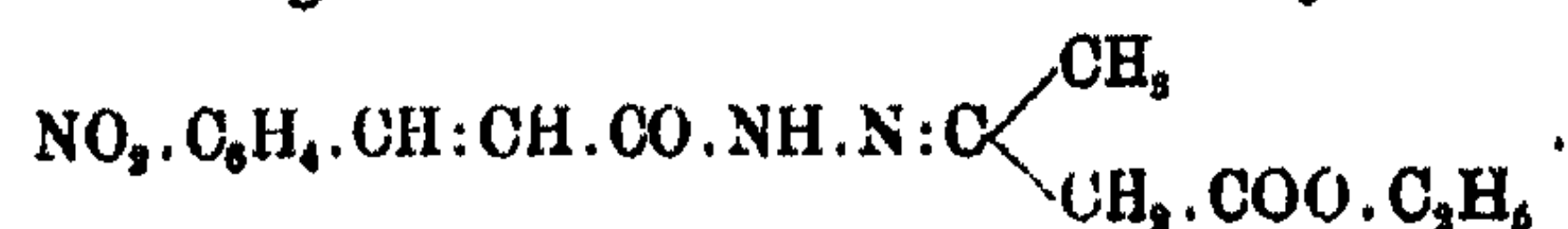
Benzoyl-m-nitrozimtsäurehydrazid,
NO₂.C₆H₄.CH:CH.CO.NH.NH.CO.C₆H₅.

3 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 12 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst. In die Lösung wird zuerst in der Wärme, dann unter Kühlen HCl-Gas eingeleitet, das entstehende HCl-Salz in der Kälte abgesaugt und dann wieder in Wasser gelöst. Zu der Lösung werden unter Schütteln 2 g Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Nach kurzem Stehen wird der Krystallbrei abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Erhalten 3,4 g. Aus Alkohol krystallisiert die Benzoylverbindung in langgestreckten, rechtwinklig begrenzten großen anisotropen Prismen, die bei 185,5° schmelzen.

0,1658 g gaben 19,6 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ O ₄ N ₃ (Mol. 311,2):		Gefunden:
N	13,50	13,55 %

Acetessigester-m-nitrozimtsäurehydrazid,



3 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 15 g Acetessigester auf dem Wasserbade 20 Minuten erwärmt. Nach zweitägigem Stehen unter öfterem Reiben mit dem Glasstab erstarrt das Gemisch in filzigen weißen Nadeln, die bei 67,5° schmelzen. Die Substanz wird mit äußerst wenig Alkohol und Äther nachgewaschen. Erhalten 0,6 g. Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich.

Nach Einengen der Mutterlauge ergab sich noch eine weitere Krystallisation.

0,1620 g (Rohprodukt) gaben 17,8 ccm N bei 14° und 752,2 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ O ₄ N ₃ (Mol. 319,25):		Gefunden:
N	13,14	12,73 %

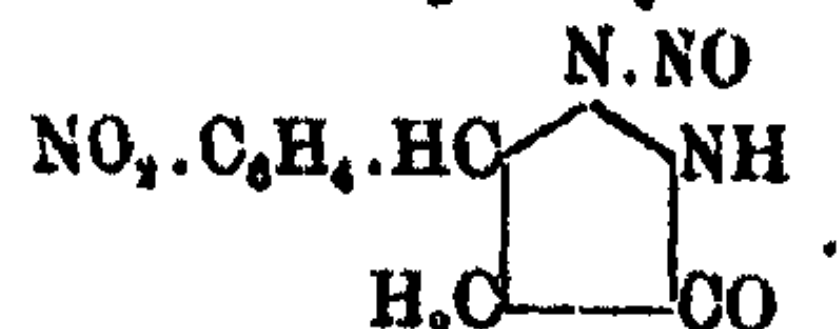
m-Nitrocinnamyl-phenyl-thiosemicarbazid,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

3,1 g m-Nitrozimtsäurehydrazid werden in 15 ccm absolutem Alkohol in der Siedehitze gelöst und mit 2 g Phenylsenföhl in 5 ccm Alkohol versetzt, worauf man kürzere Zeit gelinde erwärmt. Nach eintägigem Stehen erstarrt die Masse in schwach gelben Tafeln von unregelmäßigem Bruch. Das mit Alkohol und Äther nachgewaschene Rohprodukt (4 g) wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 147°. Der Körper ist leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in Wasser.

0,2087 g gaben 30,0 ccm N bei 17° und 753,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ (Mol. 342,28): Gefunden:
 N 16,37 16,45 %.

1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon,



4,8 g m-Nitrozimtsäurehydrazid-chlorhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst und unter guter Eis-Kochsalzkühlung mit der berechneten Menge Nitrit (in 30 ccm Wasser gelöst) unter vorsichtigem, tropfenweisem Zusatz diazotiert. Schon die ersten Tropfen der Nitritlösung scheiden einen flockigen Niederschlag ab. Nach weiterem Zusatz der Nitritlösung vermehrt sich der hellgelbe Niederschlag schnell. Sobald salpetrige Säure nachweisbar, läßt man die Lösung noch kurze Zeit kalt stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther aus. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete, ganz schwach gelbe Krystallmasse schmilzt bei 107—108° unter Zersetzen. Erhalten 3,9 g. Der Körper ist in verdünnter Natronlauge oder Ammoniak in der Kälte löslich und wird durch verdünnte Säuren auch aus der abgekühlten Lösung harzig wieder abgeschieden. Beim Erhitzen in Wasser schäumt das Produkt lebhaft auf unter Entwicklung brauner Dämpfe. Die Lösung färbt sich braun und scheidet harzige Massen aus, die mit dem Ausgangsstoff nicht identisch sind. In siedendem Alkohol tritt eine analoge Zersetzung ein.

Wenn man dagegen die fein gepulverte Substanz in den siedenden Alkohol einträgt und nach sofortigem Filtrieren,

ohne weiter zu erhitzen, erkalten läßt, erhält man sie krystallin von unverändertem Schmp. 108° .

1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon bildet gelbe, feine prismatische Täfelchen vom Schmp. 108° , in Äther fast unlöslich.

0,1541 g gaben 31,5 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_4N_4$ (Mol. 286,15):		Gefunden:
C	45,75	46,08 %
H	3,41	3,99 „
N	28,78	28,71 „

Ammoniumsalz. 2,5 g Nitrosopyrazolidon werden mit 10 ccm Wasser verrieben und mit 7 ccm 10 prozent. Ammoniak versetzt. Es tritt sofort Lösung ein. Die schwach gelbbraune Flüssigkeit wird filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure 1—2 Tage stehen gelassen. Es scheidet sich ein dunkelgelb bis braun gefärbter Rückstand ab. Die vollständig getrocknete und gepulverte Substanz wird vorsichtig aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich das Ammonsalz in bräunlichen, schönen anisotropen, meist rechtwinklig begrenzten Tafeln vom Schmp. 146° abscheidet. Erhalten 2,7 g.

0,1224 g gaben 29,75 ccm N bei 16° und 758,6 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_4$ (Mol. 258,2):		Gefunden:
N	27,67	27,59 %

Silbersalz. 5,1 g des Ammoniumsalzes werden in 150 ccm Wasser gelöst und filtriert. Dazu werden 3,4 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser langsam hinzugegeben. Das Silbersalz fällt in schwach orange gefärbten, sich zusammenballenden Flocken aus. Es wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Salz dunkelt am Licht nach. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bleiben 5,4 g. Das Salz verbrennt, ohne besonders zu verpuffen. Im Kapillarrohr färbt es sich bei 120° braun, wird bei 130° schwarz und schmilzt unter Zersetzung bei $134-135^{\circ}$.

Die Analysen ergeben einen zu geringen Silbergehalt, wie dies oft bei den Silbersalzen nicht eigentlicher Carbonsäuren der Fall ist.

0,1880 g gaben geglüht 0,0378 g Ag.

0,2832 g „ „ 0,0800 g Ag.

Berechnet für $C_9H_7O_4N_4Ag$ (Mol. 343,0):		Gefunden:
Ag	31,4	28,12 28,25 %

Bariumsalz. 2,5 g des Ammoniumsalzes werden in 100 ccm Wasser gelöst und nach dem Filtrieren mit 1,2 g Bariumchlorid (in 20 ccm Wasser gelöst) versetzt. Es setzt sich sofort ein aus schwach gelblichen, winzigen Täfelchen bestehender Niederschlag ab, der nach einigem Stehen abgesaugt wird. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz verglimmt auf dem Platinblech unter lebhaftem Funkensprühen ohne zu schmelzen. Im Kapillarrohr sintert das Salz bei 260°, färbt sich zunächst braun und verkohlt bei 300°.

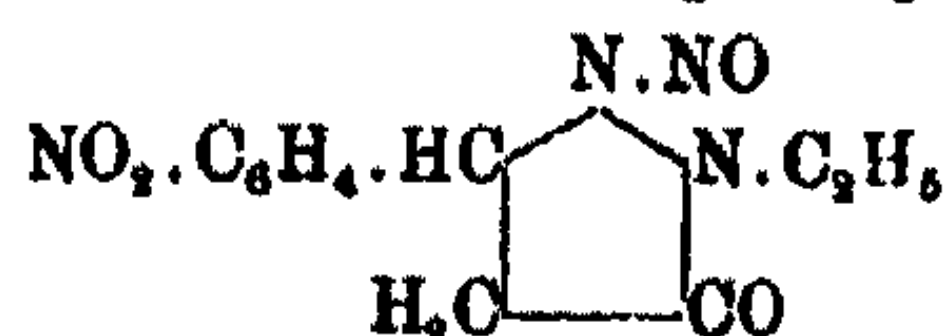
0,7066 g gaben 0,2605 g BaSO₄.

0,4256 g „ 0,1568 g BaSO₄.

Ber. für C₁₈H₁₄O₆N₂Ba, H₂O (Mol. 625,67): Gefunden:
Ba 21,96 21,70 21,68 %.

Versetzt man die Lösung des Ammonsalzes mit FeCl₃, so scheidet sich ein rotbraunes Eisensalz aus. Kupfersulfat fällt ein blaugrünes Kupfersalz. Beide Salze wurden nicht weiter untersucht.

1-Nitroso-2-äthyl-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon.



3,4 g Silbersalz werden mit 2 g Jodäthyl in 50 ccm absolutem Äther 5 Stunden unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten. Dann wird das Gemisch von Jodsilber und der entstandenen Äthylverbindung abgenutscht und mit Äther ausgewaschen. Man kocht zunächst mit 50 ccm absolutem Alkohol, dann noch zweimal mit je 20 ccm absolutem Alkohol aus. Aus den Filtraten schieden sich 2 g schwach graue Krystallmassen vom Schmp. 168° ab.

Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man das 1-Nitroso-2-äthyl-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon in lang rechteckigen Tafeln von demselben Schmelzpunkt. Es ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol oder in Äther wenig löslich.

0,1441 g gaben 26,65 ccm N bei 16° und 753,5 mm.

Berechnet für C₁₁H₁₃O₄N₂ (Mol. 264,2): Gefunden:
N 21,21 21,27 %.

Additionsprodukt von Pikrinsäure an das Ammonsalz des 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidons.

Gibt man eine Lösung von 1,2 g Ammonsalz zu einer solchen von 1,5 g Pikrinsäure in 25 ccm Alkohol, so scheiden sich nach eintägigem Stehen hellgelbe Krystalle dieser Pikrinsäureverbindung aus. Abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen schmilzt die Substanz bei 107—108°. Durch Umkrystallisation aus Alkohol oder aus Wasser wird der Schmelzpunkt nicht verändert. Erhalten 1,2 g.

Aus der Mutterlauge scheiden sich nach längerem Stehen noch beträchtliche Mengen ab. Das Pikrat bildet gelbe, tafelförmige Krystalle.

0,1715 g gaben 85,6 ccm N bei 20,5° und 748,6 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_{11}N_3$ (Mol. 482,27): Gefunden:
N 28,24 28,23 %.

3-m-Nitrophenyl-4-brom-5-pyrazolon. 2,5 g 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon werden feingepulvert in 20 ccm Eisessig, der bis zum Beginn der Krystallausscheidung gekühlt ist, eingetragen. Unter weiterer guter Kühlung werden 2,5 g Brom, in 5 ccm Eisessig gelöst, unter Rühren allmählich zugegeben. Die Mischung erstarrt unter langsamer Entwicklung von Stickoxyden zu einem dichten Krystallbrei, der abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Erhalten 1,2 g.

3-m-Nitrophenyl-4-brom-5-pyrazolon krystallisiert aus 40 ccm 66 prozent. Alkohol in großen gelben, anisotropen Tafeln, welche bei 188° unscharf schmelzen. Durch Umkrystallisieren wird der Schmelzpunkt nicht verändert.

0,1568 g gaben (nach Carius) 0,1052 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_6O_2N_2Br$ (Mol. 284,04): Gefunden:
Br 28,18 28,55 %.

3-m-Nitrophenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon. 2 g 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon wurden mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (14,3%) bis zur Lösung gekocht. Unter Aufschäumen nimmt die Flüssigkeit einen orange-farbenen Ton an. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der heiß filtrierten Lösung Büschel dunkelorange gefärbter Nadeln aus, die bei 217° schmelzen. Der Schmelzpunkt veränderte

sich nicht durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol. Erhalten 0,5 g.

Der gleiche Körper wird gewonnen, wenn man 3 g Pyrazolidon längere Zeit in 60 ccm absolutem Alkohol ohne Zusatz von Schwefelsäure kocht. Schmp. 217°. Erhalten 2 g. Der Mischschmelzpunkt beider Produkte war der gleiche.

3-m-Nitrophenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon krystallisiert aus heißem Wasser in schönen, orangefarbenen, seidigen Nadeln und ist im Gegensatz zum 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon äußerst beständig. Es löst sich in Natronlauge und Ammoniak bei gelindem Erwärmen. Säuren fallen aus der Lösung die unzersetzte Verbindung in orangegelben Flocken wieder aus.

Benzalverbindung des m-Nitrozimtsäurehydrazids II vom Schmp. 198°.

Diese Benzalverbindung wurde aus dem in kleinen Mengen neben dem eigentlichen m-Nitrozimtsäurehydrazid I vom Schmp. 139° entstandenen Hydrazid II vom Schmp. 198° unter den gleichen Bedingungen gefällt. Sie bildete winzige anisotrope Prismen und schmolz bei 184°, während die des Hydrazids I bei 206,5° schmilzt.

Salzsaures Salz des m-Nitrozimtsäurehydrazids II vom Schmp. 198°.

0,2 g desselben Hydrazids vom Schmp. 198° wurden in absolutem Alkohol gelöst. Leitet man in diese Lösung trockenes HCl-Gas ein, oder versetzt sie mit dem gleichen Volumen trockener ätherischer Salzsäure, so fällt unter Selbsterwärmung das salzsaure Salz dieses Hydrazids II krystallinisch aus. Dieses Salz bildet farblose, fein verschlungene anisotrope Fäden vom Schmp. 256° unter Zersetzung, während das Chlorhydrat des Hydrazids I aus dicken, zusammengewachsenen Tafelchen besteht und bei 212° schmilzt.

3,185 mg gaben 0,4 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_3Cl$ (Mol. 248):	Gefunden:
N	17,28
	17,05 %.

m-Nitrozimtsäurehydrazid (II).



168. Über das Azid der m-Nitrozimtsäure.

Von

Theodor Curtius und Erwin Kenngott.

(Eingegangen am 1. Oktober 1923.)

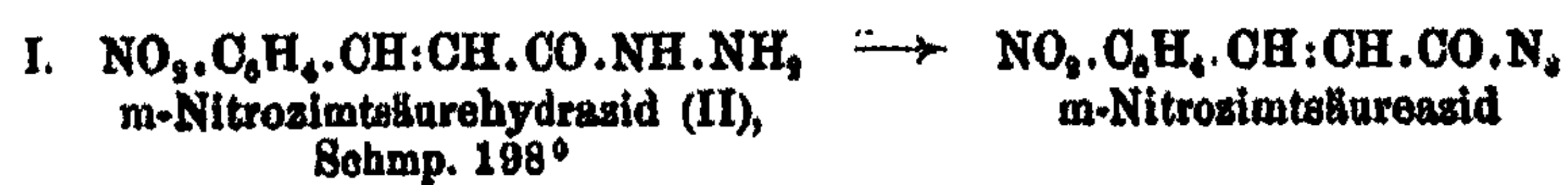
Th. Curtius und P. A. Bleicher¹⁾ haben aus m-Nitrozimtsäure und Hydrazinhydrat zwei m-Nitrozimtsäurehydrazide von der Zusammensetzung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ erhalten, und zwar bei weitem in der Hauptmenge ein Hydrazid (I) vom Schmp. 139°, und daneben ein isomeres Hydrazid (II) vom Schmp. 198°. Das Hydrazid (I) lieferte mit salpetriger Säure analog den Untersuchungen von E. Muckermann²⁾ über das Zimtsäurehydrazid sofort unter Ringschluß 1-Nitro-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon, welches dann nach allen Richtungen weiter untersucht wurde.

Wir haben nun das in geringer Menge bei dieser Reaktion entstehende m-Nitrozimtsäurehydrazid (II) ebenfalls auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht und gefunden, daß aus demselben in der Tat das echte Azid der m-Nitrozimtsäure erhalten wird. Von diesem Hydrazid (II) ausgehend konnten wir über das bisher nicht darstellbare m-Nitrozimtsäureazid den Abbau der m-Nitrozimtsäure zum m-Nitrophenylacetaldehyd durchführen, indem wir aus dem Azid zunächst das von R. A. Weermann³⁾ auf anderem Wege schon erhaltene Urethan, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3$, gewannen. Dieses lieferte bei der Hydrolyse m-Nitrophenylacetaldehyd. Der Prozeß vollzieht sich nach dem Bilde:

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung von Th. Curtius u. P. A. Bleicher, Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetrigsäure.

²⁾ Dies. Journ. [2] 83, 518 (1911).

³⁾ R. A. Weermann, Chem. Zentralbl. II, 1894 (1918); Ann. Chem. 401, 16 (1918).



Beschreibung der Versuche.

m-Nitrozimtsäureazid, $\text{NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH.CO.N}_3$.

Die Angaben von Th. Curtius und P. A. Bleicher¹⁾ über die Darstellung des m-Nitrozimtsäurehydrazids (II) haben wir unter Verbesserung der Ausbeute dahin abgeändert, daß m-Nitrozimtsäureester mit wasserfreiem Hydrazin bei Zimmertemperatur bis zur Lösung geschüttelt wurde. Das erhaltene Gemisch der beiden Hydrazide (I) und (II) wurde, wie von Th. Curtius und P. A. Bleicher beschrieben, getrennt. Das Hydrazid (II), Schmp. 198°, bleibt in warmem Wasser unlöslich zurück.

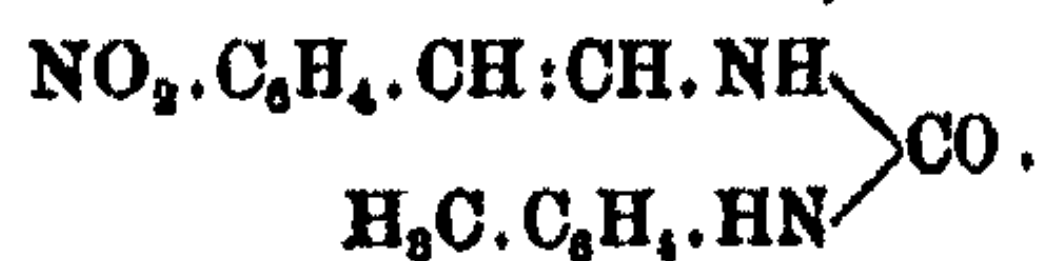
Zur Darstellung des Azids wurden 1 g Hydrazid (II) in warmem Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und 0,6 g Natriumnitrit in wäßriger Lösung zugegeben. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ohne Gasentwicklung ein flockiger, farbloser Körper aus, der beim Schütteln in die Ätherlösung geht. Aus letzterer krystallisiert das Azid in farblosen Rhomben, die bei 117—118° unter Gasentwicklung schmelzen und auf dem Spatel verpuffen. Ausbeute 0,8 g = 75,9% der Theorie. Das Azid ist unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser, löslich in Chloroform und Äther. Nach dem Erwärmen mit Alkali und nachherigem Ansäuern wird Stickwasserstoff abgespalten. Im Rückstand verbleiben feine Nadeln der m-Nitrozimtsäure vom Schmp. 196°. Das Azid der m-Nitrozimtsäure ist sehr beständig. Zweckmäßig nimmt man das Azid bei der Dar-

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

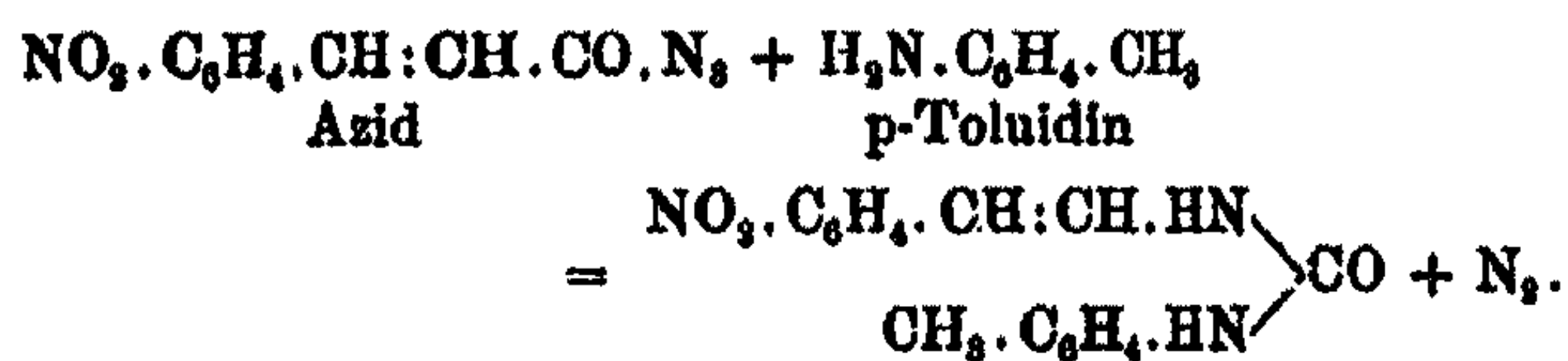
stellung nicht mit Äther auf, sondern saugt ab und wäscht mit Eiswasser aus. Auch aus dem von Th. Curtius und P.A. Bleicher schon beschriebenen Chlorhydrat des Hydrazids (II) wird derselbe Körper durch Nitritlösung gefällt.

Beweise für die normale Konstitution des m-Nitrozimtsäureazids.

Harnstoffderivat durch Einwirkung von p-Toluidin auf das Azid,



Das Azid wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge p-Toluidin auf dem Wasserbade erwärmt:



Die Lösung färbt sich gelb und wird durch Wasser flockig gelb gefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den m-Nitrozimtsäure-p-tolylharnstoff in feinen hellgelben, langen, büschelartig gruppierten, schwach anisotropen Nadeln vom Schmp. 213—214°.

2,110 mg gaben 0,259 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (297):	Gefunden:
N ₂ 14,17	14,07 %.

Verkochung des Azids mit Wasser.

Digiert man m-Nitrozimtsäureazid längere Zeit mit Wasser, so erhält man unter N₂- und CO₂-Entwicklung einen nahezu farblosen Körper vom Schmp. 186°, wahrscheinlich einen Harnstoff, der noch nicht weiter untersucht wurde.

Verkochung des Azids mit Methylalkohol.

Methylurethan der m-Nitrozimtsäure,
NO₂·C₆H₄·CH:CH·NH·COOCH₃.

1 g Azid wurde mit 40 ccm absolutem Methylalkohol 4 Stunden am Verdrängungsapparat verkocht. Es hatten sich

70 ccm Stickstoff abgespalten. Die alkoholische Lösung wird eingeeengt; das Urethan wurde mit etwas Wasser als citronengelber Körper ausgefällt. Erhalten 0,7 g = 68,7% der Theorie.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man das Urethan in gelben, an den Enden zugespitzten anisotropen Nadeln vom Schmp. 140°. Das Urethan stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von R. A. Weermann¹⁾ dargestellten überein.

- I. 3,492 mg gaben 0,860 ccm N bei 19° und 751 mm.
 II. 3,970 mg „ 0,400 ccm N bei 18° „ 751 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_{10}N_2O_4$ (222):		I.	II.
N ₂	12,61	11,91	11,70 %.

Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte aus dem Urethan m-Nitrophenylacetaldehyd¹⁾ in geringer Menge isoliert werden. Da derselbe mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist und leicht Verharzung erleidet, verdünnt man zweckmäßig die Lösung des hydrolysierten Urethans mit viel Wasser, fügt Natriumacetat zu und versetzt mit m-Nitrobenzhydrazid, in wenig heißem Alkohol gelöst, unter Umschütteln. Allmählich scheidet sich das Kondensationsprodukt des Aldehyds mit m-Nitrobenzhydrazid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CH:N.NH.CO.C_6H_4.NO_2$, als farbloser Niederschlag aus.

- 2,886 mg gaben 0,411 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O_6$ (328):		Gefunden:
N ₂	17,07	16,96 %.

Dasselbe krystallisiert in winzigen Stäbchen, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert bei 173° schmelzen.

Eine Umwandlung der beiden m-Nitrozimtsäurehydrazide (I) und (II) ineinander konnte weder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, noch durch Erwärmen in alkoholischer Lösung, noch unter Druck erzielt werden.

¹⁾ R. A. Weermann, a. a. O.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest.

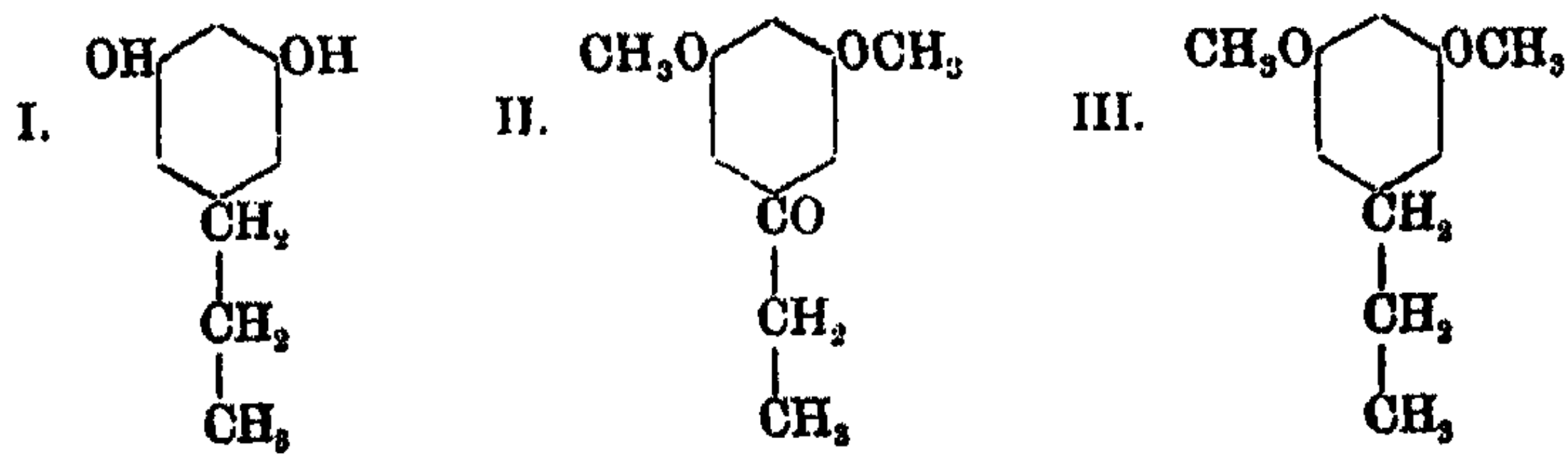
Die Synthese des Metadimethoxyphenyläthyl- und
-methylketons.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 11. Oktober 1923.)

Aus *Evernia divaricata* hatte O. Hesse¹⁾ ein neues Phenol isoliert, das er Divarin nannte und dem er die folgende Konstitutionsformel (I) zuerteilte:



Vor kurzem teilte ich²⁾ die Synthese des Metadimethoxyphenyläthylketons (II) aus Metadimethoxybenzoylchlorid und Zinkäthyljodid, sowie dessen Reduktion zum Dimethyldivarin (III) mit. Für die Weiterführung der Arbeit bedurfte es einer Synthese, die bessere Ausbeuten lieferte. Zu diesem Zwecke kondensierte ich Metadimethoxybenzoesäuremethylester nach der Claisenschen Methode mit essigsaurem Äthyl bei Gegenwart von metallischem Natrium und erhielt so den Metadimethoxybenzoylessigester. Diese Verbindung wurde mit Natriumalkoholat und Jodmethyl in Metadimethoxymethylbenzoylessigester übergeführt. Erhitzt man letztere Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht in guter Ausbeute das

¹⁾ Dies. Journ. [2] 83, 42 (1911).

²⁾ Dies. Journ. [2] 103, 891 (1922).

Metadimethoxyphenyläthylketon. Durch Ketonspaltung der Metadimethoxybenzoylessigsäure wurde das bisher unbekannte Metadimethoxyphenylmethylketon erhalten. Ich versuchte auch, aus dem vor einigen Jahren von mir¹⁾ dargestellten Metadimethoxybenzaldehyd direkt zum Dimethyldivarin zu gelangen, indem ich Metadimethoxybenzaldehyd nach der Perkinschen Reaktion mit propionsaurem Natrium in Gegenwart von Propionsäureanhydrid zu Metadimethoxy- α -methylzimtsäure kondensierte. Versuche, durch Kohlensäureabspaltung daraus das Metadimethoxypropenylbenzol zu gewinnen, schlugen fehl. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde aus dem Metadimethoxybenzaldehyd und Äthylmagnesiumjodid nach Grignard das Metadimethoxyphenyläthylcarbinol erhalten. Es gelang auch, durch überschüssiges Äthylmagnesiumjodid daraus unter Wasserabspaltung das Metadimethoxypropenylbenzol darzustellen; diese Verbindung polymerisierte sich aber sehr rasch.

Experimenteller Teil.

Metadimethoxybenzoylessigester.

Metadimethoxybenzoesäure wurde in der früher angegebenen Weise¹⁾ dargestellt und durch 8 stündiges Kochen mit Methylalkohol und Salzsäuregas verestert. Der durch Destillation gereinigte Ester siedete bei 279—280° (B. 772 mm). 54,6 g Ester wurden mit 25 g essigsäurem Äthyl und 6,7 g Natriumdraht 16 Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Einleitung der Reaktion wurden 2 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt. Schließlich wurde die Reaktionsmasse mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die alkalische Flüssigkeit wurde unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich das Kondensationsprodukt abschied. Der ätherische Auszug wurde zur Entfernung des darin gelösten Metadimethoxybenzoylessigesters öfter mit ganz verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, sämtliche alkalischen Auszüge angesäuert, mit der Hauptmenge vereinigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der bei der Reaktion durch Verseifung entstandenen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 87, 408 (1918).

Metadimethoxyphenyläthyl- und -methylketon. 105

Metadimethoxybenzoesäure zweimal mit konzentrierter Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ 25 g vakuumtrockenen Metadimethoxybenzoylessigester.

0,1585 g gaben 0,8475 g CO_2 und 0,0891 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$:		Gefunden:
C	81,90	81,73 %
H	6,34	6,44 „

Leicht lösliches, schwach gelb gefärbtes Öl, das zur weiteren Charakterisierung in ein Pyrazolonderivat übergeführt wurde.

1 g Ester wurde in 20 ccm 50 Prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsäuren Lösung von 1 g Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Kondensationsprodukt aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 153—154° schmolz.

0,1534 g gaben 0,8860 g CO_2 und 0,0759 g H_2O .

0,1886 g „ 12,7 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$:		Gefunden:
C	68,91	68,57 %
H	5,40	5,49 „
N	9,45	9,59 „

Metadimethoxyphenyläthylketon.

13,7 g Metadimethoxybenzoylessigester wurden in 30 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und unter guter Kühlung mit einer kalten Lösung von 1,3 g Natrium in 30 ccm Alkohol versetzt. Hierauf wurde eine alkoholische Lösung von 40 g Jodmethyl hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der ölige Metadimethoxymethylbenzoylessigester wurde zur Ketonspaltung 18 Stunden lang am Rückflußkühler mit 25 Prozent. Schwefelsäure (200 ccm) erwärmt. Hierauf wird die Reaktionsflüssigkeit mit Äther extrahiert, die Lösung zweimal mit verdünnter Natronlauge, dann mit einer Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Öl

wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Der Sdp.₁₆ 170 bis 172° lag etwas höher¹⁾ als früher angegeben. Ausbeute 6,5 g. Farblose Nadeln aus Petroläther; Schmp. 34—35°.

0,1586 g gaben 0,8958 g CO₂ und 0,1054 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₃ :		Gefunden:
C	68,04	67,71 %
H	7,21	7,81 „

Das Keton liefert in essigsaurer Lösung mit Nitrophenylhydrazin ein schwer krystallisierendes Hydrazon. Besser zur Identifizierung eignet sich das Semicarbazon. 1 g Keton wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat- und 1,2 g Natriumacetat unter Rückfluß auf dem Wasserbade 3 Stunden lang erwärmt. Das mit viel Wasser ausgeschiedene Semicarbazon wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 130—131°.

0,1640 g gaben 23,9 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₇ O ₃ N ₂ :		Gefunden:
N	16,7	16,6 %

Metadimethoxyphenylmethylketon.

38 g Metadimethoxybenzoylessigester wurden mit 400 ccm 25 prozent. Schwefelsäure 9 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung zweimal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Keton wurde fraktioniert destilliert, wobei die Substanz in der Vorlage bald erstarrte. Farblose Nadeln aus Petroläther. Schmp. 42—43°; Sdp.₁₀ 151—152°; Ausbeute 11,7 g.

0,1618 g gaben 0,8987 g CO₂ und 0,0980 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
C	68,66	68,52 %
H	6,66	6,74 „

Das Keton ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien.

Zur Charakterisierung der Verbindung eignet sich sehr das p-Nitrophenylhydrazon. 1 g des Ketons wurden in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, mit einer essigsäuren (20 ccm

¹⁾ A. a. O.

Metadimethoxyphenyläthyl- und -methylketon. 107

50 Prozent.) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt und kurze Zeit erwärmt. Aus 50 Prozent. Essigsäure umkrystallisiert bildet es rotgelbe Nadeln, Schmp. 157—158°.

0,1468 g gaben 17,3 ccm N bei 16° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O_4$:	Gefunden:
N 18,50	18,41 %.

Semicarbazon: Darstellung wie bei dem Äthylketon. Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 186—187°.

0,1642 g gaben 25,2 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N 17,7	17,46 %.

Metadimethoxyphenyläthylcarbinol.

Zu einer aus 75 g Jodäthyl, 12 g Magnesium und 200 ccm Äther dargestellten Grignardschen Lösung wurden unter Kühlung nach und nach eine ätherische Lösung (100 ccm) von 26,5 g Metadimethoxybenzaldehyd hinzugefügt. Die Lösung wurde noch 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Reaktionsmasse wurde ausgeäthert, zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit einer Natriumthiosulfatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das ölige Produkt wurde fraktioniert destilliert. Sdp.₁₂ 170—171°. Ausbeute 23,6 g.

0,1660 g gaben 0,8978 g CO₂ und 0,1192 g H₂O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C 85,84	85,86 %
H 7,92	7,97 „

Phenylurethanderivat: 1 g des sek. Alkohols wurden in 30 ccm Ligroin gelöst, mit 0,6 g Phenylisocyanat versetzt und eine Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich das Urethan in farblosen Blättchen aus, die aus heißem Ligroin umkrystallisiert wurden. Schmp. 86—87°.

0,1619 g gaben 6,45 ccm N bei 16° und 762 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{21}O_2N$:	Gefunden:
N 4,44	4,63 %.

Destilliert man bei der Grignardschen Synthese nach Beendigung der Einwirkung des Aldehyds auf die Äthyl-

magnesiumjodidlösung den Überschuß des Äthers ab, so tritt Wasserabspaltung ein und es entsteht das Metadimethoxypropenylbenzol. Nach dem Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser wurde mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert destilliert. Schon während der Destillation polymerisierte sich das anfangs flüssige Metadimethoxypropenylbenzol zu einem festen Produkt.

Metadimethoxy- α -methylzimtsäure.

8 g Metadimethoxybenzaldehyd, 12 g Propionsäureanhydrid und 4,5 g frisch entwässertes Natriumpropionat wurden 7 Stunden lang im Bombenrohre auf 150—160° erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Anhydrids durch Wasserdampf wurde der Kolbenrückstand in verdünnter Sodalösung gelöst, von wenig schmierigen Körpern abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Die Säure wurde aus Benzol und Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 153—154°. Ausbeute 6,3 g.

0,1494 g gaben 0,8547 g CO₂ und 0,0856 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	64,86	64,73 %
H	6,30	6,86 „

Zur Kohlensäureabspaltung wurde die Säure zunächst der Destillation unterworfen, wobei die Substanz fast unzersetzt übergeht. Desgleichen waren verschiedene Versuche, aus dem Calciumsalz der Säure durch trockene Destillation zum Metadimethoxypropenylbenzol zu gelangen, resultatlos, da nur ganz geringe Mengen eines Öles überdestillierten und der größte Teil der Substanz vollkommen verkohlte.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

**Über die Kondensation des Acetylen mit Ammoniak
bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.**

Von

A. E. Tschitschibabin und P. A. Moschkin.

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Die Kondensationsversuche von Acetylen mit Ammoniak haben wir schon Anfang 1914 angefangen, und die ersten Ergebnisse wurden in der Abhandlung von Tschitschibabin: „Über die Synthese mit Hilfe des Acetylen“ im Jahre 1915 veröffentlicht.¹⁾ Die ungünstigen Umstände der letzten Zeit verzögerten die ausführlichere Veröffentlichung der Resultate, und erst vor kurzem konnten wir an die gründliche Bearbeitung des seit längerer Zeit angesammelten experimentellen Materials herantreten.

Wie in der zitierten Abhandlung von Tschitschibabin schon angegeben wurde, veranlaßte uns die Bildung der kleinen Mengen von Aldehydammoniak bei der Kondensation des Acetylen mit Ammoniak eine tiefgehende Analogie zwischen Reaktionen des Acetylen einerseits und des Acetaldehyds andererseits anzunehmen. Diese Voraussetzung wurde bei eingehender Untersuchung der bei diesen Reaktionen erhaltenen Pyridinbasen völlig bestätigt.

In vorliegender Abhandlung beschreiben wir genauer die Resultate der Untersuchung der sich bei Acetylenkondensation bildenden Pyridinbasen.

Experimenteller Teil.

Die Kondensation wurde in einem mit Aluminiumoxyd gefüllten Verbrennungsrohr ausgeführt. Das Rohr wurde in

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 47, 704 (1915).

110 A. E. Tschitschibabin u. P. A. Moschkin:

einem hinreichend weiten Eisenrohr befestigt. Die Temperatur wurde mittels Thermometer gemessen, die in den Bohrungen des Eisenrohres steckten. Das Eisenrohr wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzt.

Für Kondensationsreaktionen mit Acetylen sind die Eigenschaften der Kontaksubstanz sehr wichtig. Als beste erwies sich Aluminiumoxyd, das durch Fällung heißer Lösungen von Aluminiumsalzen mit dem Ammoniak erhalten, sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen und erst bei 100°, dann bei 300 bis 400° entwässert wurde. Für unsere Kondensationszwecke gut geeignete Präparate von Aluminiumoxyd bilden halbdurchsichtige Körner, die beim leichten Drücken nicht in Pulver zerfallen. Ein geringer Gehalt an Eisenoxyd scheint die Kontaktwirkung nicht zu beeinträchtigen.

Acetylen und Ammoniak wurden gleichzeitig durch das mit Aluminiumoxyd beschickte Rohr durchgeleitet. Die Reaktion läßt sich schon bei etwa 350°, bei dem besten Kontakt sogar bei 300° nachweisen, bei 400–425° geht sie wesentlich schneller vor sich. Die Kondensation verläuft viel langsamer, als mit Aldehyden. Je nach der Qualität der Kontaksubstanz konnten wir 20 bis 60 g des Kondensats erhalten. Das Kondensat wurde in einem Kühler verflüssigt und dann in einem Kolben gesammelt, an den sich eine Waschflasche mit Wasser und dann ein Gasometer anschloß. Beim langsamen Durchleiten der Gase wurde im Gasometer ein mit nichtleuchtender Flamme brennendes Gas gesammelt, das fast ausschließlich aus Wasserstoff bestand und höchstens Spuren von Acetylen enthielt.

Am Anfang ist das Kondensat fast farblos; mit der Zeit wird es immer dunkler. Wenn die Reaktion für längere Zeit unterbrochen wird, so färbt sich das Kondensat dann schon sehr dunkel. Meistens war es schon nach 3 Tagen nötig, das Aluminiumoxyd zu erneuern. Das verbrauchte Aluminiumoxyd kann nach vorsichtigem Glühen in einem Porzellantiegel wiederum als Kontaksubstanz verwendet werden.

Wenn der Katalysator schlechter zu arbeiten anfing, bemerkte man im Kühler die Bildung von Aldehydammoniakkrystallen.

In verhältnismäßig großem Maßstab wurde die Reaktion von uns dreimal ausgeführt. Die zwei ersten Versuche dienten

Kondensation des Acetylens mit Ammoniak. 111

uns zur Orientierung und zum Ausarbeiten der Untersuchungsmethoden.

Bei dem dritten Versuch wurden 682 g des Kondensats vom spez. Gew. 0,9354 bei 20° erhalten. Die Reaktion wurde bei 400—425° durchgeführt.

Das Kondensat wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die abgeschiedene Schicht von neutralen Produkten wurde abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Äther extrahiert. Die neutralen Produkte wurden in ätherischer Lösung mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und das übrig bleibende grünliche Öl fraktioniert.

Die salzsaure Lösung wurde mit Natriumnitritlösung versetzt. Dabei bildete sich eine kleine Menge von ölförmigen Nitrosaminen, die in Äther aufgenommen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurden. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Öl.

Die wäßrige Lösung wurde mit Ätznatron übersättigt und die ausgeschiedenen tertiären Basen mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat wurde mit Pottasche gesättigt und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Bariumoxyd getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Neutrale Produkte. Bei der Destillation der neutralen Produkte wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. 100—120° . . .	12,8 g	IV. 170—200° . . .	13,8 g
II. 120—140° . . .	16,5 g	V. 200—210° . . .	8,9 g
III. 140—170° . . .	14,9 g		

Außerdem bei vermindertem Druck (7—10 mm):

VI. 104—115° . . .	4,1 g	IX. 160—180° . . .	4,4 g
VII. 115—140° . . .	10,3 g	X. 180—210° . . .	18,2 g
VIII. 140—160° . . .	9,2 g	XI. 210—270° . . .	14,8 g

Im ganzen wurden an neutralen Produkten 127,9 g und eine kleine Menge eines dicken, hochsiedenden Harzes erhalten.

Die niedriger siedenden Fraktionen gaben mit Salzsäure und einem Fichtenspan nur eine schwache rote Färbung, dagegen färben die höheren Fraktionen den Fichtenspan intensiv.

Die Fraktionen I und II wurden mit trockenem Ätzkalipulver und mit Natriumamid bei 140—160° (Temperatur des Bades) behandelt. Dabei entwickelte sich Ammoniak und ein Teil des Produktes schied sich als dunkle, in Äther unlösliche

112 A. E. Tschitschibabin u. P. A. Moschkin:

Masse aus; sie lieferte nach dem Waschen mit Äther und anschließender Behandlung mit Wasser ein dunkles Öl, das den Fichtenspan rot färbte. Doch siedete das Produkt in weiten Grenzen bis 270°, und es gelang nicht, auf diese Weise reines Pyrrol auszuscheiden.

Die höher siedenden Fraktionen schieden eine feste Substanz als fettige Schuppen von unangenehmem Geruch aus. Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Äther und Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Sie wurde aus Ligroin und Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, und bildete flache Nadeln vom Schmp. 110–111°, die sogar mit Ligroindämpfen sehr flüchtig sind.

Die Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 16,7% N; ausführlicher wurde die Substanz bisher nicht untersucht.

Anscheinend wurde bei diesem Versuch der größte Teil des Pyrrols — wahrscheinlich durch die Einwirkung der Salzsäure — verändert, da bei einem der früheren Versuche die niedrig siedende neutrale Fraktion, die der Salzsäure nicht unterworfen war, nach der Behandlung mit Natriumamid usw. eine kleine Menge von Substanz gab, die den charakteristischen Geruch des Pyrrols hatte, bei 130–135° siedete, mit Fichtenspan und mit Isatin die dem Pyrrol eigentümlichen Färbungen aufwies und mit verdünnten Säuren ein amorphes rotes Pulver (Pyrrolrot) bildete.

Eine noch größere Menge der Substanz von den Eigenschaften des Pyrrols wurde aus dem Kondensationsprodukt von Acetylen mit Ammoniak bei Gegenwart von Eisenoxyd als Katalysator erhalten. Die Versuche, aus der Fraktion 140 bis 160° bei 7 mm das Indol auszuscheiden, ergaben auch Substanzen mit weiten Siedegrenzen, die jedenfalls eine intensive rote Färbung mit Fichtenspan zeigten.

Sekundäre Basen. Nach dem Abdampfen des Äthers aus den Lösungen der mit salpetriger Säure behandelten Produkte hinterblieben 37,4 g an ölförmigen Nitrosaminen, die bis jetzt noch nicht untersucht wurden.

Die Untersuchung der Pyridinbasen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden die tertiären Basen der mehrmaligen fraktionierten Destillation mit De-

Kondensation des Acetylens mit Ammoniak. 113

phlegmator unterworfen. Es wurden dabei folgende Fraktionen aufgefangen:

I. 100—124° 0,8 g	VI. 160—170° 6,1 g
II. 124—134° 82,2 g	VII. 170—180° 40,2 g
III. 134—139° 86,6 g	VIII. 180—190° 28,7 g
IV. 139—149° 99,2 g	IX. 190—200° 40,2 g
V. 149—160° 12,6 g	X. Rückstand 6,8 g
Summe 358,4 g	

Außerdem noch höher siedende Fraktionen:

XI. 200—210° 13,5 g	XIII. 230—250° 8,6 g
XII. 210—230° 21,3 g	XIV. Höher siedendes . 21,9 g
Summe 65,8 g	

Die erste kleine Fraktion dieses Versuches wurde zusammen mit den niedrigsten Fraktionen der ersten zwei Versuche in Pikrate verwandelt, wobei die Menge der Pikrinsäure für Pyridin berechnet war. Die Pikrate wurden mehrmals der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol und aus Aceton unterworfen. Dabei zeigte es sich, daß man dann aus verhältnismäßig großen Mengen nur das charakteristische Pikrat des α -Picolins und eine ganz winzige Menge des Pikrats des γ -Picolins gewinnen konnte. Irgendein anderes Pikrat ließ sich nicht nachweisen. Bei Vergleichsversuchen an Gemischen von Pikraten der beiden Picoline mit ein wenig Pyridinpikrat gelang es uns immer, die charakteristischen Nadeln oder Prismen des Pyridinpikrats nachzuweisen, die dicker als die Nadeln des γ -Pikolinpikrats (und β -Collidinpikrats) sind und eine tiefere orange Farbe als γ -Picolinpikrat besitzen. Durch Auslesen dieser Krystalle und nachfolgendes Umkrystallisieren gelang es uns auch immer, das reine Pyridinpikrat vom Schmelzpunkt 164° zu isolieren.

Zur Trennung der Bestandteile der anderen niedrig siedenden Fraktionen benutzten wir von vornherein die fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure in alkoholischen Lösungen, wobei für das Umkrystallisieren der einzelnen Fällungen das Aceton gute Dienste leistete.

Die Basen wurden gewöhnlich in drei Fraktionen gefällt. Die für Picolin berechnete Menge der Pikrinsäure wurde in drei Portionen zugesetzt, und zwar zuerst 20—40%, dann

114 A. E. Tschitschibabin u. P. A. Moschkin:

80—40% und schließlich 30—50%. Bei den Fraktionen, die eine größere Einheitlichkeit vermuten ließen, wurden die ersten Portionen größer gewählt.

Die erste Fällung lieferte gewöhnlich schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Aceton ein ganz einheitliches Pikrat. Aus der acetonischen Mutterlösung erhielt man dann beim Einengen ein Salzgemisch. Die zweite und die dritte Fällung gab beim langsamen Ausscheiden aus heißem Aceton gewöhnlich ein Gemisch von zwei Pikraten: große, schwere, orange Prismen, die einen charakteristischen Pleochroismus besitzen, und hellgelbe, seidenglänzende Nadeln. Diese Gemische werden wie folgt behandelt.

Zur abgesogenen und fast trockenen krystallinischen Masse, in der die Klumpen und Krystallaggregate möglichst vorsichtig mit dem Glasstab zerdrückt wurden, wurde Aceton zugesetzt und die Masse stark durchgeschüttelt. Die leichteren Nadeln ließen sich meistens mit Aceton abschlämmen, während die schweren orangeroten Prismen größtenteils leicht zu Boden fallen. Die beiden Teile wurden für sich aus Aceton umkrystallisiert und dabei meistens sofort in reinem Zustande erhalten. Wenn sich noch Gemische ausschieden, wurde das Abschlämmen wiederholt. Auf dieselbe Weise wurden auch die Krystallgemische aus den Acetonmutterlaugen behandelt.

Völlig rein schmelzen die orange Prismen bei 164° und bilden das Pikrat des α -Picolins. Bei langsamer Krystallisation aus heißem Aceton wird dieses Pikrat in Drusen oder derben prismatischen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Besonders charakteristisch ist sein schöner Pleochroismus. Das Aussehen dieser Krystalle ist so eigentümlich, daß man bei langsamem Krystallisieren, dort wo die Krystalle gut ausgebildet sind, sehr leicht einzelne Krystalle des Pikrats des α -Picolins unter der Masse anderer krystallinischer Pikrate unterscheiden kann.

Das reine Pikrat des γ -Picolins kann bei langsamem Krystallisieren aus heißem Aceton leicht in gelben, seidenglänzenden, zentimeterlangen Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt dieses Pikrats liegt bei 167°.

Aus Fraktionen II, III, IV und V gelang es, auf diese Weise 58—67% der Basen in Form reiner Pikrate zu erhalten.

Kondensation des Acetylens mit Ammoniak. 115

Die Mutterlaugen der Pikrate wurden eingedampft und die ausgefällten Basen mehrmals der fraktionierten Destillation unterworfen und wiederum durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure getrennt. Die gesamte Menge der in reinem Zustande ausgeschiedenen Pikrate entspricht beinahe 80% der rohen Basen.

Die fortgesetzte Krystallisation der Mutterlaugen ließ die Anwesenheit irgendeines anderen Pikrats nicht erkennen. Nur aus Fraktion V konnten wir eine kleine Menge des unten beschriebenen Aldehydkollidinpikrats erhalten.

Die gesamte Menge der Picolinfraktionen beträgt etwa 30% des rohen Kondensats.

Für die Trennung der Basen aus den Kollidin-Fraktionen VI—X, die zusammen etwas mehr als 10% des rohen Kondensats ausmachen, haben wir anfänglich einige von anderen Forschern mitgeteilte Verfahren anzuwenden versucht.

So hat Mohler¹⁾ die Basen durch Versetzen ihrer salzsauren Lösungen mit gelbem Blutlaugensalz getrennt; und zwar hat er die Lösung von 1 Volumen der Basen in 2 Vol. starker Salzsäure mit einer 10prozentigen $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung fraktioniert gefällt. Zuerst fielen quadratische Tafeln und später kleine Prismen aus. Aus beiden Krystallformen wurden die Basen durch Alkalien abgeschieden. Unsere Versuche bestätigten jedoch diese Ergebnisse nicht. Die in dieser Weise erzeugten Niederschläge waren stets Gemische verschiedener Salze.

Knudsen²⁾ hat angegeben, daß beim Versetzen der Basen aus Acetaldehydammoniak mit Pikrinsäure in Gegenwart von viel Wasser das Aldehydkollidin gefällt wird, während in den Mutterlaugen hauptsächlich ein anderes Kollidin (Trimethylpyridin) verbleibt. Auch bei genauem Innehalten der von Knudsen angegebenen Bedingungen erhielten wir immer nur Gemische von Pikraten.

Schließlich versuchten wir noch, die Basen durch fraktionierte Fällung mit Quecksilberchlorid als Quecksilberdoppelsalze zu trennen.³⁾ Aber auch das war erfolglos.

¹⁾ Ber. 21, 1108 (1888).

²⁾ Ber. 28, 1759 (1895).

³⁾ Vgl. Ladenburg, Ann. Chem. 247, 85 (1889); Ahrens, Ber. 29, 2996 (1896).

Somit wendeten wir uns auch in diesem Falle zur fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure; dabei zeigte sich, daß Essigester hier für eine gute Krystallisation der Pikrate geeigneter als Aceton war.

Die Trennung der Basen der Kollidinfraktionen mit Pikrinsäure wurde ebenfalls durch fraktionierte Fällung in alkoholischer Lösung in drei Portionen ausgeführt (erst 30—40%, dann 30% und schließlich der Rest). Die erste Fällung gab ein Pikrat, das schon durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Essigester in reinem Zustande erhalten werden konnte. Bei der zweiten Fällung wurde ein Gemisch von zweierlei Arten Krystalle erhalten, die beim langsamen Erkalten der Lösungen in Essigester sich als feine gelbe Nadeln und als dickere orangegelbe Prismen ausschieden. Die Prismen waren bei weitem nicht so groß und ihre orange Farbe war heller als beim α -Picolinpikrat. Ebenso, wie die Pikrate der beiden Picoline, konnten auch diese Pikrate durch Abschlämmen größtenteils abgeschieden werden. Die beiden Pikrate wurden dann einzeln aus Essigester umkrystallisiert, wobei sie gewöhnlich schon rein erhalten werden konnten. Die dritte Fällung enthielt meistens ein dickliches Öl, das erst bei langem Stehen krystallisierte.

Die aus den Mutterlaugen abgeschiedenen Basen wurden erneut der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure unterworfen und dadurch die Ausbeute an reinen Pikraten verbessert.

Fraktion VI (160—170°) enthielt noch ziemlich viel Picoline. Daneben wurde etwas Aldehydkollidinpikrat abgeschieden.

Fraktion VII (170—180°), 25 g, wurde fraktioniert mit Pikrinsäure (20 g + 20 g + 10 g) gefällt.

Die erste Fällung gab, aus Essigester krystallisiert, ein Gemisch von gelber Nadelwatte und orangen Prismen. Nach der Trennung mittels Schlämmen und Umkrystallisieren wurden 8 g Prismen vom Schmp. 164,5° und ein wenig gelbe Nadeln vom Schmp. 148° erhalten. Die zweite Fällung gab auch ein Gemisch. Die gelben Nadeln vom Schmp. 148—149° (1 g) waren identisch mit den aus der ersten Fällung erhaltenen Nadeln. Die schwereren Nadeln schieden sich beim Umkrystallisieren aus Essigester als goldgelbe Nadeln vom Schmp. 141—142° aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren konnte man sie in

Kondensation des Acetylens mit Ammoniak. 117

großen goldgelben Nadeln erhalten, welche an dem Licht bald braun wurden (8 g). Die dritte Fällung gab ein dickes, nur langsam erstarrendes Öl.

Die aus den Mutterlaugen ausgeschiedenen Basen (15 g) wurden nochmals mit Pikrinsäure fraktioniert gefällt (15 g + 10 g + 5 g), wobei die Ausbeute an den krystallisierten Pikraten noch ein wenig stieg.

VIII. Fraktion (180—190°). 9 g der Basen wurden in drei Portionen mit Pikrinsäure (6 g + 6 g + 6 g) gefällt.

Die erste Fällung gab nach dem oben beschriebenen Verfahren 5 g von gelben Nadeln vom Schmp. 148°. Die zweite und dritte Fällung gab schwer krystallisierbare Öle.

Beim Wiederholen des Versuches mit 15 g Basen wurden bei der ersten Fällung 4,8 g Nadeln vom Schmp. 148° erhalten. Bei der zweiten Fällung schied sich ein Gemisch von einer gelben Nadelwatte und orangen Nadeln aus. Die Watte gab beim Umkrystallisieren Nadeln vom Schmp. 148°. Die orangen Nadeln schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 184° (8 g). Die dritte Fällung gab ein nicht krystallisierbares Öl.

IX. Fraktion (190—200°). 5 g Basen wurden mit Pikrinsäure (3 g + 3 g + 4 g) gefällt. Die erste Fällung gab 3 g gelbe Nadeln vom Schmp. 148—149°, die anderen Fällungen unkrystallisierbare Öle.

Untersuchung der aus den Kollidinfraktionen ausgeschiedenen Pikrate. Aldehydkollidin. Das prismatische Salz vom Schmp. 164,5° erwies sich als das Pikrat des Aldehydkollidins. Durch langsame Krystallisation aus heißem Essigester konnte es in langen, schön ausgebildeten, gelben, mit leichtem Stich in Orange, Prismen erhalten werden, die pleochroitisch reflektieren, doch bei weitem nicht so intensiv, wie das α -Picolinpräparat. Die aus diesem Pikrat ausgeschiedene Base siedete bei 177° (i. D.) bei 747 mm. Ihr Chloraurat schmolz bei 88° und der Gehalt an Gold entsprach genau der Formel $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_4$. Auch der Vergleich der Eigenschaften der Base mit dem Aldehydkollidin, das auf gewöhnliche Weise aus Aldehydammoniak dargestellt war, bewies die Identität der beiden Präparate.

β -Kollidin. Aus dem Pikrat vom Schmp. 149° große gelbe Nadeln, oder beim raschen Krystallisieren gelbe Watte, wurde die Base mittels Ätznatron abgeschieden, mit Wasserdämpfen übergetrieben und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Bariumoxyd getrocknet und destilliert. Es wurden 4,6 g der Base erhalten, die bei 194,5° (i. D.) unter 749,9 mm siedete. Der eigentümliche Geruch der Base unterscheidet sich stark vom charakteristischen Geruch des Aldehydkollidins. Aus der Base wurden auf übliche Weise das Chloraurat und das Chloroplatinat dargestellt.

Das Chloraurat erhält man aus heißem Wasser in hellgelben Nadeln vom Schmp. 140—141°.

Das Chloroplatinat, in Wasser schwer lösliche Krystalle, schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

0,1769 g gaben 0,0515 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 29,94	29,79 %.

Die Substanz ist also ein Kollidin. Von den in der Literatur beschriebenen Kollidinen ähnelt es am meisten dem aus einigen Alkaloiden (Cinchonin, Chinin, Strychnin, Brucin) bei der Destillation sich bildenden β -Kollidin, für das von Königs die Struktur des γ -Methyl- β -äthylpyridins bewiesen wurde. Und zwar gibt Königs¹⁾ als Siedep. 190—191° bei 718 mm und Exner²⁾ 195—196° bei 758,3 mm ($t = 19^\circ$). Für das Pikrat wurde als Schmp. 148—150° angegeben.

Später wurde von uns das Pikrat des Kollidins aus Cinchonin bereitet; seine Eigenschaften stimmten mit denen des synthetischen Produktes überein.

Inzwischen ist das β -Kollidin auch auf andere Weise synthetisch dargestellt.³⁾

Kollidine von unbekannter Struktur. 1. 2,5 g des Pikrats vom Schmp. 148° — orangegelbe, an dem Licht braun werdende Nadeln — wurden mit Ätznatronlösung zersetzt, und die Base, wie oben beschrieben, isoliert. Dabei wurden 0,6 g einer

¹⁾ Ber. 27, 1502 (1894).

²⁾ Ann. chim. phys. [5] 27, 469.

³⁾ Rużiczka, Helv. ch. acta 2, 338; Chem. Zentralbl. 1919, III, 582. Schmelzpunkt des Pikrats 147—148°.

Kondensation des Acetylens mit Ammoniak. 119

Base erhalten, die bei 178—182° (i. D.) B. 756,7 mm ($t = 25^\circ$) siedete und das spez. Gew. $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 0,9358$ und $d_{0^\circ}^{24^\circ} = 0,9197$ hatte.

Das Chloraurat erhält man aus heißem Wasser in hellgelben Nadeln vom Schmp. 119—121°.

0,1187 g gaben 0,0505 g Au.

Berechnet für $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$:	Gefunden:
Au 42,59	42,54 %.

Das Chloroplatinat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 207° unter Zersetzung.

0,1426 g gaben 0,0427 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 29,94	29,94 %.

2. Aus 2,5 g des Pikrats vom Schmp. 184°, flache, kurze orange Nadeln, wurden 0,6 g der Base erhalten, die bei 185,5 bis 186° unter 756,7 mm ($t = 25^\circ$) siedete und $d_{0^\circ}^{0^\circ} = 0,9302$, $d_{0^\circ}^{22^\circ} = 0,9155$ hatte.

Chloraurat, Blättchen vom Schmp. 116—118°.

0,0916 g gaben 0,0384 g Au.

Berechnet für $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$:	Gefunden:
Au 42,55	41,92 %.

Chloroplatinat, orange Krystalle (aus Wasser) vom Schmp. 210° unter Zersetzung.

0,1602 g gaben 0,0478 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 29,94	29,85 %.

In der Literatur ist kein Kollidin beschrieben, dessen Konstanten mit den oben beschriebenen zusammenfallen. Wenn bei den Kondensationsreaktionen keine Spaltung der Acetylenmolekel stattfindet, so ist nur die Bildung folgender Verbindungen möglich:

Von den Trimethylpyridinen nur solche, bei denen Methylgruppen sich in Stellungen 2,3,4 (α, β, γ) oder 2,3,6 (α, β, α_1) befinden. Da man die Bildung von Trimethylpyridinen bei der Kondensation des Acetaldehyds mit Ammoniak durch die Arbeiten

120 A. E. Tschitschibabin u. P. A. Moschkin:

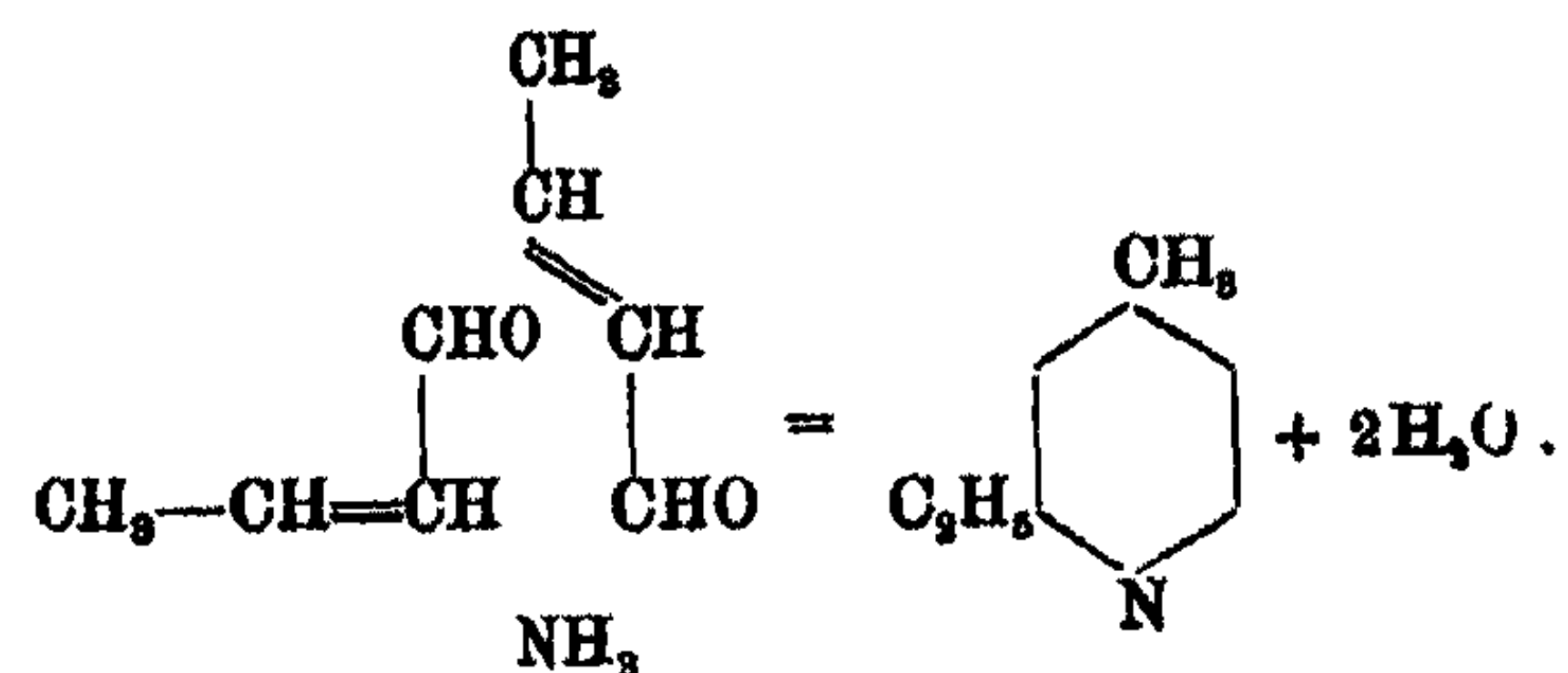
der früheren Forscher¹⁾ als festgestellt annehmen kann, so schien es uns am wahrscheinlichsten, die oben genannten Substanzen gefunden zu haben.

Das erste jener Trimethylpyridine wurde von Guareschi²⁾ synthetisch erhalten. Neuerdings wurden die beiden Kollidine aus den Kohlenteerbasen abgeschieden.³⁾

Das α, β, γ -Trimethylpyridin siedet nach G. bei 185—188°, $d^{16} = 0,9127$, Chloroplatinatprismen vom Schmp. 211—212°; nach E. und L. Siedep. 182—183° bei 732 mm. Chlorauratnadeln vom Schmp. 144°. Pikratkrystalle vom Schmp. 179°. Das in unserem Laboratorium aus der nach Guareschi erhaltenen Base dargestellte Pikrat schmolz bei 142—145°.

Für das α, β, α_1 -Trimethylpyridin geben E. und L. den Siedep. 178—174° an. Schmelzpunkt des Pikrats 143—144°, Chlorauratnadeln (aus heißem Wasser) vom Schmp. 100°. Das Chloroplatinat schmilzt bei 250—252°.

Von Methyläthylpyridinen könnte man noch die Bildung des α -Äthyl- γ -methylpyridins erwarten, gemäß der Gleichung:



Dieses Kollidin hat der eine von uns (Tschitschibabin) synthetisch aus γ -Picolin und Methyljodid im Jahre 1917 dargestellt. Erst vor kurzem lernten wir die Abhandlung von Eckert und Loria⁴⁾ kennen, die diese Verbindung auf dieselbe Weise synthetisierten. Die Ergebnisse dieser Forscher stimmen bezüglich der Eigenschaften dieses Kollidins und seiner Derivate nicht gut mit Ergebnissen von Tschitschi-

¹⁾ Wyschnegradsky, Ber. 12, 1506 (1879); Auerbach, Ber. 25, 3485 (1892); Knudsen, Ber. 28, 1759 (1895).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1900, I, 1161.

³⁾ Eckert, Loria, Monatsh. f. Chem. 38, 225; Chem. Zentralbl. 1918, I, 584.

Kondensation des Acetylens mit Ammoniak. 121

babin überein, was, wie es scheint, von ungenügender Reinheit des Kollidins von E. und L. herrührt.

Siedepunkt 172° (Tsch.)	173—175° bei 748 mm (E. und L.)
Pikrat, schöne kurze, gelbe Prismen vom Schmp. 120° (Tsch.)	Nadeln vom Schmp. 115—116° (E. und L.)
Chloroplatinat, glänzende, schön ausgebildete kurze Prismen, zersetzt sich bei 176° (Tsch.).	Nadeln vom Schmp. 239° aus heißem Wasser (E. und L.).

Endlich ist von den zwei möglichen Propylpyridinen¹⁾ nur das α -Propylpyridin²⁾ bekannt, als eine Flüssigkeit, die bei 166—168° bei 758 mm siedet.

Wenn auch die Eigenschaften unserer Kollidine unbekannter Struktur mit den Eigenschaften der oben genannten, in der Literatur beschriebenen Basen nicht übereinstimmen, so scheint es uns doch nicht völlig ausgeschlossen, daß sie mit einem der angeführten identisch sind.

Die weiten Siedegrenzen der einen unserer Substanzen (178—182°) lassen es als möglich erscheinen, daß sie noch nicht völlig rein sind. Noch größere Bedenken kann man in dieser Hinsicht bei den Substanzen von E. und L. hegen, da die Reinigung durch Überführen in Zinn- oder Quecksilberdoppelsalze nach unseren Beobachtungen keine genügende Garantie für die Reinheit der Präparate gibt. Dementsprechend muß die Aufklärung der Struktur der Kollidine, die sich als Nebenprodukte bei unseren Kondensationsreaktionen bilden, noch für spätere Untersuchungen bleiben.

¹⁾ Vgl. die folgende Abhandlung von Tschitschibabin.

²⁾ A. W. Hoffmann, Ber. 17, 825 (1884); Ladenburg, Ann. Chem. 247, 20 (1888); Tafel, Ber. 25, 1622 (1892).

Über Kondensationen der Aldehyde mit Ammoniak zu Pyridinbasen.¹⁾

Von

A. E. Tschitschibabin.

(Eingegangen am 9. August 1928.)

Die Kondensationen von Aldehydammoniaken zu Pyridinbasen gehören zu den ältesten Reaktionen der organischen Chemie. Allbekannt sind z. B. die Bildung von β -Picolin aus Acroleinammoniak und die Bildung von Aldehydkollidin oder α -Methyl- β_1 -äthylpyridin aus Acetaldehyd und Aldehydammoniak. Wohl bekannt ist ferner die Bildung des Parvolins oder α -Äthyl- β, β_1 -dimethylpyridins aus Propylaldehydammoniak.

Die bei diesen Reaktionen entstehenden Basen wurden oft als Ausgangsmaterialien für Untersuchungen in der Pyridinreihe benutzt. Doch zeigte die diesbezügliche Literatur, auf die ich hier der Kürze halber nicht eingehen will, daß in betreff des Reaktionsverlaufs, sowie auch der Struktur sogar der Hauptprodukte, besonders aber der Nebenprodukte, eine große Verwirrung herrscht. Es erweckte den Anschein, als ob jeder einzelne Aldehyd völlig eigenartig reagierte, so daß es gar kein allgemeines Schema der Reaktion zwischen Aldehyden und Ammoniak gäbe.

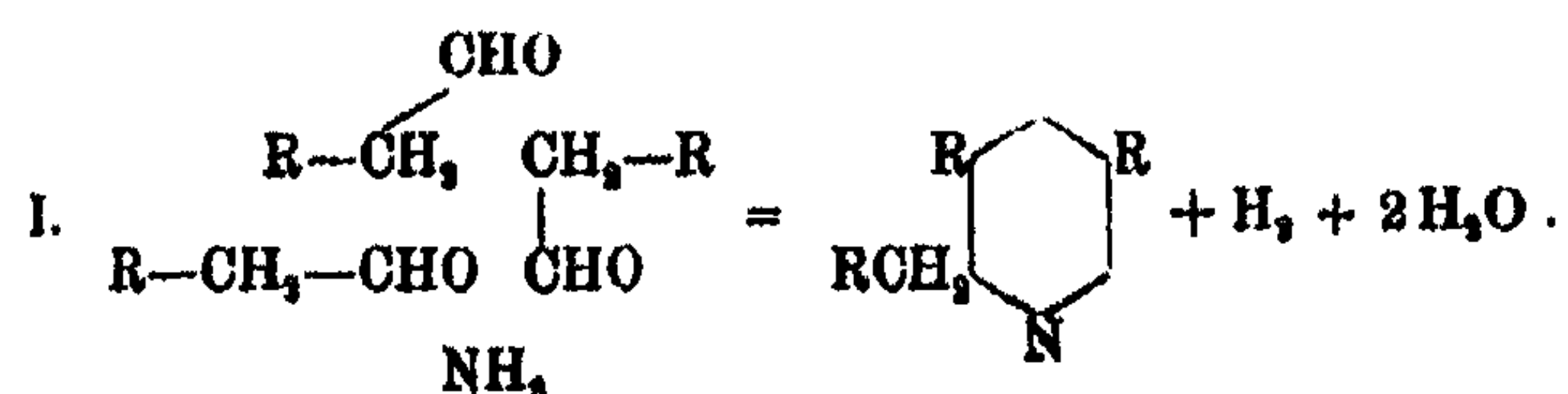
Vor 15 Jahren habe ich die Untersuchungen auf diesem, damals völlig verlassenen Gebiet wieder aufgenommen.²⁾ Das wichtigste Resultat dieser meiner früheren Untersuchungen bestand darin, daß ich bezüglich der Umsetzung der gesättigten Aldehyde mit Ammoniak einen allgemeinen Verlauf feststellen

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Deutsch. chem. Gesellsch. am 13. November 1922.

²⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 37, 1232 (1905). Über das Valeritrin von Lubawin und über die Synthese von Pyridinbasen mit Hilfe der Aldehyde mit Ammoniak. Berichte des landwirtschaftlichen Instituts in Moskau 1903.

Kondensation der Aldehyde mit Ammoniak. 123

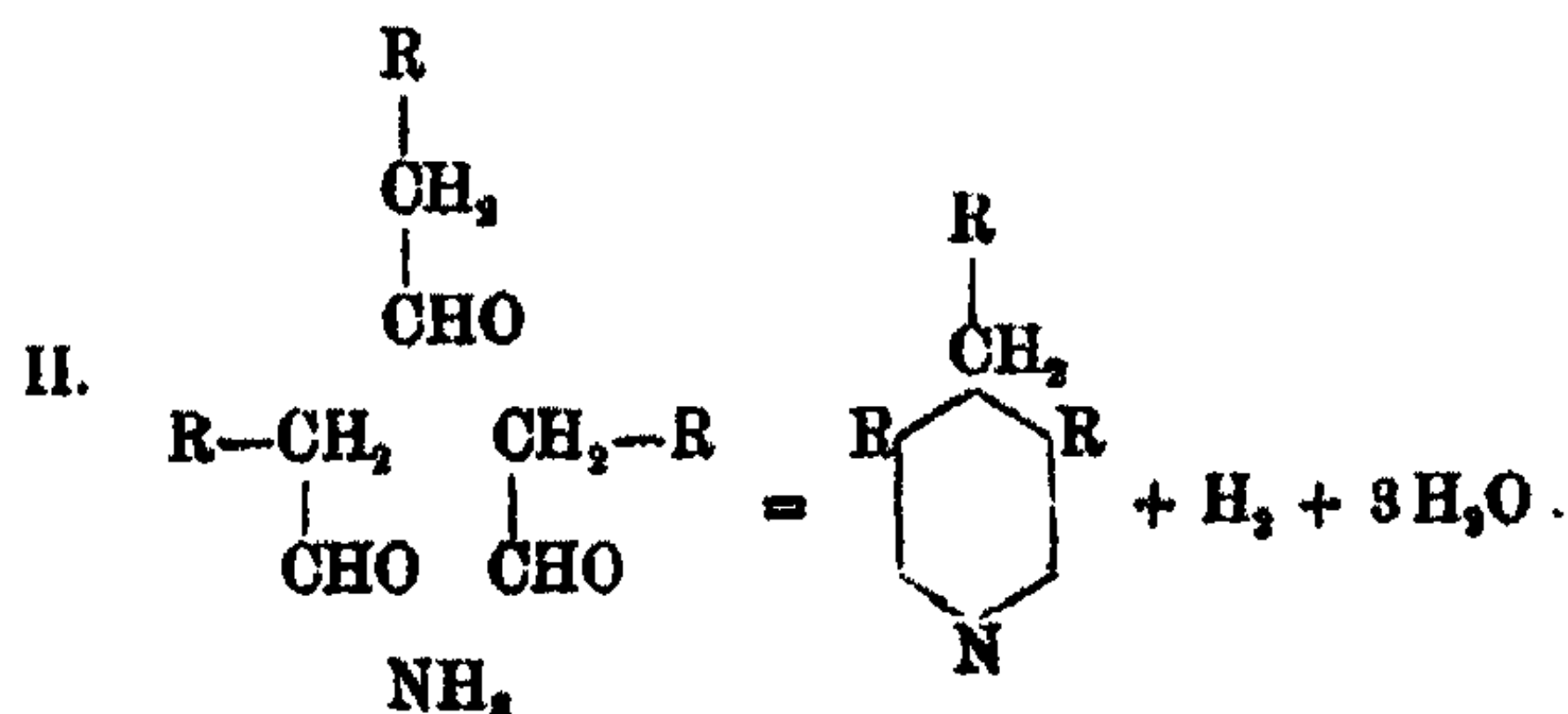
konnte und zwar in der Reaktionsrichtung, die im speziellen Falle des Propylaldehyds Dürkopf und Schlaugk schon richtig erkannten, und die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Die Bildung der entsprechenden Produkte konnte ich, außer bei Propylaldehyd, auch für Acetaldehyd, n-Butylaldehyd und i-Valeraldehyd feststellen.

Beim Acetaldehyd ist $\text{R} = \text{H}$, und dementsprechend bildet sich aus ihm das α -Picolin. Bei Propylaldehyd ist $\text{R} = \text{CH}_3$, und das Produkt hat die Struktur des α -Äthyl- β, β -dimethylpyridins. Aus dem Butylaldehyd bildet sich α -Propyl- β, β_1 -diäthylpyridin und aus iso-Valeraldehyd α -Isobutyl- β, β_1 -diisopropylpyridin (Valeritrin).

Schon damals habe ich auf die Möglichkeit einer zweiten allgemeinen Reaktion, die namentlich zur Bildung der γ -Pyridin-homologen führen könne, hingewiesen¹⁾:



Diese Untersuchungen wurden dann aber von mir unterbrochen wegen der Schwierigkeit, größere Mengen der Produkte zu erhalten, denn die gewöhnlichen Arbeitsbedingungen — Erwärmen der Aldehydammoniake in zugeschmolzenen Röhren, zuweilen 40—70 Stunden lang — erforderten zu viel Zeit und Mühe.

Vor sieben Jahren habe ich aber entdeckt, daß die Kondensationsreaktionen sehr glatt und schnell verlaufen, wenn

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 37, 1238 (1905), Bemerkung.

Aldehyddämpfe und gasförmiges Ammoniak bei Temperaturen von 300—400° über Aluminiumoxyd als Wasser abspaltenden Katalysator geleitet werden. Auf diese Weise kann man leicht schon während eines Tages mittels eines einzigen Reaktionsrohres 500—1000 g des Kondensationsproduktes bekommen.

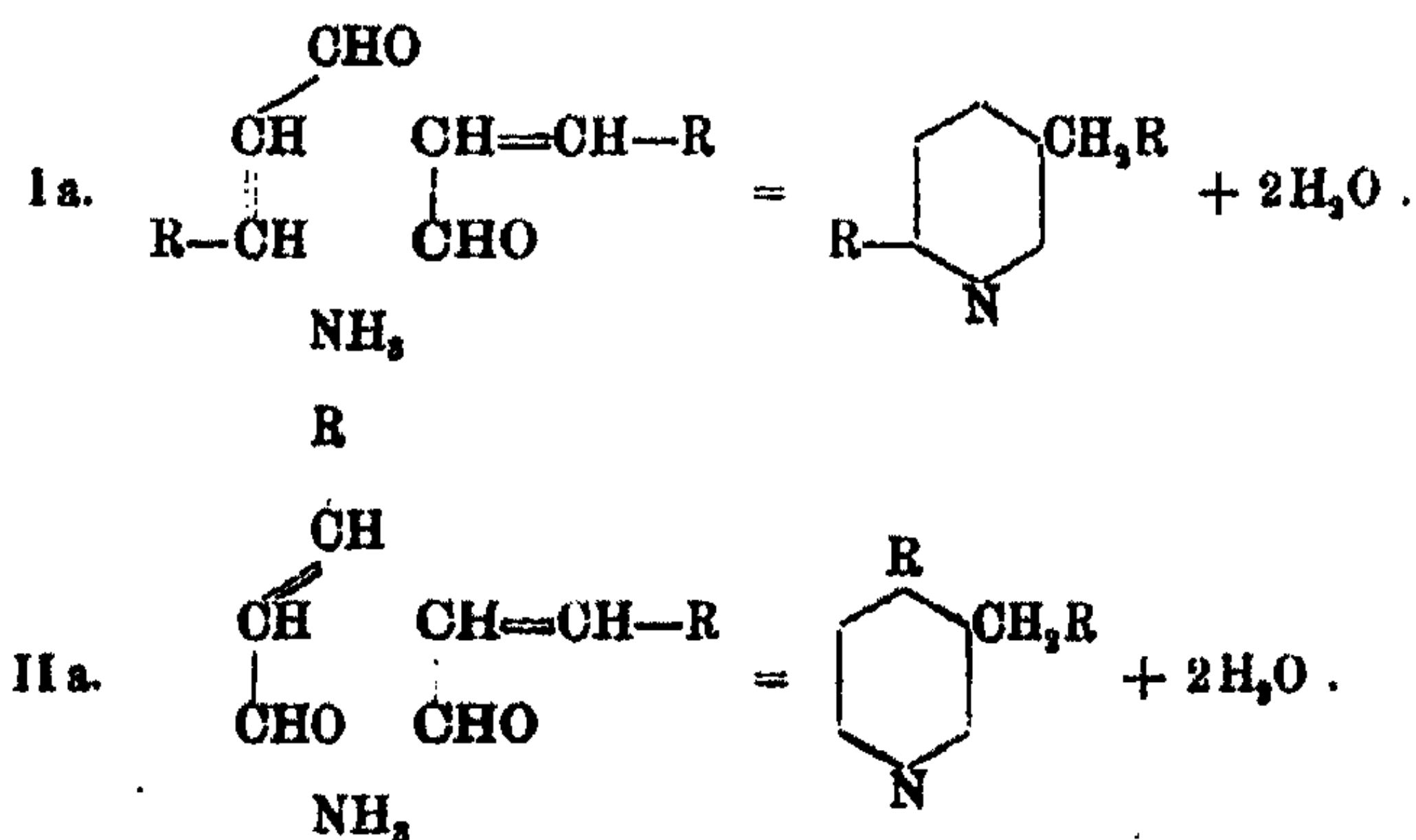
So habe ich denn zusammen mit Frl. M. P. Oparina während der letzten Jahre ausführliche Untersuchungen der mittels des Kontaktverfahrens, und zum Vergleiche auch der in zugeschmolzenen Röhren erhaltenen Reaktionsprodukte ausgeführt.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende:

1. Die Reaktionen nach dem Kontaktverfahren und in zugeschmolzenen Röhren führen zu den gleichen Produkten, nur die Mengenverhältnisse unterscheiden sich zuweilen erheblich.

2. Aus gesättigten Aldehyden bilden sich die Pyridinbasen nicht nur nach der Gleichung I, sondern auch nach Gleichung II. Und zwar verlaufen beim Kontaktverfahren die Reaktionen nach der Gleichung II in viel größeren Mengen, als bei dem früheren Verfahren; z. B. bilden sich aus Acetaldehyd α - und γ -Picolin als Hauptprodukte (nicht Kollidine) annähernd in gleichen Mengen.

3. Die Reaktionen der ungesättigten Aldehyde — außer dem einfachsten, Acrolein — gehen auch in zwei Richtungen, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden können:

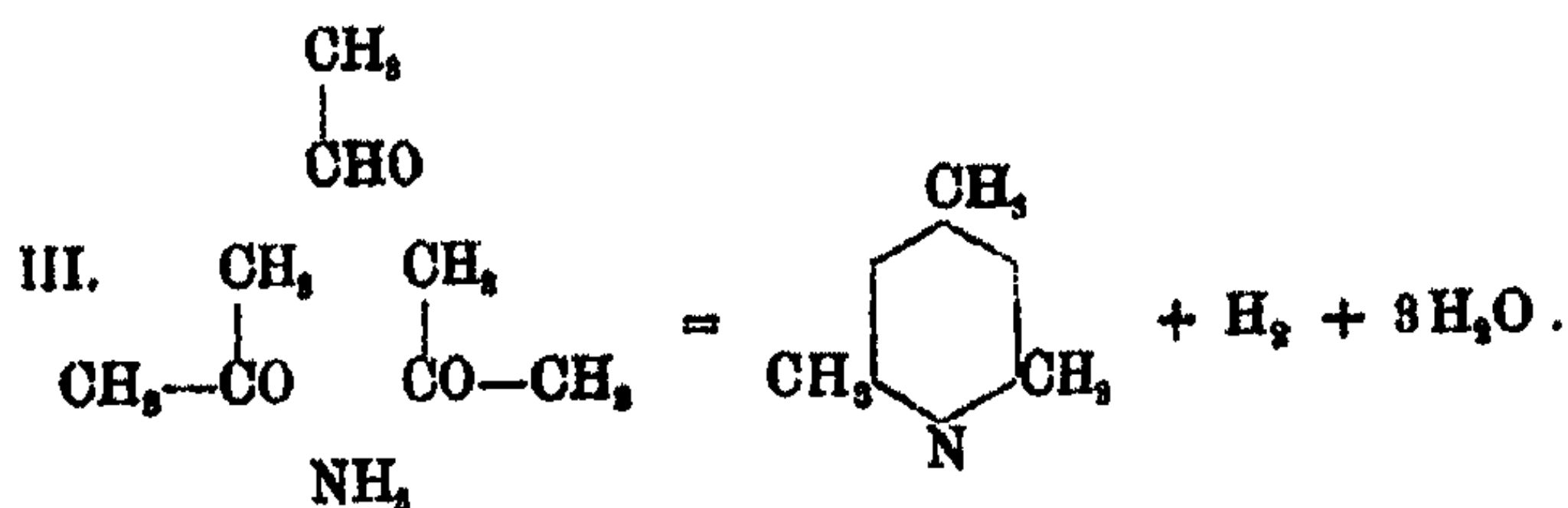
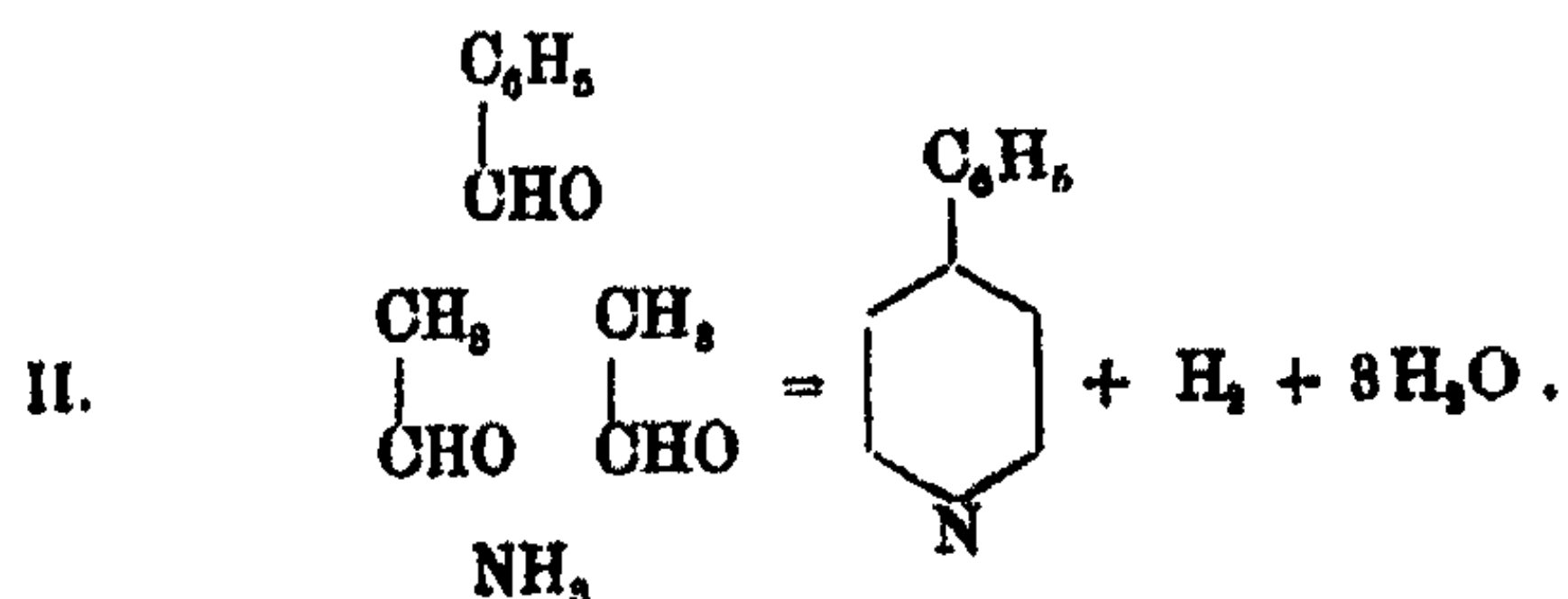
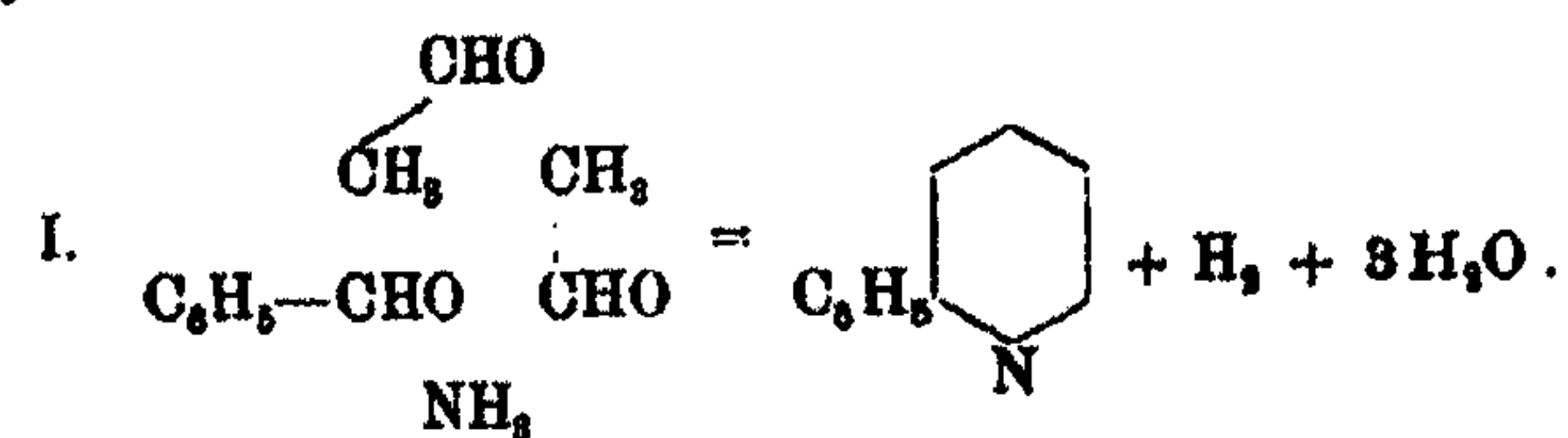


So bildet sich aus Acetaldehyd über Crotonaldehyd, außer dem lange bekannten Produkt, d. i. Aldehydkollidin oder α -Methyl-

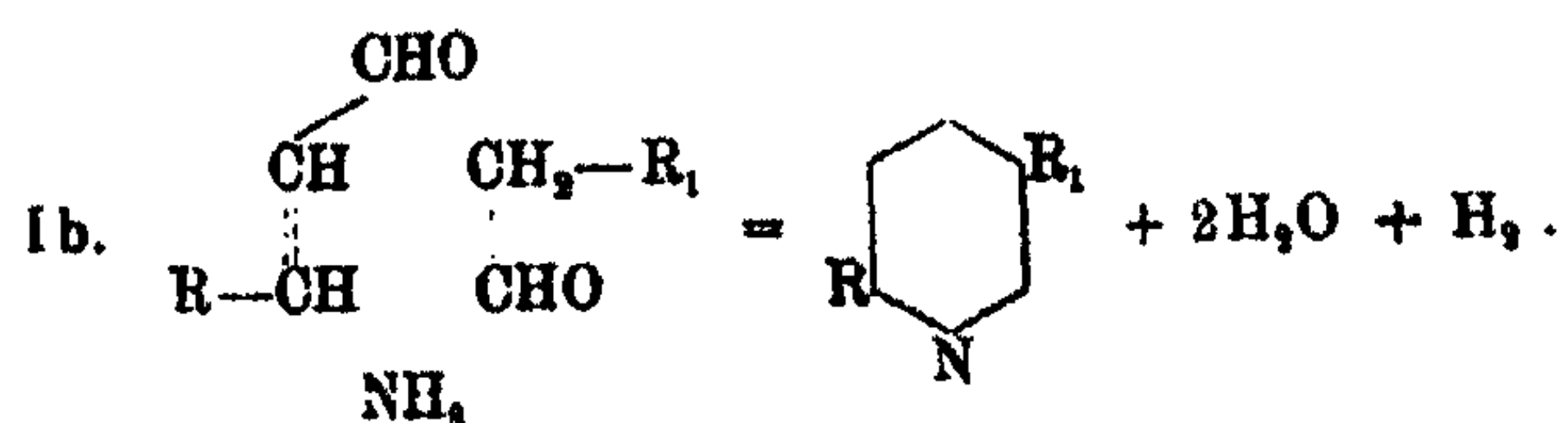
Kondensation der Aldehyde mit Ammoniak. 125

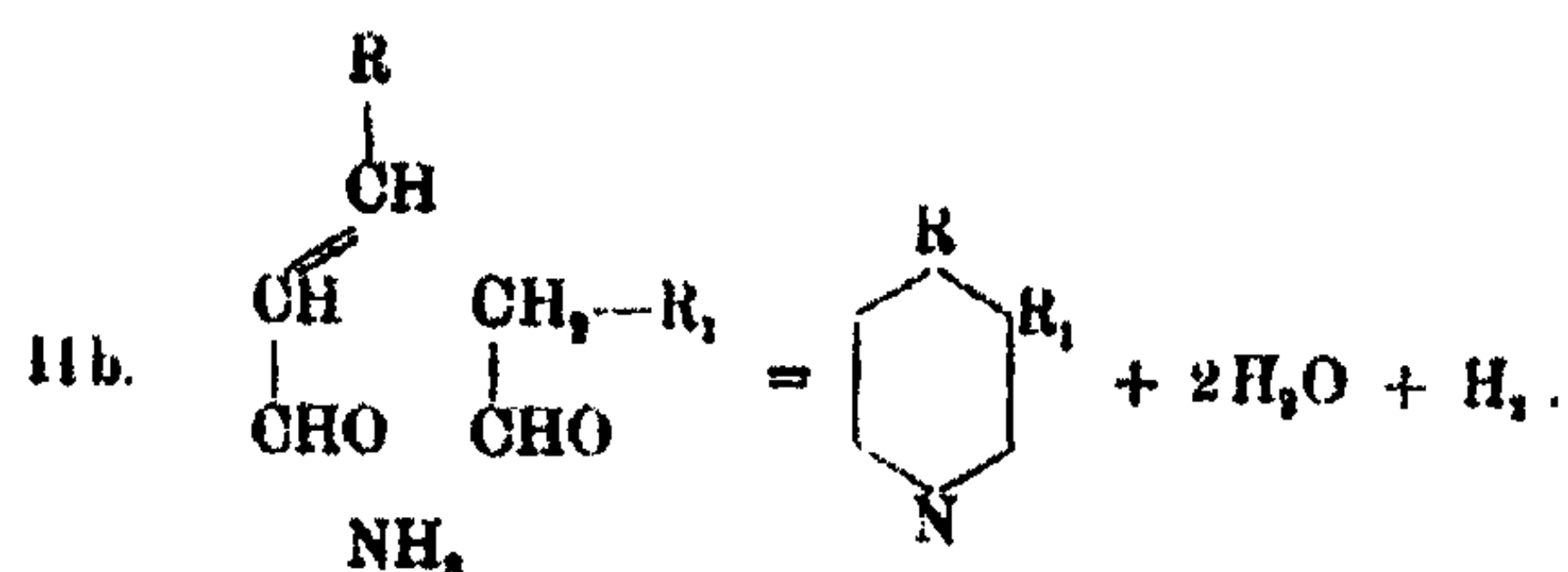
β_1 -Äthylpyridin (Gleichung Ia), noch das sogenannte β -Kollidin oder γ -Methyl- β -Äthylpyridin (Gleichung IIa), welches von Koenigs aus Chinin und Cinchonin erhalten worden ist. Unsere Synthese dieses für die Alkaloidchemie so wichtigen Pyridin-homologens und dabei aus so einfachen Ausgangsprodukten wurde schon vor 10 Jahren ausgeführt und war damals die erste Synthese des β -Kollidins.

4. Die Reaktionen können auch mit Gemischen von Aldehyden oder mit Gemischen von Aldehyden und Ketonen ausgeführt werden, wobei z. B. aus Gemischen von Acetaldehyd und Benzaldehyd α - und γ -Phenylpyridine entstehen (Gleichungen I und II). Aus dem Gemisch von Acetaldehyd und Aceton kann das symmetrische Kollidin erhalten werden (Gleichung III):

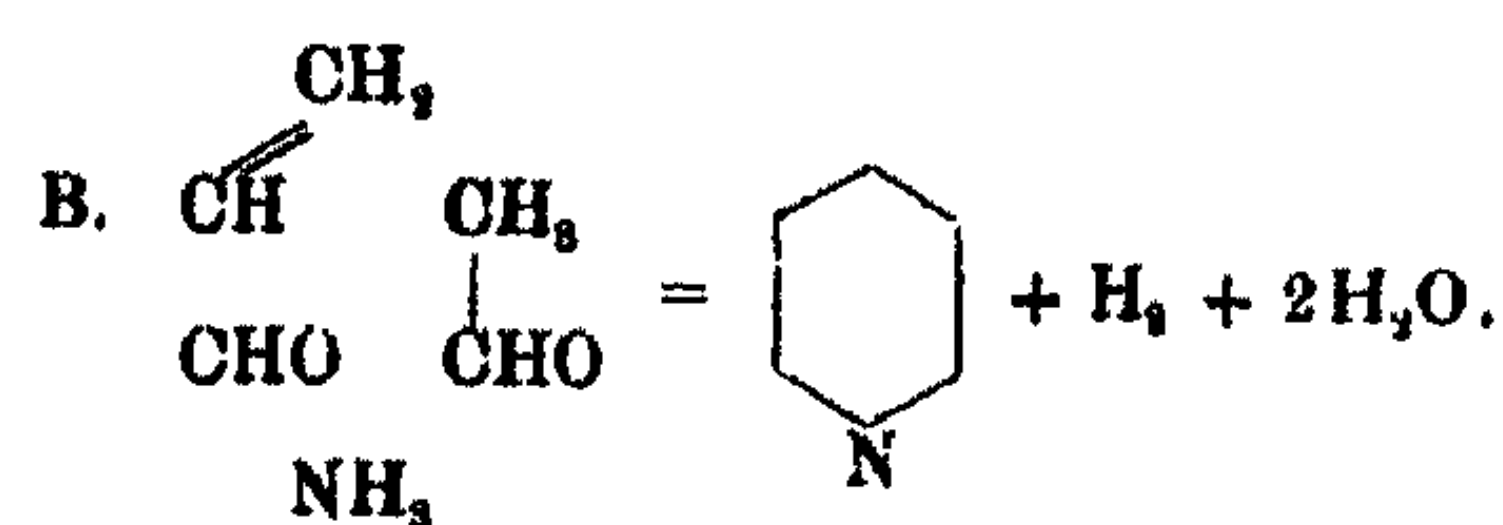
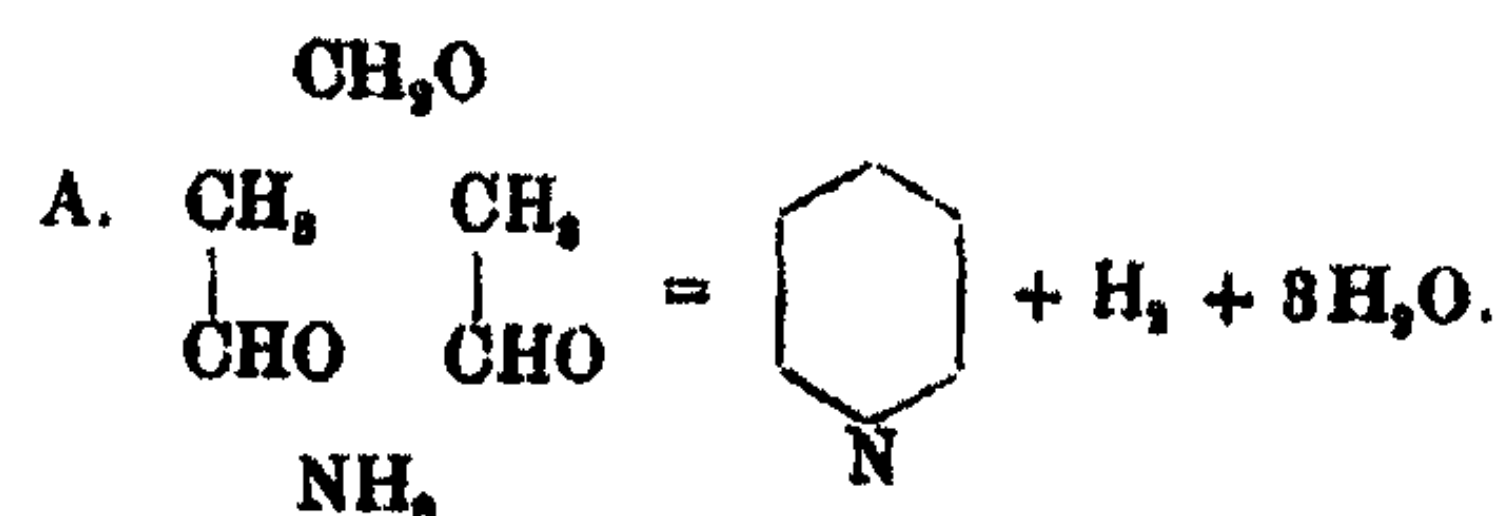


5. Die Reaktionen der Gemische von gesättigten Aldehyden mit ungesättigten führen zu zwei neuen Typen von Kondensationsreaktionen:





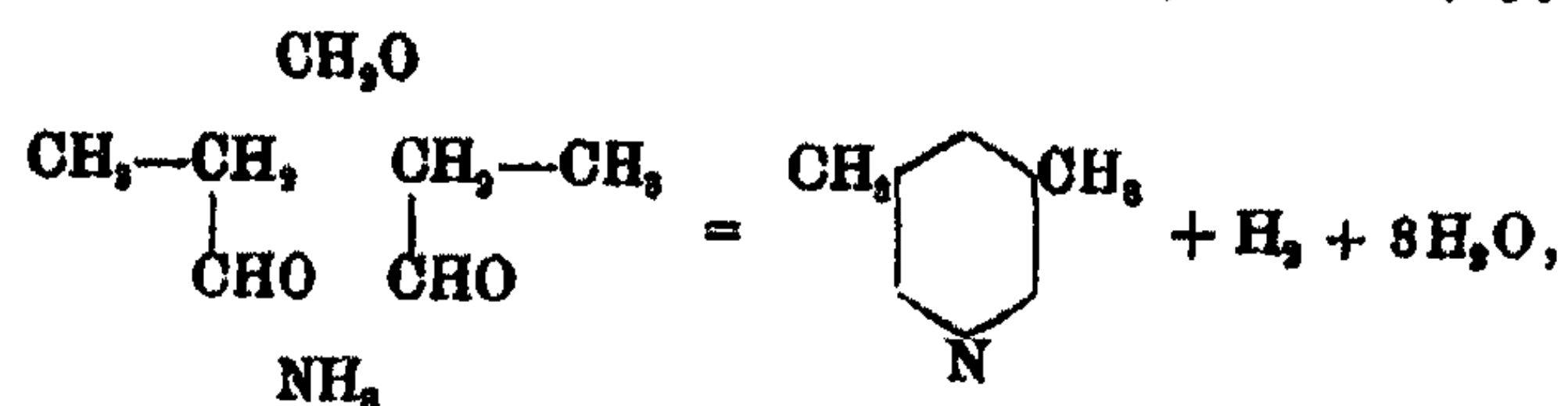
6. Besonders wichtig sind die Reaktionen, welche zur Bildung von Pyridin selbst führen. Solche Reaktionen gibt es zwei:



7. Kondensationsreaktionen von Acetylen und Ammoniak nach der Kontaktmethode habe ich schon früher beschrieben.¹⁾ Die ausführliche Untersuchung der dabei erhaltenen Produkte zeigte, daß aus Acetylen, wie aus Acetaldehyd identische Produkte erhalten werden.

8. Als beständige Nebenprodukte bilden sich aus gesättigten Aldehyden, abgesehen von Acetaldehyd, Pyridinbasen, deren Entstehung auf einer Spaltung der Aldehyde unter Bildung von Formaldehyd und wahrscheinlich Äthylenkohlenwasserstoff beruht (z. B. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$).

So bildet sich aus Propylaldehyd das β,β -Dimethylpyridin:

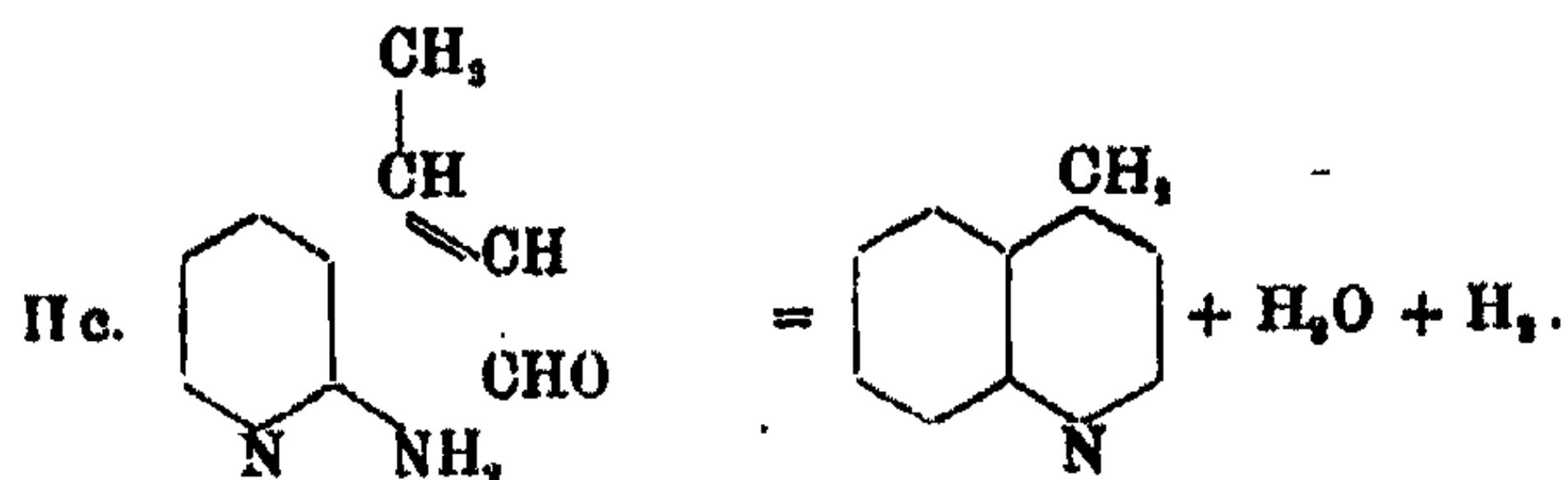
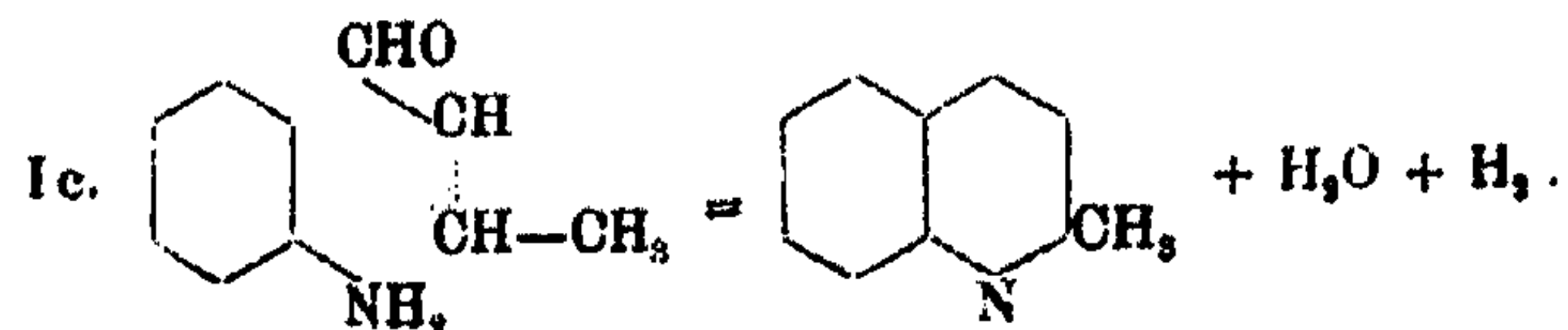


¹⁾ Synthese mit Hilfe des Acetyleneus, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 704 (1915). Vgl. auch die vorhergehende Abhandlung von Tschitschibabin und Moschkin.

Kondensation der Aldehyde mit Ammoniak. 127

aus n-Butylaldehyd β,β_1 -Diäthylpyridin, aus iso-Valeraldehyd β,β_1 -Diisopropylpyridin.

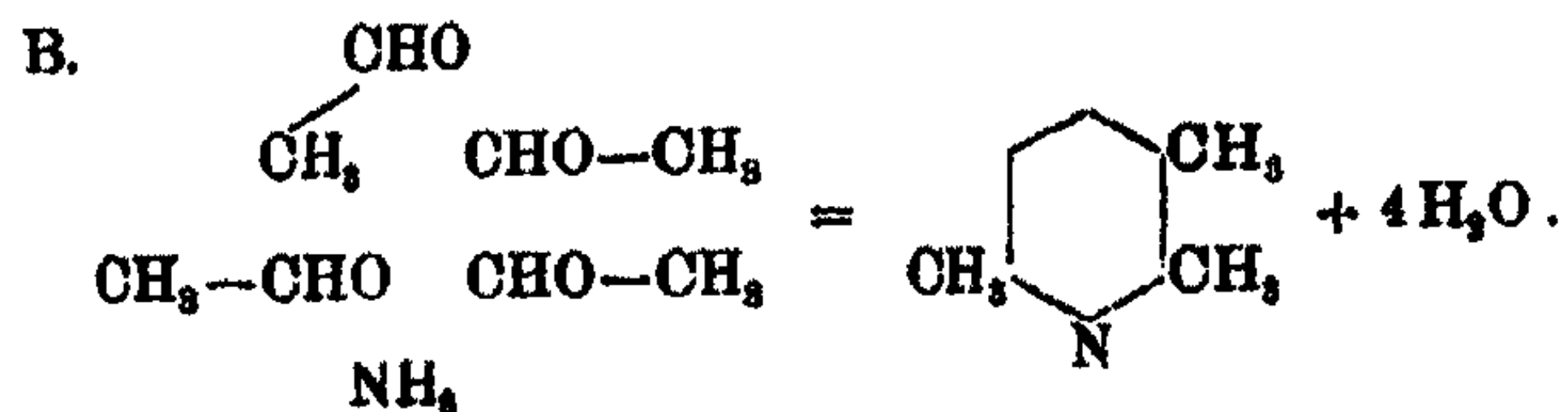
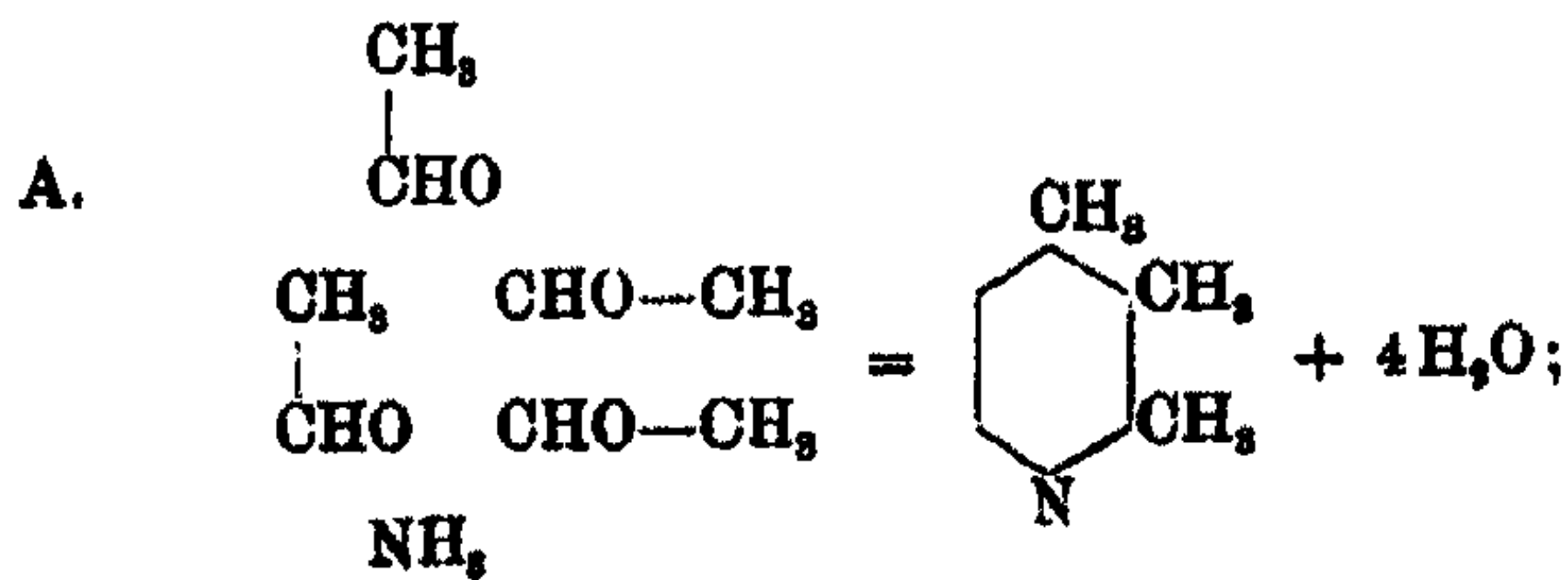
9. Die Reaktion zwischen Acetaldehyd, oder Acetylen, mit Anilin mittels des Kontaktverfahrens führt zur Bildung von Lepidin und nur wenig Chinaldin:



10. Gemäß dem oben Gesagten ist die Struktur von Pyridinbasen, die als Hauptprodukte aus Aldehyden mit Ammoniak entstehen, völlig aufgeklärt. Nur die Bildungsweise einiger Pyridinbasen, die bei diesen Reaktionen sich in äußerst winzigen Mengen bilden, bleibt noch dunkel.

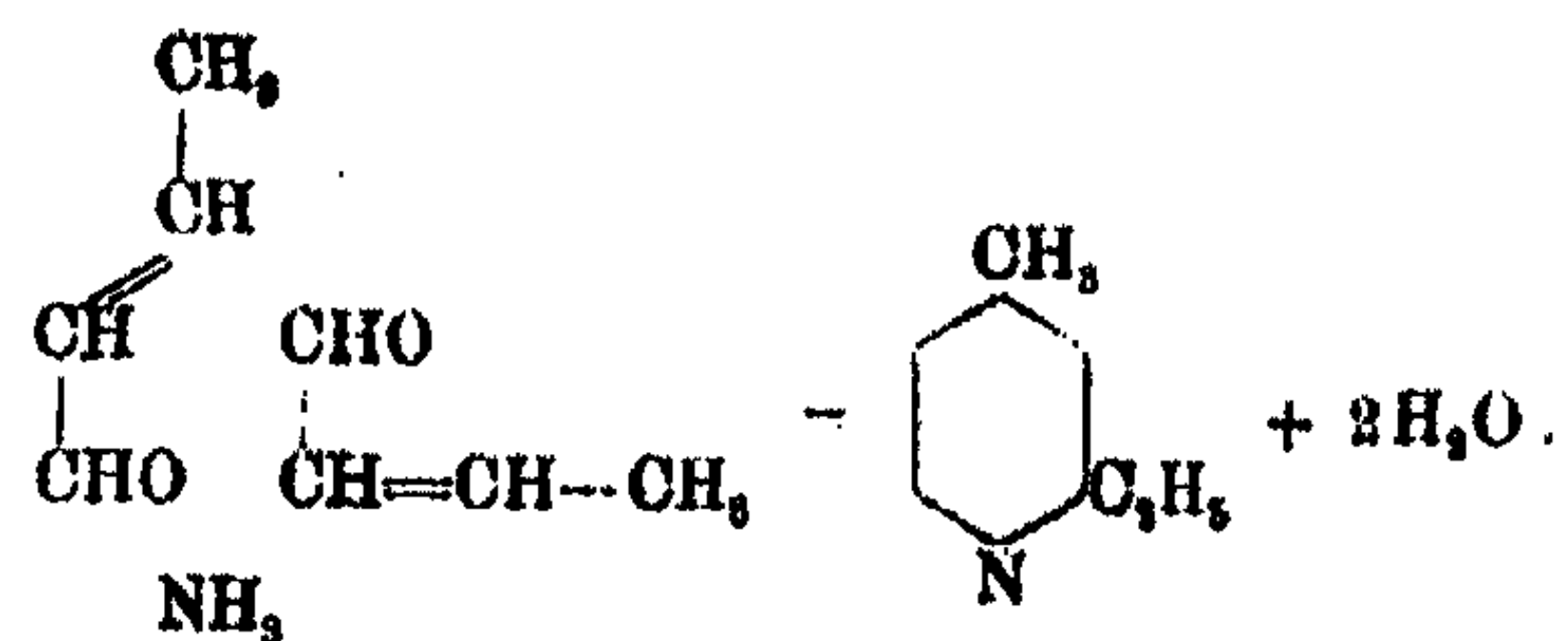
Wir möchten dabei folgende Reaktionstypen in Betracht ziehen, die ich an dem einfachsten Fall des Acetaldehyds durch Formeln illustrieren will:

a) Aus vier Molekeln der Aldehyde:

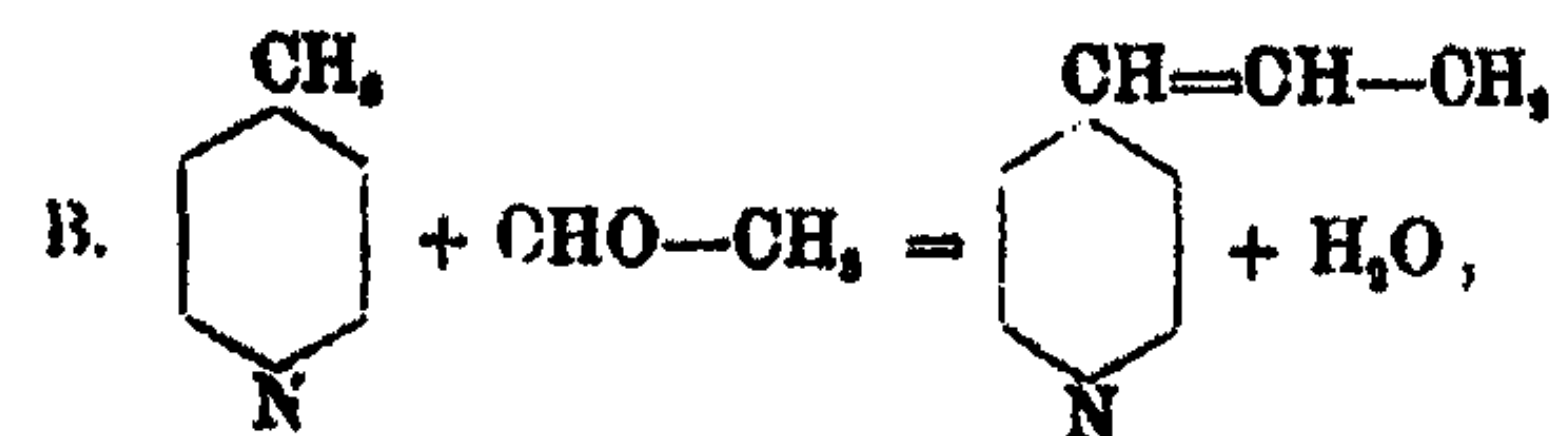
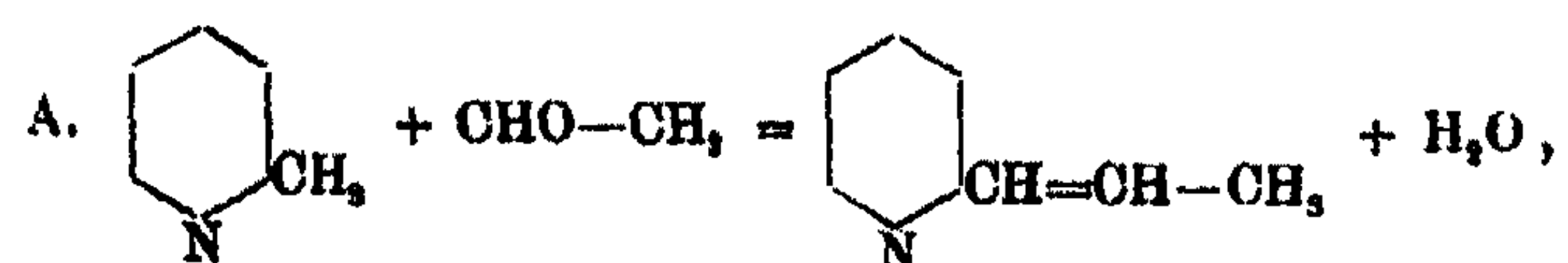


128 A. E. Tschitschibabin: Kondensation usw.

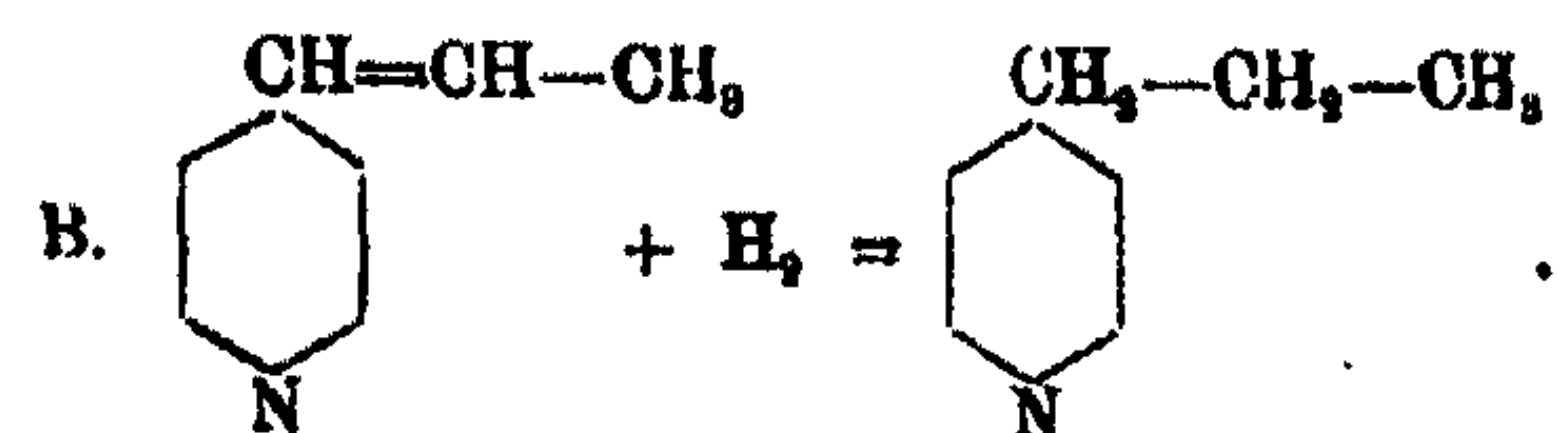
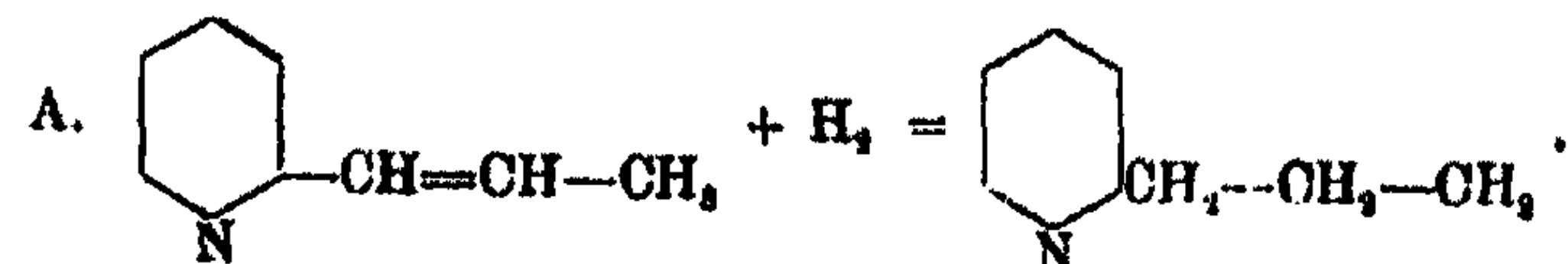
b) Unter intermediärer Bildung von Crotonaldehyd:



c) Durch Kondensationen der α - und γ -substituierten Pyridin homologen mit Aldehyden:



oder mit nachfolgender Reduktion:



Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak bei
Gegenwart von Aluminiumoxyd.

Von

A. E. Tschitschibabin.

(Eingegangen am 9. August 1928.)

Die Anwendung von Metalloxyden als Kontaksubstanzen bei den Dehydratationsreaktionen ist in letzten Jahren zu einem der gewöhnlichsten Hilfsmittel der organischen Chemie geworden. Besonders hat die Anwendung des Aluminiumoxyds für solche Zwecke, die im Laboratorium von Prof. W. E. Tischtschenko von Stud. Grigorieff¹⁾ zum erstenmal durchgeführt wurde, infolge der Arbeiten von W. N. Ipatieff eine große Bedeutung gewonnen. In anderen Veröffentlichungen hat Ipatieff gezeigt²⁾, daß das Aluminiumoxyd auch als Katalysator für Kondensationsreaktionen dienen kann.

Das oben Gesagte veranlaßte mich, zu versuchen, das Aluminiumoxyd und andere Oxyde der dreiwertigen und vierwertigen Metalle als Kontaksubstanzen bei den Reaktionen der Aldehyde mit Ammoniak zu benutzen, die zur Bildung von Pyridinbasen führen.

Die ersten derartigen Versuche führte ich zusammen mit dem Studenten der Technischen Hochschule in Moskau P. S. Panjutin³⁾ aus. Diese Untersuchungen zeigten, daß die Reaktionen, die zur Bildung von Pyridinbasen führen, beim Durchleiten von Aldehyddämpfen und Ammoniak über erhitztes Aluminiumoxyd leicht und rasch vor sich gehen, und daß diese Darstellungsweise von Pyridinbasen jedenfalls bedeutende praktische Vorteile vor den älteren Verfahren besitzt, insofern als sie die Verarbeitung größerer Mengen von

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 33, 178 (1901).

²⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 43, 1420 (1911).

³⁾ Vorgetragen in der Sitzung der chemischen Abteilung der Gesellschaft von Naturforschungsfreunde in Moskau am 11. Dezember 1919.

Aldehyden in kurzer Zeit ermöglicht und wesentliche Nachteile des Arbeitens mit zugeschmolzenen Röhren beseitigt. Die Darstellung von Pyridinbasen aus Aldehyden und Ammoniak verwandelt sich dabei in eine einfache Operation und die Basen werden ein leicht zugängliches Material für Untersuchungszwecke und nötigenfalls für praktische Anwendungen.

Jene vorläufigen Untersuchungen gestatteten uns, unter den Reaktionsprodukten qualitativ dieselben Pyridinbasen festzustellen, die früher erhalten worden waren. Bei den späteren ausführlichen Untersuchungen, die größtenteils unter der sehr wertvollen Mitarbeit von Frln. M. P. Oparina durchgeführt wurden, stellten wir die Reihe von Gesetzmäßigkeiten fest, die in der vorstehenden Abhandlung¹⁾ mitgeteilt wurden.

Die Reaktionen wurden auf folgende Weise ausgeführt. Ein mit gekörntem Aluminiumoxyd gefülltes Glasrohr wurde in einem mit Bohrlöchern für Thermometer versehenes eisernes Mantelrohr befestigt und in einem Verbrennungsofen erhitzt. Das gasförmige Ammoniak wurde aus einer Bombe mit verflüssigtem Ammoniak entnommen und durch einen mit Quecksilber gefüllten Blasenähler in das Kontaktrohr eingeleitet. Den Aldehyd ließen wir aus einem Tropftrichter in einen kleinen Wurtzschen Kolben tropfen, der durch ein Wasser- oder Metallbad über die Siedetemperatur des Aldehyds erhitzt wurde. Das Ableitungsrohr des Wurtzschen Kolbens ragte durch den Korkpfropfen so weit in das Kontaktrohr hinein, daß die Aldehyddämpfe schon in einem stark erhitzten Raum eintreten. Das andere Ende des Rohrs wurde durch einen langen Kühler mit einer Vorlage verbunden; an diese schlossen sich Waschflaschen mit Wasser und dann mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und schließlich wurden die gebildeten Gase zuweilen in einem Gasometer gesammelt.

Die Untersuchungen von Sabatier und Mailhe²⁾ haben den großen Einfluß der physikalischen Eigenschaften der dehydratierenden Oxyde und besonders von Aluminiumoxyd erwiesen. Ein solcher Einfluß ist, wie bei den Kondensations-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 107, 122 (1924).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 1, 107, 341, 524, 773 (1907); Compt. rend. 146, 1376 (1908); 147, 16, 106 (1909); 148, 1784 (1909); Ann. chim. phys. [8] 20, 289 (1910).

Kondensation von Aldehyden und Ammoniak. 131

reaktionen des Acetylens¹⁾, so, wenn auch nicht so stark, bei denen der Aldehyde bemerkbar. Als bester Katalysator erwies sich ein Aluminiumoxyd, das durch Fällung heißer Lösungen von Aluminiumsalzen mit Ammoniak, sorgfältiges Waschen mit Wasser, vorsichtiges Trocknen und Erhitzen auf 400—500° erhalten wird. Ein gutes Präparat stellt halbdurchsichtige harte Körner dar, die beim leichten Drücken nicht in Pulver zerfallen.

Solches Aluminiumoxyd verliert beim vorsichtigen Glühen nicht seine Aktivität; starkes Glühen wirkt, als Katalysator, nachteilig.

In den meisten Fällen geht die Kondensation bei Temperaturen von 200—350° glatt vor sich, aber in jedem einzelnen Falle ist es nötig, die optimale Temperatur für die Reaktion festzustellen.

Die Ausbeuten an Pyridinbasen sind unter günstigen Versuchsbedingungen nicht schlechter, zuweilen bedeutend besser, als beim Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren.

¹⁾ Tschitschibabin, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 47, 403 (1915).

**Kondensation von Acetaldehyd mit Ammoniak bei
Gegenwart von Aluminiumoxyd.**

Von

**A. E. Tschitschibabin, P. A. Moschkin und
L. S. Tjaschelowa.**

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Die Kondensation des Acetaldehyds mit Ammoniak wurde von uns schon gleich nach der ausführlichen Untersuchung der Kondensationsprodukte von Acetylen mit Ammoniak in Angriff genommen, wobei bereits damals die Beobachtung der Bildung des Aldehydammoniaks aus Acetylen und Ammoniak den einen von uns veranlaßte, eine weitgehende Analogie zwischen dem Verhalten des Acetaldehyds und dem des Acetylens voranzusetzen.¹⁾

Die Reaktion wurde unter den in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Bedingungen ausgeführt, wobei ein 20 mm weites Glasrohr mit einer 120 cm langen Schicht von Aluminiumoxyd benutzt und 20—40 g Aldehyd in der Stunde durch das Rohr eingeleitet wurden. Die abziehenden Gase wurden mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um Verluste an Pyridinbasen zu vermeiden. Schon bei 250° bildet das Reaktionsprodukt zwei Schichten, doch enthielt die wäßrige Schicht noch viel unveränderten Aldehydammoniak. Bei 300° nimmt dessen Menge wesentlich ab. Bei der Reaktion entsteht Wasserstoff. Oberhalb 425° vermindert sich die Menge des Kondensats beträchtlich und es entsteht ein mit rußender Flamme brennendes Gas; auch sinken mit der Temperatur die Ausbeuten an höher siedenden Produkten. Die meisten Kondensationsversuche wurden bei 300° ausgeführt.

Das erhaltene Produkt wurde auf folgende Weise verarbeitet. Nach dem Versetzen mit Äther wurde die wäßrige

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 47, 710—718 (1915).

Kondensation von Acetaldehyd und Ammoniak. 133

Schicht abgetrennt und noch mehrmals mit Äther extrahiert; ebenso die wäßrige Lösung aus den Waschflaschen.

Die wäßrige Lösung enthielt noch Aldehydammoniak, das sich beim Sättigen mit Ammoniak krystallinisch ausscheidet und in der üblichen Weise auf Aldehyd verarbeitet werden kann.

Das beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Kondensat wurde mit 15 Prozent Salzsäure durchgeschüttelt und die Säure mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Die salzsauren Lösungen wurden zur Abtrennung der sekundären Basen als Nitrosoverbindungen mit Natriumnitritlösung versetzt. Die Nitrosamine wurden in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert.

Aus 3957 g Acetaldehyd wurden 2274 g rohen Kondensats, d. h. etwa $57\frac{1}{2}\%$ des Aldehyds, erhalten. Die neutralen Produkte machten im Durchschnitt 20—25% des rohen Kondensats aus, die tertiären Basen etwa $42\frac{1}{2}\%$ des rohen Kondensats oder 60% der theoretischen Menge.

Genauer untersucht wurden bis jetzt nur die tertiären Basen. Nach 8maligem Fraktionieren eines Teiles der Basen mit einem 4-kugeligen Le Belschen Dephlegmator wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. 100—124° 6 g	VI. 160—170° 8 g
II. 124—134° 39 g	VII. 170—180° 48 g
III. 134—139° 21,5 g	VIII. 180—190° 40 g
IV. 139—149° 54 g	IX. 190—200° 11 g
V. 149—160° 12 g	X. Höher als 200° 9 g

Im Ganzen 246,5 g

Die Trennung der in verschiedenen Fraktionen sich enthaltenden Basen wurde mittels der in unserem Laboratorium vielfach mit gutem Erfolg für die Trennung der Pyridinbasen angewendete Methode der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure durchgeführt.¹⁾ Die jetzt schon sehr beträchtliche Er-

¹⁾ Zum erstenmal wurde diese Methode mit gutem Erfolg von einem von uns für die Trennung der isomeren Benzylpyridine im Jahre 1900 angewendet.

134 Tschitschibabin, Moschkin u. Tjaschelowa:

fahrung mit zahlreichen Pyridinbasen überzeugte uns, daß — wenn man es nicht etwa mit sehr komplizierten Gemischen zu tun hat — diese Methode von den Fehlern frei ist, welche die völlig gerechtfertigte Bemerkung im Lehrb. d. org. Chemie von V. Meyer und P. Jacobson hervorrief: „Bei einem großen Teil der in der Literatur enthaltenen Angaben über Pyridin-homologe und deren Umwandlungsprodukte muß man damit rechnen, daß den Experimentatoren die Gewinnung einheitlichen Materials nicht geglückt war.“¹⁾ Demgegenüber konnten wir in allen von uns untersuchten Fällen, wenn wir nur über genügende Mengen der Basen verfügten, durch Krystallisation von Pikraten völlig einheitliche Verbindungen abscheiden. Dabei ließen sich, wenn in einem Gemisch, wie so oft, gleichzeitig α - und γ -Isomeren vorhanden waren, die Eigenschaften der Pikrate so scharf unterscheiden, daß beim Krystallisieren dieser Gemische die Pikrate der beiden Isomeren gewöhnlich schon sehr leicht durch ihr Aussehen unterscheiden und nachweisen.

Ebenso wie beim Trennen der Pikrate der Pyridinbasen aus Acetylen und Ammoniak wurden die Basen gewöhnlich in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure in drei Fraktionen gefällt (erst 20—40 %, dann 30—40 %, schließlich der Rest). Zum Umkrystallisieren der Pikrate aus den niedrig siedenden Fraktionen wurde gewöhnlich Aceton angewendet; bei höheren (Kollidin-)Fraktionen erwies sich Essigester²⁾ als bequemes Lösungsmittel.

Meistens gaben die ersten Fällungen Pikrate, die sich schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton oder Essigester als reine Substanzen mit scharfem Schmelzpunkt erwiesen. Die zweite und die dritte Fällung ergaben gewöhnlich Gemische von Pikraten, die beim langsamen Erkalten der heißen Aceton- oder Essigesterlösungen sich abscheiden, von den schweren Krystallen des einen Isomeren (α -Picolin und Aldehydkollidin), die leichten Nadeln des zweiten Pikrats

¹⁾ V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie, II. Bd., 3. Teil, S. 809.

²⁾ Vgl. die Abhandlung von Tschitschibabin und Moschkin, „Über Kondensation von Acetylen und Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd“. Dies. Journ. [2] 107, 109 (1924).

Kondensation von Acetaldehyd und Ammoniak. 135

(γ -Picolin, β -Kollidin) abgeschlämmt werden konnten. Bei weiterem Umkrystallisieren gelang es dann, einen bedeutenden Teil der Pikrate in reinen Zustand überzuführen.

Die Resultate von den ersten Trennungen sind folgende:

- I. Fraktion, 100—124° 8 g, Pikrinsäure 16 g (6 + 6 + 4 g).
Ausgeschieden: 9 g des α -Picolinpikrats vom Schmp. 164°.
1 g des γ -Picolinpikrats vom Schmp. 166°.
- II. Fraktion, 124—134° 39 g, Pikrinsäure 96 g (66 + 20 + 11 g).
Ausgeschieden: 90 g α -Picolinpikrat.
18 g γ -Picolinpikrat.
- III. Fraktion, 134—139° 21,5 g, Pikrinsäure 58,5 g (34 + 10,5 + 9 g).
Ausgeschieden: 24 g α -Picolinpikrat.
22 g γ -Picolinpikrat.
- IV. Fraktion, 139—149° 51 g, Pikrinsäure 125 g (80 + 25 + 20 g).
Ausgeschieden: 12 g α -Picolinpikrat.
96 g γ -Picolinpikrat.
- V. Fraktion, 149—160° 12 g, Pikrinsäure 36 g (15 + 11 + 10 g).
Ausgeschieden: 20 g γ -Picolinpikrat.
- VI. Fraktion, 160—170° 8 g, Pikrinsäure 16 g (nur eine Fällung).
Ausgeschieden: 12 g Aldehydkollidinpikrat vom Schmp. 164°.
- VII. Fraktion, 170—180° 24 g, Pikrinsäure 48 g (25 + 18 + 5 g).
Ausgeschieden: 46 g Aldehydkollidinpikrat vom Schmp. 164—165°.
- VIIa. Fraktion, 170—180° 24 g, Pikrinsäure 48 g (25 + 18 + 5 g).
Ausgeschieden: 45 g Aldehydkollidinpikrat.
3 g β -Kollidinpikrat vom Schmp. 149°.
- VIII. Fraktion, 180—190° 40 g, Pikrinsäure 80 g (40 + 20 + 20 g).
Ausgeschieden: 46 g Aldehydkollidinpikrat.
14 g β -Kollidinpikrat.
- IX. Fraktion, 190—200° 11 g, Pikrinsäure 22 g (10 + 6 + 6 g).
Ausgeschieden: 1 g Aldehydkollidinpikrat.
12,5 g β -Kollidinpikrat.

Dementsprechend wurden bei der ersten fraktionierten Fällung aus 237,5 g der Basen als Pikrate erhalten:

α -Picolinpikrat	186 g,	entsprechend	40,3 g	der Base
γ -Picolinpikrat	157 g,	"	43,9 g	" "
Aldehydkollidinpikrat	150 g,	"	51,9 g	" "
β -Kollidinpikrat	29,5 g,	"	10,2 g	" "
Summe	481,5 g,	"	146,3 g	" "

d. h. in Form der reinen Pikrate konnten etwa 60% der Basen abgeschieden werden.

Aus den in den Mutterlaugen verbliebenen Pikraten wurden mit Ätznatron die freien Basen ausgeschieden, mit Wasser-

136 Tschitschibabin, Moschkin u. Tjaschelowa:

dampf übergetrieben, aus dem Destillat mit Pottasche ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Bariumoxyd, Abdestillieren des Äthers und fünfmaligem Fraktionieren wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. bis 120°	6 g	V. 150—165°	6 g
II. 120—133°	8 g	VI. 165—180°	22 g
III. 133—140°	12 g	VII. 180—200°	9,5 g
IV. 140—150°	14 g		
		Summe	77,5 g

Fraktion I gab bei der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure ausschließlich das α -Picolinpikrat. Die Fraktionen II und III schieden Pikrate des α - und γ -Picolins aus.

Bei der Untersuchung der Mutterlaugen aus niedrig siedenden Fraktionen wurde die Aufmerksamkeit besonders darauf gerichtet, das Pikrat des Pyridins nachzuweisen. Das letztere wurde aber nicht gefunden. Bei Krystallisationen von künstlichen Gemischen der Pikrate des Pyridins mit α - und γ -Picolin waren wir immer imstande, die Gegenwart des Pyridinpikrats zu erkennen, das zwar dem γ -Picolinpikrat etwas ähnelt, aber davon sich durch seine orange Farbe unterscheidet. Zudem befand sich das Pyridin beim Fraktionieren solcher Basengemische immer mit α -Picolin in niedrigeren Fraktionen. Wir sind daher überzeugt, daß sich kein Pyridin bei der Kondensation von Acetaldehyd mit Ammoniak bildet.

Fraktion IV, 140—150° 14 g, lieferte viel (25,5 g) reines γ -Picolinpikrat vom Schmp. 166—167°.

Fraktion V, 150—165° 6 g, schied ein wenig (4,5 g) γ -Picolinpikrat aus. Der Rest war ein schwer krystallisierbares Gemisch, aus dem durch Auslesen das Aldehydkollidinpikrat abgesondert werden konnte. Außerdem wurde eine kleine Menge eines Pikrats erhalten, das in orangen Nadeln krystallisierte.

Fraktion VI, 165—180° 22 g, gab 11 g Aldehydkollidinpikrat, 1 g β -Kollidinpikrat und eine kleine Menge von nadel förmigen Krystallen eines Pikrats mit niedrigem Schmelzpunkt. Diese Krystalle stellten nach vielmaligem Umkrystallisieren aus Essigester große, an der Luft braun-orange werdende Nadeln vor, die bei 164—165° schmolzen, aber sowohl mit Aldehydkollidinpikrat, wie mit γ -Picolinpikrat eine Depression des Schmelzpunktes gaben.

Kondensation von Acetaldehyd und Ammoniak. 137

Fraktion VII, 180–200° 9,5 g, wurde fraktioniert mit Pikrinsäure gefällt (10 + 6 + 3 g). Die erste Fällung bestand aus 12 g eines krystallinischen Pulvers, das aus Essigester umkrystallisiert wurde. Nach dreimaligem Umkrystallisieren gelang es, 4,5 g β -Kollidinpikrat zu erhalten. Die zweite Fällung lieferte nur 0,5 g gelbe Nadeln, die bei 147° und nach dem Umkrystallisieren bei 163–164° schmolzen. Mit den Kollidinpikraten gemischt zeigten sie eine starke Depression des Schmelzpunktes. Die dritte Fällung gab eine kleine Menge von Nadeln, die am Licht dunkelorange wurden. Nach Umkrystallisieren wurden 0,8 g von Nadeln mit dem Schmp. 132–133° erhalten. Eine Mischprobe mit den aus Acetylen erhaltenen Krystallen des Kollidinpikrats unbekannter Struktur vom Schmp. 133° gab keine Schmelzpunktdepression. Deswegen kann man die Identität der beiden Pikrate annehmen. Demgegenüber zeigte sich mit dem Kollidinpikrat aus Acetylen vom Schmp. 143° eine starke Schmelzpunktdepression.

Die höher siedenden Fraktionen der Kondensationsprodukte von Acetaldehyd mit Ammoniak enthalten somit außer vier Hauptprodukten (α -Picolin, γ -Picolin, Aldehydkollidin und β -Kollidin) noch unbedeutende Mengen von wenigstens zwei Basen, wovon die eine, wie es scheint, mit dem Kollidin aus Acetylen (Siedep. 185,5–186,5°, Schmp. des Pikrats 133°) identisch ist. Die geringen Ausbeuten an diesen unbekanntem Basen verhinderte leider ihre eingehendere Untersuchung.

Da Auerbach und Wyschuegradsky bei der Oxydation der Kollidinfraktionen aus Acetaldehydammoniak eine Methylpyridindicarbonsäure erhielten, so muß man in diesen Fraktionen die Gegenwart von Trimethylpyridinen voraussetzen, doch konnten die von uns in geringen Quantitäten erhaltenen Kollidine bis jetzt nicht mit irgend einem in der Literatur beschriebenen Kollidin identifiziert werden.¹⁾

Die Lösung der Frage nach der Struktur dieser Nebenprodukte müssen wir aufschieben, bis wir über bedeutende Mengen der Mutterlaugen der Pikrate aus den entsprechenden Kondensationsprodukten verfügen.

¹⁾ Vgl. Tschitschibabin u. Moschkin, dies. Journ. [2] 107, 109 (1924) und Tschitschibabin u. Oparina, Über Produkte, die beim Erwärmen des Paraldehyds mit Aldehydammoniak sich bilden.

Die Untersuchung von Reaktionsprodukten,
die beim Erwärmen des Paraldehyds mit dem
Aldehydammoniak sich bilden.

Von

A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina.

(Eingegangen am 9. August 1929.)

Die Untersuchung der Kondensationsprodukte aus Ammoniak und Acetylen wie aus Acetaldehyd in Gegenwart eines Katalysators bewies die Identität der Produkte der beiden Reaktionen. Außerdem bewiesen unsere Untersuchungen, daß die Reaktionsprodukte von verschiedenen Aldehyden mit Ammoniak in Gegenwart von Katalysatoren und beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren identisch und nur in quantitativer Beziehung verschieden sind.

Deswegen schien es uns erforderlich, die Produkte, die beim Erwärmen des Paraldehyds mit dem Aldehydammoniak in zugeschmolzenen Röhren sich bilden, einer erneuten Prüfung zu unterwerfen, d. h., die wichtigste Kondensationsreaktion des Aldehyds mit Ammoniak, die von verschiedenen Seiten für die Darstellung des Aldehydkollidins¹⁾, dieser gewöhnlichsten synthetischen Pyridinbase, durchgeführt wurde, aufs neue zu untersuchen.

Dürkopf und Schlaugk stellten die Struktur des Aldehydkollidins als eines α -Methyl- β -äthylpyridins fest und gaben auch das Schema der Reaktion für die Bildung des Aldehydkollidins aus zwei Molekeln Crotonaldehyd, wobei sie also voraussetzten, daß in erster Phase die Bildung des Crotonaldehyds stattfindet.²⁾

¹⁾ Baeyer u. Ador, Ann. Chem. 155, 294 (1870); Dürkopf, Ber. 20, 4144 (1887); Ann. Chem. 247, 4 (1888); Dürkopf u. Schlaugk, Ber. 21, 296 (1888); vgl. auch Ber. 18, 920, 3432 (1888); 20, 1660 (1888). Vgl. Wyschnegradsky, Ber. 12, 1506 (1879).

²⁾ Tschitschibabin, dies. Journ. [2] 107, 122 (1924), Gl. Ia.

Produkte aus Paraldehyd und Ammoniak. 139

Unter den Produkten dieser Reaktion wurden aber noch andere Pyridinbasen nachgewiesen, die als Nebenprodukte auftreten. Solche Angaben gibt es folgende:

Die Bildung des Picolins ist schon in älteren Arbeiten von Schiff¹⁾ und Vohl²⁾ beschrieben; Dürkopf und Schlaugk³⁾ bewiesen, daß es sich um ein α -Picolin handelt.

Ferner wird angegeben, daß sich unter den Reaktionsprodukten auch ein Lutidin befindet (Vohl, Baeyer und Ador). Wenn Vohl auch Siedepunkt (154—155°) und Dichte seines Lutidins mitteilt, so sind diese Angaben doch völlig unwahrscheinlich.

Schließlich hat Auerbach die Bildung eines zweiten Kollidins beschrieben⁴⁾ (Baeyer hielt es für ein Polymeres des Aldehydkollidins und bezeichnete es als Parakollidin). Diesem zweiten Kollidin haben Wyschnegradsky⁵⁾ und Auerbach⁴⁾ die Struktur eines Trimethylpyridins zugeschrieben, da beim Oxydieren der Base aus den Mutterlaugen der Salze des Aldehydkollidins eine Säure vom Schmp. 158° erhalten wurde, sie als Methylpyridincarbonsäure charakterisierten. Für die Base gibt Auerbach als Siedep. 177° und für deren Pikrat den Schmp. 123° an.

Die Wiederholung der Reaktion unter den Bedingungen von Dürkopf und Schlaugk zeigte uns aber, daß auch hierbei alle die vier Hauptprodukte der Kondensation des Acetaldehyds oder des Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Katalysator entstehen, daß jedoch hier, wie beim Erwärmen der anderen Aldehyde mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren, d. h. bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, sich die Menge der Pyridin homologen, die Alkyle in γ -Stellungen enthalten (d. h. des γ -Picolins und des β -Kollidins), stark vermindert, so daß entsprechend den früheren Untersuchungen das Aldehydkollidin als Hauptprodukt erscheint, von Nebenprodukten in größeren Mengen nur das α -Picolin. Die Bildung

¹⁾ Ann. Chem., Suppl. 6, 22 (1868).

²⁾ Jahresber. f. Chem. 1870, 807.

³⁾ Ber. 21, 297 (1888).

⁴⁾ Ber. 25, 3485 (1892); Knudsen, Ber. 28, 1759 (1895).

⁵⁾ Ber. 12, 1506 (1879).

von γ -Picolin und β -Kollidin bei dieser Reaktion ist von uns zum erstenmal nachgewiesen.

Bezüglich der anderen von verschiedenen Verfassern erwähnten Nebenprodukte müssen wir hervorheben, daß in keinem Falle, weder bei den hier beschriebenen noch bei anderen in unserem Laboratorium ausgeführten Versuchen, die Gegenwart irgend eines Lutidins nachgewiesen werden konnte. Die Gesamtheit der Ergebnisse, die bei Untersuchung der Reaktion von Aldehyden mit Ammoniak von uns erhalten wurden, gestattet es uns, zu behaupten, daß aus reinem Acetaldehyd mit Ammoniak sich keine Base von der Zusammensetzung des Lutidins bildet.

Was aber die Frage der Bildung von Trimethylpyridinen betrifft, so geben auch unsere Versuche keine entschiedene Antwort. Obschon hier, wie unter anderen Reaktionsbedingungen, sich kleine Mengen von Kollidinen bilden, die verschieden vom Aldehydkollidin und β -Kollidin sind, so gelang es doch bis jetzt nicht, ihre Identität mit irgend einem Kollidin bestimmter Struktur festzustellen.

Experimenteller Teil.

Die Reaktion wurde so ausgeführt, wie Dürkopf und Schlaugk es beschrieben haben; es wurden also 3 Molekel Aldehyd und 1 Molekel Aldehydammoniak 4 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 220° erwärmt. Im ganzen wurden 250 g Aldehydammoniak und 542 g Paraldehyd verarbeitet.

Das Reaktionsprodukt, ein dickes, stark nach Aldehydkollidin riechendes Öl, wurde mit 20 Prozent Salzsäure versetzt, die neutralen Produkte mit Äther ausgezogen und zweimal mit Dephlegmator fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

30— 65°	8 g
65— 85°	0,5 g
85—125°	60 g.

Die salzsaure Lösung der Basen wurde mit Ätznatron und Soda gesättigt und mit Wasserdampf destilliert. Dabei blieb

¹⁾ Ber. 21, 298 (1888); Ladenburg, Ann. Chem. 241, 41 (1888).

Produkte aus Paraldehyd und Ammoniak. 141

etwa die Hälfte der basischen Produkte im Kolben als ein dickes dunkles Harz zurück. Das Destillat wurde mit Soda gesättigt, mit Äther extrahiert und mit Pottasche getrocknet. Nach dem fünfmaligen Fraktionieren mit Dephlegmator wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. bis 100°	1 g	VI. 155—172°	7,65 g
II. 100—120°	0,95 g	VII. 172—180°	84,5 g
III. 120—134°	16,65 g	VIII. 180—200°	9,2 g
IV. 134—145°	2,25 g	IX. 200—220°	8,6 g
V. 145—155°	1,45 g		
		Summe	128,25 g

In dem Destillierkolben verblieb noch eine kleine Menge eines harzartigen Rückstandes.

Alle Fraktionen wurden in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure gefällt, und die ausgeschiedenen Produkte durch Krystallisation aus Aceton, sowie aus Essigester (vgl. die vorangehende Abhandlung) gereinigt.

Fraktion III, 120—134° 16,65 g, wurde auf einmal mit der theoretischen Menge Pikrinsäure gefällt. Das aus Aceton umkrystallisierte Pikrat erwies sich als ganz reines Pikrat des α -Picolins (dicke Prismen mit charakteristischem Pleochroismus, Schmp. 164°).

Fraktion II, 100—120° 0,95 g, gab ebenfalls das reine α -Picolinpikrat.

Fraktion IV, 134—145° 2,24 g, wurde der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure unterworfen.

Die erste Fällung gab beim Umkrystallisieren aus Aceton das reine α -Picolinpikrat vom Schmp. 164°. Die zweite Fällung lieferte ein Gemisch von Krystallen, das nach zwei Krystallisationen aus heißem Aceton Krystalle von zweierlei Art gab: 1. dicke Prismen und 2. feine Nadeln. Die Nadeln erwiesen sich nach dem Auslesen der Prismen und Umkrystallisieren als reines γ -Picolinpikrat (Schmelzpunkt der reinen und gemischten Probe 167°). Die dritte Fällung gab nach drei Krystallisationen ebenfalls ein Gemisch von α - und γ -Picolinpikrat; ebenso die Mutterlauge.

Fraktion V, 145—155° 1,44 g. Drei Fällungen gaben Gemische von α - und γ -Picolinpikraten. Die Mutterlauge schied Krystalle des Aldehydkollidinpikrats aus.

142 A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina:

Fraktion VI, 155—172° 7,65 g. Die erste Fällung gab 6,1 g von Aldehydkollidinpikrat; die zweite 5,5 g desselben Pikrats; die dritte ein Gemisch von α - und γ -Picolinpikrat.

Fraktion VII, 172—180° 84,5 g Pikrinsäure (55 + 55 + 55 g). Alle drei Fällungen gaben das Aldehydkollidinpikrat. Auch aus den Mutterlaugen konnten nur Krystalle des Aldehydkollidinpikrats gewonnen werden.

Das reine Aldehydkollidinpikrat kann durch Umkrystallisieren aus heißem Essigester in schönen langen, glänzenden Prismen erhalten werden, die nicht so dick sind und eine hellere Farbe haben als das α -Picolinpikrat; auch sie besitzen Pleochroismus, doch nicht so starken, wie das α -Picolinpikrat.

Fraktion VIII, 180—200° 9,2 g.

Die erste Fällung gab 6,8 g des reinen Aldehydkollidinpikrats; die zweite 4,5 g weniger reinen Aldehydkollidinpikrats; die dritte ein Gemisch von Pikraten, das nach drei Krystallisationen aus Essigester durch Schlämmen in schwerere und leichtere Krystalle zerlegt werden konnte. Die schwereren Krystalle bildeten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Essigester die charakteristischen Krystalle des Aldehydkollidinpikrats. Aus dem leichteren Teil konnten wir nach Auslesen der Krystalle von Aldehydkollidinpikrat und Umkrystallisieren aus Essigester etwa 0,5 g der für das β -Kollidin charakteristischen nadelförmigen Krystalle des Pikrats vom Schmp. 145—148° erhalten. Eine Mischprobe mit reinem β -Kollidinpikrat schmolz bei 148—149°.

Aus den Mutterlaugen der drei ersten Fraktionen wurden die Basen ausgeschieden (2,2 g) und nochmals der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure unterworfen. Dabei gelang es aber nur, das α -Picolinpikrat in reinem Zustande auszuscheiden.

Die Basen aus den Mutterlaugen von V, VI und VII gaben nach der Destillation zwei Fraktionen: 1. bis 150° 1,9 g; 2. 150—176° 0,9 g, die mit Pikrinsäure einzeln fraktioniert gefällt wurden. Die niedrig siedende Fraktion gab Krystalle des α - und γ -Picolins, die höhere Krystalle des γ -Picolins und Aldehydkollidins. Bei diesen wie bei früheren Versuchen gaben die Krystallisationen der Pikrate keinen Hinweis auf die Gegenwart des von Vohl angegebenen Lutidins (Siedepunkt 154—155°).

Produkte aus Paraldehyd und Ammoniak. 143

Die Mutterlaugen aus Fraktionen VII und VIII schieden 18 g Basen aus. Nach drei Fraktionierungen mit Dephlegmator haben wir folgende Anteile erhalten: 1. 170—180° 12 g; 2. 180—190° 8 g; 3. 190—200° 1,25 g.

Fraktion 1 schied mit Pikrinsäure das reine Aldehydkollidinpikrat aus. Die Mutterlauge gab eine kleine Menge von gelben Krystallen vom Schmp. 139°. Bei langsamem Krystallisieren aus heißem Essigester schied sich dieses Pikrat in kleinen Prismen von demselben Schmelzpunkt aus. Dieses Pikrat ist identisch mit dem Pikrat vom Schmp. 139°, das bei der Kondensation von Acetaldehyd und Ammoniak mittels Aluminiumoxyd erhalten wurde (eine Mischprobe gab keine Depression, mit β -Kollidin- und γ -Picolinpikrat dagegen starke Depression des Schmelzpunktes).

Fraktion 2 gab ein wenig von Aldehydkollidinpikrat und von Pikrat vom Schmp. 139°.

Fraktion 3 gab außer dem Pikrat des Aldehydkollidins noch ein wenig des β -Kollidinpikrats.

Auerbach¹⁾ und Knudsen²⁾ haben aus rohem Aldehydkollidin ein Trimethylpyridin vom Siedep. 177° isoliert, das ein Pikrat vom Schmp. 123° gibt. Auerbach schied es durch die Krystallisation von Quecksilberdoppelsalzen ab, wobei er ein Salz von der Zusammensetzung $2C_8H_{11}N.HCl.7HgCl_2$ und dem Schmp. 116° erhielt. Deswegen wurden aus Mutterlaugen der Pikrate der Fraktionen 170—180° und 180—190° die Basen zum drittenmal ausgeschieden und unter den von Auerbach beschriebenen Bedingungen mit Sublimatlösung gefällt. Doch entstand dabei nur eine schwer krystallisierende Masse. Auerbachs Quecksilberdoppelsalz konnten wir nicht bekommen.

Die aus den Quecksilberdoppelsalzen regenerierten Basen gaben bei neuer fraktionierter Fällung mit Pikrinsäure außer Aldehydkollidinpikrat nur eine kleine Menge des oben beschriebenen Pikrats vom Schmp. 139°.

Die Stickstoffbestimmung:

0,1150 g gaben 15,8 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3OH$: Gefunden:
N 16,0 15,9 %.

¹⁾ Ber. 25, 3485 (1892).

²⁾ Ber. 28, 1759 (1895).

144 A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina:

Das zugehörige Chloroplatinat bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 190°.

0,1557 g gaben 0,0810 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_{11}N.HCl)_3.PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	29,80	29,82 %.

Diese Analysenresultate entsprechen der Zusammensetzung von Kollidin, doch stimmten die Eigenschaften dieser Verbindung nicht mit denen irgend eines in der Literatur beschriebenen Kollidins überein.

Da die oben beschriebenen Salze sich nicht viel von den Salzen des α, β, γ -Trimethylpyridins unterscheiden, das von Guareschi¹⁾ dargestellt wurde, so haben wir dieses Kollidin nach Guareschi dargestellt. Das so erhaltene Pikrat schmolz bei 142—145° und gab aber bei der Mischprobe mit dem Pikrat vom Schmp. 139° eine starke Depression.

Das Pikrat der Guareschischen Base gab auch mit den von Tschitschibabin und Moschkin²⁾ aus Acetylen und Ammoniak erhaltenen Pikraten vom Schmp. 143° und 135° Schmelzpunktsdepressionen.

Somit bleibt die Frage nach der Struktur der Kollidine, die als Nebenprodukte bei den Kondensationen von Ammoniak mit Acetaldehyd und Acetylen sich in kleinen Mengen bilden, noch völlig unbeantwortet. Es ist möglich, daß die Substanzen noch nicht völlig rein waren, was den Vergleich mit Eigenschaften von bekannten Kollidinen erschwert.

Aus der höchstsiedenden Fraktion IX, 200—220° 3,6 g, wurde bei fraktionierter Fällung mit Pikrinsäure eine kleine Menge des Pikrats vom Schmp. 167—168° abgeschieden, das zwar dem des Aldehydkollidins ähnelt, aber bei der Mischprobe mit dem letzteren eine starke Schmelzpunktdepression zeigt.

Aus allen Fraktionen der Basen wurden folgende Mengen von verschiedenen Pikraten in reinem Zustande ausgeschieden:

1. Aldehydkollidinpikrat	212 g
2. α -Picolinpikrat	84 g
3. γ -Picolinpikrat	0,9 g
4. β -Kollidinpikrat	0,5 g
5. Pikrat vom Schmp. 139°	1,8 g

¹⁾ Atti dei Acad. di Torino 34, 82 (1899); Chem. Zentralbl. 1900, I, 1161.

²⁾ Dies. Journ [2] 107, 109 (1924).

Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak.

Von

A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina.

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Die Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak wurde zum erstenmal von Waage¹⁾ ausgeführt, und zwar durch Erwärmen des Propionaldehydammoniaks in Röhren bei 230°, wobei als Hauptprodukt von ihm ein Parvolin vom Siedep. 197 bis 199° und aus der Fraktion 150—180° ein Chloroplatinat erhalten wurde, das die Zusammensetzung des Chloroplatinats des Picolins hatte. Die Substanz von derselben Zusammensetzung hat auch Hoppe²⁾ als Produkt der Erhitzung des Methyläthylacroleins mit Ammoniak in Röhren bei 200° während 40 Stunden erhalten. Außerdem schied Hoppe noch eine Base vom Siedep. 230—235° ab, deren Zusammensetzung nach Hoppe der Formel $C_{12}H_{19}N$ entspricht.

Ausführlicher wurden die entsprechenden Kondensationsprodukte von Dürkopf³⁾ untersucht. Dürkopf führte die Kondensation durch Erwärmen des Propylaldehyds mit Propylaldehydammoniak in zugeschmolzenen Röhren während 6 Stunden bei 205—210° durch. Die gesamte Ausbeute von Basen betrug dabei etwa 40% der theoretischen Menge von Parvolin.

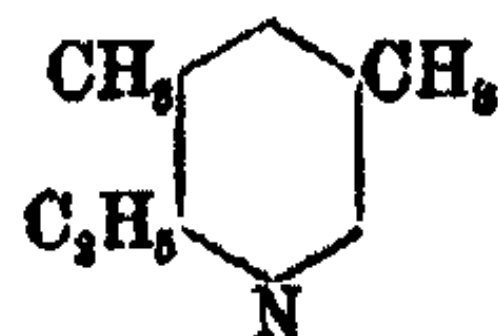
Nach der Abtrennung der sekundären Basen als Nitrosamine und nach 20 maliger Fraktionierung wurden zwei Hauptfraktionen vom Siedep. 197—199° und 219—221° erhalten. Die beiden Fraktionen hatten die Zusammensetzung des Parvolins. Eine geringe Fraktion (170—180°) enthielt eine Base von der Zusammensetzung des Lutidins.

¹⁾ Monatsh. f. Chemie 3, 693 (1882); 4, 708 (1883).

²⁾ Monatsh. f. Chemie 9, 634 (1888).

³⁾ Dürkopf, Schlaugk, Ber. 21, 832 (1888); Dürkopf, Götsch, Ber. 23, 685, 110, 1113 (1890).

Die Oxydation des Parvolins vom Siedep. 197—199°, welches Hauptprodukt ist, mit Chamäleon zeigte, daß sich dabei eine dreibasische Säure, und zwar α -Carbodinicotinsäure, bildet.¹⁾ Dadurch wurde für das Parvolin die Struktur des α -Äthyl- β, β_1 -dimethylpyridins



bewiesen.

Die sekundären Basen enthielten die diesem Parvolin entsprechende Piperidinbase.

Durch Oxydation des Parvolins vom Siedep. 219—221° erhielt Dürkopf eine zweiwertige Säure, die er für identisch mit der α, γ -Dimethyldinicotinsäure²⁾ hielt. Dementsprechend nahm Dürkopf für dieses Parvolin die Struktur des $\alpha, \beta, \beta_1, \gamma$ -Tetramethylpyridins an. Später wurde aber das $\alpha, \beta, \beta_1, \gamma$ -Tetramethylpyridin von Ahrens³⁾ aus Steinkohlenteer ausgeschieden; die Eigenschaften dieser Base unterscheiden sich aber stark von den Eigenschaften des Parvolins vom Siedep. 219—221°. Einer von uns⁴⁾ hat für dieses Parvolin die Struktur des γ -Äthyl- β, β_1 -dimethylpyridins vorgeschlagen.

Von Nebenprodukten hat Dürkopf weder das von Waage und Hoppe angegebene Picolin, noch die Base $C_{12}H_{10}N$ von Hoppe, sondern nur eine Base von der Zusammensetzung des Lutidins erhalten. Dieses Lutidin erwies sich als identisch mit dem β, β -Dimethylpyridin, und entsprechend einer solchen Struktur gab es bei der Oxydation die zweibasische Dinicotinsäure (β, β_1 -Pyridindicarbonsäure).

Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.

Der Propionaldehyd wurde aus reinem Propylalkohol („Kahlbaum“) nach Sabatier und Senderens durch Über-

¹⁾ Waage hielt das Oxydationsprodukt dieses Parvolins für Lutidinsäure, Hoppe für Isocinchomeronsäure.

²⁾ Weber, Ann. Chem. 241, 20 (1887).

³⁾ Ber. 28, 798 (1895).

⁴⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 37, 1238 Anm. (1905).

Produkte aus Propionaldehyd und Ammoniak. 147

leiten seiner Dämpfe über mit Wasserstoff aus Kupferoxyd reduziertes Kupferpulver dargestellt. Beim Fraktionieren des Produktes mittels Dephlegmator zeigten sich keine niedrig siedenden Fraktionen. Der Aldehyd wurde zwischen 48,5° und 50° aufgefangen.

In Reaktion wurden 440 g Aldehyd gebracht. Bei 250 bis 260° war die Kondensation noch unvollständig, wenn auch dabei schon viel gasförmiger Wasserstoff gebildet wurde. Meistens wurde die Kondensation bei 310—320° ausgeführt.

Das Kondensationsprodukt besteht aus zwei Schichten: einer ungefärbten wäßrigen Lösung und einem hellgelben Öl mit starkem Geruch von Pyridinbasen. Das rohe Produkt wurde mit Salzsäure gesättigt und die neutralen Produkte mit Äther extrahiert. Die salzsaure Lösung wurde mit einem Überschuß von Natriumnitrit versetzt. Dabei schied sich eine ziemlich beträchtliche ölförmige Schicht mit Nitrosamingeruch aus, die mit Äther extrahiert wurde.

Dann wurde die salzsaure Lösung mit Ätznatron übersättigt und die ausgeschiedenen tertiären Basen ebenfalls mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrennt und nach Abdampfen des Äthers der Rückstand mit Dephlegmator fraktioniert. Die gesamte Ausbeute an tertiären Basen (nach dem ersten Fraktionieren) betrug 97 g, die an Nitrosaminen 40 g und an neutralen Produkten 135 g. Die Ausbeute an Basen beträgt hier ebenso wie bei der Reaktion in zugeschmolzenen Röhren bei den älteren Forschern etwa 40% der Theorie.

Nach sechsmaligem Fraktionieren der tertiären Basen wurden folgende Portionen erhalten:

I. 150—180°	2,9 g	V. 210—220°	9 g
II. 180—190°	1,4 g	VI. 220—230°	11,2 g
III. 190—200°	30,2 g	VII. höher siedende harz-	
IV. 200—210°	11,5 g	artige Substanzen . . .	15 g

Bei der Kondensation in zugeschmolzenen Röhren hat Waage viel Harz erhalten.

Zur Trennung der Basen wurde von uns die fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure in Alkohol benutzt.

I. Fraktion, 150—180° 2,9 g, wurde mit 4 g Pikrinsäure in drei Portionen gefällt. Die zwei ersten Fällungen gaben

148 A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina:

ein einheitliches Pikrat vom Schmp. 234° (4,6 g), die dritte ein Gemisch von Pikraten.

II. Fraktion, $180-190^{\circ}$ 11,4 g. Bei den Fällungen mit Pikrinsäure schieden sich jedesmal Gemische von Pikraten aus, in denen dasselbe Pikrat wie bei Fraktion I vorherrschte. Durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton wurden 12 g Pikrat vom Schmp. 234° erhalten.

III. Fraktion, $190-200^{\circ}$ 30,2 g, wurde mit Pikrinsäure in drei Portionen gefällt. Die erste und die zweite Fällung lieferten ein Salz, das schon nach der ersten Krystallisation aus heißem Aceton das reine Pikrat des Parvolins von Waage-Dürkopf (α -Äthyl- β, β_1 -dimethylpyridin) in großen glänzenden, hellgelben Blättchen vom Schmp. $156-157^{\circ}$ bildete.

Die dritte Fällung gab ein Gemisch von Pikraten, aus welchem durch heißen Alkohol ein in Alkohol schwer lösliches gelbes Pulver ausgeschieden werden konnte. Beim Umkrystallisieren aus heißem Aceton schied es sich in glänzenden Nadelchen vom Schmp. 234° aus.

IV. Fraktion, $200-210^{\circ}$ 15 g. Die erste Fällung gab das reine Pikrat des α -Äthyl- β, β_1 -dimethylpyridins; die zweite ein Pikrat, daß bei langsamem Krystallisieren aus heißem Alkohol eine nicht einheitliche Krystallisation lieferte, woraus durch Auslesen blätterige Krystalle des Äthyl- β, β_1 -dimethylpyridin-pikrats und lange hellgelbe, matte Prismen vom Schmp. 155 bis 156° erhalten werden konnten. Wenn auch der Schmelzpunkt dieses letzteren Pikrats fast derselbe war wie der Schmelzpunkt des ersterhaltenen Parvolins, so zeigte doch die Mischprobe eine starke Depression des Schmelzpunktes. Eine teilweise Trennung der beiden Pikrate gelang beim Krystallisieren aus heißem Essigester. Bei vorsichtiger Krystallisation krystallisiert anfänglich das eine der beiden Pikrate, und man kann den Anfang der Krystallisation des zweiten Pikrats scharf beobachten. Durch schnelles Abgießen der Mutterlauge und Umkrystallisieren des ausgeschiedenen Pikrats kann man das zuerst anschießende Pikrat rein erhalten.

V. Fraktion, $210-220^{\circ}$ 9 g. Die erste Fällung lieferte nach der ersten Krystallisation reine Prismen; aus der Mutterlauge schied sich aber ein Gemisch von Prismen und Blättchen aus; die zweite Fällung lieferte ein Gemisch, das durch den

Produkte aus Propionaldehyd und Ammoniak. 149

gleichen Kunstgriff wie oben getrennt werden konnte; die dritte gab ein schwer krystallisierbares Gemisch.

VI. Fraktion, 220—230° 5,6 g (die Hälfte dieser Fraktion ging durch einen Unfall verloren). Die zwei ersten Fällungen gaben fast reine Krystallisationen des neuen Pikrats (Prismen vom Schmp. 155—156°; die dritte ein nicht krystallisierbares Gemisch.

Aus den Mutterlaugen der Pikrate wurden die freien Basen abgeschieden und nach häufigem Fraktionieren in die gleichen Fraktionen wie früher, im ganzen 29,4 g, von tertiären Basen zurückgewonnen. Die fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure gab nochmals eine gewisse Menge der drei oben beschriebenen Pikrate; und zwar 23 g flache Prismen oder Blättchen vom Schmp. 156—157°, 4,5 g Prismen vom Schmp. 155—156° und 2 g Krystalle vom Schmp. 234°. Die Gegenwart irgend eines anderen Pikrats konnte nicht beobachtet werden.

Die Mutterlaugen von der zweiten Fällungsreihe gaben wiederum 10,6 g Basen mit denselben Siedetemperturgrenzen zurück. Durch neue fraktionierte Fällung gelang es noch, 1 g Blättchen und 1,5 g Prismen abzuscheiden.

Im ganzen wurden an Pikraten erhalten:

1. Flache Prismen oder Blättchen vom Schmp. 156—157° 62 g
2. Prismen vom Schmp. 155—156° 24,2 g
3. Nadeln vom Schmp. 234° 20 g

Das erste Pikrat stellte, wie gesagt, das Pikrat des Parvolins von Waage-Dürkopf vor, was durch Vergleiche mit dem Präparat bestätigt wurde, das unter den Bedingungen von Dürkopf dargestellt war.

Das dritte Pikrat ist das Pikrat des β, β_1 -Dimethylpyridins, das schon früher von Dürkopf abgetrennt und außerdem aus β, β -Dimethyldipicolinsäure dargestellt worden ist.¹⁾

0,1109 g gaben 15,3 ccm N bei 20° und 745,5 mm.

Berechnet für $C_7H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:	
N	16,74	16,92 %.

Das Pikrat des β, β_1 -Dimethylpyridins zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol und kaltem Aceton aus.

¹⁾ Ber. 23, 1118 (1890).

150 A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina:

Beim langsamen Erkalten seiner Acetonlösungen scheidet es sich in glänzenden, hellgelben Nadelchen vom Schmp. 234° aus.

Eine kleine Menge der aus dem Pikrat ausgeschiedenen Base wurde in das Chloroplatinat umgewandelt. Dieses Platinat ist in heißem, mit Salzsäure angesäuerten Wasser leicht löslich. Beim Abkühlen seiner wäßrigen Lösungen krystallisiert es in dicken orangen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und bei 255—256° schmelzen.

0,0896 g gaben 0,0284 g Pt.

Berechnet für $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt 81,44	81,55 %.

Dieselben Eigenschaften gibt Dürkopf auch für das Chloroplatinat des β, β_1 -Lutidins an, welches er aus β, β_1 -Dimethyldipicolinsäure erhalten hat.

β, β_1 -Dimethyl- γ -äthylpyridin.

Aus 21 g des Pikrats, das in Prismen vom Schmp. 155 bis 156° erhalten war, wurde die Base abgeschieden. Es wurden 7 g einer bei 219—220° (korr.) bei 748 mm siedenden Base erhalten. Für das zweite durch Fraktionieren des Kondensationsproduktes aus Propylaldehydammoniak erhaltene Parvolin gibt Dürkopf als Siedep. 216—217° (unkorr.) an.

Die Base ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther in allen Verhältnissen löslich; sie besitzt einen starken aromatischen Geruch, welcher sich von dem des β, β_1 -Dimethyl- α -äthylpyridins scharf unterscheidet. Das spez. Gew. der Base $d_{4^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0,9672$; $d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0,9516$; $d_{4^{\circ}}^{26,7^{\circ}} = 0,9464$. Brechungsindex bei 26,7° $n_D = 1,5064$ und Molekularrefraktion

$$M \frac{n^2 + 1}{(n^2 + 2)d} = 42,45.$$

Berechnet = 45,04 (Atomrefraktion —N= nach Eisenlohr = 8,776).

Das Chloraurat des zweiten Parvolins von Dürkopf und Götsch besteht aus feinen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 133—140°. Das von uns aus der Base vom Siedep. 219—220° erhaltene Chloraurat bildete nach dem Umkrystalli-

Produkte aus Propionaldehyd und Ammoniak. 151

sieren aus heißem Wasser ebenfalls feine citronengelbe Nadeln vom Schmp. 138°.

0,1820 g gaben 0,0548 g Au.

Berechnet für $C_9H_{11}N.HCl.AuCl_2$:	Gefunden:
Au 41,50	41,48 %.

Die Eigenschaften sowohl des Parvolins selbst, wie seines Chloraurats lassen keinen Zweifel zu, daß unsere Base mit dem Parvolin von Dürkopf und Götsch identisch ist.

Das Pikrat des zweiten Parvolins erhält man bei langsamem Krystallisieren aus heißem Essigester in Form mattgelber prismatischer Krystalle vom Schmp. 155—156°. Seine Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ist ungefähr die gleiche wie die des Pikrats des β, β_1 -Dimethyl- α -äthylpyridins.

Oxydation des Parvolins vom Siedep. 219—220°. Dürkopf erhielt durch Oxydation des zweiten Parvolins eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_9NO_4$, die er für identisch mit der aus Hantzsch' α, α_1, γ -Trimethyl- β, β -dicarbonsäure von Weber¹⁾ erhaltenen α, γ -Dimethyl- β, β_1 -dicarbonsäure hielt. Für diese Säure gibt Weber folgende Eigenschaften an: sie krystallisiert mit zwei Molekeln Wasser; wasserfrei schmilzt sie bei 254—255° unter Zersetzung; in heißem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich. Die von Dürkopf erhaltene Säure enthielt kein Krystallwasser, was Dürkopf als eine von zufälligen Krystallisationsbedingungen abhängende Erscheinung ansah.

Von uns wurde die Oxydation ebenso ausgeführt, wie das schon für die Base aus Normalbutylaldehyd beschrieben wurde.²⁾

Zu 3,2 g der Base vom Siedep. 219—220° wurden 25 g Chamäleon in 2prozent. Lösung zugesetzt, und das Gemisch eine Nacht stehen gelassen. Dann wurde es während 15 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Temperatur des Wasserbades nur langsam bis zum Sieden des Wassers gebracht wurde. Das unveränderte Chamäleon wurde durch

¹⁾ Ann. Chem. 241, 20 (1887).

²⁾ Tschitschibabin, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 37, 1251 (1905).

etwas Alkohol entfärbt, die Flüssigkeit von Mangandioxyd abfiltriert und mit siedendem Wasser nachgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden zur Trockne verdampft, und der Rückstand vielmal mit siedendem Alkohol extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung wurde der Alkohol abdestilliert.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand und der Rückstand nach Abdestillieren des Alkohols aus alkoholischem Extrakt wurden je für sich in wenig Wasser gelöst und mit heißer gesättigter Kupferacetatlösung versetzt. Aus beiden Lösungen schied sich ein blauer voluminöser Niederschlag aus, der beim Erkalten zum Teil wieder in Lösung ging. Säuert man die heiße Flüssigkeit mit Essigsäure an, so löst sich der Bodensatz zuerst auf, doch scheidet sich beim Kochen ein feines grünes Pulver, das saure Kupfersalz, aus.

Die filtrierten Niederschläge der Kupfersalze wurden je für sich in heißes Wasser eingerührt, und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Kupfersulfid wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, um die Säure völlig zu extrahieren. Die Filtrate wurden zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Aus beiden Niederschlägen wurde dieselbe Säure erhalten. Diese Säure ist ziemlich schwer in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich, gibt mit Eisenvitriol keine Färbung und krystallisiert in weißen ungefärbten Nadelchen, die bei 261° (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

Die Mutterlaugen der Kupfersalze wurden mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat durch Abdampfen eingeengt und dann mit Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich ein geringer Niederschlag von Silbersalzen aus, die in heißem Wasser aufgerührt und mit Schwefelwasserstoff gefällt wurden. Das Filtrat hinterließ beim Verdunsten einen Rückstand, der, aus heißem Wasser mit Knochenkohle umkrystallisiert, dieselbe wasserfreie Säure vom Schmp. 261° gab, wie sie auch aus Kupfersalzen gewonnen worden war.

Im ganzen wurden so 1,8 g reine Säure erhalten. Andere stickstoffhaltige Säuren konnten wir nicht nachweisen.

Die dreiwertige Säure, die gemäß der von uns für die Base vom Siedep. 219—220° angenommenen Struktur eines β, β_1 -Dimethyl- γ -äthylpyridins sich bilden müßte, wurde schon

Produkte aus Propionaldehyd und Ammoniak. 153

von Weber¹⁾ dargestellt. Sie bildet krystallwasserhaltige Tafeln, die bei 115° unter Wasserverlust schmelzen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 261°. Sie ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Also hat die von uns erhaltene Säure denselben Schmelzpunkt, wie die Säure von Weber. Doch zeigte die Analyse, daß unsere Säure nur das Produkt einer unvollständigen Oxydation des Parvolins ist, und daß sie die gleiche Zusammensetzung wie die von Dürkopf erhaltene Säure besitzt.

- I. 0,1545 g gaben 0,3108 g CO₂ und 0,0681 g H₂O.
 II. 0,1903 g „ 13,45 ccm N bei 25,6° und 743,5 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₉ H ₉ NO ₄ :	I.	II.
C	55,19	54,85	— %
H	4,65	4,92	— „
N	7,28	—	7,30 „

Wahrscheinlich ist unsere Säure mit der Dürkopfschen Säure identisch, wenn auch die von Dürkopf für seine Säure angegebene gelbe Farbe gegen ihre vollständige Reinheit spricht.

Um die Struktur unserer Säure aufzuklären, haben wir sie mit Calciumoxyd im Wasserstoffstrome der trockenen Destillation unterworfen. Aus 1,5 g Säure wurde dabei eine Base erhalten, welche mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung 1,8 g Pikrat ausschied. Das erst aus Aceton und dann aus heißem Wasser umkrystallisierte Pikrat bildet große flache, orange Nadeln vom Schmp. 167—168°, die sogar in heißem Wasser schwer löslich sind. Das von Tschitschibabin aus dem γ -Äthylpyridin (nach Ladenburg aus Pyridinjodäthylat dargestellt) erhaltene Pikrat hatte dieselben Eigenschaften und schmolz bei 169°. Eine Mischprobe schmolz ebenfalls bei 169°.

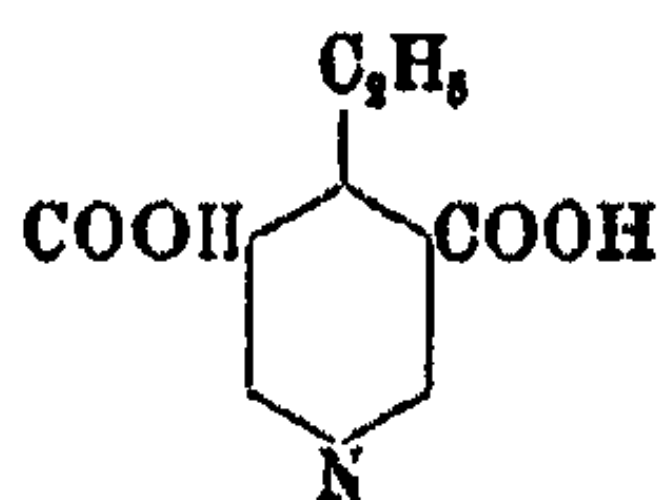
Außer dem Pikrat wurde von uns auch das Chloroplatinat der bei trockener Destillation der Säure erhaltenen Base mit dem des Chloroplatinats des γ -Äthylpyridins verglichen. In beiden Fällen wurde das Chloroplatinat in orangen Blättchen erhalten, die bei 208° schmolzen (Mischprobe).

Somit unterliegt es keinem Zweifel, daß die bei trockener Destillation der Säure vom Schmp. 261° erhaltene Base γ -Äthyl-

¹⁾ Ann. Chem. 241, 16 (1887).

154 A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina:

pyridin ist, und also die Säure selbst mit der α,γ -Dimethyl- β,β_1 -pyridindicarbonsäure nicht identisch ist, sondern die Struktur der γ -Äthylpyridin- β,β_1 -dicarbonsäure



besitzt, und daß fernerhin das zweite Parvolin, welches sich bei der Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak bildet, kein Tetramethylpyridin ist, sondern die von Tschitschibabin angenommene Struktur eines β,β_1 -Dimethyl- γ -äthylpyridins hat.

Über die Synthese des Pyridins aus Aldehyden und Ammoniak.

Von

A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina.

(Eingegangen am 9. August 1923.)

In der Literatur gibt es nur eine zuverlässige Angabe über die Bildung von Pyridin, bei der man seine Entstehung aus Aldehyden und Ammoniak voraussetzen kann. Und zwar hat Stöhr¹⁾ die Bildung von kleinen Mengen Pyridin bei der Einwirkung von Glycerin auf das Ammoniumphosphat nachgewiesen, d. h. bei der Reaktion, die als Hauptprodukt das β -Picolin liefert, das sich aus Acroleinammoniak bildet.

Zwei Bildungsreaktionen des Pyridins aus Aldehyden und Ammoniak sind möglich²⁾, nämlich 1. aus einem Molekel Acrolein und einer Molekel Acetaldehyd und 2. aus einer Molekel Formaldehyd und zwei Molekeln Acetaldehyd. Die Synthese des Pyridins bei den Versuchen von Stöhr kann

¹⁾ Stöhr, dies. Journ. [2] 43, 153 (1891).

²⁾ Vgl. die Abhandlung von Tschitschibabin, dies. Journ. [2] 107, 122 (1924).

durch eine von diesen zwei Reaktionen erklärt werden, da für das Acrolein die Möglichkeit der Spaltung unter Bildung von Acetaldehyd schon bewiesen¹⁾ wurde.

Die Synthese des Pyridins aus Aldehyden schien uns als ein interessanter Abschluß der von uns untersuchten zahlreichen Synthesen von Pyridinbasen aus Aldehyden und Ammoniak zu sein. Deswegen haben wir Versuche zu seiner Darstellung aus einem Gemisch des Acroleins mit Acetaldehyd, wie auch aus Acetaldehyd mit Diäthylformal durchgeführt. In beiden Fällen, und besonders im ersten, sind die Ausbeuten an Pyridin nicht eben groß; beide Male jedoch erscheint das Pyridin als Hauptprodukt unter den dabei entstehenden Pyridinbasen.

Es ist interessant, daß unter den Reaktionsprodukten von Acetaldehyd und Diäthylformal sich auch das β -Picolin befindet, was dadurch erklärt werden kann, daß sich intermediär Formaldehyd mit Acetaldehyd kondensiert²⁾ nach der Gleichung:



und das so entstehende Acrolein zum Teil mit Ammoniak β -Picolin bildet, zum Teil aber, gemäß der oben erwähnten Reaktion 1, unter Bildung von Pyridin reagiert. Bei dieser Erklärungsweise fällt die Reaktion 2 in ihrer zweiten Phase mit Reaktion 1 zusammen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Pyridin durch Kondensation von Acetaldehyd und Acrolein mit Ammoniak.

Die Reaktion wurde in üblicher Weise durch Überleiten von Ammoniak und Aldehyddämpfen über das sich in einem Rohr befindliche Aluminiumoxyd ausgeführt, wobei die Temperatur bei 370–380° gehalten wurde. Das Acrolein wurde frisch dargestellt und destilliert, wobei es bei 53–54° siedete. Der Acetaldehyd siedete bei 21–23°.

¹⁾ Lockemann, Liesche, dies. Journ. [2] 71, 474 (1905).

²⁾ Die Bildung von Acrolein durch Kondensation des Formaldehyds mit Acetaldehyd wurde später durch die interessanten Versuche von A. W. Stepanow bewiesen. Mitteilung in der Sitzung der chemischen Abteilung der Gesellschaft von Freunden der Naturforschung zu Moskau.

156 A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina:

Die Reaktion wurde mit einem gewissen Überschuß von Acrolein ausgeführt, es kamen auf 50 g Acetaldehyd 80 g Acrolein (Theorie 70 g Acrolein). Während der Kondensation wurde die Bildung einer großen Menge brennbarer Gase beobachtet. Das Kondensat bildete zwei Schichten: ein dunkles Öl und eine wäßrige Lösung.

Nach dem Ansäuern der Produkte mit Salzsäure wurden die neutralen Produkte abgetrennt und aus der salzsauren Lösung mit Äther extrahiert. Dann wurde zur letzteren die Lösung von Natriumnitrit zugesetzt, und die Lösung nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem wurde die Lösung mit Ätznatron übersättigt; die Basen wurden in Äther aufgenommen und in ätherischer Lösung mit Pottasche und dann mit geschmolzenem Ätzkali getrocknet. Der Äther, der sehr langsam mit Dephlegmator abdestilliert wurde, hatte trotzdem immer einen starken Geruch nach Pyridinbasen.

Die dreimal mit Dephlegmator fraktionierten Basen wurden in zwei Portionen aufgefangen: 1. 100—125° 4,3 g, 2. 125 bis 150° 5 g.

Die Fraktion 100—125° wurde wie gewöhnlich mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung schrittweise gefällt, wobei die Pikrinsäure in drei Portionen von je 4,1 g zugesetzt wurde.

Die erste Fällung gab sofort das reine Pyridinpikrat. Aus Aceton umkrystallisiert schmolz es bei 167°. Auch eine Mischprobe mit Pyridinpikrat schmolz bei derselben Temperatur. Die zweite Fällung lieferte ebenfalls das reine Pyridinpikrat, und nur aus der dritten Fällung erhielt man ein schwer krystallisierendes Gemisch von Pikraten.

Die Fraktion 128—150° wurde ebenfalls mit drei Portionen von je 3,9 g Pikrinsäure gefällt.

Die erste Fällung ergab hellgelbe Nadelchen. Aus Aceton umkrystallisiert schmolzen sie bei 148°. Eine Mischprobe mit Pyridinpikrat zeigte eine starke Schmelzpunktdepression; im Gegenteil dazu lieferte eine Mischprobe mit β -Picolinpikrat keine Depression. Die zweite Fällung gab ein weniger reines β -Picolinpikrat, das erst nach zwei Krystallisationen aus Aceton bei 146—147° schmolz. Bei der dritten Fällung entstand ein Pikrat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 167° schmolz und sich als das Pyridinpikrat erwies.

Pyridin aus Aldehyden und Ammoniak. 157

Der von Pyridinbasen abdestillierte Äther gab mit Pikrinsäure auch ein wenig Pyridinpikrat.

In Mutterlaugen der Pikrate konnte man bei langsamer Krystallisation die Gegenwart einer sehr kleinen Menge des charakteristischen α -Picolinpikrats nachweisen.

Im ganzen wurden 8,46 g reinen Pyridinpikrats und 3,6 g reinen β -Picolinpikrats erhalten.

II. Darstellung des Pyridins durch Kondensation des Acetaldehyds und Diäthylformals mit Ammoniak.

Für einen Versuch wurden 100 g Diäthylformal vom Siedepunkt 90—95° und 90 g des bei 21—23° siedenden Acetaldehyds genommen. Ammoniak wurde im Überschuß eingeleitet. Die Temperatur wurde bei 370° gehalten.

Das Kondensationsprodukt bildete in diesem Versuche nicht zwei Schichten, sondern stellte eine gleichartige Flüssigkeit dar, die dunkelgelbe Farbe hatte, schwach opalescierte und schwach nach Diäthylformal roch.

Das Kondensat wurde mit Salzsäure behandelt; die neutralen Produkte wurden mit Äther extrahiert, nachdem die Lösung zum Entfernen des Diäthylformals und des daraus gebildeten Alkohols zum Teil abdestilliert war. Dann wurden die Basen mit Ätznatron ausgeschieden, mit Äther extrahiert und in ätherischer Lösung mit Pottasche und mit geschmolzenem Ätzkali getrocknet.

Nach Abdestillieren des Äthers und dreimaligem Fraktionieren mit Dephlegmator wurden folgende Fraktionen erhalten:

100—125°	4,2 g	150—185°	10,1 g
125—135°	3,05 g	185—195°	2 g
135—150°	4,5 g	195—200°	2 g
		Summe	25,85 g

Fraktion 100—125 g wurde mit Pikrinsäure in drei Portionen zu je 4,2 g gefällt. Die ersten zwei Fällungen gaben nach Umkrystallisieren aus Aceton das reine Pyridinpikrat vom Schmp. 167° (reine und gemischte Probe). Die dritte Fällung gab nach mehreren Umkrystallisierungen das reine α -Picolinpikrat vom Schmp. 164°.

Fraktion 125—135°. Auch hier gaben zwei Fällungen das Pyridinpikrat, und die dritte Fällung wie auch die Mutterlauge das α -Picolinpikrat.

Fraktion 135—150°. Die ersten zwei Fällungen lieferten nach mehreren Krystallisationen das reine γ -Picolinpikrat in charakteristischen, hellgelben, großen Nadeln vom Schmp. 166 bis 167° (reine und gemischte Probe); die dritte Fällung ein Gemisch von Pikraten. Die Mutterlauge schied aber nach Einengen gelbe Nadelchen aus, welche nach mehreren Krystallisationen aus reinem β -Picolinpikrat bestanden (reine und gemischte Probe).

Fraktion 150—180°. Die ersten zwei Fällungen bildeten ein in Aceton schwer lösliches Pikrat. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Aceton wurden hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 234° erhalten, d. h. das Pikrat des β, β -Dimethylpyridins (eine Mischprobe schmolz auch bei 234°). Die dritte Fällung ergab ein Gemisch von Krystallen, worin Aldehydcollidinpikrat nicht nachzuweisen war.

Fraktion 185—195°. Die erste Fällung lieferte β, β_1 -Lutidinpikrat, die zweite und dritte Fällung schwer krystallisierbare Öle.

Im ganzen wurden in reinem Zustande erhalten:

Pyridinpikrat	8 g
α -Picolinpikrat	1,1 g
γ -Picolinpikrat	0,8 g
β -Picolinpikrat	0,8 g
β, β_1 -Dimethylpyridinpikrat etc. a	1 g.

Vergiftungsversuche an Nickelkatalysatoren.

Von

Friedrich Wolff.

(Eingegangen am 1. November 1923.)

Bei der Herstellung aktiven Nickels wurde beobachtet, daß technisches (eisenhaltiges) Nickelsulfat weniger wirksame Präparate ergab. Die hemmende Wirkung des bei der Darstellung des Katalysators aus dem voluminösen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entstandenen Eisenoxyds kann darauf zurückgeführt werden, daß es sonst wirksame Stellen der Oberfläche des Nickels verhüllt. Bei der experimentellen Prüfung der Beziehung zwischen der Menge solcher Oberflächen verhüllender Stoffe [als Beispiele wurden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gewählt] und ihrer Wirkung ergaben sich abweichende Verhältnisse von der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung einer direkten Proportionalität zwischen Giftmenge und Größe der Wirkung. Hieraus wurde ein Schluß auf die Struktur der Katalysatorpräparate gezogen. Lösungen als Gifte mußten, falls dieser Schluß richtig war, wieder eine normale Vergiftungskurve ergeben. Das war auch der Fall. Es zeigte sich indessen noch eine sehr merkwürdige Erscheinung, die den Vorgang der Hemmung einer Hydrierungskatalyse durch $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ verdeutlicht.

Bei allen Versuchen wurde der Kelbersche Nickelkatalysator und als zu hydrierende Substanz zimtsaures Natrium in alkalischer wäßriger Lösung verwendet.

1. Der Katalysator. Da die Vorschrift zur Darstellung des Katalysators¹⁾ so kurz gehalten ist, daß eine Wiederholung der angegebenen Versuche nicht ohne weiteres möglich war, sei sie durch einige weitere Angaben Kelbers und eigene Beobachtungen vervollständigt.

Basisches Carbonat wird aus einer etwa 8 prozent. Nickelsulfatlösung mit Soda (etwa 20% Überschuß) kalt gefällt, der Niederschlag abgenutzt, mehrere Male wieder in kaltem destilliertem Wasser auf-

¹⁾ Ber. 49, 55 (1916).

geschlämmt, abgesaugt, ausgewaschen, bis das Filtrat mit BaCl_2 keine Trübung mehr gibt und im Vakuum einer Ölpumpe (Pfeiffer, Wetzlar) getrocknet. Die trockene Masse ist sehr porös und zerfällt beim Berühren zu feinem Staub. Das Pulver wird durch feinste Seidengaze gesiebt und in einer besonders konstruierten Liebigschen Ente, die das Einfüllen der zu hydrierenden Lösung ohne Luftzutritt gestattet, mit elektrolytischem Wasserstoff 30 Minuten bei einer Temperatur von 300° reduziert. Die Wirksamkeit der einzelnen Präparate hängt in hohem Maße von der Apparatur ab, in der reduziert wird: größere Schichthöhen bewirken eine verhältnismäßig geringere Wirksamkeit; der Zusammenhang zwischen Menge des Katalysators und seiner Aktivität weicht bei größeren Mengen sehr stark von dem geforderten und bei geringen Schichtdicken erfüllten Gesetz der geraden Linie ab.

2. Messung der Giftwirkung. Die Größe der Giftwirkung und ebenso die Aktivität jedes beliebigen unvergifteten Präparats läßt sich nach E. B. Maxted¹⁾ mit Hilfe der allgemeinen Gleichung

$$v = at + bt^2 + ct^3$$

ausdrücken. a , b , c sind Konstanten, die sich aus den Werten dreier, nach den Zeiten t_1 , t_2 , t_3 absorbierten Volumina v_1 , v_2 , v_3 durch Auflösung der Gleichung bestimmen lassen. a ist für $t = 0$ die Anfangsgeschwindigkeit, b und c würden die durch die besonderen Umstände der Reaktion bedingten Änderungen dieser Geschwindigkeit sein. Die Anfangsgeschwindigkeit

$$\frac{dv}{dt} = a$$

ist die Menge Wasserstoff, die auch weiterhin absorbiert werden würde, wenn keine störenden Faktoren (b , c), wie Schwankungen der Schüttelgeschwindigkeit, Anhäufung der Reaktionsprodukte an der wirksamen Oberfläche vorhanden wären. Sie ist ein einfaches Mittel, die Aktivität eines teilweise vergifteten oder unvergifteten Katalysators zahlenmäßig auszudrücken.

3. Wirksamkeit und Oberfläche. Die Anwendung von Nickelcarbonat verschiedenen Volumens zur Darstellung des Katalysators ergibt, daß die Wirksamkeit in engem Zusammenhang steht mit der Ausbildung der Oberfläche. Käufliches Carbonat führt zu einem nur schwach wirkenden, basisches Carbonat von besonderer Herstellungsart, die eine große Oberfläche verursacht, zu dem am stärksten wirkenden Katalysator.

4. Vergiftung durch Oberflächen verhüllende Niederschläge [$\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Ni}(\text{OH})_2$]. Wie unter 1. bemerkt wurde, ist unter geeigneten Bedingungen die Aktivität eine lineare Funktion der Menge des Katalysators. Es liegt daher die Annahme nahe, daß der Katalysator überall gleich beschaffen ist. Eine

¹⁾ Journ. Chem. Soc., London 119, 1501.

Vergiftung von Nickelkatalysatoren. 161

bestimmte Menge des Oberflächen verhüllenden Giftes müßte also immer eine bestimmte Menge Katalysator unwirksam machen: die Kurve, die die Abnahme der Aktivität mit zunehmender Giftmenge zeigt, müßte daher eine gerade Linie sein.

Experimentelles. Zur Verwendung gelangten je 0,2 g Ni. 1 ccm FeSO_4 -Lösung enthielten 0,0055 g Fe. Die Giftmengen wurden jedesmal zu 50 ccm einer $\frac{1}{8}$ n. alkalischen Zimtsäurelösung hinzugefügt, und das Gemisch erst in die Ente eingesaugt, wenn alles $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergegangen war. Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, daß der Katalysator nicht imstande ist, die Ferriverbindung zu reduzieren.

g Fe in $\text{Fe}(\text{OH})_3$	a
1. —	3,1
2. —	2,9
3. 0,0011	2,6
4. 0,0011	2,1
5. 0,0055	1,5
6. 0,0055	1,7
7. 0,0088	1,3
8. 0,0088	1,3
9. 0,0165	0,24
10. 0,0223	—

Die Zahlen zeigen, daß am Anfang die Erniedrigung der Wirksamkeit größer ist. Es ist daher anzunehmen, daß nicht alle wirksamen Teile des Katalysators gleichmäßig beschaffen sind, vielmehr manche Stellen wirksamer und empfindlicher als andere. Dafür spricht auch der Umstand, daß zwischen den Werten für die Versuche 3 und 4 der Tabelle ein ziemlicher Unterschied besteht: bei Versuch 3 sind die wirksameren Stellen in geringerem Maße zerstört worden. Bei den folgenden Versuchspaaren 5,6 und 7,8 verringert sich der Abstand: bei größeren Giftmengen ist die Wahrscheinlichkeit, daß die aktiveren Stellen erhalten bleiben, geringer. Eine Versuchsreihe mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ergab ein ähnliches Bild, nur sind Unterschiede zwischen zwei gleichen Versuchen fast nicht vorhanden, was wahrscheinlich mit der ebenfalls experimentell festgestellten schwächeren Giftwirkung des weniger voluminösen Niederschlages $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zusammenhängt.

Armstrong und Hilditch¹⁾ führen die allmähliche Abnahme der Wasserstoffaufnahme bei einer normalen Hydrierung

¹⁾ Proc. Roy. Soc. [A] 96, 127, 322 (1919).

auf die Gegenwart von „clogging poisons“ zurück, die schwer zu beseitigen seien, bei „völlig reinen“ Substanzen ändere sich die Geschwindigkeit nicht „wesentlich“. An Hand der vorhergehenden Versuche ist eine Deutung dieser allmählichen Abnahme möglich, die eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen darf. Unter der Voraussetzung, daß die Wirkungsweise des Katalysators in ihrem Wesen an allen Stellen die gleiche ist, muß man, um den eigentümlichen Verlauf der Vergiftung zu deuten, annehmen, daß die Stellen erhöhter Wirksamkeit durch poröse Körner hervorgerufen werden. Diese porösen Teile sind offenbar im Vergleich mit anderen gleichgroßen aber kompakten Teilen auch die Stellen größerer Empfindlichkeit gegen Fremdstoffe. Um ihre bedeutend erhöhte Aktivität unwirksam zu machen, ist dieselbe Menge umhüllende Substanz nötig — besonders bei sehr voluminösen Niederschlägen wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — wie für ein gleichgroßes kompaktes Metallkorn. Aber auch ohne die Gegenwart eines Fremdstoffes wird eine allmähliche Verringerung der Wirksamkeit eintreten, da sich das Reaktionsprodukt aus den engen Poren weniger gut beseitigen läßt, die Diffusion der reagierenden Stoffe dorthin erschwert und bei genügender Dicke vollkommen verhindert wird. Die „völlig reine“ Substanz Armstrongs mit gleichmäßiger Wirkung aber wird gegeben sein, wenn die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators möglichst gleichmäßig ist, was bei den Edelmetallen (Armstrong und Hilditsch arbeiteten mit Pd) durch die Herstellungsmethoden leichter zu erreichen ist als beim Nickel.

5. Vergiftung durch einen Oberflächen verhüllenden gelösten Stoff. Daß außer freien auch — wie nachstehende Versuche zeigen — komplexe Cyanionen¹⁾ und zwar in äußerst geringen Mengen hemmend wirken, beruht wohl nicht auf ihren chemischen Eigenschaften; wahrscheinlicher ist die Annahme, daß es sich um eine Adsorptionserscheinung handelt.

$\text{K}_4(\text{FeCy}_6)$ bleibt im Reaktionsgemisch als gelöster Stoff bestehen.

¹⁾ Die Gegenwart freier Cyanionen durch die mögliche photochemische Zersetzung des $\text{K}_4(\text{FeCy}_6)$ ist wohl ausgeschlossen. Sie tritt nur nach langer intensiver Belichtung ein und ist am Dunklerwerden der Lösung erkennbar.

Vergiftung von Nickelkatalysatoren. 163

Der Zustand des gelösten Stoffes berechtigte zu der Voraussetzung, daß er sich in die Eigentümlichkeiten des Katalysatorpräparats besser zu schicken vermag als die oberflächliche Vergiftungsart durch Niederschläge. Wie ein unbewaffnetes Auge nur die einzelnen gewebten Fäden eines Tischtuchs sieht, durch die Lupe dagegen die Fasern der einzelnen Fäden wieder als Fäden von gleicher Beschaffenheit erscheinen, so müßte der gelöste Stoff die für die Niederschläge unterschiedlichen Stellen des Katalysators als gleich erkennen: Die Beziehung zwischen Menge des Gifts und Aktivität müßte hier endlich eine Gerade werden. Es zeigte sich dagegen ein überraschendes Ergebnis.

Experimentelles. Zu einem einzigen Präparat (0,10 g Ni) wurden nacheinander bestimmte Mengen der Ferrocyanidkaliumlösung, die in 1 ccm 0,00001 g (FeCy₆) enthielt, hinzugefügt. Hydriert wurden $\frac{1}{100}$ g-Mol Zimtsäure (= 220 ccm H).

Tabelle 1.

Punkt	mg (FeCy ₆)	<i>a</i>
1	—	2,17
2	0,05	0,92
* 3	0,07	0,36
4	0,09	0,24
5	0,12	0,12
6	0,14	0,08

Tabelle 2.

Punkt	mg (FeCy ₆)	<i>a</i>
1	—	1,80
2	0,005	1,60
3	0,020	1,20
4	0,040	0,60
* 5	0,045	0,40
6	0,050	0,36
7	0,055	0,32
8	0,065	0,28
9	0,080	0,20
10	0,100	0,14
11	0,120	0,12
12	0,140	—

Die Wirksamkeit vermindert sich zuerst rasch, aber in direkter Proportionalität mit der Giftmenge bis zu einem scharfen Knickpunkt¹⁾, und die Aktivität an dieser Stelle verringert sich in der gleichen Weise, nur geringer bis zur endgültigen Vergiftung.

Setzen wir nun auch hier voraus, daß der Katalysator an allen Stellen, was das Wesen seiner Aktivität betrifft, in der gleichen Weise wirkt, so kann der Knickpunkt folgendermaßen gedeutet werden. Das Gift verteilt sich im ersten

¹⁾ Punkt 3 Tabelle 1. Punkt 5 Tabelle 2.

164 F. Wolff: Vergiftung von Nickelkatalysatoren.

Kurvenstück gleichmäßig über die ganze Katalysatoroberfläche, die Abnahme ist selbstverständlich proportional der Menge. Am Knickpunkt ist die ganze Oberfläche mit einer gleichmäßigen adsorbierten Schicht bedeckt. Die übrigbleibende Wasserstoffanlagerung komme nun durch Diffusion durch diese Schicht hindurch zustande; bei weiterem Zusatz lege sich nun über diese Schicht eine zweite, die die Oberfläche so abschließen soll, daß kein Durchtritt von Wasserstoff und Zimtsäure mehr erfolgen kann: die Wirksamkeit nimmt abermals direkt proportional mit der Menge bis zur endgültigen Unwirksamkeit ab.

Wenn das so ist, muß die am Knickpunkt vorhandene Giftmenge in Zusammenhang stehen mit der Größe der Oberfläche und — da diese wiederum mit der Wirksamkeit in Beziehung steht (s. 3.) — mit der Anfangsgeschwindigkeit der verschiedenen Präparate verknüpft sein. In der Tat benötigte der Katalysator von größerer Wirksamkeit (2,17), also von größerer Oberfläche eine größere Giftmenge (0,07 mg) als der von geringerer Aktivität (1,80, 0,045 mg).

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut.

Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats
in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken
und die Eigenschaften solcher Lösungen.

Von

Otto Haehnel.

(Eingegangen am 5. November 1923.)

Fast ebenso alt wie die ersten Versuche zur Feststellung der Löslichkeit des Calciumcarbonats in reinem und in kohlensäurehaltigem Wasser unter Atmosphärendruck sind die Bemühungen zur Ermittlung der Löslichkeit in Wasser unter höheren Kohlendioxyddrucken. Boutron und Boudet¹⁾ wie auch Bineau²⁾ stellten vor etwa 70 Jahren fest, daß die Löslichkeit des Calciumcarbonats mit zunehmendem Druck steigt, aber bald schon bei ganz wenig Überdruck ein Maximum erreicht. Ein ähnliches Resultat fand auch Caro³⁾, der ungefähr 20 Jahre später zahlreiche Bestimmungen bei +5°, +10°, +13° und +20° unter verschiedenen, zwischen 1 und 8 Atm. liegenden Drucken ausführte. Das Maximum der Löslichkeit beträgt nach ihm 0,8% CaCO₃ und wird bei 5° unter 4 Atm., bei 10° unter 5 Atm., bei 13° unter 5 Atm. und bei 20° unter 7 Atm. erreicht. Engel⁴⁾ ermittelte 15 Jahre nach Caro die Löslichkeit unter 1, 2, 4 und 6 Atm. Kohlensäuredruck bei 16° und stellte eine Zunahme der Löslichkeit bis auf 0,2109% CaCO₃ (unter 6 Atm.) fest, ohne diese Menge für das Maximum der Löslichkeit zu erklären. In neuerer Zeit haben sich N. McCoy und J. Smith⁵⁾ eingehend mit der Löslichkeit des

¹⁾ Journ. d. pharm. u. d. chim. [3] 26, 16 (1854).

²⁾ Ann. d. Chim. u. d. Phys. [8] 51, 290 (1857).

³⁾ Arch. d. Pharm. [4] 104, 147 (1874).

⁴⁾ Ann. d. Chim. u. d. Phys. 13, 346 (1888); Compt. rend. 101, 949 (1885).

⁵⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 33, 470 (1911).

Calciumcarbonats in Wasser unter höheren Kohlendioxyddrucken beschäftigt und dabei unter Einhaltung einer Versuchstemperatur von 25° Drucke bis zu 25 Atm. zur Anwendung gebracht. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen decken sich insofern mit den Resultaten der älteren Forscher, als wieder festgestellt wurde, daß entsprechend der zunehmenden Konzentration der freien Kohlensäure in der Lösung, d. h. der Erhöhung des Partialdruckes der Kohlensäure in der Atmosphäre, welche mit der Lösung in Berührung ist, die Löslichkeit des Calciumcarbonats bis zu einem Maximum ansteigt. Sie fanden dieses Maximum bei 15 Atm. Druck (25°). In der Größe der festgestellten Höchstmenge aber bestehen zwischen den Angaben Mc Coy und Smiths einerseits und Caros andererseits nicht unbeträchtliche Unterschiede. Während, wie bereits ausgeführt, Caro in 100 ccm der gesättigten Lösung 0,8 g CaCO_3 gefunden hat, geben Mc Coy und Smith den Gehalt der bei 25° gesättigten Lösung auf 0,259 % Calciumcarbonat (0,42 % Calciumbicarbonat) an. Um diese Unstimmigkeiten aufzuklären und die Eigenschaften der gesättigten Kalklösung kennen zu lernen, sind in der vorliegenden Arbeit nochmals Löslichkeitsversuche ausgeführt worden, und zwar vornehmlich unter hohen, dem Verflüssigungsdruck sehr nahe liegenden Kohlendioxyddrucken.

Apparatur und Arbeitsweise.

Bevor die zu den Löslichkeitsversuchen ständig verwendete Apparatur (Versuchsanordnung II) beschrieben wird, ist eine Apparatur (Versuchsanordnung I) zu behandeln, welche nur vorübergehend benutzt worden ist. Sie wurde außer Gebrauch gesetzt, als sich ergeben hatte, daß eine unter hohem Kohlendioxyddruck hergestellte konzentrierte Kalklösung sich nicht sofort trübt, d. h. zersetzt, wenn sie unter Atmosphärendruck gebracht wird.

Versuchsanordnung I: In einem zylindrischen Autoklaven, der in halber Höhe zwei genau gegenüberliegende Glasfenster besitzt, befindet sich zur Aufnahme der Versuchsflüssigkeit ein aus den beiden Teilen *A* und *B* bestehendes Glasgefäß nachstehenden Querschnittes (Fig. 1). Die Lage des Glasgefäßes in dem Autoklaven ist derart, daß der

Boden des Teiles *B* (oberer Teil) durch die Glasfenster des Autoklaven hindurch beobachtet werden kann. Nachdem der Gefäßteil *A* etwa bis zur Hälfte mit einer 10prozent. Aufschlemmung von kohlensaurem Kalk in Wasser angefüllt war, wurde über seinen Hals eine Filterhülle gestülpt, die durch Umwickeln mit einer Hanfschnur noch befestigt wurde, und der Gefäßteil *B* aufgesetzt. *B* saß nur lose auf *A*, so daß kein hermetischer Abschluß des Gefäßinnern gegen das Äußere erfolgte. Nach dem Einsetzen des Gefäßes in den Autoklaven wurde derselbe von der Kohlensäurebombe aus unter Druck gesetzt und innerhalb von 4 Stunden 24 mal kräftig geschüttelt. Indem alsdann die ganze Apparatur, d. h. der Autoklav, auf den Kopf gestellt wurde, erfolgte die Filtration der Lösung, die dabei aus dem Gefäßteil *A* nach dem Gefäßteil *B* durch das Filter hindurchlief. Das an *A* angebrachte Glasrohr *R* ermöglichte eine ruhige und gleichmäßige Filtration. Durch die beiden Glasfenster des Autoklaven hindurch konnte beobachtet werden, daß das Filtrat klar war. Mehrere auf diese Weise hergestellte konzentrierte Lösungen behielten nach dem Öffnen des Autoklaven unter Atmosphärendruck einige Zeit ihr klares Aussehen bei, so daß die ziemlich komplizierte Apparatur I aufgegeben und die nachfolgend beschriebene Versuchsanordnung II für alle weiteren Versuche in Gebrauch genommen werden konnte.

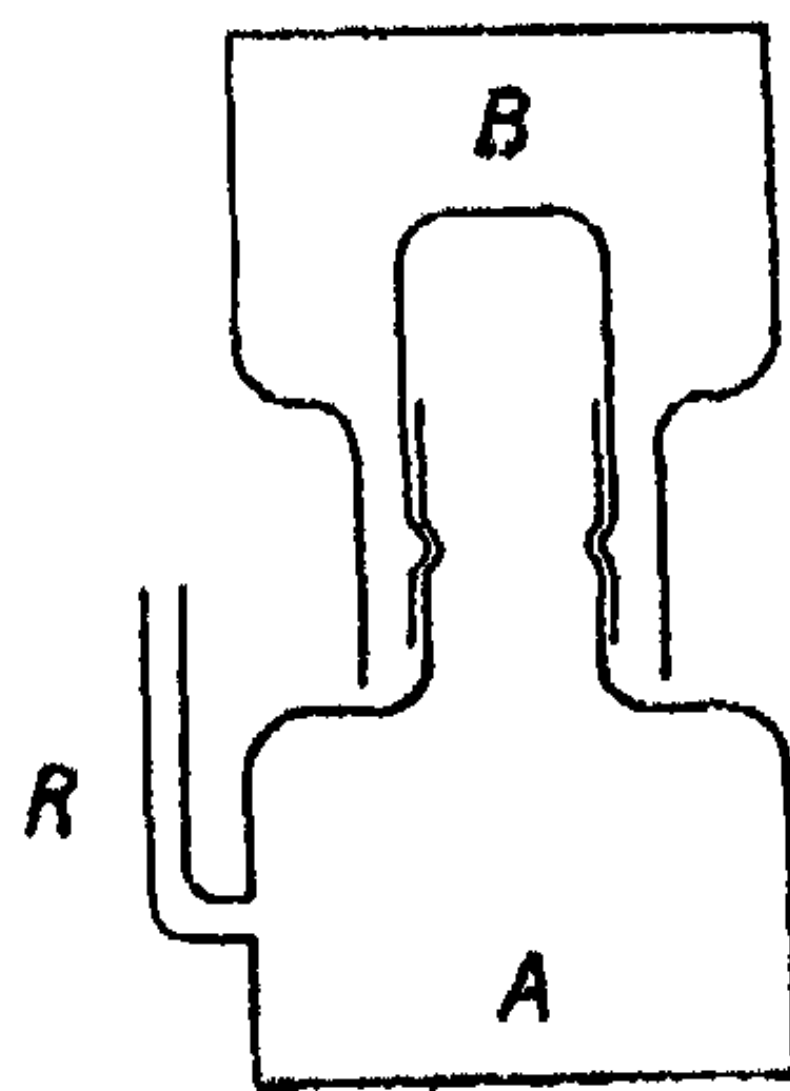


Fig. 1.

Versuchsanordnung II. In einem Autoklaven von 20 cm Höhe und 8 cm Innendurchmesser, der einen 400 ccm Rauminhalt fassenden Einsatz aus Platin hat, und an der Innenseite des Deckels einen kleinen Elektromotor trägt zum Bewegen eines bis fast auf den Boden des Einsatzes hinabreichenden platinenen Rührers wurde die 10prozentige Kalkaufschlemmung, nachdem der Autoklav unter Druck gesetzt war, eine Stunde lang mit viermaliger Unterbrechung von je 2 Minuten Dauer tüchtig durchgeführt. Vermittelt eines durch den Autoklavendeckel hindurchgeführten und bis fast auf den Boden des Autoklaveneinsatzes hinabreichenden Steigerohres

aus Platin konnte nach einstündigem Absitzen der Flüssigkeit durch ein das Steigrohr oben abschließendes Ventil hindurch ein Teilbetrag der Lösung entnommen werden. Das Ventil wurde dabei nur sehr wenig geöffnet, damit die Flüssigkeit nicht gar zu heftig herausprudeln konnte, was, wie die späteren Versuche ergeben haben, eine teilweise Zersetzung der Kalklösung herbeigeführt haben würde. Die langsam aus dem Autoklaven herausgelassene Lösung war nach dem Entweichen der freien überschüssigen Kohlensäure stets klar. Die in der Lösung befindliche Menge Kalk wurde durch Eindampfen der Flüssigkeit in einer Platinschale — in der Regel wurden etwa 100 ccm verwandt — und durch Glühen des Rückstandes als CaO bestimmt.

Die unter 56 Atm. CO₂-Druck (18° C) hergestellte gesättigte Lösung und ihre Eigenschaften.

Nachdem bereits von älteren Forschern wie Caro¹⁾, Engel²⁾, Treadwell und Reuter³⁾ darauf hingewiesen worden war, daß das von kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommene Calciumcarbonat in der Lösung als Bicarbonat enthalten sein müsse, haben W. Foote⁴⁾ und McCoy und Smith an der Hand ihrer experimentellen physikalisch-chemischen Versuchsergebnisse und Johnston und Williamson⁵⁾ in ihrer umfassenden theoretischen Arbeit dargetan, daß trotz des Fehlens der analytischen Belege keine Zweifel bestehen über das ausschließliche Vorhandensein von Calciumbicarbonat in der Lösung, das nach McCoy und Smith oberhalb von 15 Atm. (25°) beständig ist und dessen Menge bei Drucken unterhalb von 15 Atm. allein von der Größe des Partialdruckes der Kohlensäure in der Atmosphäre abhängt, welche mit der Lösung in Berührung ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst unter Anwendung des höchsten, bei der Versuchstemperatur von 18° C zu erzielenden Kohlendioxyddruckes (56 Atm.)⁶⁾ gesättigte Lö-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Z. f. anorg. Chem. 17, 171 (1898).

⁴⁾ Z. f. physik. Chem. 33, 750 (1900).

⁵⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 37, 2020 (1915); 38, 976 (1916).

⁶⁾ Regnault, Mém. de l'Acad. 26, 535 (1862).

sungen hergestellt und deren Gehalt an Calciumbicarbonat bzw. Carbonat bestimmt. Die sämtlichen fünf Versuche ergaben in guter Übereinstimmung untereinander eine Sättigungsmenge von 0,637% Calciumbicarbonat oder 0,393% Calciumcarbonat. Dieser Wert ist beträchtlich größer als alle von den älteren Forschern angegebenen und übertrifft den höchsten derselben, den Caroschen (0,3% CaCO_3), um den dritten Teil.

Es wurde alsdann geprüft, ob ein Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Sorten kohlensauren Kalkes zu erkennen ist. Zu diesem Zwecke gelangten zur Verwendung: fein pulverisierter Kalkspat (Druse aus dem Rüdersdorfer Muschelkalk), gestoßener Carrarischer Marmor und gebrannter Kalk. Es ergab sich hierbei eine kleine Verschiedenheit in der Zeitdauer, die zur Erreichung der Sättigung gebraucht wird, aber ein grundsätzlicher Unterschied wurde nicht gefunden, ebensowenig wie Anzeichen dafür, daß das Calciumbicarbonat in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommt, wie von Raikow ¹⁾ angegeben worden ist. Die unter hohem Druck hergestellte und dann unter Atmosphärendruck gebrachte gesättigte Calciumbicarbonatlösung zersetzt sich unter Abscheidung von Calcitkrystallen nur langsam. Die Geschwindigkeit, mit der sie beim Stehen an der Luft zerfällt, ist bestimmt worden und ergibt sich aus den in der Tabelle I zusammengestellten Werten, die angeben, welche Konzentration eine gesättigte, an der Luft stehen gelassene Lösung nach bestimmten Zeitabständen aufweist. Mäßiges Schütteln und gelindes Erwärmen der konzentrierten Lösung im Reagenzglas führte keinen schnelleren Zerfall herbei, auch ließ sich die Lösung durch ein Papierfilter gießen, ohne daß dadurch ihre Konzentration merklich geändert wurde.

Tabelle I.

Dauer des Abstehens	—	1 Stunde	24 Stdn.	4 Tage	3 Wochen
Gehalt an CaCO_3	0,39 %	0,36 %	0,30 %	0,22 %	0,07 %

¹⁾ Chem.-Ztg. 28, 1247.

Nach Johnston, Mervin und Williamson¹⁾ ist unterhalb von 20° C ein Hexahydrat des Calciumcarbonats beständig. Wie hervorgehoben sein mag, wurden durch bloßes Eindunstenlassen der konzentrierten, d. h. 0,898 prozent., CaCO₃-Lösung an der Luft bei 10° C wasserfreie Krystalle von Calcit erhalten.

Um zu dem analytischen Nachweis für das Vorhandensein des Calciumbicarbonats in der gegen Lackmus schwach sauer reagierenden Lösung zu gelangen, wurde alsdann folgender Versuch ausgeführt. In einem etwa 100 ccm Rauminhalt fassenden Rundkolben, an dessen engen Hals ein Gasentbindungsrohr angeschlossen wurde, welches zum Eudiometer führte, wurden genau 100 ccm der einmal umgeschüttelten Lösung (zum Entfernen von Resten freien Kohlendioxyds) gebracht und nach dem Ausfüllen des noch vorhandenen leeren Raumes der Apparatur mit ausgekochtem Wasser bis zum Sieden erhitzt. Die abgegebene, im Eudiometer über Quecksilber aufgefangene Menge CO₂ entsprach nach Umrechnung auf die Normalbedingungen der Menge Kohlendioxyd, welche 0,64 g Calciumbicarbonat beim Zerfall in CaCO₃ und CO₂ abgeben müssen (88,5 ccm). Ein weiterer Beweis für die Existenz des Bicarbonats wurde dadurch erbracht, daß die Lösung mit Kaliumoxalat zu Calciumoxalat und Kaliumbicarbonat umgesetzt werden konnte. Die Kaliumsalzlösung zeigte nach dem Abzentrifugieren des Calciumoxalats keine Reaktion mit Phenolphthalein. Rötung trat erst ein, nachdem die Lösung gekocht worden war (Zerfall des Kaliumbicarbonats). Gladstone²⁾ hat den Hovid als natürlich vorkommendes Calciumbicarbonat angesprochen und Keiser³⁾ gibt an, bei der Einwirkung von Ammoniumbicarbonat auf Calciumchlorid in kalter Lösung Calciumbicarbonat erhalten zu haben. Es wurde daher versucht, aus der konzentrierten Calciumbicarbonatlösung das feste Salz zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurden 25 ccm Flüssigkeit in eine auf dem Boden des Autoklaven stehende Glasschale verbracht und darüber ein besonders konstruiertes Gestell mit vier etagenförmig angeordneten flachen Schalen, welche Phosphorpentoxyd enthielten, gesetzt; der Autoklav

¹⁾ Amer. Journ. of Sc. 41, 492 (1916).

²⁾ Phil. Mag. 23, 462 (1862).

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1711 (1908).

wurde alsdann unter 56 Atm. Druck gesetzt und drei Wochen stehen gelassen zur Absorption des Wassers durch das Phosphorpentoxyd. Wie ein fehlgeschlagener Versuch zeigte, wird unter so hohem Kohlendioxyddruck der Lösung das Wasser nur entzogen, wenn das Phosphorpentoxyd über und nicht unterhalb der Flüssigkeit angebracht wird, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß unter dem hohen Druck das Kohlendioxyd spezifisch sehr viel schwerer ist als der Wasserdampf. Das nach dem Eindunsten der Flüssigkeit zurückgebliebene Salz zeigte unter dem Mikroskop schon bei schwacher Vergrößerung (1:82) schöne, sehr stark lichtbrechende Krystalle, die keinerlei Anzeichen von gestörter Krystallisation oder dergl. aufwiesen. Es ist möglich, daß festes Calciumbicarbonat erhalten worden ist; der analytische Nachweis konnte jedoch nicht erbracht werden, da die vorhandene geringe Substanzmenge zu einer quantitativen Bestimmung nicht ausreichte. Eine Wiederholung dieses Versuches in großem Maßstabe, dessen technische Durchführung allerdings für ein kleines Laboratorium ziemlich schwierig ist, wäre sehr angebracht. Ebenso wenig wie die Abscheidung des festen Calciumbicarbonats aus der Lösung gelang der Nachweis, daß der Bodenkörper, mit dem sich die gesättigte Lösung im Autoklaven in Berührung befand, ausschließlich aus festem Calciumbicarbonat bestand. Beim Öffnen des Autoklaven wurden Flüssigkeit und Bodensatz infolge des stürmischen Entweichens von CO_2 stets so heftig durcheinander gewirbelt, daß eine getrennte Betrachtung, geschweige denn getrennte Untersuchung unmöglich war. Für das Vorhandensein von festem Calciumbicarbonat spricht aber die sogleich nach dem Öffnen des Autoklaven deutlich beobachtete Gasabgabe des Bodenkörpers.

Löslichkeit des Calciumbicarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter Drucken zwischen 1 und 56 Atm. und bei höheren Temperaturen.

Sowohl die von Engel wie die von McCoy und Smith festgestellte Abhängigkeit der Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser vom Druck bei konstanter Temperatur ist graphisch zur Darstellung gebracht worden. Die Engelsche Kurve steigt unter schwacher konvexer Krümmung

bis zu 6 Atm., wo sie ihr Ende erreicht, während die von McCoy und Smith bis zu 16 Atm. fast linear ansteigt, d. i. der Druck, oberhalb dessen nach den Genannten das Calciumbicarbonat beständig ist, um von da an in horizontaler Richtung weiter zu verlaufen.

Der in der vorliegenden Arbeit festgestellte, im Vergleich mit den älteren Literaturangaben beträchtlich größere Gehalt an Calciumbicarbonat in der gesättigten Lösung ließ eine Nachprüfung bzw. Ergänzung der vorhandenen Löslichkeitskurven angebracht erscheinen. Im Gegensatz zu dem Verfahren der Vorgänger sind aber die dazu erforderlichen Bestimmungen nicht bei immer größer werdenden, sondern umgekehrt, bei immer kleiner werdenden Drucken ausgeführt worden, da es

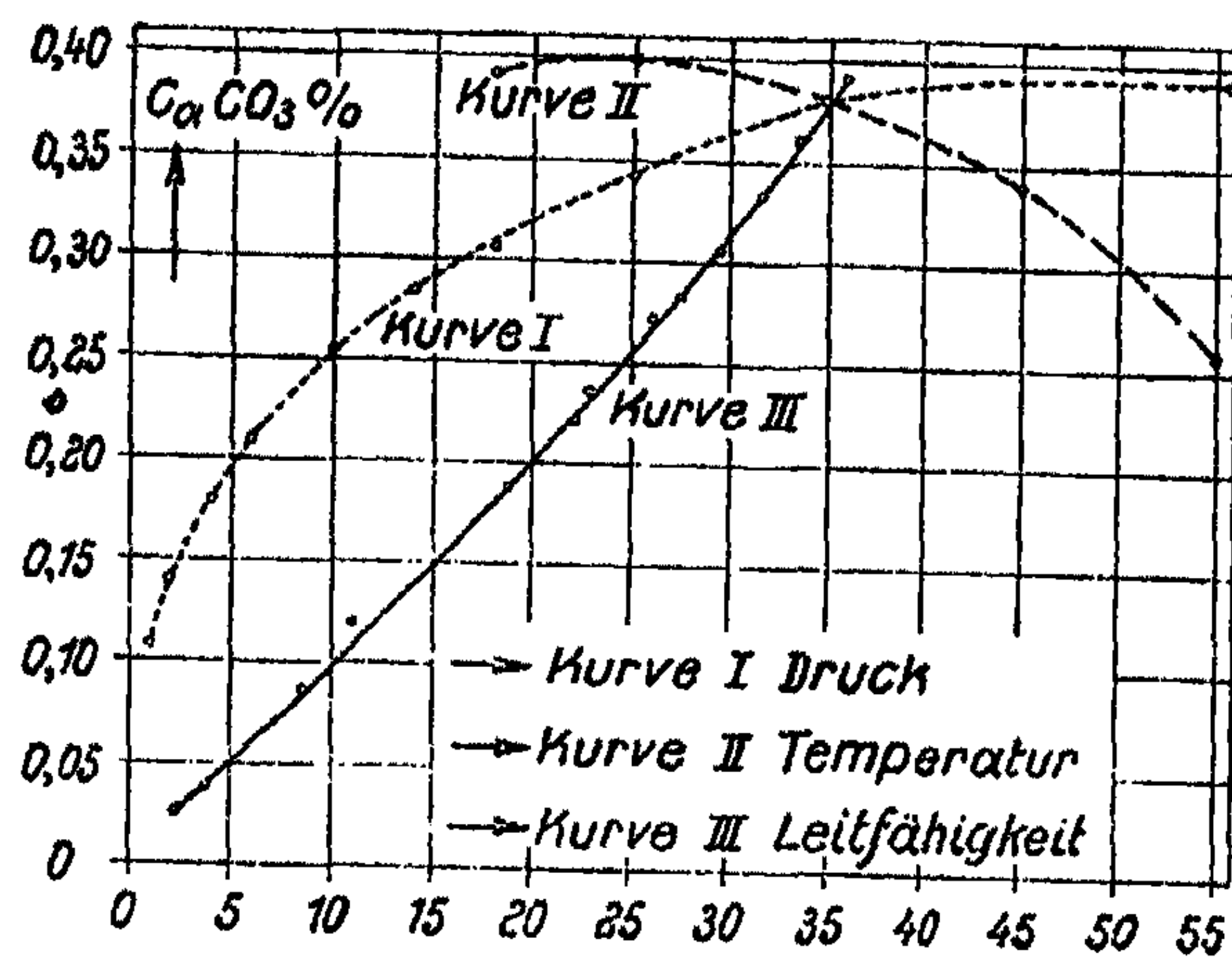


Fig. 2.

ja in erster Linie auf die Ermittlung des oberen Teiles der Löslichkeitskurve ankam. Das Verfahren bestand darin, daß die im Autoklaven unter 56 Atm. hergestellte, gesättigte Lösung durch Abströmenlassen eines Teiles Kohlendioxyds einem etwas geringeren Drucke ausgesetzt, dann 5 Minuten lang gerührt und hiernach durch Entnahme eines kleinen Teilbetrages auf ihre Konzentration geprüft wurde. Dieser Prozeß wurde mit ein und derselben Lösung mehrmals wiederholt, wodurch die in Tabelle II zusammengestellten Werte erhalten wurden. Diese Werte für die Abhängigkeit der Löslichkeit vom CO_2 -Druck

passen sich den von Engel für Drucke bis zu 6 Atm. angegebenen sehr gut an und bilden mit ihnen zusammen eine Reihe, welche, graphisch dargestellt, eine bis etwa 15 Atm. ziemlich stark, dann schwächer ansteigende und oberhalb von etwa 40 Atm. fast horizontal verlaufende Kurve bildet. Hier-nach wird das Maximum der Löslichkeit noch nicht, wie McCoy und Smith angeben, bei 16 Atm., sondern erst sehr viel höher, etwa bei 35—40 Atm., erreicht (18°C) (vgl. die Kurve I in der Fig. 2).

Tabelle II.

Laufende Nr.	Druck Atm.	CaCO ₃ festgestellt nach je 5 Min. langem Rühren	Bemerkung
1	56	0,393 ‰	} Best. Engels
2	35	0,380 „	
3	23	0,342 „	
4	18	0,307 „	
5	14	0,283 „	
6	10	0,256 „	
7	6	0,211 „	
8	4	0,182 „	
9	2	0,140 „	
10	1	0,108 „	

Schlösing¹⁾ hat, um für alle möglichen CO₂-Drucke den Gehalt einer gesättigten Lösung an Calciumcarbonat berechnen zu können, die Formel angegeben:

$$x^{0,9787} = 0,9218y,$$

wo x den Partialdruck des Kohlendioxyds, y die Menge des gelösten Calciumcarbonats bedeutet. Wie die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen, bleiben die tatsächlich gelösten Mengen hinter den nach Schlösing errechneten zurück, und zwar um so mehr, je höher der Druck ist. Die bei 56 Atm. (18°C) hergestellte gesättigte Lösung enthält nur 0,393‰ CaCO₃, während die Rechnung 0,700‰ verlangt. Der Schlösing-schen Formel kommt keine allgemeine Anwendbarkeit zu, mit Bezug auf Drucke über 3 Atm. ist sie falsch.

¹⁾ Compt. rend. 74, 1553 (1872).

Um die Abhängigkeit der Löslichkeit des Calciumbicarbonats von der Temperatur (bei konstantem Druck) zu ermitteln, wurden unter 56 Atm. Löslichkeitsbestimmungen bei 25°, 35°, 45° und 55° C ausgeführt. Die gesamte Apparatur wurde zu diesem Zweck in einen Thermostaten gestellt. Es ergab sich zunächst eine geringe Zunahme der Löslichkeit bis 25° und dann ein stetiges Zurückgehen bis auf 0,235 ‰ bei 55° C (vgl. Tabelle III).

Tabelle III.

Laufende Nr.	Temperatur	CaCO ₃ -Gehalt der gesättigten Lösung
1	18°	0,393 ‰
2	25°	0,403 „
3	35°	0,380 „
4	45°	0,339 „
5	55°	0,255 „

(Vgl. Kurve II in der Fig. 2.)

Elektrolytische Leitfähigkeit der Calciumbicarbonatlösung.

Nach W. Foote¹⁾ wird in einer Lösung von Calciumcarbonat in kohlenstoffhaltigem Wasser die Dissoziation der vorhandenen freien Kohlensäure durch die Bicarbonation so stark zurückgedrängt, daß ihre Leitfähigkeit gegenüber der des Calciumbicarbonats gar nicht in Betracht kommt. Walter und Cormack²⁾ haben jedenfalls festgestellt, daß die Leitfähigkeit von Natriumbicarbonatlösungen die gleiche ist, ob sie freie Kohlensäure enthalten oder nicht. In der vorliegenden Arbeit wurden Leitfähigkeitsmessungen an Calciumbicarbonatlösungen verschiedenster Konzentration ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle IV zusammengestellt sind. Die Messungen erfolgten nach der bekannten Kohlrauschen Methode mit Telephon und Rollbrücke. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes betrug 0,4242 cm⁻¹.

Wie ein Blick auf die Tabelle IV lehrt, leitet eine 0,64-prozentige Calciumbicarbonatlösung, wie sie bei 18° C unter

¹⁾ Z. f. physik. Chem. 33, 750 (1900).

²⁾ Journ. Chem. Soc. London 77, 18 (1900).

hohen CO_2 -Drucken erhalten wird, den elektrischen Strom etwa doppelt so gut wie eine bei gleicher Temperatur gesättigte, d. h. 0,2 Prozent. Gipslösung (Holborn und Diesselhorst¹⁾ und rund 18 mal besser als eine konzentrierte reine Kohlensäure, die nach dem Verfasser unter 52 Atm. (15°C) einen Gehalt von 5,44% und eine Leitfähigkeit von $198 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1} \omega^{-1}$ aufweist.²⁾

Tabelle IV.

Laufende Nr.	CaCO_3 -Gehalt	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Gehalt	Gemessener Widerst. in ω	Leitfähigkeit λ 18. 10^6
1	0,393 %	0,637 %	118	3605
2	0,360 "	0,588 "	127	3340
3	0,335 "	0,548 "	134	3165
4	0,307 "	0,498 "	144	2940
5	0,283 "	0,459 "	155	2780
6	0,273 "	0,448 "	164	2605
7	0,235 "	0,381 "	186	2280
8	0,221 "	0,359 "	192	2225
9	0,188 "	0,305 "	223	1863
10	0,120 "	0,288 "	380	1117
11	0,086 "	0,139 "	497	854
12	0,039 "	0,063 "	1090	389
13	0,026 "	0,041 "	1745	243
14	konz. CaSO_4	0,2 %	225	1885
15	" H_2CO_3	5,44 "	—	198

Zusammenfassung.

1. Es sind bei einer Temperatur von 18°C gesättigte Lösungen von Calciumbicarbonat in Wasser unter hohen, nahe dem Verflüssigungsdruck liegenden Kohlendioxyddrucken hergestellt worden. Die in der gesättigten Lösung ermittelte Menge Calciumbicarbonat beträgt 0,64%, was einem Calciumcarbonatgehalt von 0,39% entspricht. Diese Menge ist beträchtlich größer als die, welche von älteren Forschern, wie Caro (0,3% CaCO_3) und McCoy und Smith (0,26% CaCO_3), für die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser angegeben worden sind.

¹⁾ Wied. Ann. 64, 440 (1898).

²⁾ Zentralbl. f. Min. 20, 25 (1920).

176 O. Haehnel: Löslichkeit von Calciumcarbonat.

2. Die unter hohem CO_2 -Druck hergestellte konzentrierte Calciumbicarbonatlösung zersetzt sich, unter Atmosphärendruck gebracht, nur langsam, auch wenn sie geschüttelt oder mäßig erwärmt wird.

3. Es wurde die Abhängigkeit der Löslichkeit des Calciumcarbonats vom CO_2 -Druck zwischen 1 und 56 Atm. bei konstanter Temperatur (18°C) ermittelt und dabei eine Kurve erhalten, welche die Fortsetzung der von Engel aufgestellten, aber nur für Drucke bis zu 6 Atm. geltenden bildet. Die von McCoy und Smith angegebene Löslichkeitskurve weicht in ihrem oberen Teil (von 16 Atm. an) von der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen wesentlich ab.

4. Die Feststellung der Löslichkeit des Calciumbicarbonats bei erhöhten Temperaturen unter konstantem Druck (56 Atm.) ergab zunächst eine mit steigender Temperatur verbundene geringe Zunahme der Löslichkeit (bis 25°). Bei weiterer Temperatursteigerung wurde eine Abnahme der Sättigungsmenge festgestellt. Die bei 55°C gesättigte Lösung enthält nur noch $0,42\%$ Calciumbicarbonat oder $0,26\%$ Calciumcarbonat.

5. Es ist der analytische Nachweis erbracht worden, daß die bei 18°C unter 56 Atm. CO_2 -Druck hergestellte, gesättigte Lösung das Calcium quantitativ als Bicarbonat enthält. Der Versuch zur Isolierung des festen Calciumbicarbonats durch Eindunstenlassen einer Lösung unter hohem Druck (56 Atm.) und bei Zimmertemperatur hat zwar kein einwandfreies Resultat ergeben, dürfte aber bei einer Wiederholung mit einer verbesserten Apparatur zum Ziele führen.

6. Es sind elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen an Calciumbicarbonatlösungen verschiedenster Konzentration ausgeführt worden. Die Leitfähigkeit der bei 18°C gesättigten $0,64\%$ Calciumbicarbonatlösung beträgt $3605 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ ohm}^{-1}$. Dieses Leitvermögen ist etwa doppelt so groß wie das der gesättigten, d. h. $0,2\%$ Gipslösung bei gleicher Temperatur und rund 18 mal größer als das der reinen konzentrierten wäßrigen Kohlensäure ($5,44\%$ unter 52 Atm. bei 15°).

Berlin-Lichterfelde, den 5. November 1923.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

169. Überführung der n-Butan- α - β , β -tricarbonsäure
in ihr Triazid und in Aminomethyläthylketon.

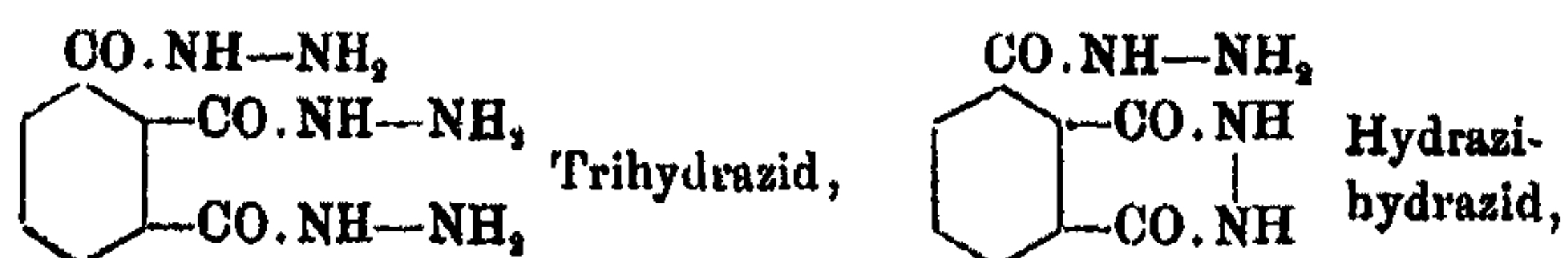
Von

Theodor Curtius und Rudolf Gund.

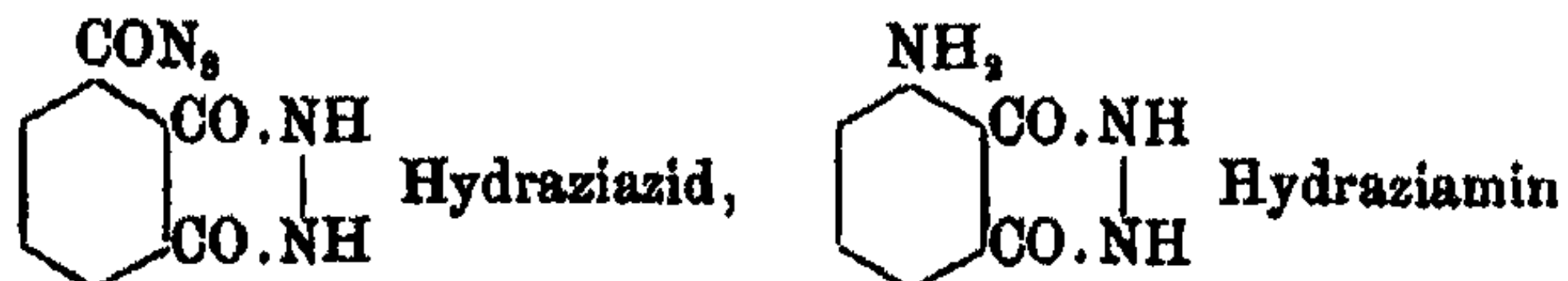
(Eingegangen am 8. November 1928.)

Die Azide mehrbasischer Carbonsäuren, der aromatischen wie der Fettreihe, verhalten sich nach dem Rezept der Curtius-schen Reaktion ebenso wie die der einbasischen Carbonsäuren. Zweibasische Säuren liefern Diamine, dreibasische Triamine.

Zu bemerkenswerten Ergebnissen führten die Untersuchungen bei solchen dreibasischen Säuren¹⁾ der aromatischen Reihe, die zwei Carboxylgruppen in 1,2-Stellung enthalten. Neben den normalen Trihydraziden entstanden Hydrazihydrazide,



welche Hydraziazide und Hydraziamine:



liefern können.

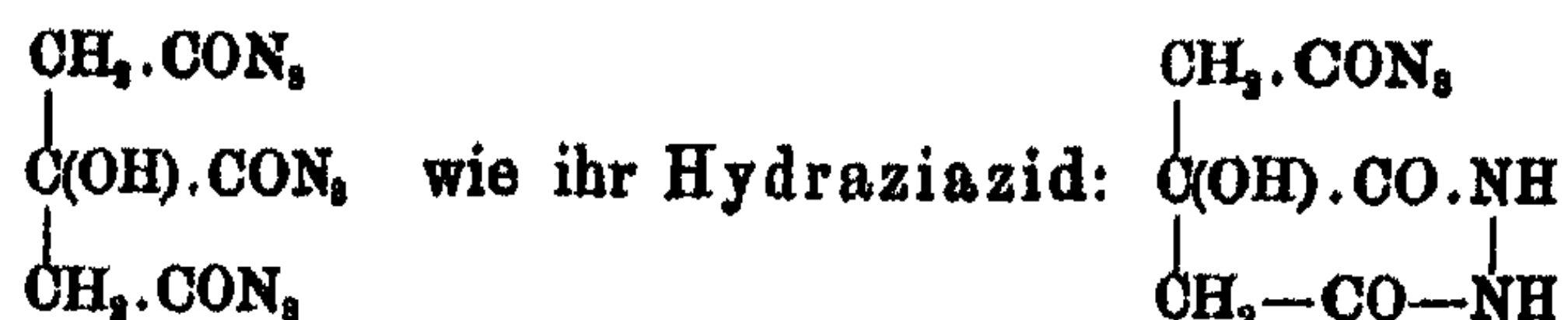
In der Fettreihe führten die Untersuchungen von Th. Curtius und A. Hesse über die Azidreaktion an einer dreibasischen Säure, der Tricarballylsäure²⁾, zu dem ein-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 91, 39 ff. (1915).

²⁾ Dies. Journ. [2] 62, 282 ff. (1900).

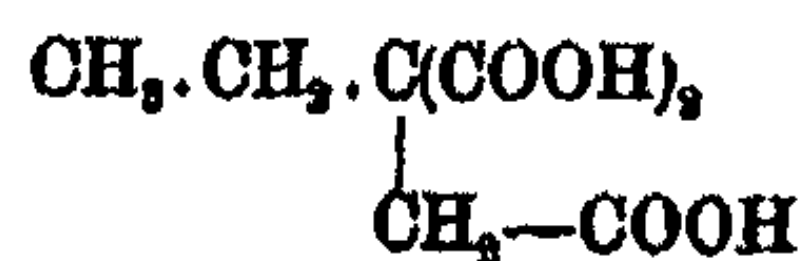
fachsten Triamin in dieser Reihe, dem symmetrischen Triaminopropan.

Zu einer besonderen Reaktion gestaltete sich die Untersuchung, welche Th. Curtius und F. Sauvin mit der Citronensäure¹⁾, einer dreibasischen symmetrischen Oxysäure, ausführten. Hier wurde sowohl deren Triazid:



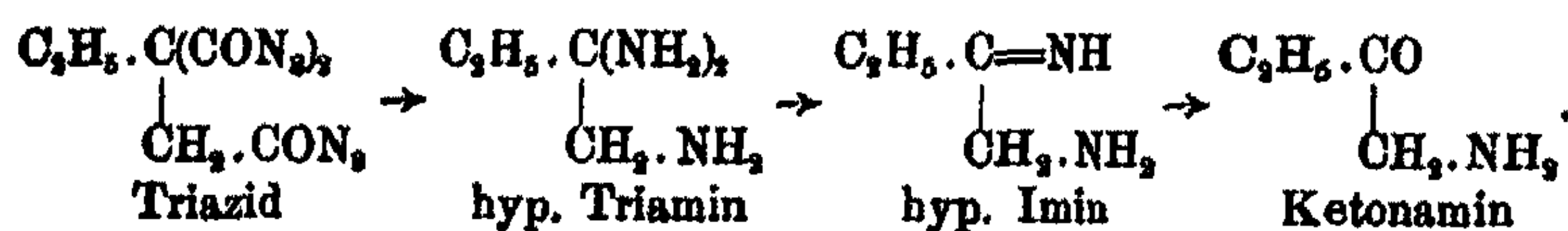
erhalten. Da aber in ersterem an dem mittleren Kohlenstoffatom neben der Carbonylazidgruppe ($-\text{CON}_2$) sich auch noch ein Hydroxyl befindet, mußte das bei der Umlagerung des Triazids zunächst entstehende Triamin als Endprodukt Diaminoaceton liefern.

In der vorliegenden Arbeit²⁾ werden Untersuchungen beschrieben, welche wir an einer unsymmetrischen Tricarbonsäure der α - β , β -Butantricarbonsäure:



ausführten.

Die aus derselben darzustellenden Hydrazide und Azide führten zur Bildung eines Ketonamins, des Äthylmethylketonamins von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$:



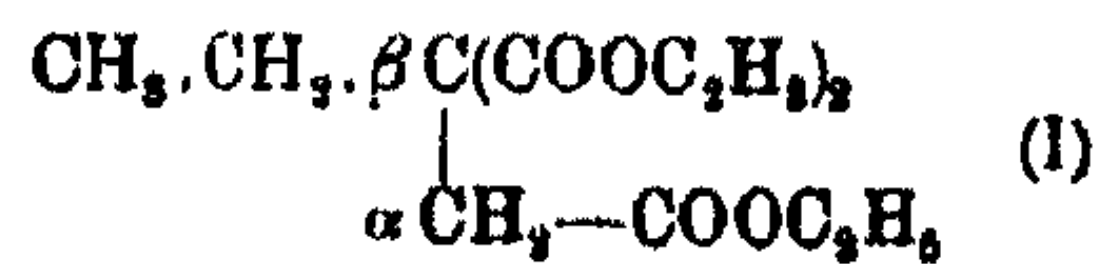
Nach einer von C. A. Bischoff³⁾ angegebenen allgemeinen Methode entstand bei der Einwirkung von Natriumäthylmalonester auf Chloressigester in alkoholischer Lösung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 95, 246 (1917).

²⁾ Vgl. R. Gund, „Überführung der n-Butan- α - β , β -tricarbonsäure in das Triazid; Synthese des Aminomethyläthylketons“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek. Th. Curtius u. R. Gund, „Überführung von α - β , β -Butantricarbonester in Methyläthylketonamin“. Z. f. a. Chem. 1923, 159.

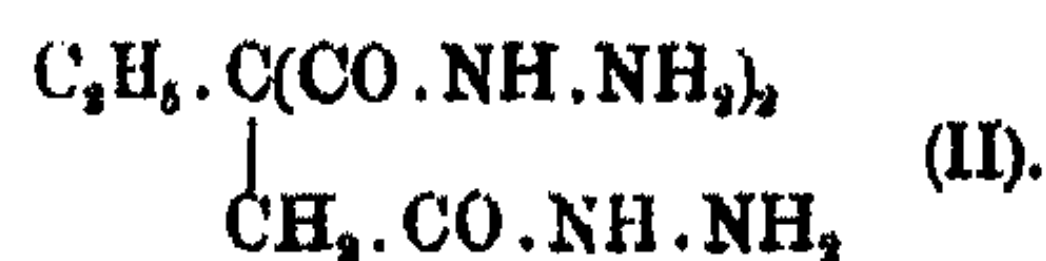
³⁾ Ber. 23a, 631 (1890) und Ann. Chem. 214, 88 (1882).

der schon bekannte Tricarbonsäureester einer Äthylbernsteinsäure, ein Äthyläthyltricarbonsäureester, dessen Konstitution vom Butan abgeleitet:



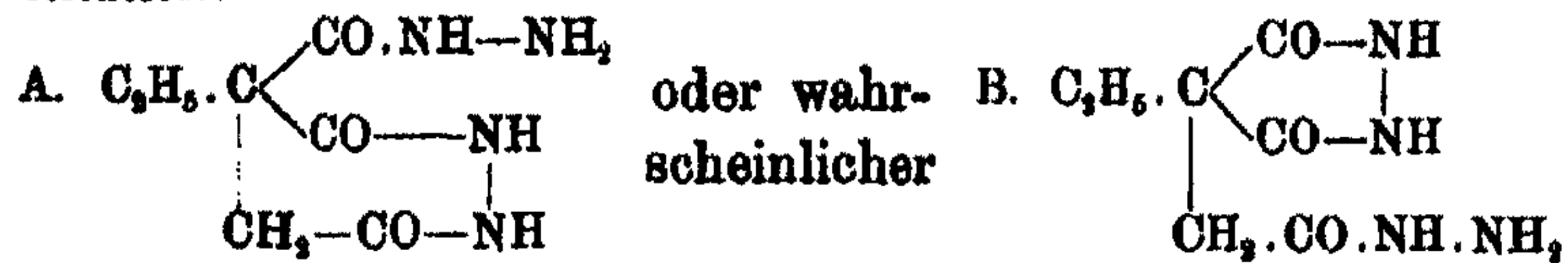
als α - β , β -Butantricarbonsäureester zu bezeichnen ist. Der gewonnene Butantricarbonester ging unter 9 mm Druck in der Hauptmenge zwischen 150—155° über.¹⁾ Mit diesem Produkt wurde weiter gearbeitet.

Kocht man diesen Butantricarbonester in alkoholischer Lösung mit einem kleinen Überschuß von Hydrazinhydrat, so verläuft die Reaktion normal unter Bildung des Butan- α - β , β -tricarbonsäuretrihydrazids:



Dieser Körper krystallisiert aus Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmp. 167°. Er ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther.

Die Bildung eines Hydrazihydrazids von der Konstitution:



konnten wir nicht beobachten. Es ist dies bemerkenswert; denn man konnte erwarten, daß zwischen den beiden Carboxylen am selben C-Atom ein 5 gliedriger Hydrazinring sich noch leichter bilden würde, als das 6 gliedrige System bei den symmetrischen Tricarbonsäuren.

Jod in alkoholischer Lösung schied aus dem Trihydrazid ebenfalls kein schwer lösliches Hydrazihydrazid ab, sondern führte unter Stickstoffentwicklung zur Bildung von Diammoniumjodid und der freien Butantricarbonsäure²⁾ vom Schmp. 119°.

¹⁾ Ber. 23a, 631 (1890). Bischoff fand den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 288°.

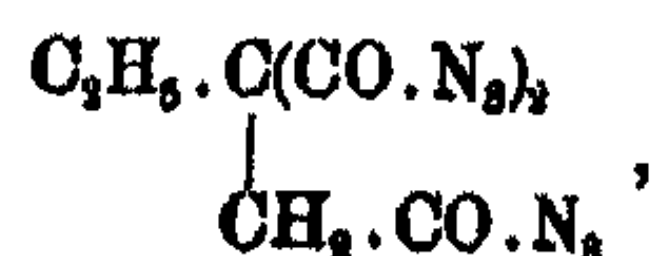
²⁾ Ann. Chem. 242, 114 (1887).

Butantricarbonsäurehydrazid gibt in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd das weiße Tribenzalbutantricarbonsäurehydrazid, das bei 244° unter Zersetzung schmilzt.

Außerdem wurden Salicylaldehyd, p-Tolylaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd zu Kondensationen mit dem Trihydrazid gewählt. In ebenso leichter Weise reagiert das Hydrazid mit Aceton zum Triacetontricarbonsäurehydrazid und mit Benzophenon beim Erwärmen zur analogen Verbindung.

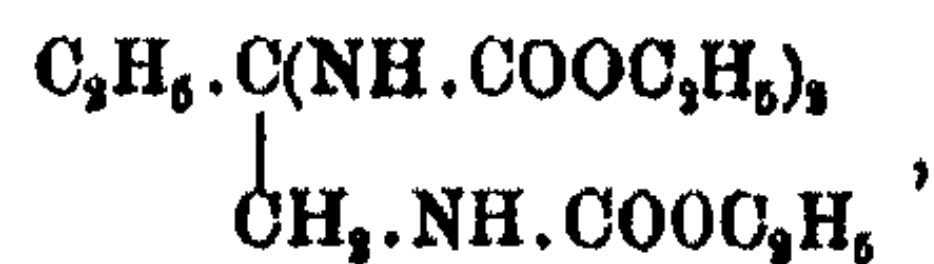
Wird Butantricarbonsäurehydrazid in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst und die überschüssige Säure im Exsiccator über Kali verdampft, so erhält man das Butantricarbonsäuretrihydrazidtrichlorhydrat. Mit Pikrinsäure in alkoholischer oder wäßriger Lösung bildet das Hydrazid ein Tripikrat von goldgelber Farbe. Besonders leicht war auch mit Essigsäureanhydrid das Triacetylbutantricarbonsäurehydrazid vom Schmp. 222° und ebenso mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann das Tribenzoylbutantricarbonsäurehydrazid von der analogen Konstitution und dem Schmp. 161° zu gewinnen.

Butan- α - β , β -tricarbonsäuretriazid:



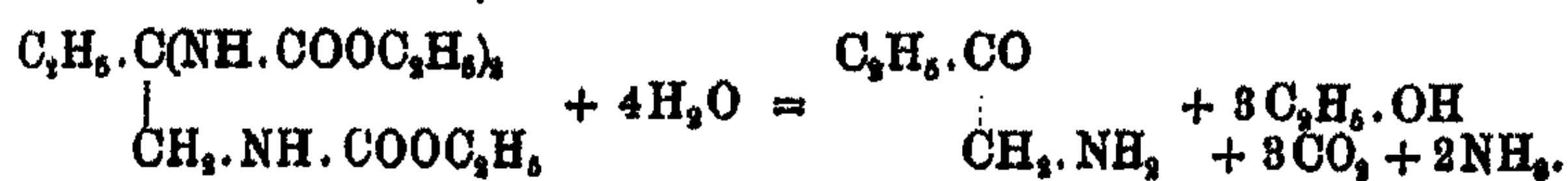
wird aus dem Hydrazid durch Diazotieren mit Natriumnitrit in verdünnter salzsaurer Lösung dargestellt. Aus dem ätherischen Auszug erhält man nach Verdunsten des Äthers ein zu Tränen reizendes Öl, das in die Flamme gebracht mit lautem Knall explodiert. Ein cyclisches, schwer lösliches Hydraziazid, das bei ähnlichen Fällen erhalten wurde und durch seine Schwerlöslichkeit in Äther vom Triazid leicht hätte getrennt werden können, wurde hier niemals beobachtet. Butantricarbonsäuretriazid wird bei -10° noch nicht fest und beginnt schon unter 0° Stickstoff zu entwickeln, so daß eine Reindarstellung unmöglich erscheint. Kleine Mengen Isocyanat, die bei dem Stickstoffverlust entstehen müssen, sind sofort nach dem Diazotieren bereits beigemischt. Es empfiehlt sich, das Azid äußerst vorsichtig zu behandeln, um Explosionen zu verhüten.

Wenn man die ätherische Azidlösung mit absolutem Alkohol bis zum Aufhören der lebhaften Gasentwicklung erwärmt, so entsteht das Urethan:



ein Öl, das noch nicht völlig rein gewonnen werden konnte.

Dieses Urethan gab bei der Hydrolyse mit Salzsäure wie zu erwarten α -Amido- β -ketobutan, welches auf anderem Wege bereits von Erich Kolshorn erhalten und ausführlich untersucht wurde:¹⁾



Dieses aus dem Urethan erhaltene Aminoketon erwies sich mit dem von Kolshorn beschriebenen identisch.²⁾ Als Zwischenprodukt muß man ein Butantriamin annehmen, in welchem dann die beiden am β -Kohlenstoffatom befindlichen NH_2 -Gruppen zunächst einmal Ammoniak verlieren, worauf das dadurch entstandene unbeständige Imin unter nochmaliger Abgabe von Ammoniak zum Ketonamin hydrolysiert wird.³⁾

Die nach der Hydrolyse als Spaltungsprodukte entstandenen 2 Moleküle Ammoniak wurden als Salmiak gewogen und das flüssige α -Amino- β -ketobutan⁴⁾ als salzsaures Salz durch den Schmp. 150° und weiter als Pikrat vom Schmp. 241° charakterisiert.

Aus dem Triazid in Ather fällt mit Anilin beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels unter Verlust von 3 Molekülen Stickstoffwasserstoffsäure das normale Trianilid der Butantricarbonsäure vom Schmp. 217° aus.

Mit p-Toluidin bildet sich das herrlich krystallisierende Toluidid. Beide Anilide konnten bisher nicht auf anderem Wege dargestellt werden. Aus denselben Aniliden ergibt sich die Konstitution des nicht analysierbaren, explosiven Triazids

¹⁾ Ber. 37, II, 2478 (1904).

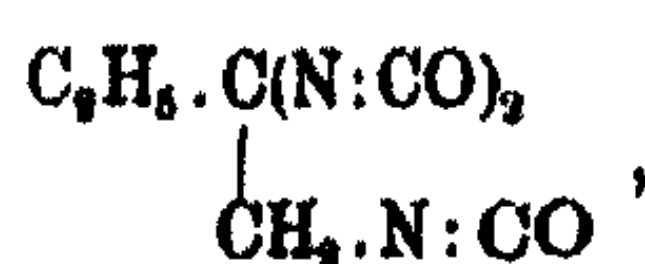
²⁾ Erhalten über das Chlorid des Äthylmethylketons. E. Kolshorn, a. a. O.

³⁾ Vgl. das Schema auf S. 178 unten.

⁴⁾ E. Kolshorn, a. a. O.

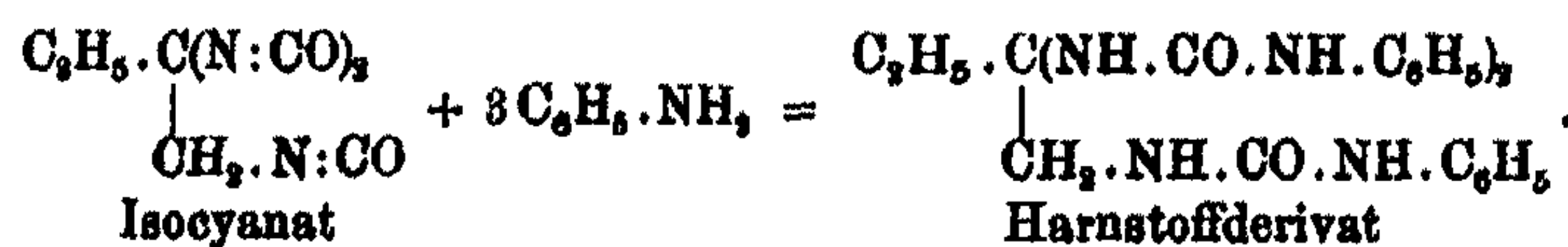
der Butantricarbonsäure. Ebenso kann die Ausbeute an Triazid aus dem Trihydrazid über das Säureanilid nunmehr annähernd berechnet werden.

Das Isocyanat:



bildete sich aus dem Butantricarbonsäureazid durch Kochen in absolut trockenem Benzol, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Es hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als gelbliches, die Augen zu Tränen reizendes Öl. Es besteht in jedem Fall eine nur geringe Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Menge des abgespaltenen Stickstoffs. Ein kleiner Teil bleibt also bei der Isocyanatbildung als unverändertes Azid zurück. Wir haben auch wiederholt das Azid mit dem niedriger siedenden Äther verkocht. Als nach dem Abdestillieren des Äthers versucht wurde, das rückständige Öl weiter zu erhitzen, verursachte die kleine noch vorhandene Menge Azid bei zwei Versuchen eine so heftige Explosion, daß die Apparatur und das Thermometer zertrümmert wurden und die Substanz verkohlte.

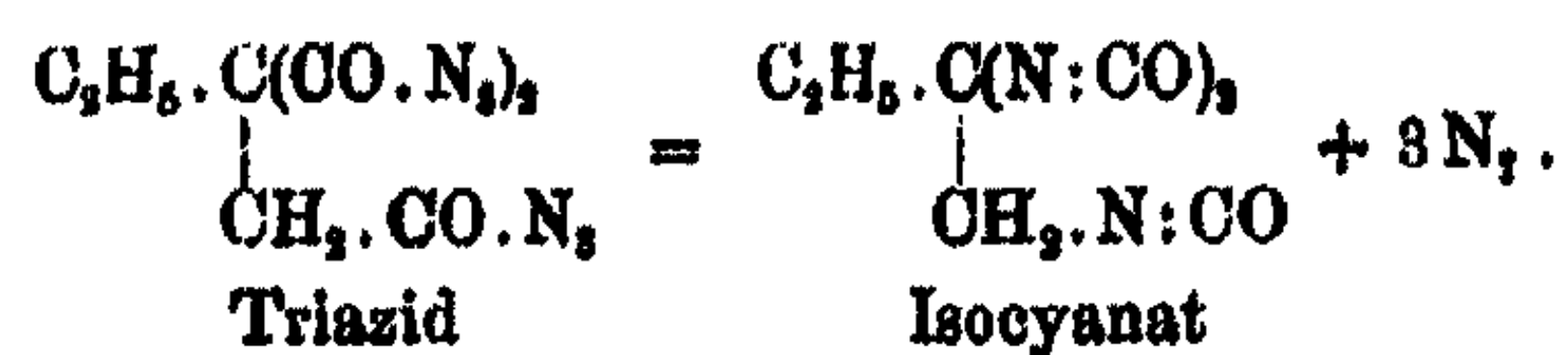
Die Konstitution des Isocyanats wurde durch die Anlagerung an Anilin festgelegt:



Der erwartete Harnstoff entstand unter geringer Erwärmung. Die weiße Farbe des pulverigen Körpers geht bald in eine gelbe über. Zugleich sinkt auch der Schmelzpunkt merklich. Daß diesem Harnstoffderivat die obige Konstitution entspricht, beweist die Hydrolyse mit Salzsäure, die analog der des Urethans zu den Spaltungsprodukten: Ketonamin, Kohlensäure, Ammoniak und Anilin führte.

Durch eine interessante, direkt vom Triazid ausgehende Reaktion läßt sich das Ketonamin ebenfalls darstellen. Läßt man nämlich das Azid in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit stehen, so spaltet sich der Stickstoff fast quantitativ ab unter Umlagerung zum Isocyanat:

n-Butan- α - β , β -tricarbonsäuretriazid. 183



Nach freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels entwickelt dieses Isocyanat von selbst Kohlensäure. Das ursprünglich ölige Produkt wurde fest.¹⁾ Behandelt man die Masse mit Natronlauge, so entweichen Ströme von Ammoniak; zugleich entsteht der charakteristische Geruch des Äthylmethylketonamins. Das Amin wurde nach Beendigung der Ammoniakentwicklung mit Äther ausgeschüttelt. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu der ätherischen Lösung krystallisierte das bei der Hydrolyse des Urethans beschriebene Pikrat in feinen gelben Nadeln aus.

Ausführung der Versuche.

Butan- α - β , β -tricarbonsäureester (I).

Der erforderliche Ester wurde nach den Angaben von C. A. Bischoff und A. von Kühlberg²⁾ aus Natriumäthylmalonester und Chloressigester dargestellt. Die genannten Forscher fanden den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 283°. Die Reinigung des Rohesters wird besser unter vermindertem Druck vorgenommen. Der Ester ging unter 9 mm Druck zwischen 153° und 155° über. Aus 48 g Äthylmalonester wurden 50 g Butantricarbonester von obigem Siedepunkt erhalten = 75% der Theorie. Zu den nachstehenden Untersuchungen wurde mehr als ein Pfund desselben verarbeitet.

Butan- α - β , β -tricarbonsäuretrihydrazid (II).

10 g Butantricarbonester werden in 25 ccm 90 prozent. Alkohol gelöst und mit 4,6 g Hydrazinhydrat am Rückfluß 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Ester und Hydrazin müssen sich schon in der Kälte klar lösen, anderenfalls gibt man noch so viel Alkohol zu, bis die Flüssigkeit homogen

¹⁾ Th. Curtius u. A. Hesse, dies. Journ. [2] 62, 240 (1900). Vgl. dort den Diglycerylharnstoff aus Tricarballylazid.

²⁾ Ber. 23a, 681 (1890); Ann. Chem. 214, 38 (1882).

wird. Schon nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines krystallinen Körpers, dessen Menge sich bei weiterem Erhitzen bis zur Bildung eines festen Kuchens vermehrt. Nach dem Erkalten, Absaugen und Abpressen auf dem Tonteller schmilzt das Produkt bei 163°. Durch Umkrystallisieren aus heißem 90prozent. Alkohol wird der Schmelzpunkt bei 167° konstant.

Butantricarbonsäurehydrazid krystallisiert in radialstrahlig angeordneten durchsichtigen, langgestreckten, anisotropen, nadelförmigen Prismen, die 2—3 cm erreichen können. Die Krystalle sind leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die Ausbeute betrug 92% der Theorie.

Läßt man wasserfreies Hydrazin auf den freien Ester ohne ein Verdünnungsmittel einwirken, so scheidet sich das Tricarbonsäurehydrazid als gelbliches, dickes Öl ab, das erst in einer Kältemischung erstarrt. Das entstandene rohe Hydrazid löste sich leicht und vollständig in Wasser auf. Ein schwerer löslicher Körper, ein Hydrazihydrazid, wurde nicht erhalten.

- I. 0,1056 g gaben 0,1420 g CO₂ und 0,068 g H₂O.
 0,0968 g „ 30,5 ccm N bei 17° und 752 mm.
 II. 0,1220 g „ 38,8 ccm N bei 18° „ 758 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₃ (232):		I.	II.
C	36,20	36,42	— %
H	6,90	7,15	— „
N	38,20	36,87	36,15 „

Butantricarbonsäurehydrazid und Benzaldehyd. Weiße Flocken, die nach dem Abfiltrieren aus heißem absoluten Alkohol umkrystallisiert werden. Die Benzalverbindung wird in farblosen, mikroskopisch kleinen spitzen Nadeln gewonnen. Schmp. 244° unter Zersetzung. Sie ist unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform, löslich in heißem absoluten Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig.

- 0,0755 g gaben 0,1880 g CO₂ und 0,0390 g H₂O.
 0,0975 g „ 14,7 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₃ N ₂ O ₃ (496):		Gefunden:	
C	67,74	67,90	%
H	5,64	5,77	„
N	16,93	16,97	„

Butan- α - β , β -tricarbonsäurehydrazid und Salicylaldehyd. Wie die Benzal- wird die Salicylverbindung mit o-Oxybenzaldehyd unter Umschütteln ausgefällt. Sie krystallisiert aus heißem Alkohol in Form von glänzenden, schön ausgebildeten anisotropen Platten oder an beiden Enden zugespitzten Prismen vom Schmp. 212°. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig.

0,1340 g gaben 17,9 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O ₆ (544):	Gefunden:
N 15,44	15,60 %.

Butantricarbonsäurehydrazid und p-Tolylaldehyd. Das ebenso bereitete Kondensationsprodukt erscheint aus absolutem Alkohol als mikrokristallines Pulver. Schmp. 249° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig.

0,0840 g gaben 11,8 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für C ₃₁ H ₂₄ N ₃ O ₆ (538):	Gefunden:
N 15,61	15,76 %.

Butantricarbonsäurehydrazid und o-Chlorbenzaldehyd. Das aus heißem Alkohol erhaltene mikrokristalline Pulver schmilzt bei 262°. Unlöslich in Wasser und Benzol.

0,1031 g gaben 0,0782 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für C ₂₉ H ₂₅ N ₃ O ₆ Cl ₂ (599):	Gefunden:
Cl 17,76	17,59 %.

Butantricarbonsäurehydrazid und o-Nitrobenzaldehyd, bereitet durch Zusammengeben der heißen alkoholischen Lösungen. Die Nitrobenzalverbindung krystallisiert in kleinen goldgelb glänzenden, anisotropen Prismen vom Schmelzpunkt 303°.

0,1284 g gaben 22,2 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für C ₂₉ H ₂₅ N ₃ O ₉ (641):	Gefunden:
N 19,97	19,94 %.

Butantricarbonsäurehydrazid und Aceton, bereitet mit einem Überschuß von reinem Aceton, bis klare Lösung eintritt. Im Exsiccator über Schwefelsäure scheidet es sich nach kurzer Zeit in tafelförmigen, anisotropen Gebilden aus. Man filtriert ab und krystallisiert aus warmem 90prozentigen

Alkohol um. Schmp. 156°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol.

0,2052 g gaben 0,4100 g CO₂ und 0,1746 g H₂O.

0,0894 g „ 14,7 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ (352):		Gefunden:
C	54,54	54,49 %
H	7,94	7,88 „
N	28,92	28,95 „

Butantricarbonsäurehydrazid und Benzophenon. 4 Teile Hydrazid und 9 Teile Benzophenon werden in 25 Teilen Alkohol 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fallen beim Verdunsten des Lösungsmittels breite rechtwinklige, anisotrope Tafeln vom Schmp. 162° aus. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

0,0879 g gaben 9,0 ccm N bei 28° und 756 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ (324):		Gefunden:
N	11,60	11,42 %

Butantricarbonsäurehydrazid und Essigsäureanhydrid. 1 g Butantricarbonsäurehydrazid gehen mit 1 g Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung in Lösung. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Die Acetylverbindung bildet anisotrope, unregelmäßig zusammengeschobene Platten vom Schmp. 222°. Löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Benzol oder Chloroform.

0,1400 g gaben 30,1 ccm N bei 26° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₄ (358):		Gefunden:
N	28,46	28,48 %

Butantricarbonsäurehydrazid und Benzoylchlorid.

0,5 g Hydrazid werden in 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 5 ccm Natronlauge gelöst. Man fügt 3 Mol. Benzoylchlorid allmählich unter Umschütteln zu. Die Benzoylverbindung fällt als farbloser, voluminöser Körper aus. Sehr kleine, schwach anisotrope Nadelchen vom Schmp. 286° aus heißem Alkohol. Ausbeute fast quantitativ.

0,0920 g gaben 0,2079 g CO₂ und 0,0419 g H₂O.

0,1122 g „ 15,4 ccm N bei 24° und 752 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (344):		Gefunden:
C	61,76	61,68 %
H	5,14	5,09 „
N	15,44	15,28 „

Versuche zur Darstellung des Hydrazidhydrazids.

In die siedende Lösung des Butantricarbonsäurehydrazids wurde nach und nach Jod eingetragen. Zuerst trat Entfärbung ein. Die Lösung wurde nach weiterem Zusatz von Jod mehrmals bis zum Verschwinden der dunklen Färbung eingeengt. Ein schwer löslicher Körper schied sich nicht aus. In der Lösung befand sich Diammoniumjodid und Butantricarbonsäure. Durch Schütteln mit Benzaldehyd wurde Benzaldazin vom Schmp. 93° abgeschieden. Beim Eindampfen des Filtrats krystallisierte Butantricarbonsäure vom Schmp. 119° aus.

Butantricarbonsäurehydrazidchlorhydrat.

1. Versuch: 1 g reines Butantricarbonsäurehydrazid wird mit 1 g konzentrierter Salzsäure verrieben. Unter starker Erwärmung tritt Lösung des Gemisches ein. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Gewirr von farblosen Krystallnadelchen. Schmp. 185° .

2. Versuch: 1 g Hydrazid wird in ganz absolutem Alkohol gelöst. In diese gut gekühlte Lösung leitet man trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Man trennt das ausgeschiedene Salz vom Alkohol und trocknet im Exsiccator. Schmelzpunkt ebenfalls 185° . Das Salz erscheint in schief abgebrochenen, schön ausgebildeten anisotropen Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol.

0,1081 g gaben 0,1285 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{10}N_6O_6Cl_3$:
Cl 31,02

Gefunden:
30,84 %.

Butantricarbonsäurehydrazidpikrat.

Man mischt eine alkoholische Lösung von 1 g Hydrazid mit 3,2 g Pikrinsäure in der Kälte. Nach cinigem Stehen fällt das Salz in großen, schön gelben, langgestreckten, anisotropen zarten Nadeln aus. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. Schmp. 185° .

0,0787 g gaben 16,6 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{25}N_{15}O_{24}$ (919):
N 22,95

Gefunden:
23,20 %.

Butantricarbonsäuretriaxid.

5 g Hydrazid werden in etwas Wasser unter Zusatz von 10 g 20 prozent. Salzsäure gelöst. Zu der mit Äther überschichteten stark gekühlten Lösung wird eine Auflösung von 3,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser allmählich getropft. Das Azid scheidet sich in Form von Öltröpfen ab und wird durch Umrühren von dem Äther aufgenommen. Die ätherische Schicht wird von der wässrigen getrennt, zweimal mit etwas Wasser gewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abblasen der frisch bereiteten ätherischen Lösung bleibt das Azid als schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das in der Flamme mit lautem Knall explodiert.

Butantricarbonsäureazid entwickelt in ätherischer Lösung schon unter 0° Stickstoff. Das ölige Azid erstarrt bei -10° noch nicht. Es zeigt einen äußerst stechenden, zu Tränen reizenden Geruch.

Butantricarbonsäuretrianilid. Eine frisch bereitete ätherische Azidlösung aus 3 g Hydrazid versetzt man, ohne sie mit Glaubersalz zu trocknen, mit 5 g frisch destilliertem Anilin. Dabei erwärmt sich die Mischung von selbst. Gleichzeitig tritt der Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auf. Entwicklung von Kohlensäure oder Ammoniak läßt sich nicht nachweisen. Butantricarbonsäuretrianilid krystallisiert aus Äther beim Verdunsten in feinen anisotropen Nadeln vom Schmp. 217°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser und Benzol. Ausbeute 73%.

- I. 0,0718 g gaben 6,4 ccm N bei 19° und 756 mm.
 II. 0,0778 g „ 7,0 ccm N bei 18° „ 758 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₈ (415):		I.	II.
N	10,11	10,22	10,81 %.

Butantricarbonsäure-p-toluidid wird dem vorigen analog bereitet. Die Krystalle aus Alkohol erscheinen hier in gut ausgebildeten, glänzenden, dünnen, anisotropen Prismen bis zu 4 cm Länge. Schmp. 186°. Der Körper ist löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

- 0,0814 g gaben 0,2192 g CO₂ und 0,1060 g H₂O.
 0,1230 g „ 10 ccm N bei 23° und 753 mm.

n-Butan- α - β , β -tricarbonsäuretriazid. 189

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_6$ (457):	Gefunden:
C 73,52	78,44 %
H 6,78	7,00 "
N 9,19	9,08 "

Die Bildung solcher Anilide gibt bei quantitativer Durchführung die Möglichkeit, auf die Ausbeuten an Azid aus dem Hydrazid zu schließen. Beim Aufbewahren der ätherischen Azidlösung verhindert aber das entstehende Isocyanat schließlich die alleinige Bildung der normalen Anilide. Denn die Base setzt sich in einer solchen Mischung nicht nur mit unverändertem Azid um, sondern vereinigt sich auch mit dem Isocyanat zu Harnstoffkörpern. Ein einmal entstandenes Gemisch von Anilid und Harnstoff war durch Lösungsmittel nicht zu trennen.

Butantricarbonsäureazid und Alkohol (Urethanbildung).

Butan- α - β , β -tricarbaminsäureester.

In die getrocknete, ätherische Lösung von Butantricarbonsäureazid aus 5 g Hydrazid gibt man einen Überschub der berechneten Menge (3 Mol) absoluten Alkohol und kocht am Verdrängungsapparat etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Nach Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine dicke, ölige Masse, die im Exsiccator nicht krystallin erstarrt. Auch bei langsamem Verdunsten des Äthers, ebenso durch Abkühlen in einer Kältemischung erhält man keine Krystalle. Der Stickstoffgehalt des getrockneten rohen Butantricarbaminsäureesters gab aber annähernde Werte. Das erhaltene Urethan löst sich leicht in Alkohol und Äther, auch in heißem Wasser. Ausbeute 78 %.

- I. 0,1810 g gaben 15,0 ccm N bei 22° und 749 mm.
 II. 0,2320 g „ 26,6 ccm N bei 23° „ 751 mm.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{13}H_{23}N_3O_6$ (319):	I. II.
N 13,16	12,6 12,67 %

Hydrolyse des Urethans mit konzentrierter Salzsäure.

α -Amino- β -ketobutanchlorhydrat, $C_4H_7COCH_2NH_2 \cdot HCl$.

5 g Urethan werden mit der dreifachen Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf nur 80° er-

hitzt. Das Rohr enthält eine braune Flüssigkeit mit einem krystallinen Bodensatz von Salmiak. Beim Öffnen entweicht unter starkem Druck Kohlensäure. Der Inhalt wird durch Filtrieren über Glaswolle vom Salmiak getrennt und unter 10 mm Druck bei 40° eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Äther von etwas Salmiak getrennt. Der ätherische Auszug liefert beim Eindampfen zur Trockne einen fast farblosen Körper, das salzsaure Salz des α -Amido- β -ketobutans. Nach völligem Trocknen im Exsiccator wird dieses äußerst hygroskopische Salz durch Waschen mit absolutem Alkohol und Äther gereinigt. Sein Schmp. 150° stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein.¹⁾ Ausbeute 90 %.

Versetzt man das Chlorhydrat mit Alkali, so entsteht der charakteristische fischartige Geruch der Methyläthylketonaminbase. Dieselbe wurde mit Äther aufgenommen.

Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die Base als Öl. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wird das beschriebene Chlorhydrat vom Schmp. 150° zurückerhalten.

5 g Urethan gaben nach der Hydrolyse 1,55 g NH_4Cl ; berechnet: 1,66 g = 2 Mol NH_4Cl auf 1 Mol Urethan.

α -Amido- β -ketobutanpikrat,



Konzentrierte wäßrige Lösungen von salzsaurem Methyläthylketonamin (1 Mol) und 1 Mol Pikrinsäure werden zusammengeworfen. Schon nach kurzer Zeit fallen feine, glänzend gelbe Krystalle aus. Aus heißem Wasser erhält man dünne, gelbe verwachsene anisotrope Prismen, die bei 241° schmelzen. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther.

0,1440 g gaben 0,1994 g CO_2 und 0,0506 g H_2O .
0,0295 g „ 5 ccm N bei 30° und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_6$ (316):		Gefunden:
C	37,97	37,77 %
H	3,79	3,90 „
N	17,72	17,93 „

¹⁾ Ber. 37, II, 2478 (1904).

Dasselbe Pikrat wird aus der ätherischen Lösung der freien Base mit Pikrinsäure gefällt.

Isocyanat aus Butantricarbonsäureazid.

I. Verkochen des Azids in Äther. Die aus 5 g Butantricarbonsäurehydrazid gewonnene getrocknete ätherische Azidlösung kocht man am Verdrängungsapparat etwa 10 Stunden auf dem Wasserbad. Erhalten 1300 ccm N_2 . Nach Beendigung der Gasentwicklung wird der Äther allmählich abdestilliert. In dem Augenblick, wo die letzten Reste Äther übergehen, wurden noch 40 ccm aufgefangen. Kleine Teile Azid bleiben trotzdem zurück. Denn als der ölige Rückstand zum Zweck der Destillation weiter erhitzt wurde, erfolgte Explosion unter Verkohlung der Substanz.

II. Verkochen des Azids in Benzol. Die ätherische, getrocknete Azidlösung aus 5 g Butantricarbonsäurehydrazid wurde mit 70 ccm Benzol versetzt, der Äther langsam abgetrieben und die benzolische Lösung am Verdrängungsapparat weiter verkocht, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt das rohe Isocyanat als dickes Öl. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Addition von Anilin an das Isocyanat der Butantricarbonsäure (Butenyltriphenylharnstoff).

5 g Butantricarbonsäurehydrazid werden wie oben beschrieben diazotiert und in Benzol verkocht. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die berechnete Menge Anilin zugegeben, das Benzol hierauf abdestilliert, der noch ölige Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und unter guter Kühlung tropfenweise mit Wasser unter Umrühren bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich der Harnstoff in Flocken aus, welche aus gelblichen zusammengebackenen kleinen Tafelchen bestehen. Zur Reinigung werden dieselben mehrmals in absolutem Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von wenig Wasser gefällt. Schmp. 225°. Löslich in Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Beim Aufbewahren wird die Verbindung gelb.

192 Th. Curtius u. R. Gund: n-Butan- usw.

0,1420 g gaben 0,8398 g CO₂ und 0,0771 g H₂O.
 0,1110 g „ 17,9 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O ₃ (460):		Gefunden:
C	65,21	65,10 %
H	6,08	6,08 „
N	18,26	17,95 „

Hydrolyse des Butenyltriphenylharnstoffs.

5 g wurden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 90° erhitzt. Beim Öffnen entweicht Kohlensäure, Salmiak hatte sich abgeschieden. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, worauf eine Salzmasse zurückblieb. Dieselbe bestand aus einem Gemisch von salzsaurem Anilin und salzsaurem Ketonamin, welches letzteres durch viel Äther ausgezogen werden kann. Das aus dem wie oben beschrieben weiter gewonnene Chlorhydrat wurde in das Pikrat übergeführt, das denselben Schmp. 241° zeigte, wie das aus dem Urethan erhaltene Salz.

Darstellung von α -Amido- β -ketobutan unmittelbar aus dem Azid.

Die ätherische Lösung von Butantricarbonsäureazid aus 5 g Hydrazid wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb das zurückbleibende Öl noch 2 Tage an der Luft stehen. Dabei entwickelte sich Kohlensäure unter Bildung eines festen Körpers¹⁾, der aus alkoholischer Lösung ausfällt. Die Substanz wurde in 10% Natronlauge gelöst und erwärmt. Ammoniak entweicht, gleichzeitig tritt der typische Geruch der Ketonaminbase auf. Die alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und darauf das beschriebene Pikrat des Ketonamins gefällt.

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 188.

Über die stufenweise Oxydation des Citronellols
und Geraniols.

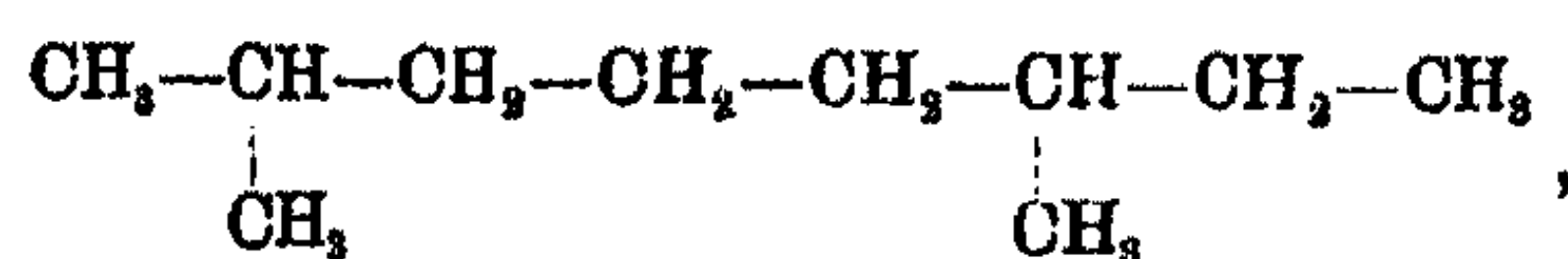
Von

A. Kötz und Th. Steche.

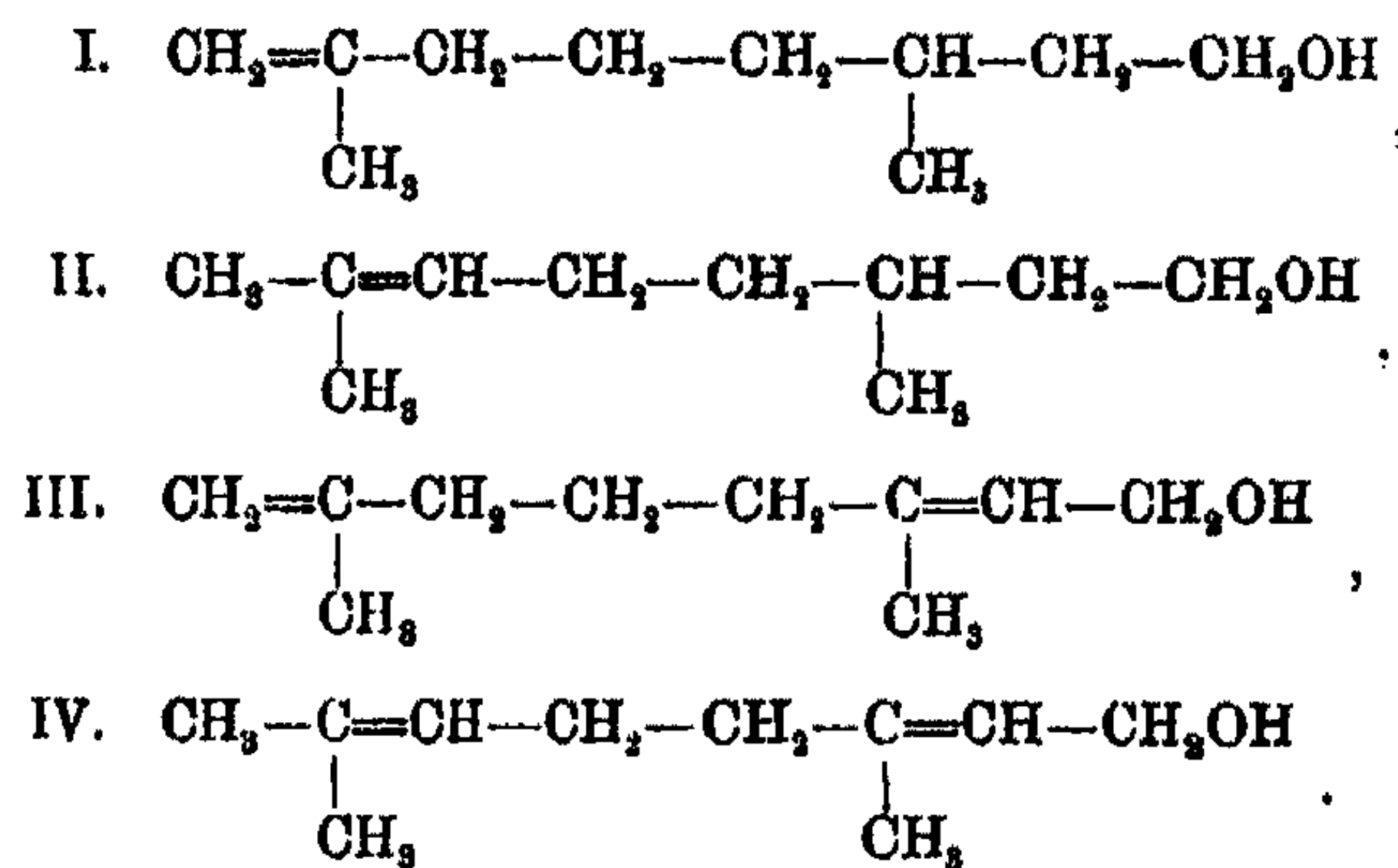
(Aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 14. November 1923.)

Die Konstitution der beiden aliphatischen Terpenalkohole Citronellol, $C_{10}H_{20}O$ und Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, die sich vom 2,6-Dimethyloctan,



ableiten lassen, ist noch nicht restlos aufgeklärt. Die Stellung der Hydroxylgruppe und der einen Doppelbindung des Geraniols sind mit Sicherheit festgelegt; über die Stellung der anderen Doppelbindung steht die Entscheidung noch aus zwischen den Formeln I und II für das Citronellol und III und IV für das Geraniol:



Nach einem Vorschlage von Semmler bezeichnet man in Anlehnung an zwei cyclische Terpene mit entsprechender Lage der Doppelbindung die den Formeln I und III entsprechenden Formen als Limonenform, die anderen als Terpinolenform.

Der Grund der Unsicherheit liegt darin, daß die zur Feststellung der Lage der Doppelbindung angewendeten Methoden voneinander abweichende Ergebnisse zeitigten. Auf das Citronellol und den ihm entsprechenden Aldehyd, das Citronellal, sind bis jetzt folgende Methoden angewendet worden:

1. Die älteste Methode ist die Oxydation nach Tiemann und Semmler.¹⁾ Sie besteht darin, daß man eine einprozentige wäßrige Kaliumpermanganatlösung in derartiger Menge einwirken läßt, daß auf jede Doppelbindung ein Atom naszierender Sauerstoff entfällt. Die sirupartigen Oxydationsprodukte werden dann mit Chromsäuregemisch zu Ketonen und Säuren oxydiert. Diese Methode hat immer Aceton neben den Oxydationsprodukten der anderen sieben Kohlenstoffatome ergeben. Dieser Befund deutet auf das Vorliegen der Terpinolenform.

2. Die zweite Methode ist die vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat zu mehrwertigen Alkoholen; diese werden isoliert und darn weiter oxydiert. Diese Methode wurde zuerst von Wallach²⁾ auf das Reuniol angewendet; endgültige Schlüsse konnten aus diesen Beobachtungen nicht gezogen werden, da damals die Identität des Reuniols mit dem Citronellol noch nicht feststand. Später ist diese Methode von Harries und Schauwecker³⁾ auf das Citronellalacetal angewendet worden; die Ergebnisse deuten auf das Vorhandensein der Limonenform.

3. Die dritte Methode ist die Ozonisation. Die Versuche von Harries und Himmelmann⁴⁾ an dem Citronellol, dem Citronellal und der Citronellasäure deuten auf Gemische der beiden Formen, die Versuche von Harries und Comberg⁵⁾ am Citronellalacetal auf die Limonenform.

4. Die vierte Methode ist die von Tiemann und Schmidt⁶⁾ durchgeführte Umlagerung des Citronellals in den cyclischen Alkohol Isopulegol:

¹⁾ Ber. 28, 2129 (1895).

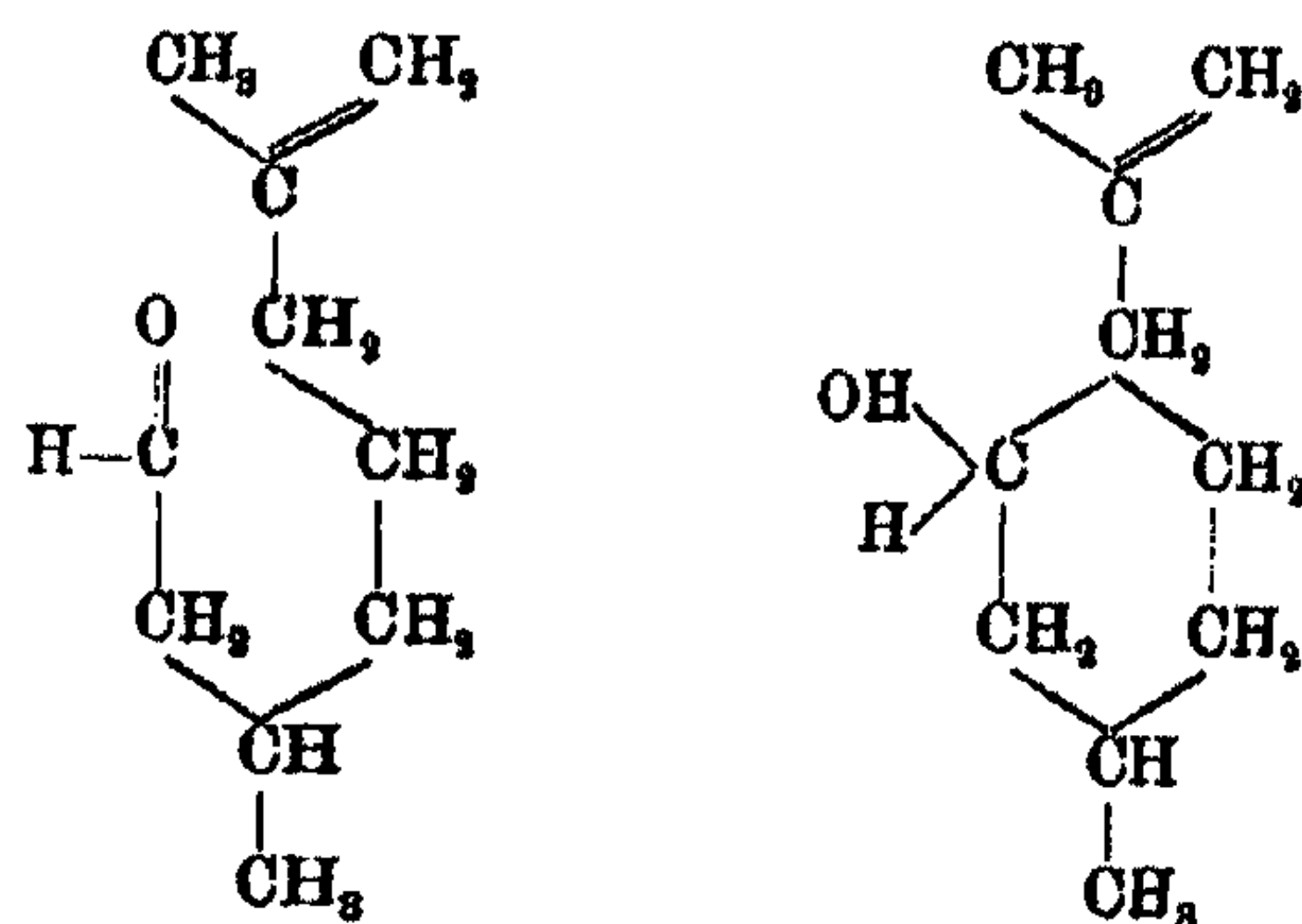
²⁾ Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften, Göttingen 1896, III (Chem. Zentralbl. 1896, I, 809).

³⁾ Ber. 34, 2981 (1901).

⁴⁾ Ber. 41, 2187 (1908).

⁵⁾ Ann. Chem. 410, 40 (1915).

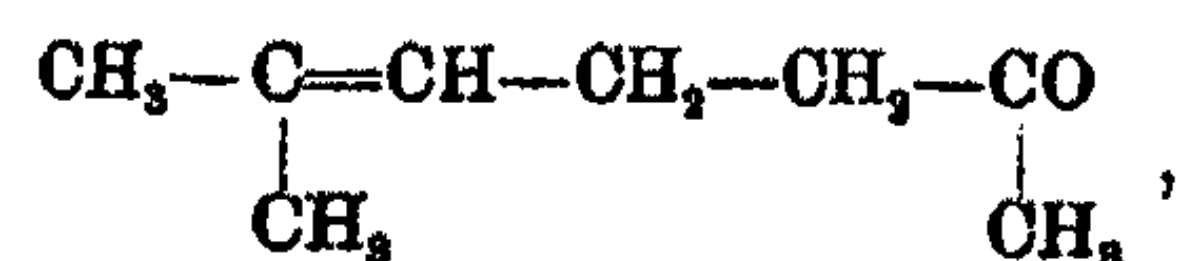
⁶⁾ Ber. 29, 913 (1896).



Dieser Vorgang ist nur durch die Annahme der Limonenform zu erklären.

Auf das Geraniol und den ihm entsprechenden Aldehyd, das Citral, sind bis jetzt folgende Methoden angewendet worden: Die Oxydation nach Tiemann und Semmler hat genau wie beim Citronellol Aceton ergeben und deutet also auf das Vorliegen der Terpinolenform. Die Ozonisation ist von Harries und Himmelmann¹⁾ am Citral durchgeführt worden; die Ergebnisse deuten auf das Vorliegen der Terpinolenform. Das krystallisierte, bei 70—71° schmelzende Tetrabromid des Geraniols und das von Prileschajew²⁾ durch Einwirkung von Benzopersäure dargestellte Geraniolmonoxyd und Geranioldioxyd sind bis jetzt zur Konstitutionsaufklärung nicht herangezogen worden.

Vor einigen Jahren hat Verley³⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in der er auf Grund der Beziehungen zum Methylheptenon dem Geraniol die Limonenform zuerteilt. Das Methylheptenon,



kann durch Abbau aus dem Geraniol und Citral erhalten werden; andererseits geht auch die Synthese beider Stoffe vom Methylheptenon aus. Für das synthetische Produkt hat Harries⁴⁾ die oben angegebene Formel bewiesen; nach seinen An-

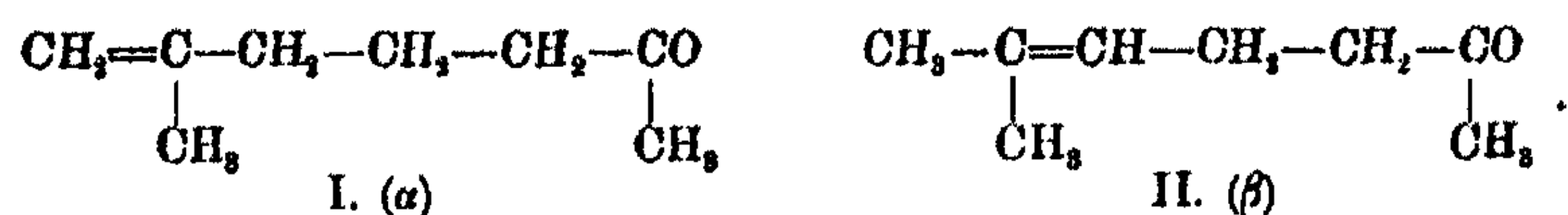
¹⁾ Ber. 40, 2823 (1907).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 44, 618 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2091.

³⁾ Bulletin [4] 25, 68 (1919).

⁴⁾ Ber. 35, 1179 (1902).

gaben¹⁾ kommt auch dem natürlichen, aus Citral gewonnenen Produkt dieselbe Strukturformel zu. Demgegenüber hält Verley das natürliche Methylheptenon für verschieden von dem synthetischen. Er nennt das natürliche Produkt α -Methylheptenon, das synthetische β -Methylheptenon und teilt ihnen die Formeln I und II zu:



Nach seinen Angaben siedet das α -Methylheptenon bei 168°, das β -Methylheptenon bei 173°. Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Siedepunkt des aus ätherischen Ölen gewonnenen Methylheptenons schwanken aber zwischen beiden Zahlen, daher kann die Verleysche Annahme, daß das natürliche Methylheptenon die α -Form besäße, noch nicht als bewiesen gelten.

Nachdem also von Verley die Frage nach der Konstitution der beiden aliphatischen Terpenalkohole wieder aufgerollt war, gingen wir daran, zur Lösung dieses Problems einen direkten Weg zu versuchen. Wenn man die oben angeführten, auf das Citronellol angewendeten Methoden überblickt, so findet man, daß die Kaliumpermanganatoxydation, die Ozonisation und die Umlagerung auf die Limonenform deuten, und nur die Oxydation nach Tiemann und Semmler auf die Terpinolenform. Dies brachte uns auf den Gedanken, ob vielleicht bei der letzteren eine Umlagerung der Doppelbindung stattfinden könnte, zumal da diese Methode ziemlich energisch ist und bei ihr keine Isolierung der Zwischenprodukte stattfindet. Ein Zweifel an dieser Methode warf aber sofort die Frage nach der Konstitution des Geraniols auf, da dessen Formel nur auf die Ergebnisse der Oxydation nach Tiemann und Semmler gegründet ist. Denn ebensowenig wie die Verleyschen Untersuchungen am Methylheptenon lassen die Harriesschen Untersuchungen am Citral einen sicheren Schluß auf die Formel des Geraniols zu, denn das Citral kommt in zwei schwierig zu unterscheidenden Modifikationen (Citral a und b) vor, deren Verhältnis zum Geraniol noch nicht feststeht.

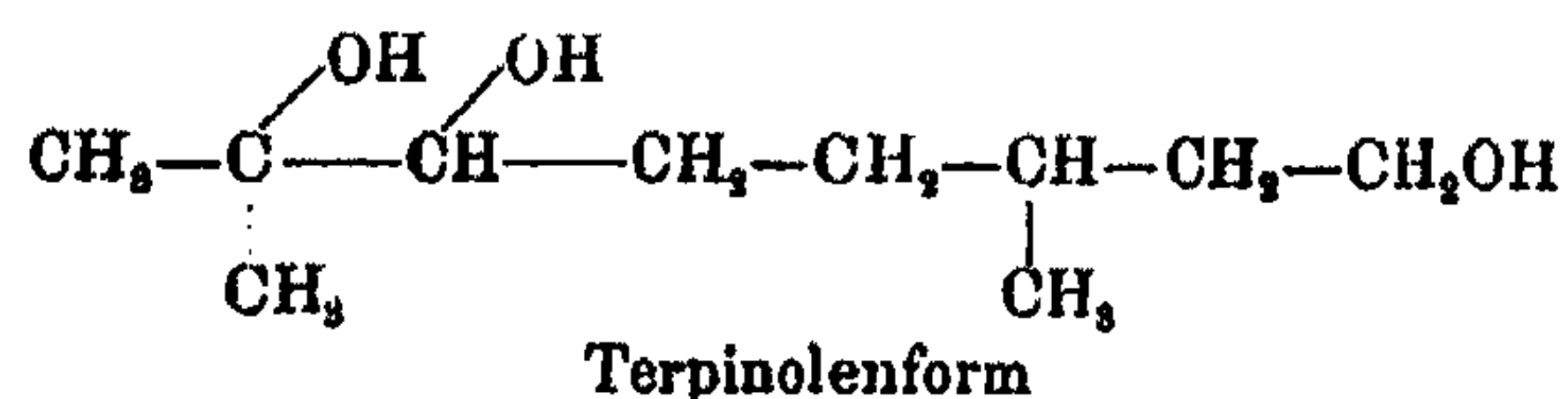
¹⁾ Ann. Chem. 330, 218 (1904).

Oxydation von Citronellol und Geraniol. 197

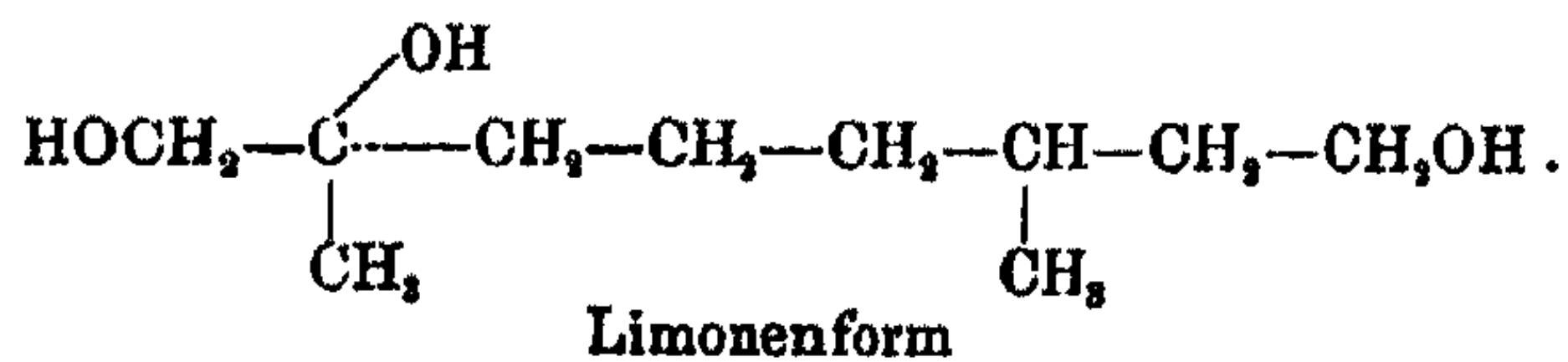
Für unsere Untersuchungen wählten wir den Weg der vorsichtigen, stufenweisen Oxydation der Doppelbindungen des Citronellols und Geraniols. Wir stellten zunächst die mehrwertigen Alkohole her, die durch Addition von je zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindungen entstehen. Diese wurden isoliert und oxydativ abgebaut. An Methoden wendeten wir möglichst milde und bei niedrigen Temperaturen verlaufende an: die Oxydation mit eiskalter, wäßriger Kaliumpermanganatlösung, die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung nach Sachs¹⁾ und die Oxydation mit Benzopersäure nach Prileschajew.²⁾

Versuche am Citronellol.

Das erste Produkt der Oxydation des Citronellols ist das Dioxycitronellol:



oder:



Es ist von Markownikoff und Reformatzky³⁾ und von Wallach⁴⁾ durch Oxydation des Citronellols mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung dargestellt worden. Wir stellten das noch unbekanntes Oxidocitronellol mittels Benzopersäure nach Prileschajew dar und hydratisierten diesen Stoff zum Dioxycitronellol, um festzustellen, ob es mit dem mittels Kaliumpermanganat dargestellten Stoff identisch sei oder ob durch das bei der Permanganatoxydation freiwerdende Alkali eine Verschiebung der Doppelbindung eingetreten sei. Diese Entscheidung erreichten wir durch Untersuchung des Verhaltens der beiden Stoffe bei der Weiteroxydation.

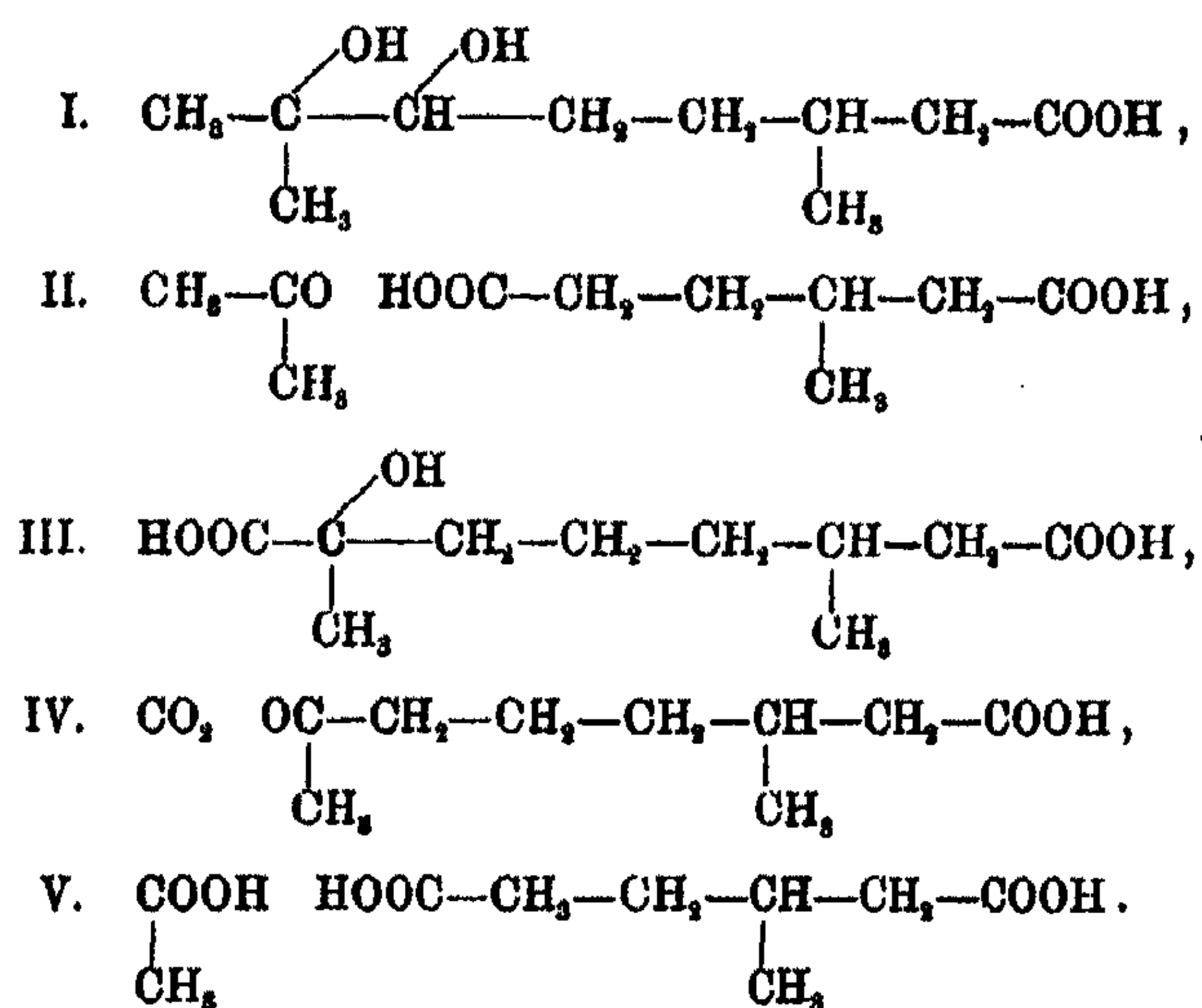
¹⁾ Ber. 34, 500 (1901).

²⁾ Ber. 42, 4811 (1909).

³⁾ Dies. Journ. [2] 48, 804 (1898).

⁴⁾ Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1896, III.

Bei der Oxydation der Terpinolenform wird zunächst die primäre Hydroxylgruppe oxydiert, es entsteht die 2,6-Dimethyl-2,3-dioxy-caprylsäure (I). Dann wird die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 aufgespalten und es entstehen Aceton und β -Methyladipinsäure (II). Bei der Oxydation der Limonenform entsteht zuerst durch Oxydation der beiden primären Hydroxylgruppen eine Dicarbonsäure, die α -Oxy- α,β' -dimethylkorksäure (III). Dann wird das Kohlenstoffatom 1 als CO_2 abgespalten und es entsteht die β -Methyl- ϵ -acetylcapronsäure (IV), die bei weiterer Oxydation nach den Untersuchungen von Wagner¹⁾ über die Spaltung der Methylketone in Essigsäure und β -Methyladipinsäure (V) übergehen muß.



Das Endprodukt der Oxydation ist also in beiden Fällen β -Methyladipinsäure, daneben entsteht aus der Terpinolenform Aceton, aus der Limonenform Kohlendioxyd und Essigsäure. Da aber Aceton bei einer energischen Oxydation ebenfalls in Kohlendioxyd und Essigsäure aufgespalten wird, so kann eine solche keine Aufklärung bringen, sondern alles kommt auf die Untersuchung der Zwischenprodukte an.

Den Weg dazu wiesen uns die Beobachtungen von Wallach. Dieser hatte bei der Oxydation seines Dioxyreuniols mit eis-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 257 (1891).

kalter Kaliumpermanganatlösung eine wasserlösliche, sirupförmige Säure erhalten, die beim Erhitzen Ameisensäure abspaltete. Bei der Weiteroxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat in der Wärme entstanden Essigsäure und β -Methyladipinsäure. Wie schon erwähnt, konnte Wallach damals aus diesen Beobachtungen keine endgültigen Schlüsse auf die Konstitution des Citronellols ziehen. Auch Semmler führte in seinem bekannten Werke¹⁾ diese Beobachtungen an, ohne Folgerungen daraus zu ziehen.

Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse lassen sich diese Beobachtungen zwanglos durch die Annahme erklären, daß die wasserlösliche, sirupförmige Säure die α -Oxy- α,β' -dimethylkorksäure (III) ist. Diese muß als Dicarbonsäure wasserlöslich, als α -Oxysäure zur Abspaltung von Ameisensäure befähigt sein und bei der energischen Oxydation in CO_2 , Essigsäure und β -Methyladipinsäure zerfallen. Wir wandten also die Wallachsche Methode auf das mittels Benzopersäure dargestellte Dioxycitronellol an und erhielten eine den Angaben entsprechende Rohsäure in einer Menge von 77% des angewendeten Dioxycitronellols. Rein darstellen läßt sich die Säure nicht, da sie sich bei der Vakuumdestillation zersetzt und da sich auch ihr Silbersalz bei dem Versuch einer Umkrystallisation aus heißem Wasser zersetzte. Deshalb wurde die Ameisensäureabspaltung genau untersucht. Die Oxydimethylkorksäure (III) spaltet die Ameisensäure recht leicht ab, wahrscheinlich wegen der Häufung der Sauerstoffatome im Molekül und wohl hauptsächlich deshalb, weil die alkoholische Hydroxylgruppe am α -Kohlenstoffatom tertiär gebunden ist. Die Abspaltung findet mit geringer Geschwindigkeit schon bei Zimmertemperatur statt; durch mehrstündiges vorsichtiges Erhitzen im Vakuum auf 30° läßt sich die Ameisensäure überdestillieren. Das Vorliegen von Ameisensäure wurde außer durch den Geruch durch die reduzierende Wirkung auf Quecksilberchlorid und -oxyd nachgewiesen. Die bei der Abspaltung zunächst entstehende β -Methyl- ϵ -acetylcapronsäure (IV) wird auch beim Arbeiten im Vakuum und bei niedriger Temperatur zum größten Teil in hochmolekulare, harzartige Stoffe über-

¹⁾ Die ätherischen Öle I, 417 (1906).

geführt. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden; mit essigsaurem Phenylhydrazin bildeten sich aus 20 g Säure nur ganz wenige kleine Krystalle. Ein Versuch, aus der Säure III die Säure IV durch Oxydation mit Bleisuperoxyd nach Baeyer¹⁾ zu erhalten, führte auch nur zur Bildung verharzter Produkte.

Daß die β -Methyl- α -acetylcapronsäure (IV) intermediär entsteht, geht aus den Produkten des oxydativen Abbaus hervor. Léser²⁾ hat diese Säure auf anderem Wege dargestellt und durch ihr Semicarbazon vom Schmp. 141—142° charakterisiert. Bei der Oxydation mit Chromsäure³⁾ erhielt er Essigsäure und β -Methyladipinsäure (V), dasselbe erhielt Wallach bei der Oxydation seines Dioxyreuniols. Um ganz sicher zu gehen, oxydierten wir das mittels Benzopersäure dargestellte Dioxy-citronellol mit Chromsäure und fanden dasselbe Ergebnis, außerdem aber etwas Aceton.

Versuche am Geraniol.

Von den Stoffen, die durch Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindungen des Geraniols entstehen, sind nur das von Prileschajew mittels Benzopersäure dargestellte Geraniolmonoxyd und Geranioldioxyd bekannt. Wir versuchten nun, mittels Kaliumpermanganats mehrwertige Alkohole aus dem Geraniol darzustellen. Tiemann und Semmler⁴⁾ hatten beobachtet, daß bei der Oxydation mit wäßrigem Kaliumpermanganat nur sirupöse Stoffe entstehen, aus denen sich nichts Einheitliches isolieren läßt. Wir führten daher die Oxydation in Acetonlösung nach Sachs⁵⁾ durch; das Ergebnis war nicht besser. Die Untersuchung des Sirups ergab neben neutralen auch saure Bestandteile; diese konnten durch Oxydation der primären Hydroxylgruppe des Geraniols entstanden sein. Wir schützten daher die Hydroxylgruppe, indem wir vom Geranylacetat ausgingen und erhielten einen schwach braunen Sirup, aus dem sich bald Krystalle ausschieden. Die Darstellung des Stoffes gelang erst dann in befriedigender

¹⁾ Ber. 29, 1909 (1896).

²⁾ Bulletin [8] 23, 373 (1900).

³⁾ Bulletin [8] 25, 196 (1901).

⁴⁾ Ber. 28, 2130 (1895).

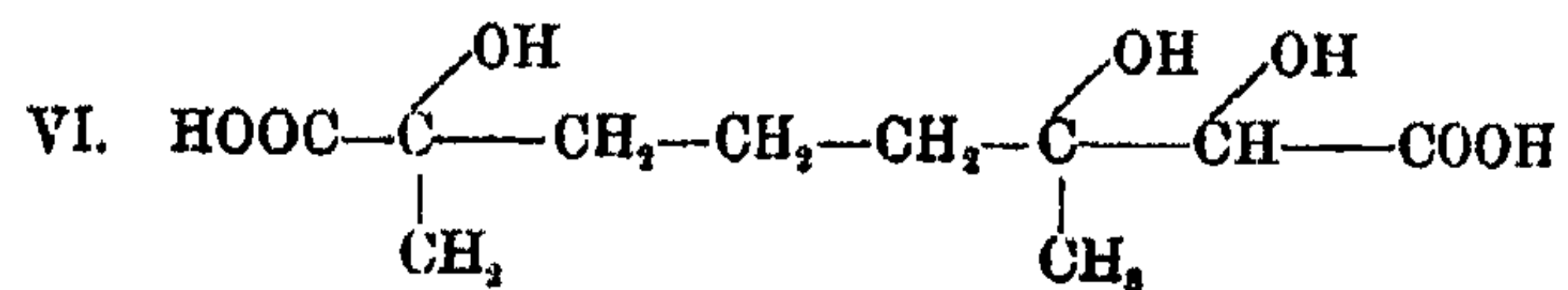
⁵⁾ Ber. 34, 500 (1901).

Weise, als das Dichloräthylen zur Extraktion der wäßrigen Lösung benutzt wurde, denn der Stoff löst sich außerordentlich leicht in Wasser und sehr schwer in Äther. Der reine Stoff bildet prächtige Krystalle vom Schmp. 106—106,5°; die Ausbeute beträgt 55—60% der Theorie.

Die Analyse ergab Werte, die nicht auf ein Monoacetat eines fünfwertigen Alkohols paßten, sondern auf einen Stoff, der die Atome eines Moleküls Wasser weniger enthielt. Er mußte also einen Oxydring enthalten. Dieses Oxidodioxygeranylacetat wurde nun zu einem ebenfalls gut krystallisierenden Stoff vom Schmp. 99° verseift, der nach den Ergebnissen der Analyse ein Oxidodioxygeraniol ist.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß das Tetraoxygeraniol $C_{10}H_{17}(OH)_5$ nicht existenzfähig ist, sondern sofort unter Bildung eines Oxydringes die Elemente eines Moleküls Wasser abspaltet. Dasselbe hat auch Prileschajew¹⁾ bei der Hydratation seines Geranioldioxyds beobachtet. Er konnte zwei krystallinische Stoffe von der Formel $C_{10}H_{20}O_4$ mit den Schmelzpunkten 145—146° und 163—164° isolieren. Daß diese Stoffe mit unserem Oxidodioxygeraniol vom Schmp. 99° nicht identisch sind, ist durchaus erklärlich, denn die Hydratation des Geranioldioxyds wird in saurer Lösung durchgeführt, während die Reaktion bei der Permanganatreaktion immer alkalisch ist. Für die verschiedenen Oxidodioxygeraniole sind zahlreiche Formeln möglich; die Untersuchung dieser Isomerieverhältnisse lag außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Die Weiteroxydation des Geraniols wurde in der gleichen Weise wie bei dem Citronellol durch berechnete Mengen eiskalter, einprozentiger, wäßriger Kaliumpermanganatlösung vorgenommen und so wurde die bisher unbekannte Trioxy-(2,6,7)-dimethyl-(2,6)-korksäure (VI) erhalten. Diese Säure wurde dar-



gestellt erstens aus dem nach Sachs gewonnenen Oxidodioxygeraniol, zweitens aus dem Prileschajewschen Geranioldioxyd,

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 44, 617 (1912).

drittens aus dem Geraniol direkt mit 6 Atomen naszierenden Sauerstoffs, während bei der Oxydation nach Tiemann und Semmler nur 2 Atome Sauerstoff mittels Kaliumpermanganats zur Einwirkung gebracht werden. In allen drei Fällen wurden dieselben Beobachtungen gemacht, die den bei der Oxydation des Citronellols erhaltenen sehr ähnlich sind. Die Säure VI ist noch viel unbeständiger als die Säure III. Schon beim Ansäuern der wäßrigen Lösung tritt der Geruch nach Ameisensäure auf, die isolierte Säure riecht dauernd danach, und die Destillation der Ameisensäure im Vakuum verläuft bei gleicher Temperatur mit viel größerer Geschwindigkeit. Bei der Abspaltung findet ebenso wie beim Citronellol eine starke Verharzung statt. Die Bildung eines Semicarbazons gelang nicht; dagegen ließ sich ein Phenylhydrazon in etwas größerer Menge gewinnen. Es zeigte in allen drei Fällen nach einmaliger Umkrystallisation aus Pyridin den Schmp. 166—167°. Zu mehrmaliger Umkrystallisation und zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

Es ist uns also nicht möglich gewesen, die sauren Zwischenprodukte der Oxydation des Citronellols und Geraniols einwandfrei nachzuweisen, infolge der großen Veränderlichkeit dieser Stoffe. Dagegen haben wir in der Ameisensäure ein Abbauprodukt mit Sicherheit feststellen können, das nur aus der Limonenform und niemals aus der Terpinolenform entstanden sein kann. Dadurch wird bewiesen, daß nicht nur das Citronellol, bei dem diese Frage schon von Harries geklärt wurde, mindestens zu einem Teile in der Limonenform vorliegt, sondern auch das Geraniol, dem man bisher die reine Terpinolenform zuschrieb. Offen bleibt noch die Frage, ob die beiden Stoffe aus einem Gemische der beiden Formen oder nur aus der reinen Limonenform bestehen, und als Folgerung daraus, ob bei der Oxydation nach Tiemann und Semmler die Limonenform nur in unbeachtete Oxydationsprodukte (CO₂ und Essigsäure) übergeht, oder ob sie sich teilweise in die Terpinolenform umwandelt. Wir sind damit beschäftigt, festzustellen, ob diese Fragen durch einen quantitativen Ausbau unserer Methode der Lösung näher gebracht werden können und bitten daher, uns dieses Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Versuche.

Die Ausgangsmaterialien erhielten wir von der Firma Heine & Co., Akt.-Ges., in Leipzig, der wir für die lebenswürdige Überlassung zu bestem Dank verpflichtet sind. Sie stammten alle aus dem Java-Citronellöl. Das Geraniol war daraus mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung isoliert worden. Das Geranylacetat war aus diesem Geraniol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt worden. Das Citronellol war aus dem vom Geraniol befreiten Öl mit Hilfe des sauren Phtalsäureesters isoliert und gereinigt worden. Da ein solches Produkt immer noch Geraniol enthält, wurde es davon nach Wallach¹⁾ durch sechsständiges Erhitzen mit Wasser auf 240—250° befreit.

I. Versuche mit Citronellol.

Die Darstellung der Benzopersäurelösung.

Die Darstellung des Dioxycitronellols geschah nach der Benzopersäuremethode von Prileschajew.²⁾ Da die Angaben im Zentralblatt³⁾ über die Darstellung der Benzopersäure aus Benzoylsuperoxyd nicht ausführlich genug sind, um vor Mißerfolgen infolge der leichten Zersetzlichkeit des Natriumperbenzoats zu schützen, und da die russische Originalliteratur heutzutage schwieriger zugänglich ist, geben wir unsere Arbeitsweise ausführlich an.

100 g Benzoylsuperoxyd werden in 400 ccm Äther suspendiert und in einer Kältemischung auf -12—15° abgekühlt. Hierzu fügt man in einem langsamen Gusse unter dauerndem Schütteln eine Natriumäthylatlösung, die man durch Auflösen von 10 g Natrium in 180 ccm absolutem Alkohol hergestellt und ebenfalls auf etwa -10° abgekühlt hat.⁴⁾ Nachdem man

¹⁾ Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1896, III.

²⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 42, 1895—1898 (1910); 44, 613 bis 622 (1912).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1279.

⁴⁾ Die Konzentration der Natriumäthylatlösung ist für das Gelingen des Versuches von entscheidender Bedeutung. Es wurde mehrmals beobachtet, daß der bei der Umsetzung entstehende Brei von Natriumperbenzoat zu einer festen Masse zusammenbackte und lebhaft Sauerstoff

den entstandenen halbfesten Brei von Natriumperbenzoat einige Minuten geschüttelt hat, spült man ihn mit eiskaltem Wasser in einen Scheidetrichter und löst ihn dort in wenig Wasser auf. Die wäßrige Lösung wird vom Äther getrennt und zur Entfernung des Benzoesäureäthylesters noch einmal ausgeäthert. Dann wird sie in der Kältemischung wieder abgekühlt und mit einer eiskalten Lösung von 25 g H_2SO_4 in 100 g Wasser versetzt. Alle diese Operationen müssen schnell aufeinander folgen, denn das Natriumperbenzoat ist sehr zersetzlich.¹⁾ Der Hauptteil der Benzopersäure scheidet sich ölig ab, wird im Scheidetrichter abgetrennt, mit etwa der gleichen Menge Chloroform versetzt und in die Kältemischung gestellt. Die wäßrige Lösung wird zwei- bis dreimal mit Chloroform ausgezogen. Alle Chloroformlösungen werden vereinigt und zur Entfernung der Reste der Schwefelsäure einmal mit Wasser ausgewaschen. Eine Trocknung der Benzopersäurelösung ist nicht notwendig.²⁾

1 ccm der Lösung wird mit etwa 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzt und mit $n/10-Na_2S_2O_3$ -Lösung bis zur Entfärbung titriert. Die Pipette muß einmal mit Chloroform nachgespült werden. 1 ccm $n/10-Na_2S_2O_3$ -Lösung entspricht 0,0008 g aktivem Sauerstoff. Die Ausbeute an aktivem Sauerstoff beträgt 4,5—5,5 g (68 bis 83% der Theorie).

Oxidocitronellol.

Eine dem aktiven Sauerstoff der Benzopersäurelösung genau entsprechende Menge Citronellol wird in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst, auf 0° abgekühlt und zu der ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösung der Benzopersäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird öfters umgeschüttelt, darauf 12 Stunden stehen gelassen und dann darauf geprüft, ob es aus Jodkaliumlösung noch Jod frei macht. Ist dies nicht mehr der Fall, so

entwickelte, wobei der Äther innerhalb der Kältemischung ins Sieden kommen konnte. Prileschajew hat festgestellt [Journ. der russ. phys. chem. Ges. 43, 609, Fußnote (1911)], daß diese Erscheinung ihren Grund nur in einer zu hohen Konzentration der Natriumäthylatlösung hat.

¹⁾ Baeyer u. Villiger, Ber. 33, 1575 (1900).

²⁾ Prileschajew, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 42, 1398, Fußnote (1910).

Oxydation von Citronellol und Geraniol. 205

wird so viel gesättigte wäßrige Kalilauge hinzugefügt, bis die Lösung auf Lackmus gerade alkalisch reagiert. Das ausgeschiedene Kaliumbenzoat wird abfiltriert und mit Chloroform ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird der wäßrige Teil abgetrennt, der Chloroformteil mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ, an reinem Produkt mindestens 90 prozentig.

Das Oxidocitronellol ist ein farbloses, etwas dickflüssiges, nur wenig in Wasser lösliches Öl.

$$Kp_{13} = 139-140^{\circ}. \quad d_4^{20} = 0,9439. \quad n_D^{20} = 1,45519.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Molekularrefraktion	49,346	49,519.

0,0809 g gaben 0,2063 g CO₂ und 0,0854 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ O ₂ :	Gefunden:
C	69,71	69,57 %
H	11,71	11,81 „

Dioxy citronellol.

Das Oxidocitronellol wird mit der 5fachen Menge Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Die Hydratation findet unter deutlicher Wärmeentwicklung statt und ist in etwa 10 Minuten beendet. Die Lösung wird alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgezogen und das Dioxy citronellol nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vakuum fraktioniert. Es ist ein farbloses, sehr dickflüssiges, in Wasser mäßig lösliches Öl.

$$Kp_{13} = 188-189^{\circ}. \quad d_4^{20} = 1,0336. \quad n_D^{20} = 1,48766.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Molekularrefraktion	52,952	52,995.

0,1050 g gaben 0,2435 g CO₂ und 0,1101 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₂₂ O ₂ :	Gefunden:
C	63,10	63,26 %
H	11,66	11,73 „

Wallach¹⁾ gibt den Kp.₂₀ zu 195° an, Markownikoff und Reformatzky²⁾ die d₄²⁰ zu 1,0343.

¹⁾ Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1896, III.

²⁾ Dies. Journ. [2] 48, 804 (1898).

Oxydation des Dioxycitronellols mit Kaliumpermanganat.

17 g Dioxycitronellol wurden in 100 g Wasser verrührt, auf 0° abgekühlt und zu einer ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösung von 42 g KMnO_4 und 25 g KOH in 4200 g Wasser gegeben. Die Reaktion begann sofort. In der ersten halben Stunde wurde oft umgerührt, dann wurde die Lösung 12 Stunden sich selbst überlassen. Darauf wurde sie eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, damit sich der Manganschlamm zusammenballte. Er wurde abfiltriert, mit Sodalösung erwärmt und mit warmem Wasser ausgewaschen. Das Gesamfiltrat wurde unter Einleiten von CO_2 im offenen Gefäß auf etwa 100 ccm eingengt und ausgeäthert. Es wurden 3,1 g nicht angegriffenes, neutrales Öl erhalten.

Die wäßrige Lösung wurde vorsichtig mit einer Lösung von 50 g H_2SO_4 in 100 g Wasser angesäuert; dabei blieb die Lösung klar. Dann wurde ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers blieben 13,1 g einer schwach braunen Flüssigkeit zurück.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wurde ein Destillat erhalten, dessen Geruch und saure Reaktion auf Ameisensäure deutete. Der Rückstand zersetzte sich vollständig. Beim Erwärmen des Destillats mit Quecksilberchloridlösung auf 40—50° trat nach einigen Minuten ein weißer Niederschlag auf, der beim Übergießen mit NH_3 schwarz wurde. Beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd trat eine graue, schwammige Abscheidung von metallischem Hg ein.

Durch mehrständiges, vorsichtiges Erhitzen auf höchstens 30° ließ sich die Ameisensäure im Vakuum übertreiben und im Destillat auf die angegebene Weise nachweisen. Der Rückstand war ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches, sehr dickflüssiges, saures Öl. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. Mit essigsaurem Phenylhydrazin bildeten sich einige wenige Krystalle, deren Menge zur Reindarstellung nicht ausreichte.

Oxydation von Citronellol und Geraniol. 207

Oxydation des Dioxycitronellols mit Chromsäure.

35 g Oxidocitronellol wurden mit 150 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter H_2SO_4 hydratisiert. Nach erfolgter Abkühlung wurde die Lösung mit einer Lösung von 50 g $K_2Cr_2O_7$ und 67 g H_2SO_4 in 225 g Wasser versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden stehen gelassen und dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade unter dem Rückflußkühler erhitzt. Darauf wurde die überschüssige Chromsäure mit Natriumbisulfit reduziert und die flüchtigen Oxydationsprodukte mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillationswasser wurde Essigsäure mittels der Kakodylreaktion nachgewiesen. Die Prüfung auf Aceton mit Natronlauge und Brom gab ein positives Ergebnis.

Die aus dem Destillationsrückstand ausgeätherten Stoffe wurden im Vakuum fraktioniert. Die zwischen 190 und 210° (14 mm) übergehende Fraktion erstarrte krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren schmolz sie bei 86°. Zur Analyse kam das Silbersalz der Säure.

0,1898 g gaben 0,1562 g CO_2 , 0,0479 g H_2O und 0,1089 g Ag.

Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ag_2$:		Gefunden:
C	22,47	22,37 %
H	2,70	2,83 „
Ag	57,70	57,58 „

Schmelzpunkt und Analyse stimmen auf β -Methyladipinsäure. Es wurden 13 g erhalten, das sind 40% der Theorie.

II. Versuche mit Geraniol.

Die Oxydation des Geranylacetats mit $KMnO_4$ in Acetonlösung.

Käufliches Aceton wird mit Chlorcalcium getrocknet und dann über $KMnO_4$ (20 g auf das Liter) destilliert. Das Trocknen vor der Destillation ist nötig, weil feuchtes Aceton von $KMnO_4$ in der Wärme angegriffen wird.

Zu einer Mischung von 25 g Geranylacetat, 100 g Aceton und 20 g Wasser wird eine Lösung von 30 g $KMnO_4$ in 1100 ccm Aceton und 100 ccm Wasser langsam zutropfen gelassen. Dabei wird mit Eis gekühlt, kräftig gerührt und ein starker CO_2 -Strom eingeleitet. Die Temperatur soll nicht über

+5° steigen. Das KMnO_4 wird ziemlich schnell entfärbt, die Oxydation nimmt 3—4 Stunden Zeit in Anspruch. Nach Beendigung der Oxydation wird der Manganschlamm abfiltriert und gut mit warmem Aceton und warmem Wasser ausgewaschen. Das Aceton wird abdestilliert, das unangegriffene Geranylacetat durch Ausziehen mit Petroläther entfernt, die zurückbleibende Lösung mindestens fünfmal mit Dichloräthylen ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels scheiden sich bald aus dem braunen Rückstand die Krystalle des Oxidodioxygeranylacetats ab. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 20 g.

Die Reinigung des Stoffes geschieht durch Lösen in möglichst wenig siedendem Methylalkohol und Ausfällen mit Äther. Nach zweimaliger Umfällung bleibt der Schmelzpunkt konstant auf 106—106,5°. Die Krystalle können bei langsamer Krystallisation eine Länge bis zu 1 cm erreichen. Aus den zähflüssigen braunen Rückständen scheiden sich noch während langer Zeit Krystalle aus, die sich als identisch mit dem Oxidodioxygeranylacetat erweisen. Die Ausbeute an reinem Stoff beträgt 13—15 g.

Das Oxidodioxygeranylacetat ist sehr leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und allen chlorhaltigen Lösungsmitteln löslich. Es löst sich schwer in Äther und gar nicht in Petroläther.

I. 0,1443 g gaben 0,3085 g CO_2 und 0,1163 g H_2O .
 II. 0,1271 g „ 0,2719 g CO_2 „ 0,1033 g H_2O .

	Berechnet für		Gefunden:	
	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$:	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$:	I.	II.
C	58,50	54,51	58,33	58,36 %
H	9,01	9,16	9,00	9,09 „

Verseifung des Oxidodioxygeranylacetats zu Oxidodioxygeraniol.

10 g Oxidodioxygeranylacetat werden mit 90 ccm n/2-Kalilauge über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird mit CO_2 gesättigt und mit Dichloräthylen ausgezogen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert; der Rückstand erstarrt sofort krystallinisch. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bleibt der Schmelzpunkt konstant auf 99°.

Oxydation von Citronellol und Geraniol. 209

0,1247 g gaben 0,2681 g CO_2 und 0,1110 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$:		Gefunden:
C	58,79	58,85 %
H	9,87	9,96 „

Oxydation des Oxidodioxygeraniols mit KMnO_4 .

7,5 g Oxidodioxygeraniol wurden mit 50 g Wasser vermischt und mit einer eiskalten Lösung von 15 g KMnO_4 und 7,5 g Ätzkali in 1500 ccm Wasser oxydiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschah genau wie bei der Oxydation des Dioxycitronellols. Das Ansäuern der nach dem Ausäthern des unangegriffenen Neutralöles zurückbleibenden wäßrigen Lösung wurde sehr vorsichtig unter dauernder Kühlung vorgenommen; trotzdem machte sich ein starker Geruch nach Ameisensäure bemerkbar. Die organischen Säuren wurden ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert, der braune, stark saure Rückstand im Vakuum auf 80° erhitzt. Das Destillat erwies sich als Ameisensäure, diese wurde in der bei der Oxydation des Dioxycitronellols angegebenen Weise nachgewiesen. Der Rückstand war ein sehr zähflüssiges braunes Öl. Er wurde sofort nach der Beendigung der Vakuumdestillation mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelt; es bildete sich eine kleine Menge von Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin bei $166\text{--}167^\circ$ schmolzen.

Oxydation des Prileschajewischen Geranioldioxyds mit KMnO_4 .

Das Geranioldioxyd wurde durch Oxydation des Geraniols mit 2 Mol Benzopersäure nach Prileschajew¹⁾ dargestellt. 20 g des Stoffes wurden in 100 g Wasser verrührt und durch Zugeben von 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hydratisiert. Darauf wurde mit einer eiskalten Lösung von 45 g KMnO_4 und 20 g KOH in 4500 ccm Wasser oxydiert. Es wurden 1 g neutrale Stoffe und 18,5 g rohe Dicarbonsäure erhalten. Das Auftreten von Ameisensäure wurde durch Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd nachgewiesen.

¹⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 44, 617 (1912).

210 A. Kötze u. Th. Steche: Oxydation usw.

Das Phenylhydrazon bildete sich sofort beim Zusammenbringen mit essigsaurem Phenylhydrazin. Es ist in der Wärme in Benzol unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Dagegen läßt es sich aus Pyridin gut umkrystallisieren. Nach der Umkrystallisation bildet es weiße, silberglänzende Nadeln, die scharf bei 166—167° schmelzen. Die Ausbeute aus 18 g Dicarbonsäure beträgt nur etwa 0,1 g Rohprodukt.

Oxydation des Geraniols durch KMnO_4 mit 6 Atomen naszierendem Sauerstoff.

10 g Geraniol wurden in 100 g Wasser verrührt und das Gemisch auf 0° abgekühlt. Dazu wurde eine eiskalte Lösung von 41 g KMnO_4 und 20 g KOH in 400 ccm Wasser zutropfen gelassen. Nach 12 Stunden war kein Geruch nach Geraniol mehr zu bemerken. Neutrale Oxydationsprodukte wurden nicht erhalten, dagegen 8,5 g rohe Dicarbonsäure. Durch Destillation im Vakuum wurde Ameisensäure erhalten und durch die Reaktion mit Quecksilberchlorid nachgewiesen. Aus dem Rückstand ließ sich eine geringe Menge des Phenylhydrazons vom Schmp. 166—167° gewinnen.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn.

Beiträge zur Kenntnis des Dibenzoylhydrazins und
seiner Metallverbindungen.

Von

A. Benrath.

(Gemeinsam mit den Herren P. Giesler und O. Gärtner.)

(Eingegangen am 27. Dezember 1923.)

Als ich mit dem Studium der Löslichkeitsbeeinflussung salzartiger Verbindungen durch Elektrolyte beschäftigt war, habe ich die Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins, die ich zuerst auf Anregung von Herrn Professor Stollé¹⁾ dargestellt habe, mit Herrn Stollés Genehmigung einer erneuten Untersuchung unterzogen. Bekannt waren bisher die Salze des Kaliums, des Natriums, des Quecksilbers und des Bleis. Über den Grad ihrer Löslichkeit, ihrer Hydrolyse und über die Beeinflussung dieser Erscheinungen durch Elektrolyte sind die Angaben sehr spärlich.

Zunächst prüften wir die hydrolytische Spaltung des Natrium- und des Kaliumsalzes, die am leichtesten zugänglich sind. Beide fallen in glänzenden Krystallen aus, wenn man die Lösungen der Alkoholate in diejenige des Dibenzoylhydrazins hineingießt.

Die Löslichkeit des Dibenzoylhydrazins in Wasser beträgt bei 17°, wie sich als Mittel aus vier Versuchen ergab, 4,7 mg in 100 ccm. Sie kann also bei quantitativen Versuchen nicht vernachlässigt werden, weshalb immer mit Dibenzoylhydrazin gesättigtes Wasser zur Anwendung kam. Die Löslichkeit in normaler Salzsäure und in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser ist, wie mehrere Versuche ergaben, von der in reinem Wasser

¹⁾ Diss. Journ. [2] 70, 263 (1904).

nicht verschieden. Bei der Analyse kann man also das Dibenzoylhydrazin durch Säuren aus seinen Salzen abscheiden. Es läßt sich ohne Gewichtsverlust bei 120° trocknen, wie aus zahlreichen, mehrere Stunden lang durchgeführten Versuchen hervorgeht. Auch erneutes Benetzen und Trocknen verändert das Gewicht nicht.

Trotz dieser großen Beständigkeit des Dibenzoylhydrazins zeigte sich bei der Analyse des Natriumsalzes ein beträchtlicher Fehlbetrag. Wurden 0,25 g Natriumsalz, das mit der größten Vorsicht aus absolutem Alkohol auskristallisiert worden war, mit 50 ccm an Dibenzoylhydrazin gesättigtem Wasser übergossen und dann mit Kohlendioxyd behandelt, dann schieden sich bei allen Versuchen rund 2,5% Dibenzoylhydrazin weniger aus, als der Theorie entspricht. Das Salz scheint demnach durch einen Stoff verunreinigt zu sein, der schon in dem als Ausgangsmaterial dienenden Dibenzoylhydrazin enthalten sein mußte, obwohl auch dieses sehr sorgsam gereinigt worden war. Die Analyse des Natriumsalzes, in dem 8,71 und 8,80 statt 8,78% Na und 10,26, 10,21, 10,49 statt 10,68% N gefunden wurden, lassen die Möglichkeit einer solchen Verunreinigung offen.

Obwohl demnach das Natriumsalz nicht völlig rein zu sein scheint, so haben wir es doch als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche benutzt. Es wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, so daß sich eine beträchtliche Menge von Dibenzoylhydrazin ausscheidet, die gewogen werden kann. Um den Grad der Hydrolyse festzustellen, lösten wir je 1 g des Salzes in wechselnden Mengen Wasser bei Zimmertemperatur auf, filtrierten das ausgeschiedene Dibenzoylhydrazin ab, trockneten es bei 110° und brachten es zur Wägung. Bei jeder Verdünnung wurden zwei Versuche angestellt.

ccm Wasser	hydrolysiert g Dibenzhydrazid	hydrolysiert %
50	0,1304	14,2
	0,1360	14,8
100	0,1311	14,3
	0,1289	14,1
150	0,1260	13,7
	0,1400	15,3

Dibenzoylhydrazin u. seine Metallverbindungen. 213

ccm Wasser	hydrolysiert g Dibenzhydrazid	hydrolysiert %
200	0,1489	16,9
	0,1250	13,6
250	0,1180	12,9
	0,1260	13,8
300	0,1600	17,4
	0,1285	14,1
350	0,1220	13,4
	0,1523	16,6
400	0,1246	13,7
	0,1335	14,5

Wenn auch wegen der Ungenauigkeit der Methode die Werte schwanken, so sieht man doch deutlich, daß der Grad der Hydrolyse von der Verdünnung unabhängig ist und im Mittel 14,5 beträgt. Diese auf den ersten Blick überraschende Erscheinung hat ihren Grund darin, daß das Dibenzoylhydrazin in Wasser fast unlöslich ist, so daß eine Komponente des Gleichgewichts einen konstanten Wert besitzt. Besteht also für die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Konzentration die Beziehung

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c} = \text{const.},$$

in welcher c_1 die Konzentration des Hydrazids, c_2 die der entstehenden Natronlauge und c die Konzentration des unzersetzten Salzes bedeutet, so ist der Grad der Hydrolyse, da c_1 als konstant angesehen werden kann, nur von dem Verhältnis von c_2 zu c abhängig.

Die Richtigkeit dieser Überlegung wird durch folgenden Versuch bestätigt. Stellt man durch Schütteln einer größeren Menge des Natriumsalzes eine gesättigte Lösung her, filtriert diese von dem ausgeschiedenen Hydrazid ab und verdünnt sie mit wechselnden Mengen Wasser, das sorgsam von Kohlensäure befreit ist, dann fällt kein Dibenzoylhydrazin mehr aus.

Aus der Gleichung läßt sich auch entnehmen, daß ein Zusatz von Natriumhydroxyd die Hydrolyse stark zurückdrängen muß. Tatsächlich zeigte sich, daß 0,5 g des Natriumsalzes sich in 100 ccm einer sehr verdünnten Natronlauge voll-

ständig auflösen, ohne daß Dibenzhydrazid ausgeschieden wird. In höher konzentrierter Lauge sinkt die Löslichkeit, und ein Teil des gelben Salzes bleibt als Bodenkörper zurück. Aber nicht nur das Hydroxyd des Natriums, sondern auch seine Salze setzen die Löslichkeit des Dibenzoylhydrazinnatriums herab, und da sich diese Wirkung als beträchtlich erwies, so waren diese Systeme zur Untersuchung der dabei herrschenden Gesetze besonders geeignet.

Folgende Tabelle gibt die Löslichkeit des Dibenzoylhydrazinnatriums in 100 g Wasser in Gegenwart wechselnder Mengen von Elektrolyten, die Natrium als Kation enthalten. Die erste Kolumne verzeichnet die Äquivalentkonzentration des zugesetzten Elektrolyten, die übrigen die Löslichkeit des Dibenzoylhydrazinnatriums in Gegenwart der in der ersten Reihe angegebenen Elektrolyte.

Tabelle 1.

Äquivalentkonzentration	NaOH	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
0,2	2,02	2,03	2,03	2,02
0,4	1,18	1,35	1,39	1,33
0,6	0,89	0,86	0,98	0,87
0,8	0,56	0,34	0,76	0,62
1,0	0,43	0,38	0,60	0,47
1,2	—	—	—	0,31
1,4	—	—	—	0,29
1,6	—	—	—	0,26
1,8	—	—	—	0,16
2,0	0,30	0,08	0,35	—
2,8	—	—	—	0,10
3,0	0,24	0,23	0,25	—

In derselben Weise wurde auch die Löslichkeit des Kaliumsalzes in Gegenwart von Elektrolyten bestimmt, deren Kation Kalium ist. Das Dibenzoylhydrazinkalium ist etwas leichter in Wasser löslich als das Natriumsalz. Von ersterem lösen sich 0,148, von letzterem 0,127 Mol im Liter Wasser, was 4,47 bzw. 3,46 g im Liter entspricht.

Tabelle 2.

Äquivalent- konzentration	KOH	KCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄
0,2	2,88	2,32	2,80	2,56
0,4	1,55	1,40	1,88	1,58
0,6	0,98	0,99	1,36	1,07
0,8	0,57	0,81	0,74	0,73
1,0	0,47	0,61	0,68	0,48
1,2	—	—	—	0,34
2,0	0,24	0,16	0,38	—
3,0	0,18	0,10	0,09	—

Trägt man die Konzentration des zugesetzten Elektrolyten und die zugehörigen Werte für die Löslichkeit in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhält man logarithmische Kurven, was man daran erkennt, daß die Punkte, welche die Abhängigkeit des Logarithmus der Löslichkeit von der Konzentration des Zusatzes bezeichnen, auf Geraden liegen. Bezeichnen wir demnach die Löslichkeit mit l und die Konzentration des Zusatzes mit n , so besteht die Beziehung

$$\log l = a \cdot n + b,$$

worin a und b Konstanten sind.

Gleichbedeutend mit dieser Beziehung ist die andere:

$$\log \frac{d}{l} = Kn.$$

Die Gleichung läßt sich folgendermaßen ableiten. Nennt man die durch die Elektrolytkonzentration n hervorgerufene Löslichkeitserniedrigung x , und die Löslichkeit in reinem Wasser d , so wird die Abhängigkeit der Erniedrigung von dem Elektrolytzusatz

$$\frac{dx}{dn} = k(d - x).$$

Nach der Integration ergibt sich

$$-\ln(d - x) = Kn + C.$$

Ist $n = 0$, so bleibt auch $x = 0$. Es wird also

$$-\log d = C,$$

so daß sich

$$\log \frac{d}{d-x} = Kn$$

ergibt. Da aber $d-x=l$ ist, so wird

$$\log \frac{d}{l} = Kn, \quad \text{oder} \quad \frac{1}{n} \log \frac{d}{l} = K.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für K des Natrium- und des Kaliumsalzes sind in den Tabellen 3 und 4 verzeichnet.

Tabelle 3. Natriumsalz.

n	NaOH	NaNO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄
0,2	1,169	1,105	1,159	1,018
0,4	1,173	0,990	1,022	0,998
0,6	0,983	0,913	1,008	0,933
0,8	0,989	0,823	0,916	0,867
1,0	0,906	0,761	0,959	0,873
2,0	0,531	0,382	0,818	—
3,0	0,387	0,361	0,392	—

Tabelle 4. Kaliumsalz.

n	KOH	KNO ₃	KCl	K ₂ SO ₄
0,2	1,142	1,016	1,424	1,210
0,4	1,150	0,948	1,010	1,129
0,6	1,136	0,861	1,091	1,035
0,8	1,118	0,976	0,927	0,984
1,0	0,978	0,878	0,865	0,969
2,0	0,635	0,659	0,723	0,993
3,0	0,512	0,565	0,550	—

Die Werte von K nehmen mit steigendem Zusatz zuerst langsam, dann rascher ab. Diese Erscheinung läßt sich ungezwungen durch die Verringerung der Aktivität der Ionen mit steigender Konzentration erklären. Bemerkenswert ist es, daß die Konstanten für äquivalente Mengen der vier untersuchten Salze gleich groß sind, was sich mit der Theorie der völligen Dissoziation am ungezwungensten erklären läßt, denn der Dissoziationsgrad der Sulfate ist beträchtlich geringer als derjenige der übrigen Salze, während die Wirkung dieselbe ist.

Über die Ausbildungsformen des Dibenzoylhydrazins.

Man kann das Dibenzoylhydrazin in Form von dünnen Fäden, feinen Nadeln und derben Prismen erhalten. Wir wollen diese drei Formen im folgenden der Reihe nach als Di_a , Di_p und Di_f bezeichnen. Di_f habe ich zuerst beobachtet, als ich die Kohlensäure der Luft auf eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes einwirken ließ. Di_a bildet sich beim Umkrystallisieren des Dibenzoylhydrazins aus den üblichen Lösungsmitteln, während Di_p beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung dieser Verbindung neben Fäden und Prismen zu beobachten ist. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich bei diesen Formen um drei allotrope Modifikationen desselben Stoffes handelt.

E. Mohr¹⁾ hat einige Versuche angestellt, um einen Umwandlungspunkt ausfindig zu machen. Er glaubt Anzeichen dafür gefunden zu haben, daß sich beim Schütteln in Alkohol Di_f in Di_a verwandelt. Dieses Ergebnis konnten wir nicht bestätigen, denn sowohl bei 20°, als auch bei 80° wurde nur eine Umwandlung von Di_a in Di_f festgestellt. Eine direkte Zurückverwandlung der derben Krystalle von Di_f in die Nadeln von Di_p oder die Fäden von Di_a konnte nur auf dem Umwege über die Lösung oder die Schmelze bewerkstelligt werden. Auf jeden Fall ist Di_f die beständigste Form, und die Umwandlung ist monotrop. Damit aber bleibt die Frage offen, ob die drei Formen verschiedene Ausbildungsarten derselben Krystallform darstellen, oder ob sie verschiedene Modifikationen desselben Stoffes sind. Um das zu entscheiden, müßte man die Krystallform der Fäden feststellen, was bisher noch nicht gelungen ist. Indirekte Methoden führten nicht zum Ziel, denn der Schmelzpunkt und die Löslichkeit waren bei allen Formen dieselben.

Handelt es sich also um verschiedene Ausbildungsarten derselben Krystallform, so ist naturgemäß die derbste die beständigste, liegen dagegen verschiedene Modifikationen vor, so geht die Umwandlung monotrop von den feinfaserigen Formen zu den derben Prismen vor sich. Der umgekehrte Verlauf konnte in keinem Falle beobachtet werden.

¹⁾ Diss. Journ. [2] 70, 803 (1904).

Die Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins.

1. Alkaliverbindungen.

Die Salze fielen gut krystallisiert aus, wenn zu einer alkoholischen Lösung des Dibenzoylhydrazins eine solche des Metallalkoholats hinzugegeben wurde. Auf diese Weise wurde nur ein Atom Wasserstoff durch Metall ersetzt.

Dibenzoylhydrazinnatrium, $C_6H_5CONa-NHCOC_6H_5$.
Biigsame, gelbliche Nadeln, beim Erhitzen dunkler werdend.

Dibenzoylhydrazinkalium, $C_6H_5COK-NHCOC_6H_5$.
Hellgelbe, glasglänzende Nadelchen, die um so heller erscheinen, je langsamer sie auskrystallisieren, werden beim Erhitzen dunkler.

Dibenzoylhydrazinlithium, $C_6H_5COLi-NHCOC_6H_5$.
Weiße, schwach gelbstichige, derbe Krystalle, beim Erhitzen gelb werdend.

Die Löslichkeit dieser drei Salze nimmt mit steigendem Atomgewicht des Metalles zu:

Li = 0,80; Na = 3,46; K = 4,47 g im Liter;

die Hydrolyse nimmt ab:

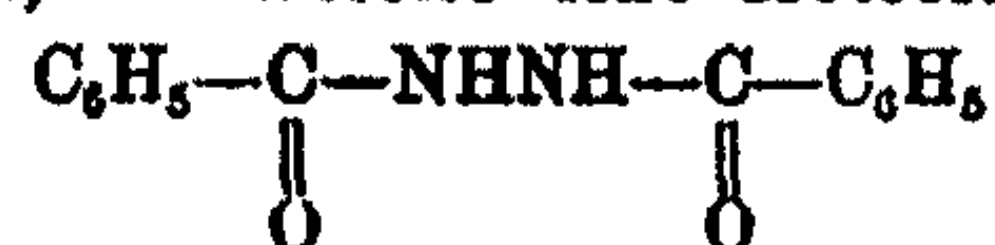
Li = 15,4%; Na = 14,4%; K = 13,1%.

Dibenzoylhydrazinrubidium, $C_6H_5CORb-NHCOC_6H_5$.
Gelbliche, flache Krystalle.

Dibenzoylhydrazincaesium, $C_6H_5COCs-NHCOC_6H_5$.
Gelbliche Krystalle.

Die alkoholischen Lösungen aller Alkalisalze sind intensiv gelb gefärbt, die Salze sind um so dunkler gelb, je rascher sie auskrystallisieren. Am intensivsten wird die Färbung, wenn die Salze aus ihren alkoholischen Lösungen durch Äther ausgefällt werden.

Diese Farbenercheinungen deuten vielleicht darauf hin, daß die Salze in zwei isomeren Formen, einer gefärbten und einer ungefärbten, auftreten können. Die Strukturformel des Dibenzoylhydrazins, für welche eine Ketoform:



und eine Enolform:



Dibenzoylhydrazin u. seine Metallverbindungen. 219

möglich ist, läßt eine solche Isomerieerscheinung erwarten. Da das weiße Dibenzoylhydrazin zweifellos symmetrisch gebaut ist, so muß den gelben Salzen die Enolformel zugeschrieben werden.

Es ist bemerkenswert, daß auch das zweite Wasserstoffatom des Dibenzoylhydrazins durch Alkalimetalle ersetzt werden kann. Es gelang z. B., das Dibenzoylhydrazindinatrium, $C_6H_5CONaNNaCOC_6H_5$, darzustellen.

5 g Dibenzoylhydrazin wurden mit überschüssigem staubförmigem Natrium in wasserfreiem Toluol etwa 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dem Gemisch wurden einige Tropfen Alkohol als Katalysator zugesetzt. Die Reaktion ist dann zu Ende, wenn sich beim Erkalten kein schwammiges Dibenzoylhydrazin mehr ausscheidet. Das Reaktionsgemisch wird nun stark abgesaugt und so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt. Das nunmehr gelblich-weiße Salz wird dann im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1050 g gaben 0,0523 g Na_2SO_4 .

0,1471 g „ 12 ccm N_2 bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}Na_2N_2$:

Na 16,14

N 9,8

Gefunden:

16,12 %

9,1 „

Da auch dieses Salz gelblich gefärbt ist, so muß ihm die Enolformel zukommen.

2. Verbindungen der Erdalkalimetalle.

Dibenzoylhydrazinmagnesium, $Mg(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2$, wurde aus äquivalenten Mengen von Magnesiumäthylat und Dibenzoylhydrazin in methylalkoholischer Lösung erhalten, aus der es beim Kochen als weißes Pulver ausfällt.

0,1200 g gaben 0,0118 g MgO und 0,1125 g $C_{14}H_{10}O_2N_2$.

$Mg(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2$: ber.: Mg = 4,85 %; $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = 95,15 %

$Mg(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$: „ Mg = 9,28 „; $C_{14}H_{11}O_2N_2$ = 90,72 „

gef.: Mg = 5,9 „; $C_{14}H_{11}O_2N_2$ = 93,8 „

Die Analysenzahlen geben keinen eindeutigen Aufschluß darüber, ob das Mono- oder das Dimagnesiumsalz vorliegt.

Dibenzoylhydrazincalcium, $Ca(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$, entstand als äußerst fein verteilter, schlecht filtrierbarer, weißer Nieder-

schlag, als äquivalente Mengen von Dibenzoylhydrazin und Calciumäthylat in heißer alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden.

0,2026 g gaben 0,0224 g CaO.

0,1574 g „ 0,1468 g $C_{14}H_{13}N_2O_2$.

$Ca(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$: ber.: Ca = 7,74 %; $C_{14}H_{13}O_2N_2$ = 92,26 %
gef.: Ca = 7,9 „ ; $C_{14}H_{13}O_2N_2$ = 98,8 „ .

Dibenzoylhydrazinstrontium zu gewinnen gelang nicht.

Dibenzoylhydrazinbarium fiel als blaßgelber, kristalliner Niederschlag aus, als eine Auflösung von Bariumoxyd in Äthylalkohol zu einer Auflösung von Dibenzoylhydrazin in Alkohol hinzugegeben wurde. Das Salz erwies sich als alkoholhaltig.

0,1605 g gaben 0,0500 g $BaSO_4$.

0,2115 g „ 0,1880 g $C_{14}H_{13}N_2O_2$.

0,1200 g „ 0,0214 g Gewichtsverlust beim Trocknen.

$Ba(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2 \cdot 8 C_2H_5OH$: ber.: Ba = 18,24 %; gef.: 18,4 %
 $C_{14}H_{13}O_2N_2$ „ Ba = 63,48 „ ; „ 63,0 „
 C_2H_5OH „ Ba = 18,38 „ ; „ 17,8 „ .

3. Verbindungen einwertiger Schwermetalle.

Dibenzoylhydrazinsilber, $C_6H_5COAgN=NHOC_6H_5$, entsteht als gelbliches Pulver bei der doppelten Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat. In Ammoniakwasser ist es löslich, und in gasförmigem Ammoniak nimmt es ein Molekül Ammoniak auf.

Dibenzoylhydrazinthallium wurde dargestellt mittels einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Thallohydroxyd und Thalloalkoholat, wie man es nach Lamy¹⁾ bei der Einwirkung von Sauerstoff und Alkoholdampf auf metallisches Thallium erhält. Beim Vermischen dieser Lösung mit einer solchen von Dibenzoylhydrazin fiel ein gelblicher, pulveriger Niederschlag aus, der aus Dibenzoylhydrazindithallium bestand und der Binatriumverbindung entsprach.

0,2080 g gaben 0,2070 g TlJ und 0,0750 g $C_6H_{11}O_2N_2$.

$Tl_2C_{14}H_{10}O_2N_2$: ber.: Tl = 63,16 %; gef.: 62,8 %
ber.: $C_{14}H_{13}O_2N_2$ = 36,84 „ ; „ 36,9 „ .

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 8, 378 (1864).

4. Verbindungen zweiwertiger Schwermetalle.

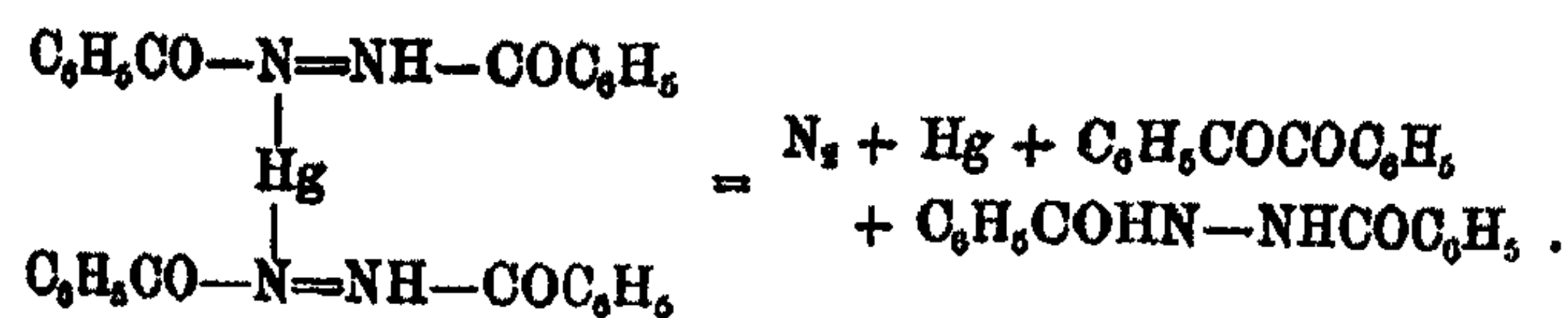
Dibenzoylhydrazinquecksilber. Je nach den Versuchsbedingungen werden verschiedene Quecksilberverbindungen erhalten.

a) Ausfällungen aus Wasser. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung von Dibenzoylhydrazinnatrium wenig Quecksilberchlorid, so fällt ein weißer, chlorfreier Niederschlag einer Quecksilberverbindung aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

0,0929 g gaben 6,8 ccm N₂ bei 19° und 747 mm.
0,0615 g lieferten, über Kalk im Kohlensäurestrom destilliert,
0,0156 g Hg.

Berechnet für Hg(C ₁₄ H ₁₀ O ₂ N ₂) ₂ :	Gefunden:
N 8,25	8,29 %
Hg 29,5	25,7 „

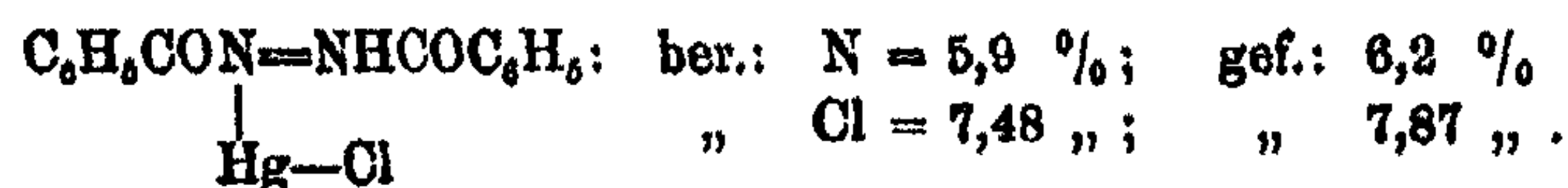
Wenn man das Salz gelinde erhitzt, zersetzt es sich plötzlich unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Um diese Zersetzung messend zu verfolgen, gaben wir 0,5381 g des Salzes in ein kleines Kölbchen, das mit einer Hempelschen Bürette in Verbindung stand. Das Kölbchen wurde dann bis zur völligen Zersetzung der Substanz gelinde erwärmt, und der freigewordene Stickstoff über Quecksilber aufgefangen. Nach dem Abkühlen des Apparats auf Zimmertemperatur wurden 17,8 ccm N₂ bei 18° und 764 mm gemessen, die 47,8 %, also nahezu der Hälfte des gesamten Stickstoffgehaltes der Substanz entsprechen. Die zersetzte Masse wurde mit Äther ausgeschüttelt und filtriert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben gelbe Krystalle zurück, die an ihrem Schmelzpunkte (94—95°) als Benzil erkannt wurden. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht und filtriert. In dem erkaltenden Filtrat schied sich Dibenzoylhydrazin ab. Außerdem waren kleine Tröpfchen von metallischem Quecksilber wahrzunehmen. Demnach dürfte wohl folgende Gleichung den Verlauf der Zersetzung wiedergeben:



Gibt man umgekehrt zu einem Überschuß von Quecksilberchloridlösung Dibenzoylhydrazinnatrium, so fällt ein weißes, chlorhaltiges Salz aus, das filtriert und getrocknet wurde.

0,1248 g gaben 7 ccm N_2 bei 19° und 745 mm.

0,2161 g verbrauchten [nach Baubigny u. Chavanne¹⁾ behandelt] 4,8 ccm 1,1 n-Silbernitratlösung.



Dieses Salz dürfte wohl mit dem von mir angegebenen Quecksilberdibenzoylhydrazidchlorid identisch sein.

b) Ausfällungen aus Alkohol. Versetzt man eine kochende, alkoholische Lösung von Dibenzoylhydrazinnatrium mit einem Überschuß von alkoholischer Quecksilberchloridlösung, so kristallisiert nach dem Erkalten ein gelbes Salz in feinen Nadelchen aus. Die Kryställchen wurden abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,1396 g gaben 5 ccm N_2 bei $28,5^\circ$ und 765 mm.

0,1434 g „ 0,0910 g HgS.

0,1086 g verbrauchten 8,3 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2Hg \cdot HgCl_2$:		Gefunden:
N	3,94	4,0 %
Hg	56,4	54,7 „
Cl	9,98	10,7 „

Das Salz ist in Alkohol leicht löslich. Mit verdünnter Salpetersäure läßt es sich glatt in Lösung bringen, ohne daß sich Dibenzoylhydrazin ausscheidet. Zur Bildung dieses Salzes ist ein Überschuß von Quecksilberchlorid unbedingt nötig. Wenn man nämlich zu einem Mol des Natriumsalzes ein Mol Quecksilberchlorid hinzugibt, so scheidet sich ein weißes, chlorfreies Salz aus. Dieses habe ich schon früher beschrieben und ihm damals die Formel eines basischen Salzes gegeben. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um das Salz von der Konstitution $C_6H_5 \cdot CO \cdot N=N \cdot CO \cdot C_6H_5$ handelt, ist aber nach den

Hg

Erfahrungen mit den Salzen der übrigen zweiwertigen Metalle größer.

¹⁾ Chem.-Ztg. 35, 450 (1911).

Dibenzoylhydrazin u. seine Metallverbindungen. 223

Verbindungen des Dibenzoylhydrazins, die einwertiges Quecksilber enthalten, sind unbeständig. Sie spalten bald nach ihrer Bildung metallisches Quecksilber ab.

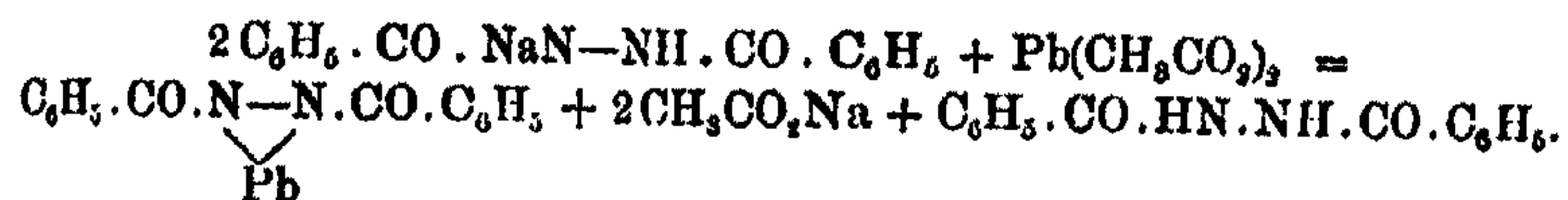
Dibenzoylhydrazinblei. Die Verbindungen $(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2Pb$ und $C_{14}H_{11}O_2N_2PbOH$ habe ich früher dargestellt und beschrieben. Ein drittes Salz erhält man auf folgende Weise. Zu 2 g Dibenzoylhydrazinnatrium, die in einem Gemisch von Aceton und Wasser aufgelöst waren, wurde die äquimolare Menge Bleiacetat hinzugefügt. Es fiel ein gelber, pulveriger Niederschlag aus, der mit absolutem Alkohol ausgekocht, vom heißen Lösungsmittel abfiltriert, getrocknet und analysiert wurde.

0,1189 g gaben 6,6 ccm N_2 bei 19° und 767 mm.

0,1643 g „ 0,1177 g $PbSO_4$.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot N \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} N \cdot CO \cdot C_6H_5$: ber.: N = 6,31 %; gef.: 6,4 %
 „ Pb = 46,5 „ ; „ 46,4 „ .

Aus dem alkoholischen Filtrat schied sich beim Abkühlen Dibenzoylhydrazin aus. Die Reaktion verläuft also im Sinne der Gleichung:



Dibenzoylhydrazinkupfer fiel als graugrüner Niederschlag bei der Vereinigung äquivalenter alkoholischer Lösungen aus.

0,2550 g gaben 21,8 ccm N bei 20° und 765 mm.

0,1789 g „ 0,0462 g CuO .

$C_6H_5 \cdot CO \cdot N \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} N \cdot CO \cdot C_6H_5$: ber.: N = 9,3 %; gef.: 9,5 %
 „ Cu = 21,0 „ ; „ 20,6 „ .

Dibenzoylhydrazinkobalt entsteht nach derselben Darstellungsweise wie das Kupfersalz, als scharlachrotes, feines Pulver.

0,0928 g gaben 7,8 ccm N bei 18° und 767 mm.

0,1063 g „ 0,077 g CoO .

$C_6H_5 \cdot CO \cdot N \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} N \cdot CO \cdot C_6H_5$: ber.: N = 9,5 %; gef.: 10,63 %
 „ Co = 19,8 „ ; „ 19,8 „ .

Das Kobaltsalz löst sich leicht in Ammoniak mit gelbbrauner Farbe. Beim Ansäuern der Lösung fällt kein Dibenzoylhydrazin aus.

Dibenzoylhydrazinnickel. Die Auflösung von Dibenzoylnatrium in einer Mischung von Wasser und Aceton wurde mit wäßriger Nickelnitratlösung so lange versetzt, bis die alkalische Reaktion aufhörte. Das pulverförmig ausfallende Salz wurde abfiltriert, mit absolutem Alkohol ausgekocht, wieder abfiltriert und getrocknet.

0,1082 g gaben 9,2 ccm N_2 bei 22° und 762 mm.

0,1578 g „ 0,0388 g NiO.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot N \underset{Ni}{-} N \cdot CO \cdot C_6H_5$: ber.: N = 9,48 %; Ni = 19,7 %
gef.: N = 9,61 „; Ni = 18,9 „.

Die Salze des Zinks, Cadmiums und Mangans wurden durch doppelte Umsetzung der in Alkohol gelösten Chloride mit Dibenzoylhydrazinlithium dargestellt. Dieses wurde bei der Umsetzung bevorzugt, weil das Lithiumchlorid in Alkohol leicht löslich ist. Die entstandenen Niederschläge waren sehr feinpulverig, so daß sie erst nach längerem Stehen filtrierbar wurden.

0,100 g gaben 0,0255 g ZnO.

0,1150 g „ 0,0900 g $C_{14}H_{13}O_2N_2$.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot N \underset{Zn}{-} N \cdot CO \cdot C_6H_5$: ber.: Zn = 21,45 %; $C_{14}H_{13}O_2N_2$ = 78,55 %
gef.: Zn = 20,5 „; $C_{14}H_{13}O_2N_2$ = 78,2 „.

0,1015 g gaben 9,0365 g CdO.

0,1015 g „ 0,0682 g $C_{14}H_{13}O_2N_2$.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot N \underset{Cd}{-} N \cdot CO \cdot C_6H_5$: ber.: Cd = 32,00 %; $C_{14}H_{13}O_2N_2$ = 68,00 %
gef.: Cd = 31,8 „; $C_{14}H_{13}O_2N_2$ = 67,2 „.

0,100 g gaben 0,0285 g Mn_2O_4 .

0,0980 g „ 0,0775 g $C_{14}H_{13}O_2N_2$.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot N \underset{Mn}{-} N \cdot CO \cdot C_6H_5$: ber.: Mn = 18,78 %; $C_{14}H_{13}O_2N_2$ = 81,22 %
gef.: Mn = 20,8 „; $C_{14}H_{13}O_2N_2$ = 79,2 „.

Die gefundenen Werte weichen von den berechneten nicht unbedeutend ab, da es aber sehr schwierig war, die Salze auszuwaschen, so konnten keine genaueren Werte erzielt werden. Zur Feststellung, ob in dem Dibenzoylhydrazin ein oder zwei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, ist die Genauigkeit aber ausreichend.

Ob aber die Schwermetallsalze sich von der Keto- oder der Enolform ableiten, oder ob sie gar innerkomplex sind, konnte nicht entschieden werden.

Der Molekülkrystall.**Röntgenspektroskopie und Konstitution.**

Von

A. Schleicher.

(Eingegangen am 29. Oktober 1923.)

Einleitung.

Die modernen Forschungen über den Aufbau des Atoms aus Kern und Elektronen und deren Anordnungen, wie auch die röntgenometrischen Untersuchungen am Krystall zeigen es als ein mit höherer oder niederer Symmetrie auszustaltendes System. Dementsprechend besitzt nicht nur das Ion, sondern auch das Molekül eine ihm eigene Symmetrie, und zwar nicht nur in der Makrostruktur als Krystall, wenn es vollständig in ihn aufgeht, sondern auch dann, wenn es, wie die Mehrzahl organischer Stoffe, als Baustein des Krystalls figuriert.

In diesem Falle besonders dürfte es auch dem Chemiker, der röntgenometrischen Untersuchungen ferner steht, nicht schwer fallen, dem Molekül eine gewisse Symmetrie zuzuschreiben, ist ihm doch der Begriff der mit optischer Aktivität verbundenen Asymmetrie am Kohlenstoffatom durchaus geläufig.

Während aber der Aufschluß der Konfiguration auf chemischem Wege nur langsam fortschreitet, eröffnet der mit Röntgenstrahlen durchleuchtete Krystall mit größerer Geschwindigkeit Einblick in die Konfiguration, bestätigt nicht nur die auf chemischem Wege erschlossenen, sondern dringt in solche ein, an welche der Chemiker noch gar nicht zu denken wagte, wie z. B. die der Cellulose durch Herzog und seine Mitarbeiter.¹⁾

Man kann daher heute schon die Frage aufwerfen: welche Art von Symmetrie beherrscht das Molekül, ist sie allgemeinerer

¹⁾ Ber. 53, 2162 (1920).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 107.

Natur als die des Krystalls oder sind dessen durch Spiegelung und 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehung begrenzten Symmetriemöglichkeiten auch erschöpfend für es?

Die Symmetrie.

Die Antwort auf diese Frage, so fördernd sie doch für die Forschung der Konfiguration sein dürfte, ist bisher noch nie systematisch versucht worden, und doch läßt sich zeigen, daß sie verhältnismäßig leicht anzugreifen ist.

Bekanntlich bezieht der Krystallograph die Vielheit gleichwertiger und ungleichwertiger Flächen auf ein Achsenkreuz, bestimmte, bevorzugte Richtungen, welche ihm möglichst einfache Indizes für die Flächen ergeben. Solchen ausgezeichneten Richtungen im Krystall entsprechen offenbar im Molekül die Valenzen, also die Bindungen von Atom zu Atom, und auf sie als hypothetisches Achsenkreuz müssen sich die Moleküle beziehen lassen. Aus der größeren oder geringeren Symmetrie müssen sich alsdann Schlüsse ziehen lassen, welche jene Frage in dem einen oder anderen Sinne zu entscheiden gestatten.

Zunächst soll an einigen Beispielen gezeigt werden, wie hier vorzugehen ist.

a) Das Äthan.

Die Röntgenspektroskopie hat die Verteilung der Kohlenstoffvalenzen nach den Ecken eines Tetraeders für den Diamant, also für die Bindung C—C bestätigt. Für die diesem zugehörigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe ist sie noch nicht erbracht, doch wird man nicht fehlgehen, wenn man ihr eine ähnliche zuschreibt. Wählt man nun die Bindungen C—H des Äthans als Achsen und verlängert sie über ihren Schnittpunkt, so erhält man ein Achsenkreuz, wie es für das trigonale Krystallsystem gebräuchlich ist, nämlich drei gleichwertige, einander unter spitzem oder stumpfem — jedenfalls nicht rechtem — Winkel schneidende Geraden.¹⁾ — Anm.: Man könnte auch die Bindung C—C zur Achse machen und ihr drei in einer Ebene liegenden Nebenachsen zuteilen, doch ver-

¹⁾ Darstellung nach von Groths „Physikalischer Krystallographie“, 4. Aufl., Leipzig 1905.

mag diese die Verhältnisse nicht so gut darzustellen. Wir werden uns ihrer jedoch in einem anderen Falle bedienen.

Legt man nun an ein solches Achsenkreuz die einfachsten Flächen, so erhält man ein Rhomboeder als Modell für das Äthan, welches mit seinen beiden Gruppen trigonaler Pyramiden dem CH_3-CH_3 durchaus gerecht wird. Es versinnbildlicht nicht nur dessen Aufbau aus zwei Methylgruppen, die Gleichwertigkeit der sechs Bindungen C—H, sondern drückt auch die als „freie Drehbarkeit“ bezeichnete Unabhängigkeit der einzelnen Gruppen aus. In dieser rein formalen Darstellung besteht nämlich zwischen den einzelnen Bindungen C—H nur das Symmetrieelement der Drehspiegelung, welche jeder dieser Bindungen einer Gruppe mit jeder der anderen in Beziehung zu bringen gestattet.

Mit Hilfe dieses Äthanmodells lassen sich nun, wie Verfasser bereits gezeigt hat¹⁾, sämtliche gesättigten und ungesättigten Homologen des Äthans nach einem einzigen Prinzip ableiten, und dies ist das der Zwillingsbildung. Dabei wird das Äthanrhomboeder als das primäre positive erster Art {100} angesprochen.

Man erkennt auch, wie die Stabilitätsverhältnisse des sog. ungesättigten Charakters sich auf ein Weniger an Bindungen zurückführen läßt, die zum Zusammenhalt des Ganzen beitragen, und es lassen sich die physikalischen Konstanten, wie Erstarrungs- und Siedepunkt, auf die höhere oder niedrigere Symmetrie zurückführen. Weiterhin führt diese Darstellung am Verhalten der zum Ring geschlossenen Kohlenwasserstoffe auch zur Bestimmung des zugrunde liegenden Achsenkreuzes. Sein Achsenwinkel beträgt 60° und der den Zwilling charakterisierende Zwillingswinkel ist fast gleich dem Winkel, welchen zwei Valenzen im Kohlenstofftetraeder einschließen.

b) Substitutionsprodukte des Äthans.

Legt man an das Achsenkreuz des Äthans andere als die einfachsten Flächen an, so erhält man andere, vom primären Rhomboeder ableitbare Formen, welche die Achsen in ganz

¹⁾ „Formale Stereochemie“, Berlin und München 1917 bei R. Oldenbourg; vgl. Chem.-Ztg. 1918, Nr. 142.

anderen Verhältnissen schneiden und somit auch anderen Verbindungen, Substitutionsprodukten des Äthans, entsprechen. So entsteht das in enantiomorphen Formen auftretende Trapezoeder dritter Art (pqr) der Weinsäure, an welcher gezeigt werden kann, daß optisch aktive Formen auch als Rechts- und Linksformen am Modell unterscheidbar sind. Racemate erscheinen als Kombinationen beider in Form des Skalenoeders mit jedoch nur scheinbar höherer Symmetrie, während die Mesiform durch ein ebensolches mit gleicher, aber wahrer Symmetrie darstellbar ist.

Tritt die Trapezoederfläche als Zwillingsfläche auf, so verbindet die Gruppe $X-C-Y$ die beiden Endgruppen. X und Y sind irgendwelche Substituenten des Wasserstoffs. Je nach ihrer Lage als rechte oder linke Fläche (pqr) repräsentiert sie entweder $X-C-Y$ oder $Y-C-X$ und bestimmt je nach ihrem Vorkommen den Drehungssinn des ganzen Moleküls. Dies ist namentlich an den Zuckern erkannt worden, und da diesen letzten Endes auch der Baustein der Cellulose angehört, ist es möglich, diese als einen den Krystallgesetzen folgenden Vielling der Konfiguration aufzufassen.

c) Graphit und Benzol.

Auch am Beispiel der röntgenometrisch bestimmten Struktur des Graphits und der ihr ähnlichen des Benzols läßt sich die Branchbarkeit der Anschauung zeigen. Dem Graphitkohlenstoff mit seinen drei, in einer Ebene liegenden Valenzen und der dazu senkrechten vierten muß ein ebenso orientiertes Achsenkreuz zugrunde gelegt werden. Die einfachste Flächenform, welche dem Rhomboeder erster Art entspricht, ist das hexagonale Prisma $\{10\bar{1}0\}$, und dieses ist denn auch das Modell des Benzols. Es läßt sich jedoch zeigen, daß es sich hier um eine Pseudoform handelt. Das Benzol ist nämlich nicht eine einzelne Form, sondern, als Triacetylen, ein Konstitutionsvielling, der einen höheren Symmetriegrad vortäuscht, als er in Wirklichkeit besitzt. Das lehrt sein Verhalten bei der Substitution, welche zu den drei isomeren Substitutionsprodukten führt, entsprechend der Dreizahl von Acetylenmolekülen, aus denen es zusammengesetzt ist.

Ein einfacher Kohlenwasserstoff mit graphitischer Valenz-

verteilung ist nicht bekannt, wie diese überhaupt nur in der Bindung C—C stabil zu sein scheint. So führt die erschöpfende Phenylierung von Äthan zum unbeständigen Triphenylmethyl, in welchem sich wohl unter dem Einfluß graphitisch orientierter Benzolkohlenstoffatome auch das des Methyls ebenso orientiert.

Diese Erscheinungen, wie auch die Produkte, welche durch erschöpfende Äthylierung von Benzol nach Friedel-Crafts auftreten, finden ihre Erklärung, wenn man alle diese Kohlenwasserstoffe als Zwillinge des Äthans auffaßt.¹⁾

d) Der ein- und mehrkernige anorganische Komplex.

Der koordinativ gesättigte Komplex hat nach A. Werner und P. Scherrer oktaedrische Anordnung der sechs an das Zentralatom gebundenen Atome oder Atomgruppen und besitzt somit ein kubisches Achsenkreuz. Die einfachste Fläche ist die des Würfels {100}, und somit ist dieser auch das Modell für solche Komplexe. Der Symmetriegrad ist ein recht hoher, und zwar im Falle vollkommener Gleichheit der Komponenten, wie beim PtCl_6^{4-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ oder $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ u. a. m. einer der höchsten des kubischen Systems. Baut man nach Werner durch andersartigen Ersatz oder durch Zusammenfassen je zweier benachbarter Gruppen asymmetrisch ab, so gelangt man zu Formen, welche nach außen unverändert den Würfel zeigen, aber Träger optisch aktiver Verbindungen sind, wie das Coen_3^{3+} oder $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ also keine Symmetrieebene mehr besitzen.²⁾

Die einkernigen Komplexe vermögen vermittelt sog. Brückenbindungen durch die Gruppen: NH_2 , OH , O , O_2 , NO_2 u. a. in zwei- und mehrkernige überzugehen, wobei entweder ein, zwei oder drei der bezeichneten Gruppen je zwei benachbarten Zentralatomen gemeinsam koordiniert sind. Die Kombination je zweier solcher Kerne erfolgt entweder durch eine Oktaederecke, -kante oder -fläche. Dem entspricht symmetrietheoretisch eine Verzwilligung nach der Würfel-, Rhombendodekaeder- und Oktaederfläche.

Mit den angezogenen Beispielen ist nun die Fülle chemischer Molekülarten nicht erschöpft.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 105, 850 (1928).

²⁾ Z. f. anorgan. Chem. 81, 97 (1918).

Soweit die Konstitutionsforschung oder die Röntgenstrahlen Aufschluß über die Anordnung der Atome geben, läßt sich eine Krystallform für ein Molekül finden. Die einfache, polare Bindung von Alkali und Halogen in den Alkalihalogeniden, wie auch beim ZnS, wird zu einem Einflächner niederster Symmetrie, die des CaF_2 und des analogen $(\text{PtCl}_6)_2\text{K}_2$ zu einem Zweiflächner, die des CO_3 , des ClO_3 , des BrO_3 zu einem Dreiflächner, die des MoO_4 im Ag_3MoO_4 zu einem Tetraeder führen usf. Man sieht gleichzeitig, z. B. am K_2PtCl_6 , daß für viele Moleküle nicht nur eine Form ausreicht, sondern je nach Wahl der Valenzen zwei und auch mehr in Betracht kommen.

Die bisher angeführten Beispiele zeigen in keinem Falle ein Überschreiten der Symmetrieverhältnisse am Krystall. Symmetrieebene und -achsen sowie deren Kombination, die Drehspiegelung, sind vorhanden, und da auch im PtCl_6 -Komplex durch R. G. Dickinson¹⁾ eine tetragonale Symmetrie aufgedeckt wurde, so fehlt zur Vollständigkeit nur noch die hexagonale.

Dagegen ist die Mannigfaltigkeit im Molekül eine weit größere. Hierher gehören vor allem die Verbindungen mit fünf gleichen Komponenten, wie PCl_5 , AsF_5 , SbF_5 , WCl_5 , MoCl_5 , VF_5 und andere mehr, desgleichen die wenigen Komplexe mit der Koordinationszahl 5.²⁾ Ihre Konstitution ist unerforscht, aber auch die Gleichwertigkeit der fünf Valenzen zweifelhaft. Vielleicht darf man in Analogie mit dem Stickstoff auf Ungleichwertigkeit und räumliche Verteilung schließen, obgleich bei ihm ähnliche Fünferkomplexe nicht beständig zu sein scheinen.

Weit größer dagegen ist die Vielheit gleicher Komponenten oberhalb 6, so bei den Ammoniakaten und Hydraten. Hier scheint jede Zahl möglich, soweit der Wirkungsbereich der Valenzen geht, aber hier harret noch Vieles des Aufschlusses. Das Bemühen der Chemiker geht dahin, Formen der Krystalle zu verwenden, und so ließe sich denn auch für die Achterkomplexe das Oktaeder hier rechtfertigen. Für die Wassermoleküle der Alaune verwendet P. Niggli³⁾ in Anlehnung an Werner Doppelmoleküle, doch ist im Rahmen dieser Be-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2404 (1922).

²⁾ Dies. Journ. [2] 105, 81 (1922).

³⁾ Physik. Zeitschr. 19, 225 (1916).

trachtung das Rhombendodekaeder zulässig. In vielen Fällen wird man gleiche Komponenten auf Anion und Kation verteilen können.

Die Rationalität.

So liegt der Gedanke nahe, den Molekülen keine höhere Symmetrie zuzuschreiben als den Krystallen selbst. Er richtet aber eine Forderung von fundamentaler Bedeutung auf, nämlich die der Rationalität der Achsenabschnitte, d. h. der Valenzkräfte, mit der ein zentrales Atom verschiedenartige andere zu binden vermag. Ihre direkte Messung ist noch unmöglich; vielleicht lassen sich indirekte Schlüsse auf sie ziehen. Doch gibt die Kombination jenes Gesetzes mit der Zahl möglicher Symmetrieachsen, welche andere als 2-, 3-, 4- und 6-zählige ausschließt, eine Handhabe zu seiner Bestätigung, so daß von diesem Gesichtspunkte aus die Erforschung jener oben erwähnten Fünferkomplexe von Bedeutung wird. Vielleicht besitzen wir schon im Begriff der gequantelten Elektronenbahnen eine erste Andeutung für dasselbe.

Der Molekülkrystall.

Wenn somit die Beherrschung des Moleküls durch die Krystallgesetze noch nicht erwiesen ist, so eröffnet doch der Begriff des Molekülkrystalls eine neue Möglichkeit seiner Beschreibung. Die auf die Valenzen als Achsen bezogenen Formen sind ein Ausdruck für den Energieinhalt, wenn auch zunächst nur rein qualitativ. Sie ersetzen das, was man bisher als Konfiguration bezeichnete. Indem er in seiner abstrakten Form vom Atom und seiner Dimension absieht, läßt sich der Molekülkrystall der Molekülmasse, dem Molekulargewicht, an die Seite stellen. Beide sind wie Masse und Energie untrennbar verknüpft, beleuchten jedoch ein jedes eine besondere Seite des Moleküls. Man wird also vergebens im Molekülkrystall Aussagen über die Masse suchen, ebenso wie man bisher im äußerlich abgeschlossenen Molekül vergebens nach seinen Kräften geforscht hat. Nur ein nach außen, wie im Krystall, unbegrenztes System wird hier Fortschritte bringen.

Aachen, 16. November 1923.

Über Chinolinfarbstoffe.

Von

Erich Rosenhauer.

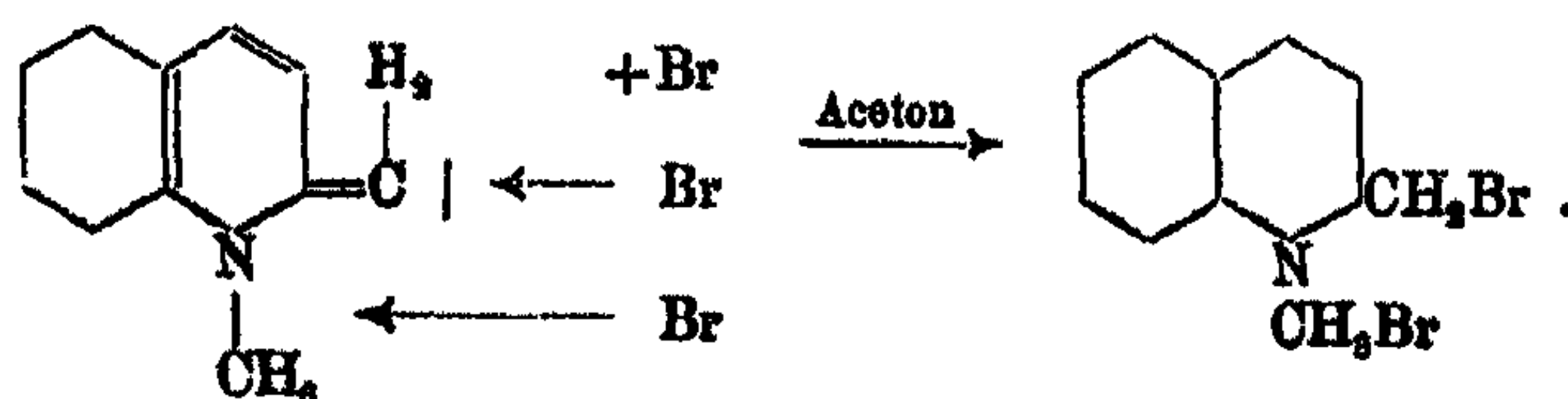
I. (vorläufige) Mitteilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Januar 1924.)

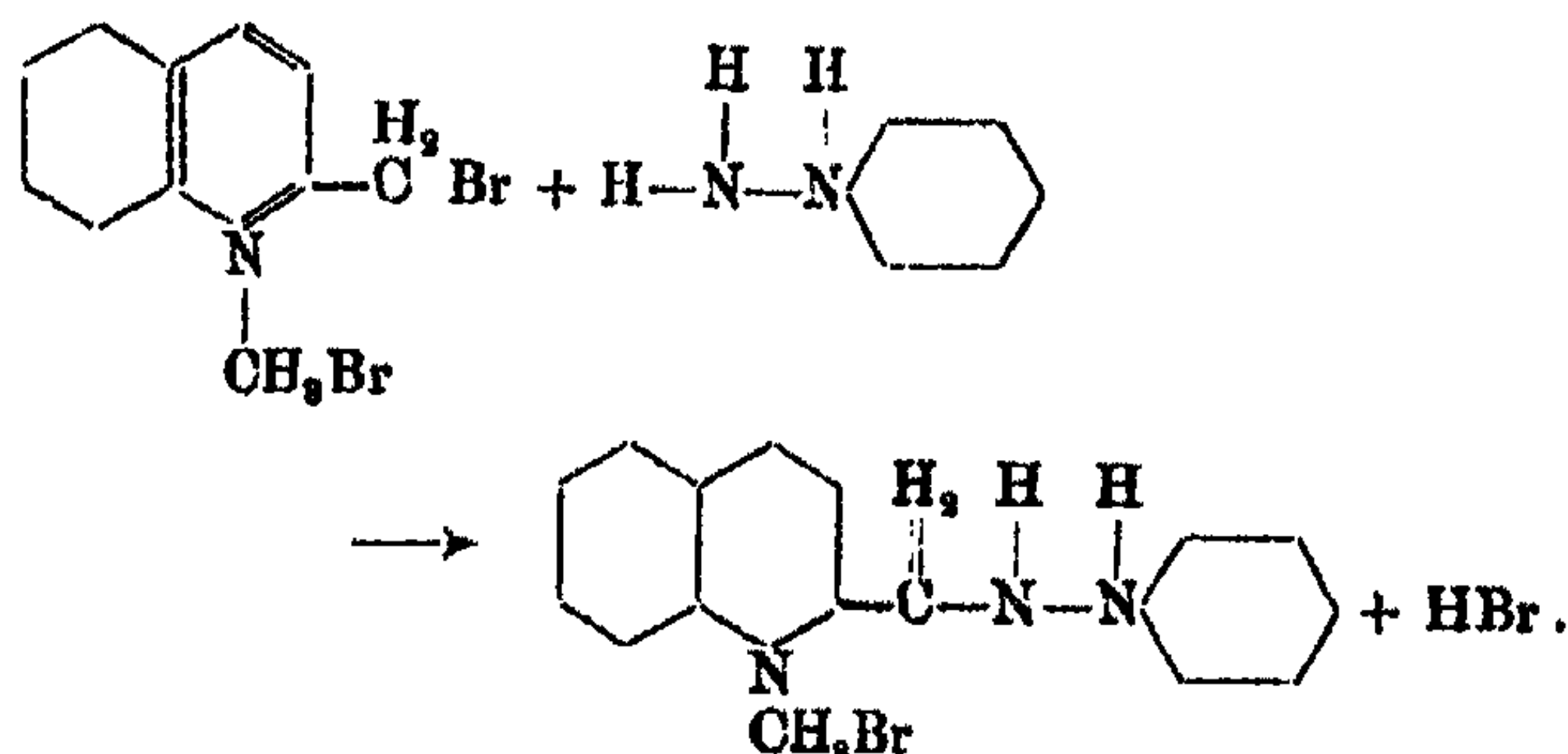
Es war zu erwarten, daß die Einführung von Halogen in die α -Methylgruppe des Chinaldins zu sehr reaktionsfähigen Körpern führen würde. Diese Halogenisierung gelang auch überraschend glatt durch Bromierung der gelben Chinaldin-isobase in ätherischer oder Benzollösung. Die entstehenden Bromierungsprodukte erwiesen sich tatsächlich als ungemein reaktionsfähig; von den damit ausgeführten Farbstoffsynthesen sollen im folgenden nur einige charakteristische beschrieben werden.

Zur Durchführung der Halogenisierung erwies sich das Brom am geeignetsten (mit Chlor wurden bis jetzt nur harzige Produkte erhalten, Jod ergab zwar gut krystallisierende Körper, die aber wegen der im allgemeinen geringeren Reaktionsfähigkeit einstweilen zurückgestellt wurden). Wir erzielten zunächst ein intensiv gelb gefärbtes krystallinisches Produkt, das drei Bromatome auf einen Chinaldinkomplex enthält und aus später angeführten Gründen als Perbromid anzusehen ist. Die Überführung dieses Körpers in eine beständigere hellgelbe Verbindung, die nach der Analyse nur noch zwei Bromatome enthält, gelang überraschend leicht durch Einwirkung von Aceton (unter Bildung von Bromaceton). Man kann sich also die Bromierung folgendermaßen vorstellen:



Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß verwickeltere Verhältnisse vorliegen.

Die Ansicht, daß das ursprüngliche Bromierungsprodukt tatsächlich ein Perbromid darstellt, wird gestützt durch die Identität der aus diesem Körper mit Phenylhydrazin erhaltenen Farbstoffe mit denen, die das Dibromprodukt mit Phenylhydrazin usw. liefert. Die ausschließliche Bromierung in der α -Methylgruppe geht aus der Bildung von N-Methyl- α -chinolon bei der Oxydation einer im folgenden noch zu beschreibenden, aus dem Dibromkörper gewonnenen Farbbase, des 1-Methyl-2-[benzolazomethylen]-1,2-dihydrochinolins, mit neutraler KMnO_4 -Lösung hervor. Es wurde nun zunächst durch Einwirkung der Bromierungsprodukte auf Phenylhydrazin ein orangeroter Farbstoff dargestellt:



Dieses Strukturbild vermag den starken Farbstoffcharakter nicht zu erklären.

Gibt man zu der orangeroten alkoholischen Lösung des Farbstoffbromids Alkali oder Ammoniak, so tritt Farbumschlag nach Intensivrot ein und man erhält einen halogenfreien, wohlkristallisierten Farbstoff (Schmp. 140—141°).

Zur Klärung der Konstitutionsfrage trug wesentlich bei die Identität des entsprechenden N-Äthylfarbsalzes bzw. der N-Äthylfarbbase mit den Körpern, die nach der Zersetzung des von Kaufmann und La Valette¹⁾ aus Chinaldinjodäthylat und Nitrosodimethylanilin dargestellten blauen Farbstoffes durch Kondensation mit Phenylhydrazin usw. gewonnen wurden.

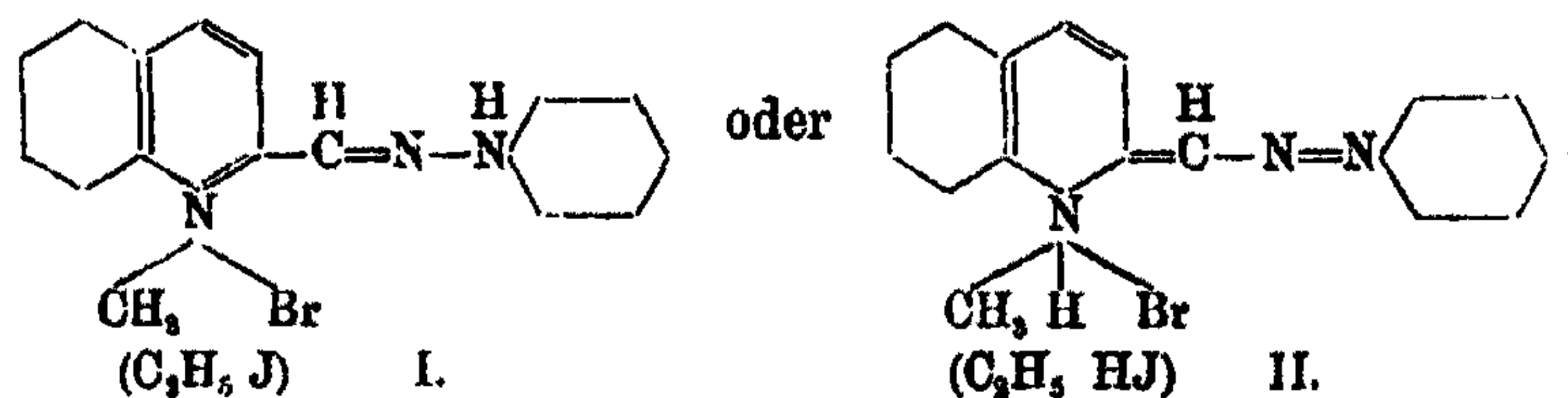
¹⁾ Ber. 45, 1736 (1912).

Das auf diese Weise (nach Kaufmann) entstandene Jod-äthylat des Chinaldinaldehydphenylhydrazons spaltete nämlich überraschenderweise mit Ammoniak die gleiche rote Farbbase ab, wie der synthetisch aus dem bromierten Äthyl-1-methylen-2-dihydrochinolin und Phenylhydrazin erhaltene Körper.

Ebenso bedentsam für die Konstitution erwies sich ein Farbstoff, der aus der gelben Chinaldinisobase und Phenyl-diazoniumchlorid synthetisiert wurde. Die Kupplung ließ sich glatt durch Schütteln der gelben ätherischen Lösung der Isobase mit der wäßrigen Diazoniumlösung durchführen, es entstand sofort in großer Reinheit und sehr guter Ausbeute das salzsaure Salz des Azofarbstoffs. Im Gegensatz zu der Kupplung in alkalischer Lösung, die W. König¹⁾ beschreibt und bei der unter Entalkylierung des Chinolinstickstoffs Farbstoffe mehr vom Hydrazontyp entstehen, scheint hier der echte Azokörper, ohne Verlust des Alkyls, vorzuliegen. Das salzsaure Salz zeigt im Zersetzungspunkt einen Unterschied von 40° gegenüber dem von König dargestellten. Die entsprechende Farbbase läßt sich sehr leicht in Form von rötlich schimmernden grünen Krystallen erhalten (Schmp. 140—141°). Die Farblösungen sind intensiv rot.

Der Körper ist identisch mit der eingangs erwähnten, aus dem Farbstoffbromid durch Ammoniak gewonnenen Farbbase. Es handelt sich bei dem eben beschriebenen Azofarbstoff um die ersten orientierenden Versuche; eine ausführliche Abhandlung wird in Kürze folgen.

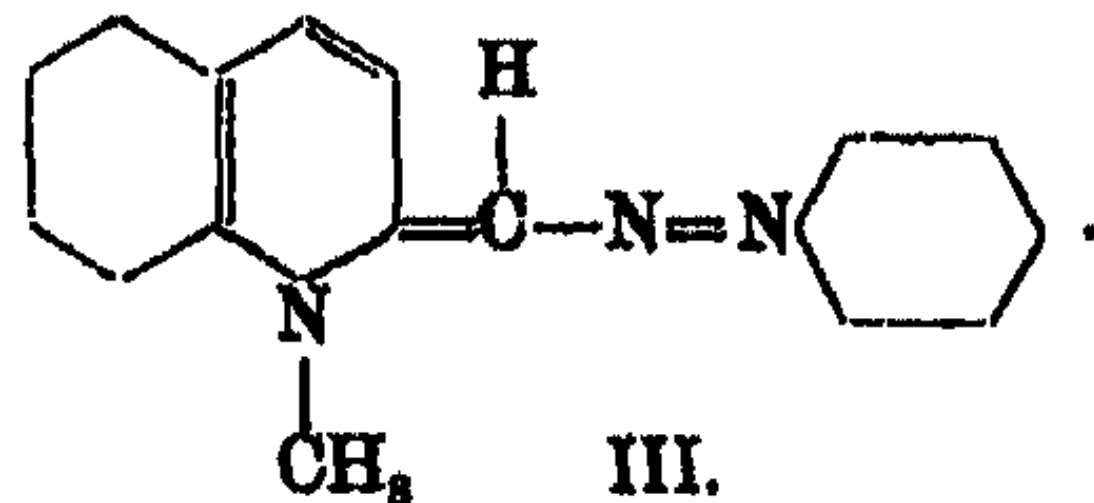
Man kann, gestützt auf all diese Tatsachen, für die aus der bromierten Isobase dargestellten Farbstoffe, wie für den identischen Kaufmannschen Körper folgende Formeln aufstellen, die der Farbigkeit genügend Rechnung tragen:



¹⁾ Ber. 56, 1543 (1923).

Welche von den beiden Formeln vorzuziehen ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen; die Bildung eines Bromadditionsproduktes des Farbsalzes wie die Einwirkung von Jodalkyl auf die halogenwasserstofffreie Base sprechen mehr für II.

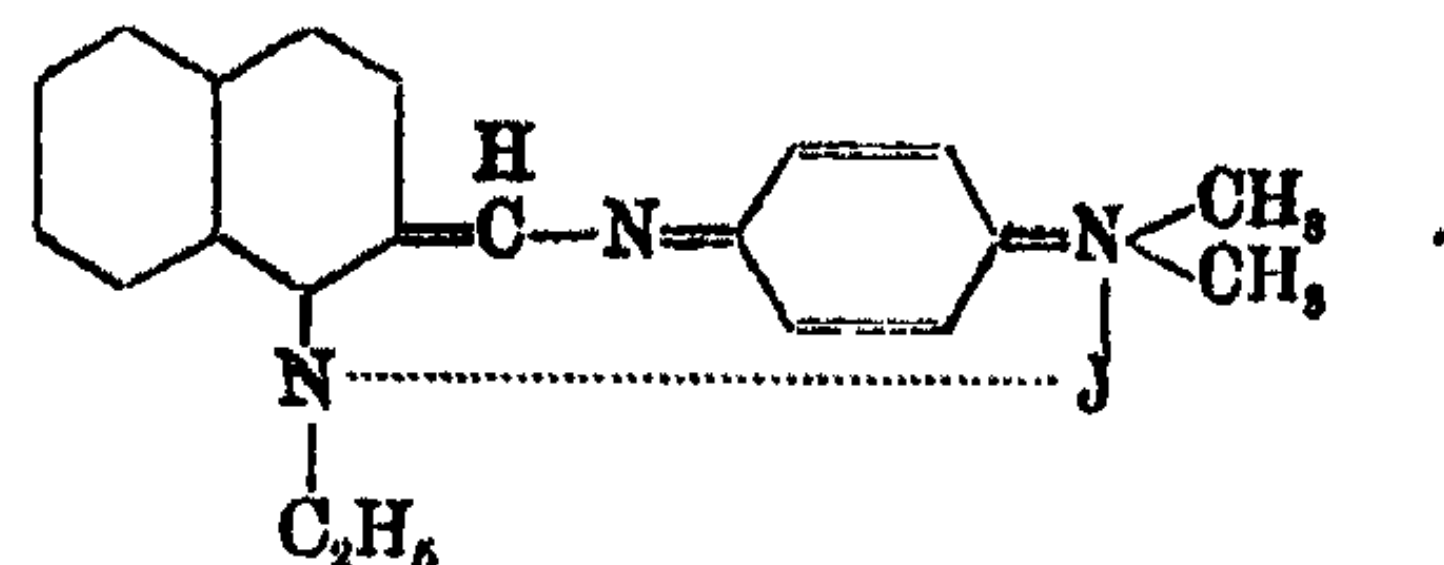
Abspaltung von BrH führt bei I. wie bei II. zum gleichen Körper III:



Weitere Kondensationen des bromierten Methyl-1-methylen-2-dihydrochinolins mit p-Bromphenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin führen zu ganz analogen Körpern. Von den Farbbasen zeigte die p-Nitrophenylsubstituierte in ammoniakalischer oder Pyridinlösung Farbumschlag nach Blau. Eine Erklärung hierfür steht noch aus.

Ebenso gelang die Kondensation mit Anilin, α -Naphthylamin und p-Aminodimethylanilin.

Anilin und α -Naphthylamin lieferten schwach gelbliche Kondensationskörper; mit p-Aminodimethylanilin und dem Jodadditionsprodukt der gelben N-Äthylisobase entstand ein blauer Farbstoff, der in allen wesentlichen Eigenschaften, auch im Spektrum, mit dem schon erwähnten von Kaufmann und La Valette¹⁾ synthetisierten übereinstimmte. Man könnte hier an folgende Formel denken:



Jedenfalls existiert noch eine rote krystallinische — noch nicht näher untersuchte — Form, die bei der Kondensation von Chinaldinjodalkylat und p-Nitrosodimethylanilin in Eisessiglösung entsteht und mit Pyridin oder Ammoniak in den blauen

¹⁾ Ber. 45, 1786 (1912).

Farbstoff übergeht. Auch hierüber ist eine größere Arbeit im Gange.

Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. O. Fischer, in dessen Institut vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, gestatte ich mir für die Überlassung kostbaren Ausgangsmaterials ergebenst zu danken.

Versuchsteil.

(Mitbearbeitet von Alfred Schmidt und Werner Schleifenbaum.)

Bromierung der gelben Chinaldinisobase.

Zu einer Lösung von 10 g Chinaldinjodmethylat in wenig Wasser wurde tropfenweise etwa 20 Prozent. Kalilauge gegeben und die entstehende gelbe Isobase mit viel Äther aufgenommen. Der ätherische Auszug wurde mit einer Lösung von Brom in Äther im Überschuß versetzt. Es schied sich nach kurzer Zeit ein orangegelber krystallinischer Körper ab, der auch nach dem Auswaschen mit Äther noch nach Brom roch und sich als Tribromadditionsprodukt erwies. Die Bromierung scheint über einige Zwischenprodukte zu führen, die noch nicht näher untersucht wurden. Bei allmählichem Bromzusatz bildet sich zuerst ein tiefroter Körper, der in eine hellgelbe Verbindung übergeht. Zuletzt, bei einem Überschuß von Brom, entsteht das orangegelbe Perbromid.

Man kann den Äther durch Benzol oder ähnliche indifferentere Lösungsmittel ersetzen. Schwefelkohlenstoff kommt nicht in Betracht, weil die gelbe Isobase auf diesen unter Bildung einer grünlich schimmernden krystallisierten Additionsverbindung einwirkt, die noch Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden soll. Die Halogenbestimmung ergab den Eintritt von drei Bromatomen. In den meisten Lösungsmitteln ist der Körper nur unter Zersetzung löslich, aus Eisessig läßt er sich umkrystallisieren. Er spaltet ständig leicht Brom ab. Aus Eisessig schöne gelbe Krystalle vom Zersetzungsp. 152°. Ausbente fast quantitativ.

7,81 mg gaben 10,28 mg AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NBr_3$:
Br 60,42

Gefunden:
59,84 %.

Darstellung des Dibromkörpers.

In kaltem Aceton aufgeschlämmtes Tribromadditionsprodukt löst sich rasch unter Erwärmen. Die dunkle Lösung scheidet nach kurzer Zeit unter Aufschäumen einen hellgelben krystallisierten Körper ab, zugleich tritt der beißende Geruch nach Bromaceton auf. Aus heißem Eisessig schwach gelb gefärbte Prismen vom Zersetzungsp. 205°. Löslich in Wasser, Alkohol unter Bildung einer geringen Menge eines blauen Farbstoffes. Alkalien fällen eine gelbe Base löslich in Äther. Die Halogenbestimmung nach Carius ergab das Vorhandensein von zwei Bromatomen auf ein Chinaldinmolekül.

0,1092 g gaben 0,1291 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NBr_2$:

Br 50,40

Gefunden:

50,81 %.

Kondensation der Bromadditionsprodukte mit Phenylhydrazin.

Es wurden sowohl das Tribrom- wie das Dibromadditionsprodukt mit Phenylhydrazin im Überschuß auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt. Aus Alkohol prächtige violette Nadeln vom Zersetzungsp. 250°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton mit intensiv orangeroter Farbe, etwas heller in Eisessig. In Wasser ziemlich schwer löslich.

9,721 mg gaben 21,062 mg CO_2 und 4,549 mg H_2O .

5,627 mg „ 0,637 ccm N bei 17° und 742 mm.

4,825 mg „ 2,41 mg AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2Br$:

C 59,85

H 4,68

N 12,28

Br 23,39

Gefunden:

59,09 %

5,20 „

12,58 „

23,71 „ .

Darstellung der Farbbase.

Das Farbstoffbromid wird in heißem Aceton gelöst und Natronlauge im Überschuß dazu gegeben. Es tritt Umschlag nach tiefrot ein; nach dem Abdunsten des Acetons hinterbleiben dunkelrote, metallisch grün schimmernde Krystallnadeln vom Schmp. 140—141°. Bilden mit Säuren wieder orangerote Farbstoffe zurück. Löslich in Äther, Benzol, Alkohol mit intensiv roter Farbe, fast unlöslich in Wasser.

5,181 mg gaben 0,737 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3$:		Gefunden:
N	16,09	15,84 %.

Kondensation mit p-Bromphenylhydrazin.

Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie beim Phenylhydrazin. Aus Alkohol rote Nadeln vom Zersetzungsp. 259°.

6,629 mg gaben 0,598 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3Br_2$:		Gefunden:
N	9,97	9,89 %.

Darstellung der Farbbase.

Die Lösung des Farbsalzes in Alkohol wurde mit Ammoniak im Überschuß versetzt und etwas eingedampft: rote Nadeln, die langsam sintern und unscharf bei 162° schmelzen.

3,1 mg gaben 0,3894 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_3Br$:		Gefunden:
N	12,35	12,46 %.

Kondensation mit p-Nitrophenylhydrazin.

Berechnete Mengen des Dibromkörpers und p-Nitrophenylhydrazin wurden im Schwefelsäurebad erhitzt, bis unter Aufschäumen Reaktion eintrat. Aus Alkohol rote Nadeln vom Zersetzungsp. 248°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Wasser. In Pyridin mit blauer Farbe löslich.

3 mg gaben 0,392 ccm N bei 22° und 725 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3BrO_2$:		Gefunden:
N	14,47	14,42 %.

Darstellung der Farbbase.

Aus der heißen alkoholischen Lösung des Farbstoffbromids durch Versetzen mit überschüssigem Ammoniak: prächtige, blaugrüne Nadeln vom Zersetzungsp. 186°.

Löslich mit tieferer Farbe in Alkohol, Aceton, Äther; mit intensiv blauer in Pyridin. Die roten Lösungen schlagen sofort in Blau um bei Zusatz von Ammoniak oder Alkali; längeres Erhitzen der roten alkoholischen Lösung bewirkt das Gleiche.

2,8 mg gaben 3,773 ccm N bei 22° und 725 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_4O_2$:		Gefunden:
N	18,8	18,11 %.

Kondensation der bromierten N-Methylchinaldinisobase und der entsprechenden N-Äthyljodadditionsverbindung mit p-Aminodimethylanilin.

Die Dibromverbindung wurde mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem p-Aminodimethylanilin versetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein blauer Farbstoff zurück. Aus wenig Methylalkohol dunkelgrüne, metallisch glänzende Prismen vom Zersetzungsp. 198°. Leicht löslich in Pyridin mit tiefblauer, in Alkohol und Aceton mit violettblauer Farbe. Die wäßrige Lösung ist rotstichiger. Durch verdünnte Salzsäure tritt unter Entfärbung Zersetzung ein. Im Spektrum wird gelb durch den Farbstoff ausgelöscht; das Absorptionsspektrum wurde mit dem des Kaufmannschen Farbstoffes verglichen, der aus Chinaldinjodäthylat und p-Nitrosodimethylanilin unter Zusatz von Piperidin dargestellt wurde und in seinen wesentlichen Eigenschaften völlig identisch mit dem von uns synthetisierten erscheint.

Wir stellten zum besseren Vergleich noch das entsprechende Farbstoffäthyljodid her. Es zeigte völlige Identität auch im Zersetzungspunkt mit dem Kaufmannschen Körper.

Die beiden Farbstoffe wurden mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Zersetzungsprodukte mit Phenylhydrazin kondensiert. Aus den entstehenden orangeroten Körpern erhielt man durch BH- und JH-Abspaltung in prächtigen grünen Nadeln krystallisierende, in Lösung rote Farbstoffe, völlig identisch mit den aus den Bromadditionsprodukten (der gelben N-Methyl- und N-Äthylchinaldinisobase) und Phenylhydrazin durch Abspaltung von BrH gewonnenen Farbbasen.

Im folgenden soll noch eine kurze Skizze der vorbereitenden Arbeiten gegeben werden, die zum Zweck die Übertragung der im vorhergehenden beschriebenen Hauptversuche auf die gelben Isobasen des Lepidins und α -Picolins hatten.

Es wurde genau so wie beim Chinaldin verfahren. Man erhielt beim Lepidin ein gelbes krystallinisches Tribromadditionsprodukt und daraus mit Aceton einen hellgelben Dibromkörper vom Zersetzungsp. 218°.

Durch Kondensation dieser beiden Körper mit Phenylhydrazin entstand ein in roten Nadeln krystallisierender Farb-

240 E. Rosenhauer: Über Chinolinfarbstoffe.

stoff vom Zersp. 259°. Mit Ammoniak oder Alkalien fällt aus der wäßrigen Suspension dieses Farbstoffes ein dunkelgrüner, krystalliner Körper, der in der wäßrigen ammoniakalischen Lösung blau erscheint, in Äther, Benzol, Alkohol, Aceton mit weinroter Farbe löslich ist.

Beim α -Picolin ergab die Bromierung intensiv gelb gefärbte Krystalle vom Zersetzungsp. 105°.

Mit Phenylhydrazin entsteht ein gelber Farbstoff; aus Alkohol breite, hellgelbe Prismen vom Zersetzungsp. 181°.

Versetzt man die gelbe wäßrige Lösung des Farbstoffes mit Ammoniak und schüttelt mit Äther aus, so geht ein hellroter Körper in Lösung, der beim Abdunsten sich in Form von orangefarbenen Nadeln ausscheidet.

Stereoisomerie und sterische Umlagerungen bei
 α -Thio- und α -Sulfondicarbonsäuren.

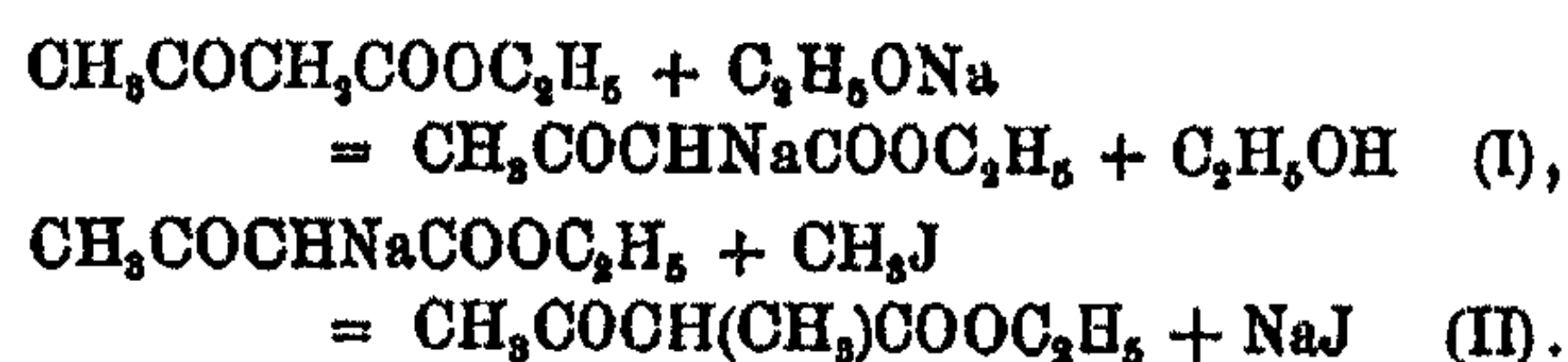
Von

R. Ahlberg-Örebro (Schweden).

(Eingegangen am 8. September 1923.)

I. Einleitung.

Im Jahre 1863 wurde der Acetessigester, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, von Geuther entdeckt.¹⁾ Das überraschende Reaktionsvermögen dieses Esters, das von Frankland und Duppa²⁾ und von J. Wislicenus³⁾ festgestellt wurde, bewirkte, daß er als Ausgangsmaterial für Synthesen aller Art großen Wert und allgemeines Interesse gewann. Es wurde u. a. gefunden, daß man durch sukzessive Behandlung des Esters mit Natrium und Alkyljodid neue Ester mit längerer Kohlenstoffkette erhalten konnte. Durch geeignete Verseifung dieser Ester konnten dann andere Verbindungen mit Kohlenstoffketten fast aller erdenklichen Arten hergestellt werden. Die angedeutete Synthese wird jetzt folgendermaßen ausgeführt: Der Ester wird mit der berechneten Menge Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Dabei entsteht Natriumacetessigester (I), der dann mit z. B. Methyljodid nach (II) reagiert. Die Verseifung geschieht dann auf verschiedene Weise.



Wenn auch zunächst die Eigenschaft des Acetessigesters, die besprochene Natriumverbindung bilden zu können, eine

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. 186, 161 (1877) und a. a. O. Anm. 2.

²⁾ Ann. Chem. 135, 217 (1865); 138, 204 und 328 (1866).

³⁾ Ann. Chem. 186, 183 (1877).

Überraschung war, so erblickte schon Wislicenus darin nur eine natürliche Folge der Konstitution des Moleküls. Er war der Ansicht, daß die Natriumverbindung die oben wiedergegebene Formel hätte, daß also Na direkt an C gebunden sei, und daß diese Art von Verbindungen den Metallverbindungen der Acetylene und Nitroäthane ganz analog sei. Er schreibt¹⁾: „Es kann uns heute nicht mehr auffallen, daß an einem Kohlenstoffatome, welches direkt mit zwei CO-Gruppen vereinigt ist, die Anlagerung von Metallen für Wasserstoff stattfindet. . . .“

Von demselben Gedanken geleitet, scheint Conrad schon vor dem Jahre 1874 Versuche begonnen zu haben, um ähnliche Verbindungen und Reaktionen mit dem Malonester auszuführen. Die Studien wurden jedoch unterbrochen und erst 1880 veröffentlichte er eine Arbeit²⁾, in der der Malonester in der genannten Richtung dem Acetessigester zur Seite gestellt wurde. Auf Grund seiner Untersuchungen sprach er den allgemeinen Satz aus „daß der Eintritt negativer Elemente oder Gruppen die Bindung der an demselben Kohlenstoffatom lagernden Wasserstoffatome so sehr lockert, daß dieselben mit größerer oder geringerer Leichtigkeit durch positive und negative Radikale und Elemente vertreten werden können, wobei als Beispiele Acetessigester und Malonsäureester erwähnt sein mögen“³⁾

Ein neues Beispiel wurde 1884 von Lovén gefunden, er gebrauchte für bestimmte Versuche α -Sulfondipropionsäure (Formel II, S. 244), konnte diese aber nur in sehr kleinen Mengen darstellen, weil das Ausgangsmaterial, α -Chlorpropionsäure, damals nur sehr schwierig zu erhalten war. Lovén vermutete nun, daß er die gewünschte Säure besser aus dem leichter zugänglichen Sulfondiessigester erhalten würde, indem er annahm, „daß dieser Äther ein dem des Acetessigäthers und Malonsäureäthers ähnliches Verhalten bei der sukzessiven Einwirkung von Natriumäthylat und einem Haloidäther zeigen sollte. Diese Vermutung wurde auch bestätigt“⁴⁾, und auf

¹⁾ Ann. Chem. 186, 182 (1877).

²⁾ Ann. Chem. 204, 128 (1880).

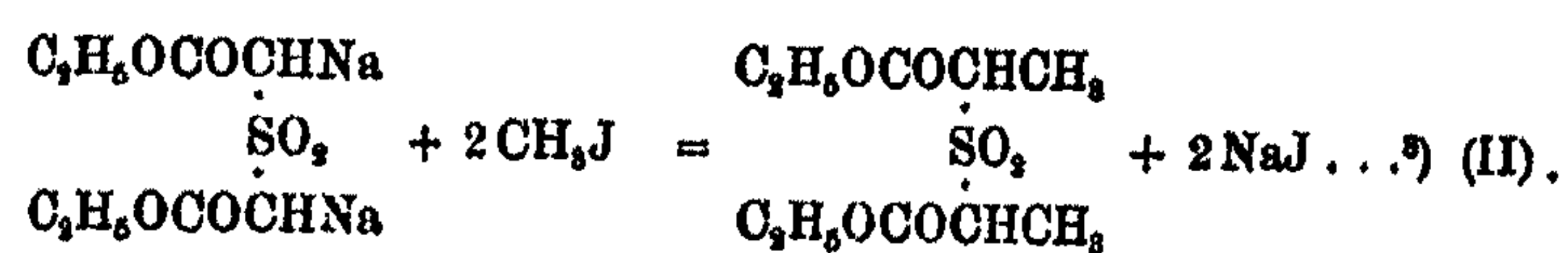
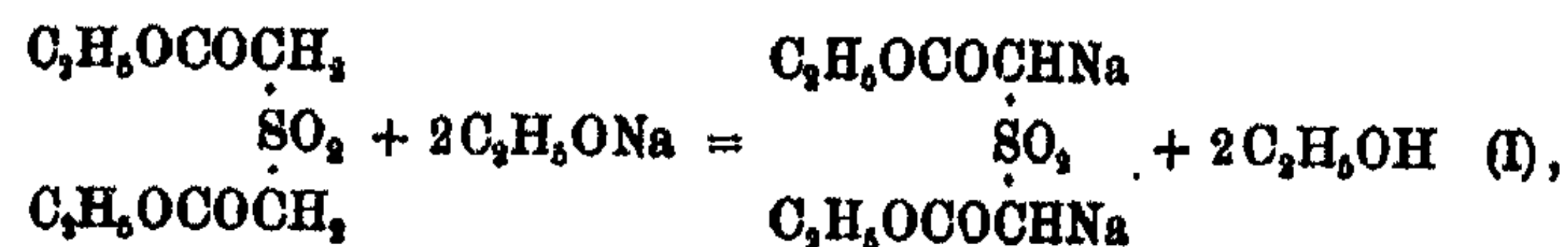
³⁾ Ann. Chem. 204, 200 (1880).

⁴⁾ Ber. 17, 2818 (1884).

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 243

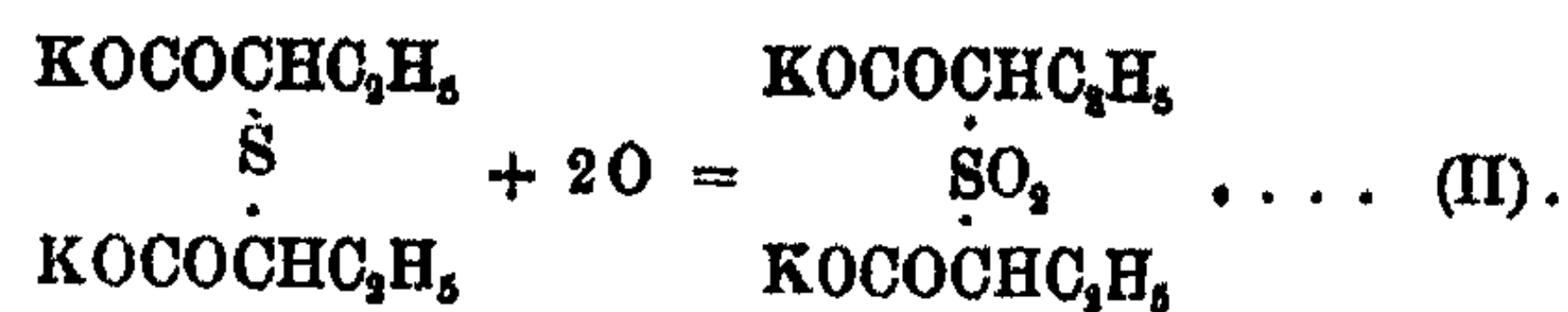
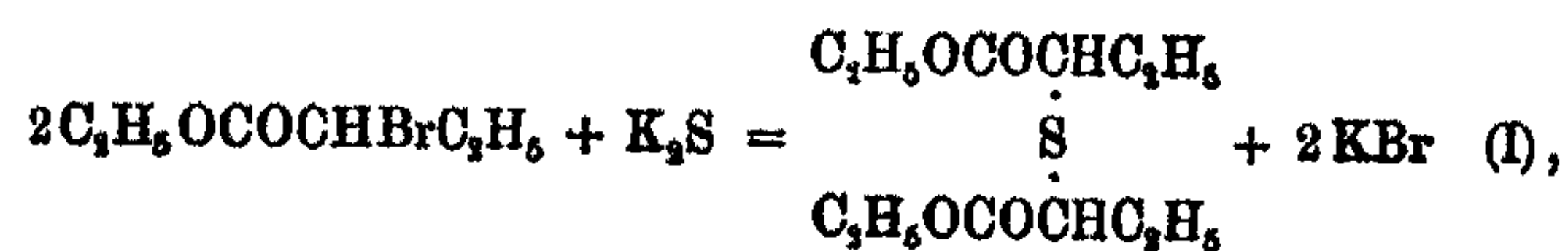
diese Weise wurde nicht nur α -Sulfondipropionsäure, sondern auch α -Sulfondibuttersäure, α -Sulfondiisobuttersäure¹⁾ und Sulfondiisovaleriansäure hergestellt²⁾ (Formeln S. 244).

Die Sulfondipropionsäure z. B. erhielt er nach dem folgenden Reaktionsschema:



Hinsichtlich der besprochenen Verhältnisse erwies sich also die SO_2 -Gruppe der CO-Gruppe gleichwertig.

In der Folgezeit wurden alle diese α -Sulfondifettsäuren auch auf andere Weise hergestellt.⁴⁾ So wurde z. B. die α -Sulfondibuttersäure folgendermaßen erhalten: Der Ester der α -Brombuttersäure wurde in alkoholischer Lösung mit Kaliumsulfid zusammengebracht, wobei sich der Ester der α -Thiodibuttersäure bildete, die dann verseift, isoliert und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in α -Sulfondibuttersäure übergeführt wurde:



Späterhin wurden die α -Sulfondifettsäuren sowie die entsprechenden Thio-Verbindungen Gegenstand neuer Unter-

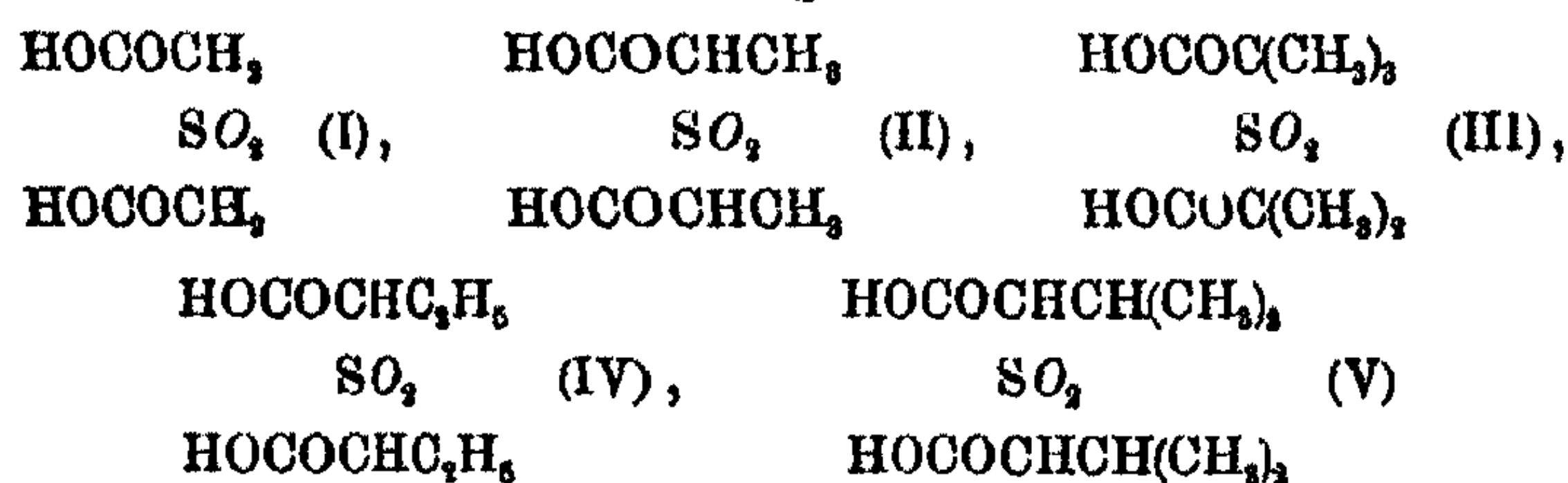
¹⁾ Ber. 17, 2818 (1884).

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 118 (1886).

³⁾ Nach unserer gegenwärtigen Kenntnis der Dinge ist natürlich anzunehmen, daß die Na-Atome in Wirklichkeit nicht an Kohlenstoff, sondern an dem Sauerstoff der $-\text{SO}_2$ - oder $-\text{CO}$ -Gruppe gebunden sind.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 33, 101 (1886).

suchungen. Nachdem die Theorie von van't Hoff und Le Bel immer mehr und mehr Anerkennung gefunden hatte, war es natürlich von Interesse zu sehen, ob sie auch für derartige Säuren zuträfe. Bekanntlich sagt die Theorie von van't Hoff und Le Bel aus, daß eine Verbindung mit einem unsymmetrischen Kohlenstoffatome sich durch geeignete Behandlung in zwei optisch aktive Komponenten zerlegen läßt. In den oben besprochenen Säurenklassen mit Ausnahme von der Thiodiglykolsäure bzw. Sulfondiessigsäure und der α -Thio- bzw. α -Sulfondiisobuttersäure gibt es sogar zwei gleichwertige unsymmetrische Kohlenstoffatome bei jeder der angeführten Säuren. Gemäß der oben genannten Theorie sollen die



Sulfondifettsäuren. (Ohne die kursiv gedruckten O, Thiodifettsäuren.)

Säuren (II, IV und V) in zwei inaktiven Formen vorkommen, von denen die eine, die Racemform, sich in zwei optisch aktive Formen zerlegen lassen müßte.

Die erste Säure der „Thioreihe“ mit unsymmetrischen Kohlenstoffatomen, die Thiodilactylsäure (II) wurde von Lovén¹⁾ schon 1896 in zwei inaktiven Formen erhalten. Die Zerlegung der einen dieser Formen in aktive Komponenten gelang zwar damals nicht²⁾, doch wurden später die aktiven Formen synthetisch erhalten und durch deren Mischung dann die Racemform gewonnen.³⁾ Die erste Homologe der „Sulfonreihe“ mit unsymmetrischen Kohlenstoffatomen, die α -Sulfondipropionsäure (II) konnte dagegen von Lovén nur in einer Form erhalten werden. Auch eine Wiederholung der Versuche, die Lovén zusammen mit dem Verfasser dieser Arbeit in den Jahren 1914—15 unternahm, zeitigte nur dasselbe negative Resultat. Die Untersuchungen wurden nach dem Tode des

¹⁾ Ber. 29, 1132 (1896).

²⁾ Ber. 29, 1136 (1896).

³⁾ Dies. Journ. [2] 78, 70 (1908).

Herrn Prof. Lovén vor kurzem veröffentlicht.¹⁾ Es zeigte sich, daß sogar bei der Oxydation der aktiven Formen der α -Thiodilactylsäure nur ein und dieselbe, die früher bekannte inaktive Form der α -Sulfondipropionsäure entstand.

Dieses eigentümliche Ergebnis kann so erklärt werden, daß die Wasserstoffatome, die an die unsymmetrischen Kohlenstoffatome gebunden sind, ihren Platz wechseln. Eine solche Erklärung gewinnt besonders an Wahrscheinlichkeit, wenn man die α -Sulfondipropionsäure wiederum mit dem Acetessigester und ähnlichen Verbindungen vergleicht.

Während der Zeit, da das oben erwähnte Suchen nach stereoisomeren Formen stattfand, hat nämlich die Auffassung von der Konstitution des Acetessigesters und einer ständig wachsenden Anzahl anderer Verbindungen mit ähnlicher Konstitution und Eigenschaften mehrmals gewechselt und ist andauernd weiter entwickelt worden. Es würde zu weit führen, wenn ich die ganze Entwicklungsgeschichte der Ansichten über Konstitution und Reaktionsmechanismus der Keto-Enol-Isomeren hier wiedergeben wollte, es seien nur die Resultate der letzten Untersuchungen des Acetessigesters angeführt²⁾; kann doch dieser als ein einfaches, klassisches und modernes Beispiel für Verbindungen mit der Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{CHR}\cdot\text{CO}-$ dienen. Nach den Feststellungen von L. Knorr und von K. H. Meyer³⁾, die nach verschiedenen Methoden arbeiteten, aber zu ungefähr gleichen Ergebnissen kamen, ist der gewöhnliche Acetessigester kein einheitlicher Körper. Er besteht, genügend lange bei Zimmertemperatur aufbewahrt, nach K. H. Meyer aus 92,6% Acetylessigester, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$; die übrigen 7,4% entsprechen der Formel $\text{CH}_3\text{COH}:\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, also dem β -Oxycrotonsäureester. Die erste Form wird Ketoform, die zweite Enolform genannt. Beide Formen sind ineinander umwandelbar. Wenn man auf eine oder andere Weise die eine Form vermindert oder wegnimmt, so wandelt sich ein ent-

¹⁾ Ber. 54, 227 (1921).

²⁾ Es sei z. B. auf F. Henrich: Theorien der organischen Chemie (Braunschweig 1918) hingewiesen (woselbst die geschichtliche Entwicklung der Auffassung von der hier erwähnten Körperklasse wiedergegeben ist).

³⁾ Vgl. die Lehrbücher der organischen Chemie.

sprechender Teil der anderen in die erste um bis zum Gleichgewicht. Gemäß unserer kinetischen Auffassung findet auch in dem „Gleichgewichtsester“ eine stetige Umwandlung Keto \rightarrow Enol \rightarrow Keto statt. Die Reaktion Keto \rightarrow Enol verläuft verhältnismäßig langsam, die Reaktion Enol \rightarrow Keto schneller.

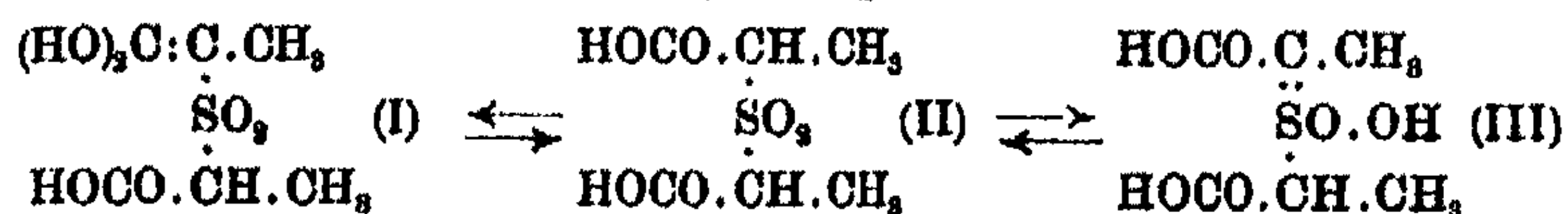
Wenn wir die Formel eines alkylsubstituierten Acetessigesters, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ betrachten, so finden wir, daß ein Kohlenstoffatom unsymmetrisch ist. Bei dem Übergang in die Enolform $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ — auch bei den Monoalkylsubstitutionsderivaten des Esters ist die Keto \rightarrow Enol-Umwandlung möglich — verschwindet die Asymmetrie, um bei der Rückbildung der Ketoform wieder aufzutreten. Wenn wir jetzt annehmen, daß die Ketoform von Anfang an optisch aktiv war, z. B. die d-Konfiguration hatte, so mußte bei dem Übergang zur Enolform die Aktivität verschwinden und dürfte bei der Zurückbildung der Ketoform nicht wieder erscheinen, denn dabei entstehen gleich viele Moleküle mit d- wie mit l-Konfiguration, d. h. eine Racemform. Wenn man also eine z. B. synthetische Methode für die Herstellung aktiven Methylacetessigesters kennt, so würde man doch die Aktivität niemals messen und auch nicht nachweisen können, wenn die Umwandlung Keto \rightarrow Enol \rightarrow Keto im Verhältnis zu der Geschwindigkeit der Synthese selbst groß genug wäre.

Auf dieselbe Weise lassen sich die negativen Resultate der Versuche zur Herstellung von aktiven α -Sulfondipropionsäuren erklären. Wenn wir diese Säure (Formel II, S. 247) als Ketonsäure ansehen, die sich in Lösung in Enolverbindungen von der Art I oder III umwandeln kann und annehmen, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung der Enol- in die Ketoform und umgekehrt groß genug sind, um eine Umwandlung Keto \rightarrow Enol \rightarrow Keto bei annähernd allen Molekülen während etwa einer halben Stunde bei Zimmertemperatur zu gestatten, so würde es unter den angewandten Versuchsbedingungen¹⁾ niemals gelingen, aktive Formen zu isolieren oder sie auch nur nachzuweisen. Bei den Formeln ist der Einfachheit wegen

¹⁾ Ber. 54, 227 (1921).

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 247

angenommen, daß nur der Wasserstoff der einen der beiden CH-Gruppen in Enolbindung übergeht. Außerdem wäre aber



noch der Möglichkeit Rechnung zu tragen, daß die Enolform auch gebildet werden könnte durch Übergang der Gruppe $-\text{CH}(\text{CH}_3).\text{SO}_2-$ in $-\text{C}(\text{CH}_3):\text{SOOH}-$. Von der letzten Art der Enolbildung sagt freilich Hinsberg¹⁾, „daß sie nur schwierig und nur im speziellen Falle stattfindet“. Wir wollen aber doch diese Möglichkeit nicht außer acht lassen.

Bei der α -Sulfondipropionsäure waren nicht nur zwei aktive Formen, sondern auch zwei inaktive zu erwarten, daß nur die eine der vier Formen erhältlich war, ist schon durch die eben gemachte Annahme erklärlich. In der Lösung befinden sich bald nach ihrer Herstellung Meso- (mit einem rechts- und einem linksdrehenden Kohlenstoffatom in jedem Molekül) und Racemform (d. i. gleich viele Moleküle mit zwei rechtsdrehenden und mit zwei linksdrehenden Kohlenstoffatomen in jedem Molekül) im Gleichgewicht. Wenn die Lösung beim Abdunsten in bezug auf die eine dieser Formen zuerst gesättigt wird, so krystallisiert diese und das Gleichgewicht wird gestört, um sich bald wieder einzustellen und fortgesetzte Krystallisation derselben Form verursachen.²⁾

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war festzustellen, ob die oben gegebene Erklärung der Nichtexistenz von Stereoisomeren α -Sulfondipropionsäuren zuträfe oder nicht. Zu diesem Zweck wollte ich zuvörderst das nächsthöhere Homologe, die α -Sulfondibuttersäure (Formel IV, S. 244) untersuchen, von dem ich voraussetzte, daß sie auch nur in einer Form erhältlich sein würde. Dann sollte eine Sulfondifettsäure, die kein bewegliches Wasserstoffatom, also keine Möglichkeit für Enolbildung besitzt, z. B. die symmetrische α -Sulfondimethyläthyllessigsäure $[\text{HOCO}.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{SO}_2$ hergestellt und hieran gezeigt werden, daß in diesem Falle aktive Formen gewonnen werden könnten.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 351 (1912).

²⁾ Vgl. H. Leuchs, Ber. 54, 832 (1921).

Das Resultat bei der Untersuchung der α -Sulfondibuttersäure war jedoch sehr überraschend. Es gelang nämlich die aktiven Komponenten dieser Säure nicht nur durch Synthese, sondern auch durch Zerlegung der Racemform in Lösung zu erhalten und ihre Racemisationsgeschwindigkeit zu messen. Wenig angenehme Überraschungen bereitete mir aber dann die Darstellung der α -Sulfondimethyläthyllessigsäure. Im Laufe der Arbeit änderten sich somit die Ansichten und dahin auch das Ziel der experimentellen Untersuchungen, wenigstens zum Teil.

Für die Darstellung der α -Sulfondicarbonsäuren kamen zwei Methoden in Betracht. Die eine, die Synthese aus Sulfondiessigester, Natrium und Alkyljodid¹⁾ erfordert Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei hoher Temperatur und ließ nur geringe Ausbeuten erwarten, sie wurde daher verworfen. Die andere Methode ist auf S. 243 erwähnt und bestand in der Oxydation der entsprechenden α -Thiodifettsäuren. Diese selbst konnten mit kleinen Abänderungen nach bekannten Methoden (s. bei den betr. Säuren) hergestellt werden.

Diese zweite Herstellungsmethode der α -Sulfondifettsäuren brachte große Vorteile mit sich. Wenn z. B. bei der Synthese der α -Sulfondibuttersäure mittels Äthylhaloiden alle Versuche diese Säure in verschiedenen Formen zu erhalten, vergebens waren, so durfte man daraus nicht notwendig schließen, daß nur diese eine Form existenzfähig sei oder daß die etwa primär gebildeten verschiedenen Formen allzu unbeständig seien, als daß sie nachgewiesen werden könnten. Die angewandten Methoden waren vielleicht für den Zweck ungeeignet. Wenn aber die Sulfondibuttersäure wirklich in verschiedenen Formen zu existieren vermochte, die für den Nachweis genügend beständig waren, so mußte nach meiner Ansicht jede Form der Sulfondibuttersäure durch Oxydation der entsprechenden Form der α -Thiodibuttersäure erhältlich sein.²⁾ Bisher war freilich von den Thiodifettsäuren, mit Ausnahme der α -Thiodilactylsäure, nur je eine Form bekannt, so daß die

¹⁾ Vgl. S. 243.

²⁾ Siehe jedoch S. 304, wo der Nachweis gebracht wird, daß bei der Oxydation der α -Thiodiisovaleriansäure sterische Umwandlung stattfinden kann.

Schwierigkeiten vielleicht nur um einen Schritt zurückverlegt worden waren. Jedenfalls hatte ich aber auf diese Weise zwei Möglichkeiten, von denen zu hoffen war, daß wenigstens die eine zum Ziel führte. Und wenn keine experimentellen Schwierigkeiten bei der Zerlegung und Oxydation auftraten, so gab diese Herstellungsmethode einen Weg, die verschiedenen möglichen Formen der α -Sulfondifettsäuren auch synthetisch zu erhalten und zugleich den genetischen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Konfigurationen der α -Thiodifettsäuren und der verschiedenen Konfigurationen der Sulfondifettsäuren klarzulegen.

Die vorliegende Arbeit zerfällt somit in zwei Abschnitte. Im ersten berichte ich über die recht mühsame Herstellung der verschiedenen Formen der als Ausgangsmaterial nötigen α -Thiodicarbonsäuren, im zweiten über die experimentell weit einfachere Herstellung der gesuchten α -Sulfondicarbonsäuren und die Untersuchungen ihrer Racemisationsmöglichkeiten. Der erste Teil (S. 249—278) behandelt die Darstellung der verschiedenen Formen der α -Thiodibuttersäure und der α -Thiodiisovaleriansäure. Der zweite Teil (S. 282—316) umfaßt die Darstellung und Untersuchung der verschiedenen Formen der α -Sulfondibuttersäure und der α -Sulfondiisovaleriansäure. Gewissermaßen als Einschiebsel wird ein Zwischenprodukt der Oxydation der Thiodiisovaleriansäure, eine Sulfoxydiisovaleriansäure (S. 278 ff.) beschrieben werden.

II. Erster Teil.

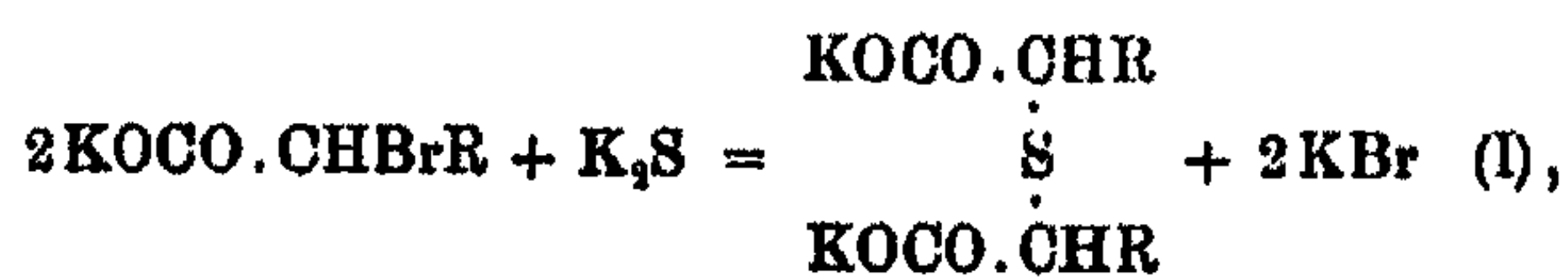
Über Stereoisomerie bei α -Thiodifettsäuren.

Die S. 243 beschriebene, von Lovén angewandte Methode zur Darstellung der α -Thiodibuttersäure, α -Thiodiisobuttersäure und α -Thiodiisovaleriansäure weicht von der älteren, für α -Thiodilactylsäure angewandte Methode¹⁾ darin ab, daß für diese Säure α -chlor-[später α -brom-²⁾] propionsaures Kalium mit Kaliumsulfid in wäßriger Lösung umgesetzt wurde, während

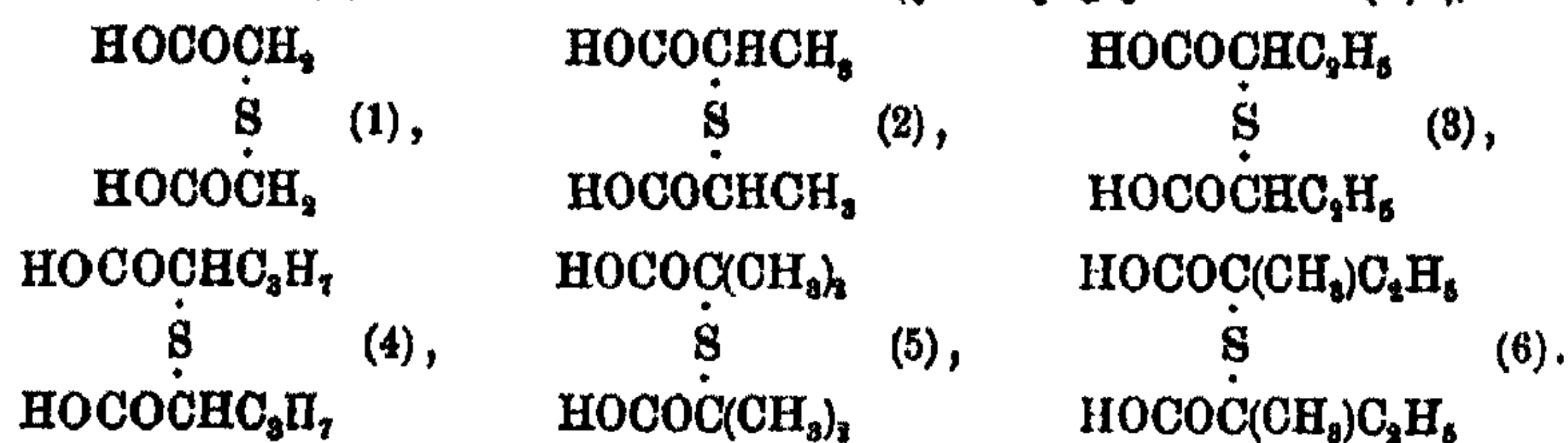
¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 373 (1884).

²⁾ Ber. 29, 1135 (1896).

die erstgenannten Säuren aus dem Ester der entsprechenden α -bromsubstituierten Fettsäuren und Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung hergestellt wurden. Als später die α -bromsubstituierten Fettsäuren leichter erhältlich wurden, konnten die α -Thiodibuttersäure und auch die α -Thiodiisovaleriansäure, ebenso wie die α -Thiodilactylsäure hergestellt werden.¹⁾ Dagegen mißlang der Versuch, die α -Thiodiisobuttersäure auf demselben Wege zu bereiten; es wurde nur α -Oxyisobuttersäure erhalten.²⁾ Das Alkalisalz einer α -bromsubstituierten Fettsäure kann also mit Kaliumsulfid in wäßriger Lösung in zwei verschiedenen Weisen reagieren:



Die Reaktion scheint um so weniger nach (I) zu verlaufen, je mehr und je größere Alkyle an das α -Kohlenstoffatom gebunden sind. Die Säuren (1) bis (3) können daher mit Vorteil nach Gleichung (I) erhalten werden. Die Säure (4) ist dagegen bei dieser Reaktion nur neben beträchtlichen Mengen von Oxyisovaleriansäure zu erhalten; immerhin ist die Ausbeute an Thiodiisovaleriansäure noch relativ groß.³⁾ Die α -Thiodiisobuttersäure (5) und die α -Thiodimethyläthylglykolsäure (6)⁴⁾, die



sämtliche Wasserstoffatome der α -Kohlenstoffatome durch Alkyl ersetzt enthalten, können nach Gleichung (I) überhaupt nicht dargestellt werden. Um die Bildung von Oxysäuren zu vermeiden, wurden daher im letzteren Falle die Ester in abso-

¹⁾ Vgl. S. 252 und S. 259.

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 105 (1886).

³⁾ Vgl. S. 260.

⁴⁾ Über die Darstellungsmöglichkeiten und die Eigenschaften der verschiedenen Formen der Säure (6) werde ich bald Näheres berichten.

litem Alkohol umgesetzt. Von der letztgenannten Säure wurden auch so nur 80% der Theorie gewonnen, während die übrigen 70% unter Bromwasserstoffabspaltung in Ester von ungesättigten Säuren übergangen. Die Möglichkeit des Eintritts des Schwefelatoms für Halogen in die Moleküle dieser Säuren wird also durch sterische Verhältnisse stark beeinflusst.¹⁾

Vergleicht man die hier behandelten Säuren miteinander, so zeigen ihre Eigenschaften nur die graduellen Unterschiede, wie sie bei homologen Verbindungen gewöhnlich sind.

Da die hier untersuchten Säuren schon früher mehr oder minder bekannt waren, wurden die alten Namen angewandt und auf eine einheitliche Nomenklatur verzichtet. Somit wird z. B. die Säure (2) Thiodilactylsäure und die Säure (3) Thiodibuttersäure genannt.

a) α -Thiodibuttersäure.²⁾

Die α -Thiodibuttersäure, Formel (3) S. 250, die zwei gleichwertige unsymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, muß nach der van't Hoff-Le Belschen Theorie in vier stereoisomeren Formen, Meso-, Racem-, Rechts- und Linksform auftreten. J. M. Lovén³⁾ hat eine Thiodibuttersäure vom Schmp. 105° dargestellt. Ob diese Säure der Meso- oder Racemform entspricht, war bis jetzt nicht aufgeklärt.

Zur Darstellung der Thiodiglykolsäure hat Lovén⁴⁾ eine Methode ausgearbeitet, die gute Ausbeuten gibt. Dieselbe Methode wendete ich zur Darstellung der α -Thiodibuttersäure mit gleichfalls gutem Erfolge an. Aus dem dabei gebildeten Reaktionsprodukt erhielt ich zwei verschiedene α -Thiodibuttersäuren in ungefähr gleicher Menge, von denen die eine mit

¹⁾ Die Bildung der Thiodifettsäuren geschieht natürlich nach zwei bimolekularen Reaktionen: zuerst entsteht Thiooxyfettsäure $[\text{HOCOCH}(\text{SH})\text{R}]$ und dann daraus mit einem zweiten Molekül Bromfettsäure Thiodifettsäure [dies. Journ. [2] 29, 367 (1884)]. Wahrscheinlich ist die sterische Hinderung bei der zweiten Reaktion am größten.

²⁾ Die hier mitgeteilte Untersuchung der α -Thiodibuttersäure wurde im wesentlichsten Teile schon im Jahre 1917 abgeschlossen und in den „Kem.-Mineral. föreningen i Lund, Festskrift vid dess femtioårsjubileum“ (C. W. K. Gleerup, Lund 1918) veröffentlicht.

³⁾ Dies. Journ. [2] 33, 104 (1886).

⁴⁾ Ber. 27, 3059 (1894).

Hilfe einer optisch aktiven Base in die aktiven Komponenten zerlegt werden konnte.

Herstellungsmethode.

19,5 g Natriumhydroxyd wurden zu einem Volumen von 30 ccm in Wasser gelöst. Die eine Hälfte der Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und beide Teile zusammengegossen. 50,5 g α -Brombuttersäure wurden mit einer Lösung von 43 g krystallisierten Soda in 15 g Wasser neutralisiert und die Natriumsulfidlösung eingeführt. Unter starker Wärmeentbindung trat die Reaktion ein; die Lösung erstarrte zu einer breiigen Masse, die nach einigen Stunden zur Vervollständigung der Reaktion auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Nach der Neutralisation mit Salzsäure wurde, wenn nötig, mit Wasser verdünnt, bis alles in Lösung gegangen war und sodann filtriert. Mit einer konzentrierten Lösung von Bariumchlorid wurde dann auf dem Wasserbade ein schwer lösliches Bariumsalz ausgefällt. Nachdem sich der Niederschlag auf dem Wasserbad abgesetzt hatte, wurde er auf einem Filter gesammelt und gründlich gewaschen. Das Salz wog lufttrocken 42,5 g. Das sind 82% der Theorie, berechnet als thiodibuttersaures Barium. Aus dem Salz wurde die Säure mit verdünnter Schwefelsäure, von der etwa 10% Überschuß angewandt wurden, in Freiheit gesetzt. Die schwefelsäurehaltige Lösung der Säure wurde unter Ausscheidung eines Öles bis 40—45 g abgedampft. Beim Abkühlen schied sich aus beiden Schichten eine Krystallmasse ab, die abgesaugt und mit einigen ccm Wasser gewaschen wurde; beim Umkrystallisieren aus dem gleichen Gewicht Wasser wurden 8,4 g einer Säure vom Schmp. 97—99° erhalten. Da die Säure beim langsamen Auskrystallisieren bedeutend leichter rein erhalten wird, wurde sie in ihrem fünffachen Gewicht Wasser gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierten 6,2 g Säure mit dem Schmp. 107—108°. Das reinste Produkt hatte den Schmp. 109°.

Entweder direkt aus der schwefelhaltigen Mutterlauge ohne merkbares Einengen oder auch nach dem Extrahieren mit Äther und nochmaligem Lösen in wenig Wasser (der Äther muß in diesem Falle vollständig vertrieben sein) kry-

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 253

stallisierten nach einigen Tagen 3—4 g einer Säure, die aus oktaederförmigen Krystallen von einigen Millimetern Kantenlänge, Schmp. 78—80°, bestand. Aus dem halben Gewicht Wasser umkrystallisiert erhöhte sich ihr Schmp. auf 81—82°. Das reinste Produkt hatte den Schmp. 82°.

Nachdem so etwa 12 g Säure aus der Mutterlauge abgeschieden waren, konnten durch fraktionierte Krystallisation keine weiteren Mengen reiner Säure erhalten werden. Daher wurde die Lösung, wenn noch schwefelsäurehaltig, mit Äther ausgeschüttelt; der bei dessen Verdunsten hinterbleibende Rückstand in Wasser aufgenommen oder, wenn schwefelsäurefrei, ein wenig verdünnt. Die Hälfte der Lösung wurde dann mit konzentrierter Kaliumhydroxydlösung neutralisiert. Beim Mischen der beiden Hälften fiel eine Krystallmasse aus, die sich nach mehrstündigem Stehen an einem kühlen Orte noch merkbar vermehrte. Die abgesaugte Krystallmasse — saures thiodibuttersaures Kalium — wurde dreimal umkrystallisiert, hiernach wurde das Salz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Säure extrahiert. Aus der wäßrigen Lösung krystallisierten kleine Mengen einer Säure, die nach erneutem Umkrystallisieren bei 82° schmolz und das gleiche Aussehen wie die erstgenannte Säure vom gleichen Schmelzpunkt hatte. (Auch aus der Mutterlauge des sauren Kaliumsalzes wurde die Säure freigemacht und es konnten winzige Mengen von der Säure mit dem Schmp. 109° erhalten werden. Die nicht zerlegten Reste der Säuren wurden bei einer neuen Herstellung von α -Thiodibuttersäure mit verarbeitet.)

Racem- α -thiodibuttersäure.

In folgendem wird der Nachweis geführt, daß die Säure vom Schmp. 82° eine Racemsäure und die Säure vom Schmp. 109° Meso-thiodibuttersäure ist.

Analyse der Racemsäure: 0,0981 g verbrauchten zur Neutralisation 7,90 ccm 0,1204-n-Ba(OH)₂.

0,2154 g gaben 0,2450 g BaSO₄.
0,2963 g „ 0,5085 g CO₂ und 0,1810 g H₂O.

	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	108,1	15,63	46,80	6,84
Ber.	108,1	15,55	46,56	6,84

Löslichkeitsbestimmung: 100 ccm gesättigte Lösung enthalten bei 19° 20,2 g (0,98-molare Lösung) und bei 25° 67,6 g Säure (3,28-molare Lösung).

Die Säure ist leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, aber nur wenig in Petroläther.

Die Affinitätskonstante der Racem- α -thiodibuttersäure (Tab. 1, S. 258) ist: $K = 0,052$ bei 25°.

Das saure racem-thiodibuttersaure Kalium, $\text{KH}(\text{OCO} \cdot \text{C}_3\text{H}_6)_2\text{S}$, wurde zur Isolierung der Säure angewandt.

Analyse: 0,1207 g verbrauchten 5,10 ccm 0,0980-n-Ba(OH)₂,
0,2018 g gaben 0,0719 g K₂SO₄,
0,1728 g „ 0,1657 g BaSO₄.

	Äquiv.-Gew.	% K	% S
Gef.	241,4	16,02	18,18
Ber.	244,3	16,01	18,18.

Aktive Formen.

Um die α -Thiodibuttersäure zu zerlegen, wurde zuerst das saure thiodibuttersaure d-Phenäthylamin (α -Amino-äthylbenzol)¹⁾ dargestellt. Das Salz der Racemsäure ist im ungefähr 10-fachen seines Gewichtes an Wasser löslich und hat die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}(\text{HOCO} \cdot \text{C}_3\text{H}_6)_2\text{S}$.

Analyse: 0,2426 g gaben 9,30 ccm N₂ bei 17° und 748 mm Hg.
0,2370 g „ 0,1692 g BaSO₄.

	% N ₂	% S
Gef.	4,86	9,81
Ber.	4,28	9,80.

0,16 g des einmal umkrystallisierten Salzes, gelöst zu einem Volumen von 7,5 ccm, zeigte im 0,5 dm-Rohr eine Drehung der Polarisations-ebene um $\alpha_D = + 6'$; $[\alpha_D] = + 9,5^\circ$. Mit Hilfe des sauren Salzes scheint also die Zerlegung der Racemsäure nur langsam, wenn überhaupt, zum Ziele zu führen.²⁾

Viel besser zur Spaltung geeignet zeigte sich hingegen das neutrale Salz $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HOCOC}_3\text{H}_6)_2\text{S}$. Zur Herstellung des Salzes wurden 6,00 g Racemsäure in 5 ccm Wasser gelöst und mit 7,05 g l-Phenäthylamin versetzt. Aus der dickflüssigen Lösung krystallisierten allmählich 5,2 g neutrales Salz.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 72, 307 (1905).

²⁾ Vgl. S. 256.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 255

Eine Lösung von 1,0 g Salz in 2,0 ccm Lösung zeigte im 0,25 dm-Rohr $\alpha_D = -3^\circ 40'$; $[\alpha]_D = -30^\circ$. Das Salz drehte im 0,25 dm-Rohr:

1 mal umkrystallisiert:

0,215 g in 2,005 ccm Lösung $\alpha = -1^\circ 1,5'$; $[\alpha]_D = -38,2^\circ$,

2 mal umkrystallisiert:

0,2206 g in 2,005 ccm Lösung $\alpha = -1^\circ 13,5'$; $[\alpha]_D = -44,5^\circ$,

3 mal umkrystallisiert:

0,2157 g in 2,005 ccm Lösung $\alpha = -1^\circ 11'$; $[\alpha]_D = -44,1^\circ$,

3 mal umkrystallisiert:

0,6590 g in 2,005 ccm Lösung $\alpha = -3^\circ 47'$; $[\alpha]_D = -46,0^\circ$.

Die gesättigte Lösung zeigte im 0,25 dm-Rohr $\alpha = -3^\circ 38'$.

100 ccm Lösung enthalten also 30,9 g Salz bei Zimmertemperatur. Schmelzpunkt des Salzes nach der 2. und 3. Umkrystallisation $142-143^\circ$.

Analyse: Beim Erhitzen von neutralem 1-Thiodibuttersaurem-1-phenäthylamin im Trockenschrank auf $70-50^\circ$ wurde das Salz zwar leichter, doch konnte keine Gewichtskonstanz erhalten werden — die Wägungsergebnisse waren 0,8945, 0,8851, 0,8794, . . . , 0,8554 — und diese Salzmenge reagierte in Wasser gelöst sauer. Das Phenäthylamin hatte sich also beim Erhitzen teilweise verflüchtigt. Hingegen war beim Trocknen im Exsiccator über Kali im Laufe einer Woche keine Gewichtsabnahme zu konstatieren.

0,2003 g gaben 10,50 ccm N_2 bei 16° und 749 mm Hg.

0,3160 g „ 0,1606 g $BaSO_4$.

	% N_2	% S
Gef.	5,98	6,98
Ber. für Salz mit $1H_2O$	6,01	6,88
Ber. „ „ ohne H_2O	6,25	7,15.

Ein Krystallwassergehalt konnte somit durch die Analyse nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die in Freiheit gesetzte 1-Thiodibuttersäure krystallisierte nach einiger Zeit beim Stehen an einem kühlen und trockenen Orte aus konzentrierter Lösung in kurzen Prismen. Schmelzpunkt etwa 35° . Die Säure ist hygroskopisch und die Krystalle zerfließen leicht an der Luft.

Titration: 0,0515 g 1-Säure verbrauchten 3,85 ccm 0,1285-n- $Ba(OH)_2$.

Äquivalentgewicht: Gef. 104,1. Ber. 103,1.

Drehungsvermögen: 0,1591 g 1-Säure wurde in Wasser zu 2,005 ccm gelöst und zeigte im 0,25 dm-Rohr $\alpha_D = -3^\circ 1'$; $[\alpha]_D = -152^\circ$; $[M]_D = 313^\circ$. Eine Lösung der nicht krystallisierten Säure, von der 2,20 ccm zur Neutralisation 0,92 ccm

0,1285-n-Ba(OH)₂ verbrauchten, zeigte im 0,5 dm-Rohr $\alpha = -25'$; $[\alpha]_D = -150^\circ$; $[M]_D = -309^\circ$.

Eine Lösung von l-Thiodibuttersäure wurde auf dem Wasserbade ungefähr 4 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Verdünnen verbrauchten 0,98 ccm Lösung 2,10 ccm 0,1285-n-Ba(OH)₂. Die Lösung zeigte im 0,5 dm-Rohr $\alpha = -1^\circ 58'$; $[\alpha]_D = -139^\circ$. Nach neuerlichem Erhitzen derselben Säuremenge während 4 Stunden auf 100° und etwas Verdünnen verbrauchten 0,984 ccm Säurelösung 1,82 ccm 0,1285-n-Ba(OH)₂ und zeigten im 0,5 dm-Rohr die Drehung $\alpha = -1^\circ 36'$; $[\alpha]_D = -131^\circ$. Bei 100° in wäßriger Lösung wird also die aktive Säure langsam in inaktive umgewandelt.

Mit einem jahrelang aufbewahrten, teilweise verflüssigten Präparat, das in 0,2-molarer Lösung ein $[M]_D$ von -305° zeigte, wurden folgende Drehungsbestimmungen bei ungefähr 18° gemacht: Eine mit Natriumhydroxyd zur Hälfte neutralisierte 0,069-molare Wasserlösung zeigte im 1 dm-Rohr $\alpha = -1,80^\circ$, woraus sich für das einwertige Ion $[M]_D = -260^\circ$ berechnen ließ. Eine mit Natriumhydroxyd vollständig neutralisierte 0,041-molare wäßrige Lösung der Säure zeigte im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -0,79^\circ$, was $[M]_D = 193^\circ$ ergibt.

Um d- α -Thiodibuttersäure zu erhalten, wurde ebenso wie bei der Herstellung der l-Säure verfahren. Das aus der Mutterlauge des l-thiodibuttersauren l-Phenäthylamin in Freiheit gesetzte Gemisch von d- und r-Säure wurde durch Zugabe von d-Phenäthylamin in das neutrale d-thiodibuttersaure d-Phenäthylamin verwandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigten 0,2150 g davon in 2,005 ccm Lösung im 0,5 dm-Rohr $\alpha = +2^\circ 20'$; $[\alpha]_D = +43,5^\circ$.

Analyse: 0,2340 g gaben 12,65 ccm N₂ bei 17° und 750 mm Hg; gef. 6,16% N₂.

0,3987 g gaben 0,1986 g BaSO₄; gef. 6,91% S.

Ebensowenig wie bei l-thiodibuttersaurem l-Phenäthylamin kann aus dem Analysenresultat ein Schluß auf den Krystallwassergehalt gezogen werden.

Die aus dem Salze in Freiheit gesetzte d-Thiodibuttersäure krystallisierte nach einigen Wochen; konnte aber nicht in einer zur Isolierung der Krystalle hinreichenden Menge gewonnen werden.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 257

Bestimmung des Drehungsvermögens. 2,67 ccm Lösung verbrauchten 2,79 ccm 0,1285-n-Ba(OH)₂, die Säurelösung zeigte in 0,5 dm-Rohre $\alpha = +1^{\circ}0'$; $[\alpha]_D = +145^{\circ}$; $[M]_D = +299^{\circ}$.

Meso- α -thiodibuttersäure.

Wie oben gesagt, ist die Säure vom Schmp. 109° Meso- α -thiodibuttersäure; die Säure ist von Lovén schon früher dargestellt worden.

Titration: 0,1275 g Meso-Thiodibuttersäure verbrauchte 12,57 ccm 0,0986-n-Ba(OH)₂; gef. Äquivalentgew. 102,9; ber. 103,1.

Löslichkeitsbestimmung: 100 ccm Lösung enthält bei 19° 3,31 g (0,161-molar) und bei 25° 4,03 g Säure (0,196-molar).

Von der Meso- α -thiodibuttersäure wurden ein saures Kaliumsalz, das neutrale Silbersalz und ein saures Phenäthylaminsalz dargestellt und analysiert. Das letztgenannte Salz wurde hergestellt, um festzustellen, ob die Säure sich etwa zerlegen ließe. Das neutrale Phenäthylaminsalz konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Die sauren Salze der Meso-säure zeichnen sich, außer durch ihrer gegenüber den entsprechenden neutralen Salzen großen Schwerlöslichkeit auch durch ihre komplizierte Zusammensetzung aus.

Saures meso-thiodibuttersaures Kalium, (KOCO. C₃H₆)₂S, 2(HOCCO. C₃H₆)₂S, wurde so bereitet, daß man die eine Hälfte einer Lösung der Säure mit Kaliumhydroxyd neutralisierte und die andere Hälfte zusetzte, wobei das Salz ausfiel. Das Salz ist bedeutend leichter löslich in warmem Wasser als in kaltem. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde es analysiert.

Analyse: 0,2020 g wurden im Trockenschrank bis 110° erhitzt, ohne an Gewicht zu verlieren. Bei 120—130° zersetzt es sich langsam. Beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure gab diese Substanzmenge 0,0508 g K₂SO₄.

0,2515 g gaben 0,2524 g BaSO₄.

0,2035 g verbrauchten 12,10 ccm 0,09803-n-Ba(OH)₂.

	Äquiv.-Gew.	% K	% S
Gef.	171,6	11,17	13,78
Ber.	173,7	11,25	13,84

Das neutrale meso-thiodibuttersaure Silber, (AgOCCO. C₃H₆)₂S, fällt aus einer Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat aus; es wird durch Tageslicht in kurzer Zeit unter Braunfärben teilweise zersetzt.

Analyse: 0,1872 g gaben 0,0710 g Ag.
0,3272 g „ 0,1791 g BaSO₄.

	% Ag	% S
Gef.	51,75	7,52
Ber.	51,38	7,64.

Das saure meso-thiodibuttersäure d-Phenäthylamin, C₉H₁₁N(HOOC₃H₇)₂S, (HOOC₃H₇)₂S, wurde zuerst als ein Öl erhalten, krystallisierte aber nach einigen Tagen.

Analyse: 0,2922 g gaben 0,2048 g BaSO₄.
0,4869 g „ 10,10 cem N₂ bei 18,5° und 762 mm Hg.

	% S	% N ₂
Gef.	12,12	2,66
Ber.,	12,02	2,63.

Aus der Mutterlauge des Phenäthylaminsalzes wurde die Säure in Freiheit gesetzt. Bei der Krystallisation wurde die Mesosäure vom Schmp. 109° erhalten. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation zeigte im 0,5 dm-Rohr keine optische Aktivität.

Bei Bestimmung der Affinitätskonstante der Meso- α -thiodibuttersäure bei 25° wurde $K = 0,044$ gefunden (Tab. 2).

Bestimmung der Affinitätskonstanten.

In Tabelle 1 und 2 bezeichnen:

V das Volumen der Lösung in Litern, das 1 Mol Säure enthält,

μ_v das molekulare Leitungsvermögen,

K die mit 100 multiplizierte Dissoziationskonstante (k),

aus der Formel: $\frac{(\mu_v)^2}{\mu_{\infty} \cdot (\mu_{\infty} - \mu_v) V} = k$,

wobei für μ_{∞} der Wert 368 eingesetzt worden ist.

Tabelle 1.

Racem- α -thiodibuttersäure.

V	μ_v	K
30	48,80	0,0586
60	60,30	0,0585
120	82,52	0,0540
240	110,8	0,0640
480	147,4	0,0558
960	189,9	0,0573

$K = 0,054$

Tabelle 2.

Meso- α -thiodibuttersäure.

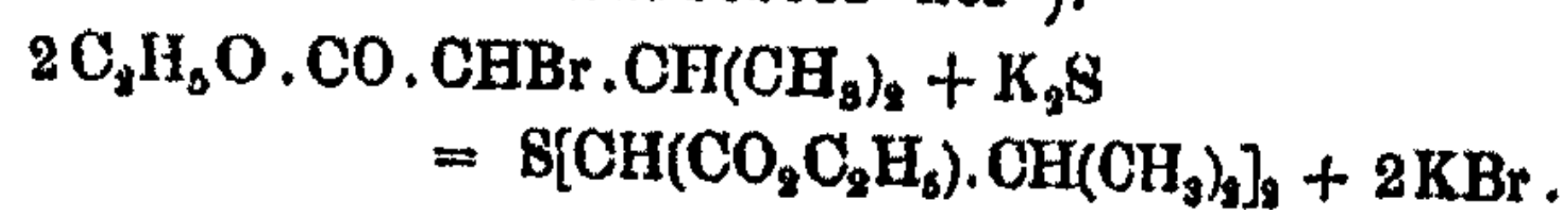
V	μ_v	K
30	39,94	0,0440
60	55,45	0,0446
120	76,19	0,0450
240	103,6	0,0460
480	139,1	0,0479
960	182,9	0,0518

$K = 0,045$

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, wird die sekundäre Dissoziation bei der Racemform erst bei bedeutend größerer Verdünnung merkbar als bei der Mesoform.

b) α -Thiodiisovaleriansäure.

Durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf den Ester der α -Bromisovaleriansäure in alkoholischer Lösung stellte Lovén den α -Thiodiisovaleriansäureester her¹⁾:



Durch Verseifung mit Bariumhydroxyd hat Lovén das schwerlösliche Bariumsalz der Säure gewonnen und daraus diese selbst in kleiner Menge krystallisiert erhalten. Außer den Analysen der Säure und des Bariumsalzes hat er nur die ungefähre Löslichkeit der Säure in Wasser mitgeteilt. Wie bei der Thiodibuttersäure sind auch bei der α -Thiodiisovaleriansäure die beiden α -Kohlenstoffatome unsymmetrisch und einander gleichwertig, so daß auch von dieser Säure eine Mesoform, eine Racemform und zwei optisch aktive Formen erhalten werden sollten. Lovéns Säure war natürlich inaktiv; ob sie der Meso- oder Racemform entsprach, kann nicht mehr festgestellt werden. Wahrscheinlich besaß sie die Mesoform.

Bei der erneuten Herstellung der Säure ging ich entweder von Gärungsamylalkohol, der in alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat sich leicht oxydieren läßt²⁾, oder direkt von käuflicher Isovaleriansäure (einer Mischung von Isopropyl-essigsäure und aktiver Methyläthylelessigsäure) mit der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +3,15^\circ$ aus.³⁾ Die Valeriansäure führte ich in α -Bromisovaleriansäureester oder in α -Bromisovaleriansäure nach dem wenig abgeänderten Verfahren von Volhard⁴⁾ und Schleicher⁵⁾ über. Für die Bereitung der Thiosäure benutzte ich auch hier die von Lovén für Thiodiglykolsäure ausgearbeitete Methode.⁶⁾ Es wurde also die α -Bromisovalerian-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 113 (1886).

²⁾ Bull. [4] 5, 920 (1909).

³⁾ Andere Ausgangsmaterialien waren im Jahre 1918 nicht erhältlich.

⁴⁾ Ann. Chem. 242, 141 (1887).

⁵⁾ Ann. Chem. 267, 115 (1892).

⁶⁾ Ber. 27, 8059 (1894).

säure mit gesättigter Sodalösung neutralisiert und die berechnete Menge Natriumsulfid in übersättigter Lösung zugegeben. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade wurde die Thiodiisovaleriansäure als Bariumsalz ausgefällt. Dies Salz ließ sich aber nur schwierig von übelriechenden Verunreinigungen befreien. Die Ausbeute an Bariumsalz betrug ungefähr 55% der theoretischen. Bessere Ausbeuten und reinere Produkte wurden erhalten, wenn man von dem Ester der Bromisovaleriansäure ausging. Diese Methode sei daher etwas eingehender beschrieben.

Herstellung des α -Bromisovaleriansäureester.

Es wurden in 102 g (1 Mol) Isovaleriansäure 10,3 g weißer Phosphor eingetragen und dann tropfenweise, je nach dem Verbrauch, 298 g ($\frac{11}{8}$ g-Atome) Brom zugefügt.¹⁾ Anfangs reagiert das Brom schnell und unter Wärmeentwicklung, später muß man erwärmen und zwar beim Zusatz der restlichen Menge Brom bis auf 120° in einem Schwefelsäurebad. Der entweichende Bromwasserstoff wurde sorgfältig gekühlt und in Wasser aufgenommen. Nach Aufhören der Gasentwicklung, ließ man die Temperatur auf ungefähr 80° sinken und setzte dann zu dem α -Bromisovaleriansäurebromid 90 ccm absoluten Alkohol, anfangs mit größter Vorsicht, hinzu. Wenn die erneute Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, sah man die Reaktion als beendet an, wusch das erkaltete Öl mit Wasser und Bicarbonatlösung, trocknete es mit geschmolzenem Chlorcalcium und destillierte es im Vakuum. Sdp.₁₄ 76—78°. Ausbeute 167 g, d. h. 80% der theoretischen. Durch eine Analyse wurde der Bromgehalt zu 37,46% bestimmt; berechnet 38,28%.

Herstellung der α -Thiodiisovaleriansäureester.

Eine Lösung von Natriumsulfid in absolutem Alkohol wurde folgendermaßen bereitet. 6,9 g (0,3 g-Atome) Natrium wurde in 100 g absolutem Alkohol gelöst. Die eine Hälfte der Lösung wurde mit getrocknetem Schwefelwasserstoff gesättigt und mit der anderen Hälfte vermischt. Die ganze Lösung wurde unter Kühlung zu 62,6 g (0,3 g-Äquiv.) α -Bromisovaleriansäureester gesetzt. Die Reaktion trat unter langsamer Erwärmung ein; von Zeit zu Zeit wurde gekühlt, so daß die Temperatur niemals über 40° stieg; nach einigen

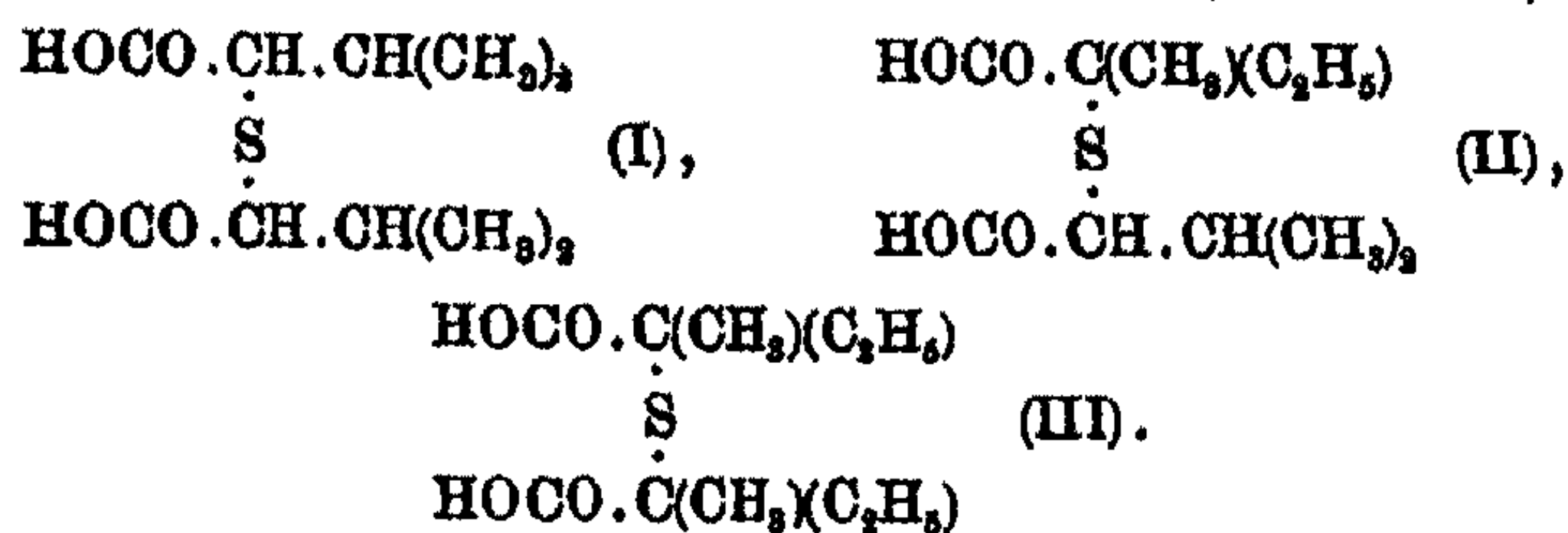
¹⁾ Um explosionsähnliche Gasentwicklung zu verhindern, ist es ratsam, mit Bleidraht umwickelte poröse Porzellanscheiben in das Reaktionsgefäß zu geben.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 261

Stunden brauchte nicht mehr gekühlt zu werden, und die Reaktionsmasse wurde über Nacht sich selbst überlassen; schließlich wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Die Reaktion einer mit Wasser versetzten Probe war jetzt neutral. Von dem Alkohol wurden 80 g abdestilliert; nach dem Abkühlen des Rückstandes wurden Wasser und 10 ccm 4-n-Kaliumhydroxydlösung zugesetzt, wobei der neutrale Ester ausfiel und das Natriumbromid sich löste. Der Ester wurde mit Äther aufgenommen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 17 mm ging ein Vorlauf, hauptsächlich bei 70—80°, über; dann stieg die Temperatur schnell auf 160° und bei 165—168° destillierten 29,8 g Thiodiisovaleriansäureester über, entsprechend einer Ausbeute von 68%.

Analyse: 0,2676 g Ester gaben 0,2185 g BaSO₄; gef. 11,22; ber. für C₁₄H₂₆O₄S 11,05% S.

Im Polarimeter zeigte sich der Ester optisch aktiv (α_D im 1 dm-Rohr = -4°), ein Verhalten, das natürlich auf Derivate der aktiven Methyläthyllessigsäure zurückzuführen ist. Diese Säure macht von der angewandten Valeriansäure 10—15% aus und veranlaßt die Bildung von isomeren Estern, die zusammen mit dem gewünschten überdestillieren. Der erhaltene Thiodiisovaleriansäureester ist also ein Gemisch von den Estern der Thiodiisopropylglykolsäure (I), α -Methyläthyl- α_1 -isopropylthiodiglykolsäure (II) und Thiodimethyläthylglykolsäure (III):



Die Hauptmenge entspricht naturgemäß der Formel I. Der Ester der Säure III könnte mit höchstens 30 Prozent Ausbeute aus reinem inaktiven Brommethyläthyllessigsäureester erhalten werden¹⁾ und kann folglich nicht mehr als 6% des Gemisches betragen. Wenn man berücksichtigt, daß ein Teil

¹⁾ Vgl. S. 250.

des Brommethyläthyllessigsäureesters für die Bildung des Esters der unsymmetrischen Säure (II) verbraucht wird, muß man den Gehalt an Ester der Säure (III) noch geringer einschätzen. Dagegen wäre es denkbar, daß der Ester der Säure (II) (streng genommen sind es zwei Ester) in größerer Menge, vielleicht bis zu 20% des Gemisches ausmachte.

A n d e r e N e b e n p r o d u k t e. Nachdem die Ester der α -Thiodiisovaleriansäuren der braunen alkalischen Lösung mit Äther entzogen waren, wurde aus der Lösung durch Zusatz von Säure ein braunes Öl ausgeschieden, das mit Äther aufgenommen wurde. Die wäßrige Lösung war jetzt farblos geworden. Die Ätherlösung wurde getrocknet und destilliert. Von ungefähr 70° bei 760 mm bis 170° bei 17 mm ging die Substanz mit steigender Temperatur gleichförmig über. Die Fortsetzung der Arbeit mußte aber eingestellt werden, weil der entsetzliche Geruch der Substanzen sich nicht nur im Zimmer, sondern (wahrscheinlich durch die Abwässer) auch im ganzen Stadtteile verbreitete.

Verseifung des Estergemisch und Trennung der Thiodiisovaleriansäuren.

Die überdestillierten Ester der Thiodiisovaleriansäuren sind in Wasser praktisch unlöslich. Sie wurden daher mit alkoholischem Kali verseift. In 5 ccm Wasser wurden 6 g Kaliumhydroxyd gelöst und 9 g Ester und 2 ccm Alkohol hinzugesetzt. Nach 2—3 Minuten Erwärmung auf dem Wasserbade hatten sich unter Aufsieden die beiden Schichten miteinander gemischt. Nach einer Stunde war die Hydrolyse als vollendet anzusehen. (Ein besonderer Versuch zeigte, daß nach einer Stunde 99,8% der Ester verseift sind.) Zu langes Erhitzen hat Braunfärbung zur Folge.

Die alkalische Lösung der Kaliumsalze wurde verdünnt und mit Schwefelsäure neutralisiert. Für jedes hundertstel Mol (2,9 g) der hydrolysierten Ester wurde ein hundertstel Mol Strychninsulfat [8,74 g $(\text{Str})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] in so viel warmem Wasser gelöst, daß das Volumen der beiden Lösungen 125 ccm betrug. Unter ständigem Umrühren und je nach der Zunahme der Fällung des Salzes wurde die Strychninsulfatlösung zu der erwärmten Lösung der Kaliumsalze der Thiodiisovaleriansäuren zugesetzt. (Wenn die ganze Menge des Strychninsulfats auf einmal zugegeben wird, oder wenn die Lösungen nicht warm sind, kann es vorkommen, daß zusammen mit dem erwarteten

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 263

Salz auch größere Mengen des Salzes einer aktiven Säure ausfallen.) Nach einer Stunde wurde die Fällung (I) von der noch warmen Mutterlauge (II) durch Absaugen getrennt und mit einigen ccm Wasser gewaschen. Das Strychninsalz wurde mit seinem 5-fachen Gewicht warmen Wassers zusammengerührt und mit einem Überschuß von Ammoniak zerlegt; die Mutterlauge des ausgefällten Strychnins, eine Lösung von Ammoniumsalzen und Ammoniak wurde eingeengt und mit Schwefelsäure versetzt. Aus je 1 g Ester wurden rund 0,50 g Säure vom Schmp. 133—134° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus der 40—50-fachen Menge Wassers (10 ccm Wasser für jedes Gramm Strychninsalz) wird die Säure in reinem Zustande gewonnen. Schmp. 136—137°. Die Mutterlauge dürfen nicht zu weit eingeengt werden, weil das Strychninsalz immer von kleinen Mengen Salz einer aktiven Säure begleitet ist.

I. Aus 13,5 g Ester wurden 35,0 g lufttrocknes Strychninsalz erhalten und hieraus 6,9 g Säure vom Schmp. 136° oder 64% der aus der ganzen Estermenge berechneten Ausbeute. Die Mutterlauge (25 ccm) zeigte im 1 dm-Rohr $\alpha = -1^{\circ}21'$.

II. 14,8 g Ester gaben 35,2 g Strychninsalz und 7,15 g Säure vom Schmp. 136°, oder 60% der berechneten Menge, und 15 ccm Mutterlauge mit $\alpha = -1^{\circ}7'$.

Eine 0,3-prozent. wäßrige Lösung der reinen Säure zeigte im 2 dm-Rohr keine merkbare optische Aktivität.

Später wird gezeigt werden, daß diese Säure die Meso- α -thiodiisovaleriansäure ist; und da daraus die Racemform gut erhältlich ist, ist es fraglich, ob es ökonomisch ist, die Mutterlauge (II. oben) des Strychninsalzes weiter zu verarbeiten; dies um so weniger, als man manchmal überhaupt nichts von der erwarteten Säure daraus erhält.

Vor der Entdeckung der Umwandlungsmöglichkeit der Mesosäure in Racemsäure wurde jedoch die Racemsäure nur aus den Mutterlauge des Strychninsalzes gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde das Strychnin ausgefällt, die Lösung eingeengt, angesäuert und mit Äther extrahiert. Die beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Säure wurde in Wasser gelöst — ungefähr 10 ccm warmes Wasser für jedes Gramm hydrolysierten Esters; beim Abkühlen entstand entweder ein trotz aller Bemühungen unkrystallinisch bleibendes Öl oder eine

Krystallmasse. Diese enthielt entweder die später als Racem- α -thiodiisovaleriansäure beschriebenen Prismen, und zwar bis zu 0,05 g wasserfreie Säure pro Gramm Ester oder Nadelbüschel einer schwerer löslichen Säure, die die ganze Lösung durchsetzten. Von dieser Säure wird bis zu 0,06 g pro Gramm Ester erhalten. In jedem Fall bekommt man nur einen kleinen Teil der ganzen Säuremenge in krystallinischem Zustande, denn bald scheiden sich auch Öltropfen aus. Das Auftreten der letzteren Säure ist weder überhaupt, noch gar der Menge nach mit Sicherheit vorauszusehen; gewöhnlich krystallisiert die Racem- α -thiodiisovaleriansäure und auch diese in wechselnder Ausbente.

Bei ihrem ersten Auftreten (dritte oder vierte Synthese) betrachtete ich die schwerer lösliche Säure nur als Verunreinigung, und da sie oft nur in winzigen Mengen vorkam, wurde ihre Isolierung versäumt. Äquivalentgewicht und Schwefelgehalt, sowie der Siedepunkt des Esters haben aber auch diese Säure als eine Thiodiisovaleriansäure charakterisiert. Ihre optische Indifferenz spricht gegen die Annahme, daß die Säure die symmetrische Thiodimethyläthylglykolsäure ist, die ja optisch aktiv sein sollte.¹⁾ Es bleibt für sie also nur die Konstitution der Methyläthylisopropylthiodiglykolsäure übrig (Formel II, S. 261).

Durch Oxydation der Säure nach der S. 299 beschriebenen Methode wurde ein Bariumsalz mit 7H₂O erhalten, also von derselben Zusammensetzung wie das Bariumsalz der Racem- α -sulfonddiisovaleriansäure. Diese und andere Umstände lassen ihre Untersuchung als sehr interessant erscheinen. Die Arbeiten zur Bestimmung ihrer Konstitution werden daher fortgesetzt.

Meso- α -thiodiisovaleriansäure.

Die durch Hydrolyse der Ester der Thiodiisovaleriansäuren erhaltene Lösung enthält nach voriger Seite mindestens 60–65% einer α -Thiodiisovaleriansäure vom Schmp. 136°. Diese Säure muß eine symmetrische Diisopropylthiodiglykolsäure (I, S. 261) sein, denn die anderen hier auftretenden Säuren dürften, sogar bei quantitativen Ausbeuten, höchstens halb so viel ausmachen. Ein Versuch, die Säure durch Umkrystallisieren des ausgefallten Strychninsalzes in aktive Komponenten zu zerlegen, zeitigte

¹⁾ Vgl. Fußnote 4 S. 250.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren, 265

nur die unveränderte Säure vom Schmp. 136°. Dasselbe Resultat wurde bei einem Spaltungsversuch mit Brucin erhalten. Durch Erhitzen lagert sich diese Säure teilweise in die schon früher erwähnte vom Schmp. 115—116° um. Die letztere Säure läßt sich bequem in aktive Komponenten zerlegen. Gemäß der Theorie von van't Hoff-Le Bel ist also die bei 136° schmelzende Säure mit dem schwer löslichen Strychninsalz Meso- α -thiodiisovaleriansäure.

Analyse der Mesosäure $C_{10}H_{18}O_4S = 234,2$:

0,1412 g verbrauchten 12,04 ccm 0,1007-n-Ba(OH)₂.

0,1897 g gaben 0,1396 g BaSO₄.

0,1996 g „ 0,8740 g CO₂ und 0,1859 g H₂O.

	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	116,5	13,73	51,10	7,62
Ber.	117,1	13,69	51,24	7,75

Löslichkeit in Wasser: Eine bei 25° gesättigte Lösung ist 0,41 prozentig oder 0,018-molar und eine bei 17° gesättigte 0,35 prozentig oder 0,015-molar. Bei 80—90° kann die Säure in ihrem 40fachen Gewicht Wasser gelöst werden. Beim Abkühlen krystallisiert sie in Prismen, beim Abdunsten in sechseitigen Tafeln.

Die Konstante der primären Dissoziation der Säure ist von Larsson zu $K = 0,032$ gefunden worden (Tab. 1, S. 276).

Salze der Mesosäure.

Ein saures Kaliumsalz ließ sich durch Versetzen einer Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Säure nicht gewinnen; Äquivalentgewicht und Schmelzpunkt der ausgeschiedenen und umkrystallisierten Krystalle zeigten, daß diese aus der reinen Säure bestanden.

Die neutralen Kalium- und Natriumsalze sind in einem Bruchteil ihres Gewichtes an Wasser löslich.

Das neutrale Magnesiumsalz, aus 1,17 g Säure und Magnesiumcarbonat bereitet, fing beim Abdunsten auf dem Wasserbade bei einem Gewicht der Lösung von 14 g an zu krystallisieren. Nach dem Erkalten ging das Salz wieder in Lösung, um sich bei einem Gewicht der Lösung von 6,5 g bei Zimmertemperatur erneut abzuscheiden.

Das neutrale Bariumsalz wird beim Eindunsten der Lösung in schmalen, wahrscheinlich vierseitigen Prismen erhalten.

Analyse von $\text{Ba}(\text{OCO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

0,2356 g Salz wurden im Exsiccator über Schwefelsäure nicht leichter, verloren aber im Trockenschrank bei $100-110^\circ$ 0,0175 g; über Nacht mit der Luft in Berührung wog das Salz wieder 0,2355 g.

0,1680 g Salz gaben 0,0963 g BaSO_4 .

	% H_2O	% Ba
Gef.	7,44	33,74
Ber.	8,89	33,88

Löslichkeitsbestimmung: Die bei $16,7^\circ$ gesättigte Lösung ist 2,2 prozentig oder 0,054-molar.

Die neutralen Calcium- und Strontiumsalze haben ungefähr dieselbe Löslichkeit wie das Bariumsalz.

Das neutrale Kupfersalz fällt aus einer Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat als blaugrüne Masse, die sich unter der Mutterlauge über Nacht in große, durchsichtige blaue, an der Luft verwitternde Krystalle umwandelt. Im Exsiccator änderte die Substanz unter Wasserverlust (etwa 8%) nochmals ihre Farbe, und zwar in Hellgrün.

Das neutrale Silbersalz ist schwer löslich und im diffusen Tageslicht ziemlich beständig.

Das neutrale Strychninsalz wurde zur Abscheidung der Säure sowie auch bei dem Versuch, die Säure zu zerlegen, benutzt; es fällt aus warmem Wasser in kurzen Prismen aus.

Analyse $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_2)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} (?)$:

0,4944 g Salz gaben 0,1182 g BaSO_4 .

0,3111 g wurden im Trockenschrank bis $95-100^\circ$ erhitzt. Nach 20 Minuten schmolz das Salz und hatte da 0,0182 g an Gewicht verloren. Bei längerem Erhitzen bei dieser Temperatur trat teilweise Verkohlung ein.

0,7020 g Salz wurden während 12 Stunden bei $70-80^\circ$, wobei sie sich verflüssigten und wieder fest wurden, 0,0416 g leichter; nach weiteren 4 Stunden bei $80-90^\circ$ betrug der Verlust 0,0428 und nach nochmals 12 Stunden bei $80-90^\circ$ insgesamt 0,0436 g. Im Exsiccator wird das Salz jeden Tag etwa 0,25% leichter, scheint dabei jedoch Spuren von Schwefelsäure aufzunehmen, denn 0,5568 g, die im Exsiccator während 3 Tagen 0,0039 g leichter geworden waren, wogen, einen Tag an der Luft aufbewahrt, 0,5577 g.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 267

	% H ₂ O		% S
Gef.	5,86	6,21	3,28
Ber. für 4(8)H ₂ O	7,40	(5,85)	3,29 (3,35).

Die Löslichkeit in Wasser ist bei Zimmertemperatur 0,18 g und bei 80—90° 0,6 g in 100 ccm.

Das neutrale Brucinsalz wurde auch zu einem Spaltungsversuch benutzt. 1,17 g Säure und 4,66 g Brucin wurden in 200 ccm Wasser von 70—80° gelöst. Bei langsamem Abkühlen und ständigem Impfen (mit Krystallen von einem Vorversuch) trat Krystallisation bei 60° ein. Nach einigen Stunden wurde die Krystallmasse, 4,35 g luftgetrocknetes Salz, abgesaugt. Das Salz wurde zweimal aus dem 30—40-fachen Gewicht Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlauge des zweimal umkrystallisierten Salzes, 77 ccm, hinterließ beim Eindunsten 0,449 g lufttrockenes Salz; somit lösen sich bei etwa 15° C ungefähr 0,6 g Salz in 100 ccm Wasser.

Analyse des Salzes (C₂₃H₂₈O₄N₂)₂C₁₀H₁₀O₄S, 8H₂O:
 0,3937 g Salz verloren im Exsiccator 0,0482 g.
 0,6683 g Salz gaben 0,1318 g BaSO₄.

	% H ₂ O	% S
Gef.	12,24	2,73
Ber.	12,85	2,75.

Aus dem zweimal umkrystallisierten Salz wurde die Säure freigemacht; sie hatte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 136° und zeigte in 0,3 procent. Lösung im 2 dm-Rohr kein merkbares Drehungsvermögen.

Das neutrale Salz mit 1- α -Phenäthylamin¹⁾ trocknete in Wasserlösung ein, ohne während 8 Monaten zu krystallisieren.

Neutraler Äthylester. Eine Lösung von 7,1 g (0,03 Mol) Säure in 11 g absolutem Alkohol (eine annähernd gesättigte Lösung) wurde bei 18—20° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wonach die Lösung in einem gut verschlossenen Kölbchen während anderthalb Tage bei 20—30° C gehalten wurde. Der Ester wurde mit 300 ccm Wasser ausgefällt, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, in Äther aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp.₁₈ 160—162°. Ausbeute 7,0 g; also 81% der theoretischen.

¹⁾ Vgl. S. 254.

Analyse von $(C_3H_5OCOC_2H_5)_2S$:
 0,2859 g Ester gaben 0,1900 g $BaSO_4$.
 Gef. 11,05. Ber. 11,05 % S.

2,28 g wurden verseift (nach S. 262). Die wäßrige Lösung der Säure schied 1,60 g Mesosäure (ber. 1,84 g) ab; bei einem Volumen von 6 ccm war die Mutterlauge in bezug auf Racemsäure übersättigt. Beim Impfen krystallisierten nämlich 0,10 g krystallwasserhaltige Racemsäure aus (siehe unten). Die Umwandlung der Meso- in die Racemform ist während des eine Stunde lang dauernden Erhitzens mit Kaliumhydroxyd und der Destillation vor sich gegangen.

Ein Versuch zur Darstellung des Amids durch Auflösen des Esters in alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur und einwöchigem Erwärmen auf $30-40^\circ$ mit geringem Überdruck von Ammoniak mißlang.

Racem- α -thiodiisovaleriansäure.

Außer der oben beschriebenen Meso-Thiodiisovaleriansäure wurden noch zwei andere Säuren, freilich nur in kleinen Mengen, erhalten (S. 263). Davon ist die in Wasser am leichtesten lösliche ebenfalls eine symmetrische Diisopropylthiodiglykolsäure, denn sie kann auch durch Erhitzen der eben beschriebenen Mesosäure erhalten werden. Sodann ist sie eine Racemsäure, da sie sich über das neutrale Brucin-, Strychnin- und l - α -Phenäthylaminsalz zerlegen läßt.

Herstellung aus der Mesosäure.

Vorversuch. In vier Probierröhrchen wurden je ungefähr 0,5 g Mesosäure eingewogen. Die Röhrchen wurden in einem Schwefelsäurebad von $204-206^\circ$ ¹⁾ während 15-60 Minuten erhitzt. Der Inhalt jeder Röhre wurde dann in 2,5 ccm 4-n-Kaliumhydroxyd gelöst und ein paar Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Neutralisieren wurde mit der berechneten Menge Strychninsulfat gefällt.

In der folgenden Tabelle bedeutet g die in jeder Röhre abgewogene Menge Säure, Z die Zeit des Erhitzens in Minuten, ccm die Anzahl Kubikzentimeter zugesetzter Strychninsulfatlösung (6,1 g Strychnin in 106 ccm Lösung enthaltend), Str die ausgefällte Menge Strychninsalz und K das Gewichtsverhältnis des ausgefällten Strychninsalzes zur erhitzten Säure.

¹⁾ Bei einem Vorversuch in kochendem Xylol (140°) wurde durch 10-stündiges Erhitzen keine Umwandlung erhalten.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 269

g	Z	ccm	Str	K
0,566	15	28,3	1,621	2,86
0,618	30	31,0	1,618	2,82
0,457	45	22,8	1,195	2,62
0,511	60	28,5 ¹⁾	1,316	2,57

Aus der Tabelle geht hervor, daß schon nach 30 Minuten das Gleichgewicht erreicht ist. Aus dem Zahlenwert von *K* kann nicht die Lage des Gleichgewichts von der Umwandlung Meso- \leftrightarrow Racemsäure berechnet werden, weil sicher in dem ausgefallten Strychninsalz auch von dem Salz der aktiven Säure enthalten ist.

11,72 g (0,1 g-Äquiv.) Meso-Thiodiisovaleriansäure wurde in einem Erlenmeyerkölbchen während einer guten halben Stunde im Schwefelsäurebad auf 200—210° erhitzt; dabei trat spurenweise Zersetzung ein, denn die flüssige Säure färbte sich gelblich und bekam einen widerlichen Geruch.²⁾ Wenn man die flüssige Masse ruhig erkalten läßt, erhält man eine harzige Masse, die bei der Krystallisation den Kolben zersprengt, und sich, wenn nicht zerkleinert, nur langsam lösen läßt. Darum wurde die noch dickflüssige Masse in heißes, nicht allzu starkes Kaliumhydroxyd gegossen. (Um event. gebildete Anhydride aufzuspalten, wurde immer die Säure in alkalischer Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.) Aus der neutralisierten und zu einigen 100 ccm verdünnten Lösung wurde in schon beschriebener Weise (S. 262) die Meso-Thiodiisovaleriansäure mittels ihres Strychninsalzes abgeschieden. Doch wurde nur 0,060 g-Äquiv. oder sechs Zehntel der für die angewandte Säuremenge berechnete Menge Strychninsulfat in 400 ccm warmen Wassers angewandt, und die aus der Mutterlauge des Strychninsalzes freigemachte Racemsäure wurde dann in der gleichen Menge Wasser wie die Mesosäure gelöst.

11,72 g nicht umkrystallisierte Mesosäure, Schmp. 133 bis 134°, ergaben 4,65 g Mesosäure, Schmp. 133—134°, sodann 4,8 g wasserfreie Racemsäure, Schmp. 116—117°, und außerdem optisch aktive Mutterlauge. Diese letzteren wurden von verschiedenen Krystallisationen vereinigt; sie lieferten bei erneutem Ausfällen noch 0,48 g Mesosäure als Strychninsalz und

¹⁾ Anstatt 25,5.

²⁾ Gasentwicklung konnte nicht bemerkt werden.

0,40 g wasserfreie Racemsäure vom Schmp. 115—116°. Alles in allem wurden also 5,13 g Mesosäure zurückgewonnen; von den restlichen 6,59 g Mesosäure sind 5,21 g als wasserfreie Racemsäure gewonnen worden; das entspricht einer Ausbeute von 79%.

Von der angewandten Mesosäure sind 43,8% zurückgewonnen und 44,4% als Racemsäure isoliert worden; somit ist bei einer Temperatur von 200—205° die Geschwindigkeit der Umwandlung von Racem- in Mesosäure gleich der der Meso- in Racemsäure.

Die Racem- α -thiodiisovaleriansäure wurde anfangs ohne Krystallwasser erhalten; nach einigen Monaten trat aber eine krystallwasserhaltige Form auf und diese wurde dann die vorherrschende. Aus warmer konzentrierter Lösung kann man jedoch beim Abkühlen durch Impfen die krystallwasserfreie Form, sechsseitige Prismen, immer wieder erhalten. Dagegen entsteht beim Abdunsten bei Zimmertemperatur immer die krystallwasserhaltige Säure in schönen, oft zentimeterlangen Prismen. Schmelzpunkt der reinen wasserfreien oder entwässerten Säure 117,5—118°.

Die krystallwasserhaltige Racemsäure krystallisiert aus einer übersättigten Lösung bedeutend schneller als die wasserfreie und als die Mesosäure, sie wird auch viel leichter durch Umkrystallisieren in reinen Zustand übergeführt.

Analyse von $(\text{HOCO.C}_4\text{H}_9)_2\text{S}, 2\text{H}_2\text{O}$:

0,1649 g Säure verloren bei 40°	0,0217 g.		
0,0820 g „	verbrauchten	5,85 ccm	0,1040-n-Ba(OH) ₂ .
	Äquiv.-Gew.	% H ₂ O	
Gef.	184,8	13,16	
Ber.	135,1	13,33.	

Analyse von $(\text{HOCOC}_4\text{H}_9)_2\text{S}$:

0,1215 g Säure	verbrauchten	0,1030 ccm	0,1007-n-Ba(OH) ₂ .	
0,1471 g „	gaben	0,1474 g	BaSO ₄ .	
0,2032 g „	„	0,3762 g	CO ₂ und 0,1378 g H ₂ O.	
	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	117,1	13,76	50,49	7,59
Ber.	117,1	13,69	51,24	7,75.

Löslichkeit der krystallwasserhaltigen Säure in Wasser.
Die bei 25° gesättigte Lösung ist 0,370 prozentig oder

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 271

0,0187-molar; die bei 17° gesättigte 0,380 prozentig oder 0,0121-molar.

Das elektrische Leitvermögen ist von Larsson gemessen und die Konstante der primären Dissoziation zu $K = 0,044$ gefunden worden (Tab. 2, S. 276).

Salze.

Saures Kaliumsalz. 0,75 g Säure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und darin noch 0,75 g Säure aufgelöst. Bei einem Volumen von 30 ccm krystallisierte das Salz nicht, sondern erst bei weiterem Abdunsten. Aber schon das zuerst ausgeschiedene Salz zeigte ein zu geringes Äquivalentgewicht und durch mehrmaliges Krystallisieren wurde unschwer die reine Racemsäure gewonnen; ein saures Kaliumsalz existiert somit auch hier nicht.

Die neutralen Kalium- und Natriumsalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Kaliumsalz sogar hygroskopisch.

Das neutrale Magnesiumsalz kann nur als ein weißes Pulver erhalten werden. Die Löslichkeit bei Zimmertemperatur beträgt 20—25 g in 100 ccm Wasser.

Das neutrale Bariumsalz wurde durch Neutralisation der Racemsäure mit Bariumhydroxyd erhalten; es krystallisiert beim Abdunsten in schönen Nadeln. Die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist ungefähr 2 prozentig.

Analyse des Salzes $\text{Ba}(\text{OCC}_4\text{H}_9)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

0,1940 g Salz gaben 0,1118 g BaSO_4 .

0,2228 g Salz wurde bei 110° um 0,0192 g leichter.

	% Ba	% H_2O
Gef.	33,77	8,64
Ber.	33,87	8,89

Das neutrale Kupfersalz wurde mit Kupfersulfat aus einer Lösung des Kaliumsalzes als blaugrünes Pulver ausgefällt, dessen Farbe im Exsiccator über Schwefelsäure unter Wasserverlust in Grün überging.

Das neutrale Silbersalz ist schwer löslich und im diffusen Tageslicht ziemlich beständig.

Optisch aktive α -Thiodiisovaleriansäuren.

Um die Racem- α -thiodiisovaleriansäure zu zerlegen, wurden gleichzeitig Salze mit den Alkaloiden Strychnin, Brucin und

Cinchonin und mit 1- α -Phenäthylamin¹⁾ hergestellt. Die sauren Salze des Strychnins und Brucins sowie das eine hergestellte Cinchoninsalz (aus 2 Mol Base auf 1 Mol Säure) fielen aus wäßriger Lösung ölförmig aus. Daß das neutrale Strychninsalz zerlegend wirkte, zeigte sich schon bei dem Isolieren der Mesosäure, indem ein Teil der linksdrehenden Säure zusammen mit dem Strychninsalz der Mesosäure ausfiel. — Ein Spaltungsversuch ließ jedoch erkennen, daß auch das Strychninsalz der rechtsdrehenden Form von großer Krystallisationsfähigkeit und von nicht viel größerer Löslichkeit als das der linksdrehenden Form ist. Wesentlich günstigere Verhältnisse treten bei den aktiven Phenäthylaminen und beim Brucin auf.

Zerlegung mittels der optisch aktiven Phenäthylamine.

0,113 g 1-Phenäthylamin und 0,218 g wasserfreie Racem-säure wurden in 20 ccm warmen Wassers gelöst. Das saure Salz krystallisierte wasserfrei in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 180°, 0,15 g Salz und 4,5 ccm Mutterlauge. Diese letzte zeigte im 0,5 dm-Rohr $\alpha_D = + 1^\circ 30'$. Da das Ion des 1- α -Phenäthylamin keine nennenswerte Drehung besitzt²⁾, entspricht diesem Betrag eine spezifische Drehung $[\alpha]_D$ von ungefähr + 130° für das einwertige Ion der Säure.

Somit lassen sich die aktiven Formen im reinen Zustande mittels der α -Phenäthylamine darstellen, da aber diese Base längere Zeit hindurch nicht erhältlich war und inzwischen die beiden aktiven Formen der Säure über die Brucinsalze bald hergestellt waren, sind die oben erwähnten Versuche nicht weiter verfolgt worden.

Zerlegung mittels Brucin.

Neutrales 1- α -thiodiisovaleriansaures Brucin. 4,68 g (0,02 Mol) krystallwasserfreie Racem- α -thiodiisovaleriansäure und 18,62 g (0,04 Mol) Brucin wurden in 600 ccm Wasser von 70—80° gelöst. Nach dem Filtrieren trat sogleich Krystallisation ein, und schon nach ein paar Stunden konnte die

¹⁾ Siehe Note 1 S. 254.

²⁾ Nach Lovén.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 273

Krystallmasse, fast mikroskopisch kleine Prismen, abgesaugt werden. Dieses Salz sei mit (l), die Mutterlauge mit (d) bezeichnet. Bei Versuchen aus (d) durch längeres Stehenlassen und weiteres Abkühlen mehr von (l) zu erhalten, schied sich regelmäßig ein Salz von ganz anderem Aussehen ab: zentimeterlange, gebogene und haarförmige Krystalle. Wenn dieses Salz schon vor dem Absaugen des Salzes (l) auftrat, wurde entweder sehr schnell abgesaugt oder das Ganze wieder erwärmt und alles in Lösung gebracht. Das auskrystallisierte Salz (l) wurde bei 30—40°, wobei es sein Krystallwasser verliert, getrocknet und wog dann 10,9 g. Es wurde fünfmal umkrystallisiert, jedesmal aus dem 30-fachen Gewicht Wasser. Hierdurch verringerte sich die Menge auf 5,3 g und der Schmelzpunkt stieg von 170—171° bis auf 174—175°. Durch systematisches Eindunsten und Umkrystallisieren wurden aus den Mutterlauge noch 2,8 g wasserfreies Salz vom Schmp. 174 bis 175° erhalten. Aus der Konzentration der reinsten Mutterlauge konnte die Löslichkeit zu 0,28 g krystallwasserhaltiges Salz ($8H_2O$) in 100 ccm Lösung bei 10° bestimmt werden. Bei dieser Temperatur ist die Zerlegung durchgeführt. Bei 25° C beträgt die Löslichkeit desselben Salzes 1,08 g.

Analyse des zur Zerlegung benutzten Salzes ($C_{23}H_{26}N_2O_4$) $_2$ $C_{10}H_{16}O_4S$, $8H_2O$ (= 1166,8).

0,7341 g Salz verloren bei 40° 0,0902 g.

0,4514 g bei 40° getrocknetes Salz gaben 0,1024 g $BaSO_4$.

	% H_2O	% S in wasserfreiem Salz
Gef.	12,29	3,12
Ber.	12,35	3,14 .

Als eine Lösung dieses Brucinsalzes bei einer Temperatur von + 6° C eindunstete, entstanden große, ganz durchsichtige Krystalle. Nach Zusatz von ein paar Centigramm lufttrockenen Salzes (mit $8H_2O$) wandelten sich diese über Nacht in lange, klare, glänzende Prismen um. Die Krystallmasse wurde auf einem Filter gesammelt und zwischen Fließpapier vorsichtig abgepreßt. Die größten Krystalle wurden für die Analyse ausgesucht.

Analyse vom Salze (Br) $_2$ $C_{10}H_{16}O_4S$, $14H_2O$ (= 1274,9):

0,2778 g Salz verloren an der Luft bei 16—18° 0,0245 g, im Exsiccator weitere 0,0802 g.

Gewichtsverlust in Prozenten bei Abgeben von

	6H ₂ O	14H ₂ O
Gef.	8,82	19,69
Ber.	8,48	19,78.

1- α -Thiodiisovaleriansäure. Die beiden Brucinsalzmengen — 5,3 und 2,8 g — wurden mit Wasser, Schwefelsäure und Äther versetzt und kräftig geschüttelt. Von dem Brei der Brucinsulfatfällung ließ sich die Ätherlösung der Thiodiisovaleriansäure leicht abheben. Nach nochmaligem Extrahieren wurden die Säuremengen in 100 bzw. 50 ccm Wasser gelöst, worauf beim Abkühlen und Abdunsten 1,04 bzw. 0,52 g krystallwasserfreie Säure vom Schmp. 81,0—81,5° erhalten wurden.

0,0702 g Säure in 15,00 ccm Wasser (0,02-molar) zeigte bei 20° im 2,0 dm-Rohr $\alpha_D = -1^\circ 11'$ und bei 25° $\alpha_D = -1^\circ 13'$; $[\alpha]_D^{25} = -126,5^\circ$ ¹⁾, $[M]_D^{25} = -298^\circ$.

Beim Eintrocknen der Mutterlauge wurden noch 0,1 g l-Säure vom Schmp. 81° und $[\alpha]_D^{25} = -126^\circ$ gewonnen. Die 1- α -Thiodiisovaleriansäure wird also aus der Racemform zu mehr als 70% der Theorie erhalten.

Titration: 0,1032 g l-Säure verbrauchten 8,52 ccm 0,1030-n-Ba(OH)₂; Äquiv.-Gew. gef. 117,5, ber. 117,1.

Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde noch eine neue Bodensubstanz erhalten, die sich als krystallwasserhaltige l-Säure erwies. Beim Umkrystallisieren schied sich diese Form in mehreren zentimeterlangen Stäbchen ab.

Analyse von (HOCOC₄H₉)₂S, 2H₂O:

0,3352 g Säure verloren bei 40° 0,0452 g.
0,1544 g Säure verbrauchten 10,96 ccm 0,1040-n-Ba(OH)₂.

	% H ₂ O	Äquiv.-Gew.
Gef.	13,49	185,6
Ber.	13,38	185,1.

Löslichkeit. Die bei 25° gesättigte Lösung ist 1,04 prozentig oder 0,0385-molar.

Neutrales d- α -thiodiisovaleriansaures Brucin. Die Mutterlauge (d) S. 273 des 1-thiodiisovaleriansauren Brucins enthält fast nur das Brucinsalz der d-Säure; wengleich sie bezüglich dieses Salzes übersättigt ist, so krystallisiert das

¹⁾ Für krystallwasserfreie Säure.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 275

Salz doch daraus nur sehr langsam. Im reinen Zustande wurde es folgendermaßen erhalten. Die Lösung (d) wurde auf 200—300 ccm eingeengt, wobei aus der erkalteten Flüssigkeit in einem Falle durch Impfen mit reinem l-Salz noch kleine Mengen dieses Salzes erhalten werden konnten. Die Lösung wurde dann durch weiteres Eindunsten bei ungefähr 25—30° zur Krystallisation gebracht und wandelte sich dabei allmählich in einen Kuchen von verfilzten Haaren um. So entstanden 8,5 g bei 40° getrocknetes Salz und 150 ccm Mutterlauge. Das Salz wurde viermal aus dem 15 fachen Gewicht Wasser umkrystallisiert. Schon bei dem zweiten Umkrystallisieren bildeten sich lange, schöne, stark lichtbrechende Prismen. Die Salzmenge reduzierte sich dabei zu 3,4 g. Aus der Konzentration der reinsten Mutterlauge wurde die Löslichkeit zu 1,5 g wasserfreies Salz in 100 ccm bei 25° bestimmt.

Analyse des bei 40° getrockneten Salzes (B₁), C₁₀H₁₈O₄S: Im Exsiccator verliert es nicht an Gewicht. 0,4899 g Salz gaben 0,1094 g BaSO₄; gef. 3,11, ber. 3,14% S.

d- α -Thiodiisovaleriansäure. 0,55 g aus dem reinen Brucinsalze erhaltene d-Säure hatte den Schmp. 80,5—81° und eine Säure aus der letzten Mutterlauge des Brucinsalzes 80—81°. Die d-Säure wurde sowohl in krystallwasserfreier Form wie auch mit 2H₂O erhalten.

I. 0,1758 g krystallwasserfreie Säure in Wasser zu 15,00 ccm gelöst, zeigte im 1 dm-Rohr bei 18° $\alpha_D = +1^\circ 31'$; $[\alpha]_D^{18} = +129^\circ$; $[M]_D^{18} = +302^\circ$ in 0,05-molarer übersättigter Lösung.

II. 0,0878 g in Wasser zu 15,00 ccm gelöst, zeigte bei 18° im 2,2 dm-Rohr $\alpha = +1^\circ 38'$; $[\alpha]_D^{18} = 127^{\circ 1)}$; $[M]_D^{18} = 297^\circ$ in 0,025-molarer Lösung.

III. Von der Lösung II wurden 14 ccm mit 0,6 ccm 4-n-Kaliumhydroxyd und 0,6 ccm von Lösung I versetzt, also eine 0,025-molare alkalische Salzlösung erhalten. Sie zeigte im 2,2 dm-Rohr $\alpha_D = +1^\circ 33'$; $[\alpha]_D^{18} = +120^\circ$; $[M]_D^{18} = +282^\circ$ für die vollständig dissoziierte Säure.

Eine bei 17° annähernd gesättigte Lösung der d-Säure mit der Drehung im 2,2 dm-Rohr $[\alpha]_D^{18} = 1^\circ 43'$ wurde 15 Stunden lang auf 100° erhitzt. Ohne daß das Volumen sich geändert hätte, betrug nach dem Abkühlen die Drehung

¹⁾ Für krystallwasserfreie Säure.

im 2,2 dm-Rohr $[\alpha]_D^{20} = 1^\circ 38'$ und nach erneutem Erhitzen während 15 Stunden $[\alpha]_D^{20} = 1^\circ 30'$. Bei der Siedetemperatur des Wasser tritt also eine langsame Racemisation der freien Säure ein. In schwach alkalischer Lösung verläuft die Racemisation langsamer, das Drehungsvermögen sank von $4^\circ 57'$ auf $4^\circ 42'$ in 20 Stunden bei 100°C .

Überraschend ist, daß die Racem- und die aktiven Formen der α -Thiodiisovaleriansäure sowohl ohne wie mit leicht abgebarem Krystallwasser auftreten, während weder die Mesoform noch die Homologen mit Wasser krystallisieren.¹⁾

Noch bemerkenswerter ist die geringe Ausbeute an Racem-säure bei der Synthese. Bedenkt man, daß nach dem Versuche S. 268 bei der Destillation und dem Verseifen ungefähr 10% der Estermenge verloren gehen und 5% der Mesoform in die Racemform übergehen, und daß der wohl nicht ganz reine Ester aus einem Gemenge besteht, das außer den behandelten Meso- und Racemformen auch noch andere Thioisovaleriansäureester enthält, so muß angenommen werden, daß ursprünglich ungefähr 10 mal so viel Meso- als Racem-säure gebildet wird. Und doch liegt bei 200° das Gleichgewicht so, daß beide Formen in gleicher Menge vorhanden sind (S. 270).

Die Dissoziationskonstanten.

Über die Bedeutung von V , μ_v und K vgl. S. 268.

Tabelle 1.

Mesosäure.

V	μ_v	K
80	54,0	0,0319
160	74,5	0,0325
320	101,2	0,0330
$K = 0,032$		

Tabelle 2.

Racem-säure.

V	μ_v	K
80	62,2	0,0485
160	85,0	0,0489
320	114,3	0,0443
640	152,8	0,0468
$K = 0,044$		

e) Zusammenfassung.

Die bis jetzt bekannten Säuren der α -Thiodifettsäurereihe sind erwartungsgemäß in ihren Eigenschaften nur wenig von-

¹⁾ Die Thiodiisobuttersäure krystallisiert doch mit einem H_2O . Dies. Journ. [2] 33, 107 (1886).

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 277

einander verschieden. Eine allgemeine Zusammenstellung ihrer Eigenschaften kann daher unterbleiben. Schon auf S. 249 sind die Herstellungsmöglichkeiten der verschiedenen Säuren behandelt worden. Regelmäßigkeiten in der graduellen Änderung der physikalischen Konstanten lassen sich nur bei dem molekularen Drehungsvermögen der aktiven Formen der Säuren mit unsymmetrischen Kohlenstoffatomen nachweisen. Dagegen ändern sich die Schmelzpunkte und die Löslichkeiten ganz unregelmäßig.

In der nachstehenden Tabelle sind die primären Dissoziationskonstanten der verschiedenen Säuren, mit 100 multipliziert, unter K , das molekulare Drehungsvermögen der aktiven Säuren in reiner wäßriger 0,03-molarer (und stärkerer) Lösung (M_1) und das molekulare Drehungsvermögen des zweiwertigen Ion (M_2) in abgerundeten Zahlen aufgeführt.

	K	M_1	M_2
Thiodiglykolsäure	0,049 ¹⁾		
Meso-Thiodilactylsäure	0,044		
Racem- "	0,049	340°	140° ²⁾
Meso-Thiodibuttersäure	0,044		
Racem- "	0,052	810°	195°
Meso-Thiodiisovaleriansäure	0,032		
Racem- "	0,044	300°	280°

Von den Säuren, die in Meso- und Racemform vorkommen, ist also immer die Racemsäure die stärkere. Das Dissoziationsvermögen ist nicht bei dem ersten Homologen am größten, sondern erreicht sein Maximum bei der Racem-Thiodibuttersäure. Die Werte der Konstanten für Meso- und Racemform sind ziemlich verschieden. Es ist möglich, daß dies in Zusammenhang mit den Andeutungen von Cis-trans-Isomerie steht, die vor allem bei dem letzten Homologen durch sterische Verhältnisse hervorgerufen sein dürfte.

¹⁾ Lovén, Ph. Ch. 13, 551 (1894); von Ostwald 0,048 gemessen, Ph. Ch. 3, 187 (1889).

²⁾ Der Drehungsbeitrag $[M]_D^{20} = -141^\circ$ ist in einmolarer wäßriger Lösung an der von Lovén [dies. Journ. [2] 78, 70 (1908)] hergestellten l-Säure vom Verfasser bestimmt worden.

Wie das molekulare optische Drehungsvermögen bei den freien Säuren abnimmt und für ihre Salze zunimmt, wird direkt ersichtlich.

Es verdient hier noch folgendes angeführt zu werden. Bei dem Arbeiten mit Säuren (oder Basen), die in verschiedenen inaktiven Formen vorkommen, zeigen sich oft die Salze derselben voneinander weniger verschieden in ihren Eigenschaften als die Säuren selbst. Es ist darum oft schwierig eine Methode auszufinden, die die Trennung der Formen voneinander ermöglichen. In der vorstehenden Abhandlung kommt eine Säure vor, die α -Thiodiisovaleriansäure, die durch ihre Metallsalze in ihren verschiedenen Formen nicht getrennt werden konnte. Durch Alkaloidsalze ist dies aber gelungen. Wenn man bedenkt, daß durch die Salzbildung mit einer optisch aktiven Base die Konfigurationen der Formen noch mehr verschieden werden, erscheint es plausibel, daß dieser Weg auch sonst Anwendung finden kann; so kann er bei der α -Äthyl- α - α_1 -thiodilactylsäure sogar zur Abscheidung der einen Racemform benutzt werden, ohne daß diese dabei zerlegt wurde.¹⁾

III. Racem- α -sulfoxydiisovaleriansäure.²⁾

Bei früherer Gelegenheit³⁾ habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß bei der Oxydation von α -Thiodilactylsäure mit Kaliumpermanganat zuerst die Sulfoxydipropionsäure und dann aus dieser die α -Sulfondipropionsäure entstände. Die Verschiedenheit der beiden Oxydationsgeschwindigkeiten könnte vielleicht die Möglichkeit gewähren, ob auf diese Weise die Sulfoxydipropionsäure darzustellen wäre.

Bei der Oxydation der höheren Homologen der α -Thiodilactylsäure, der Racem- α -thiodiisovaleriansäure, konnte auch wirklich als Nebenprodukt α -Sulfoxydiisovaleriansäure in beträchtlicher Menge erhalten werden⁴⁾:

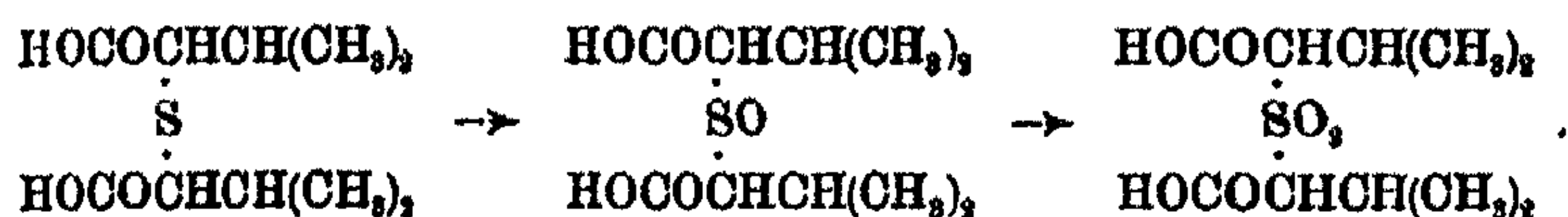
¹⁾ Von meinen Arbeiten über diese Säure werde ich baldigst berichten.

²⁾ In Svensk kemisk tidskrift 32, 107 (1920) ist die Säure kurz erwähnt worden.

³⁾ Ber. 54, 227 (1921).

⁴⁾ Vgl. S. 303.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 279



Um diese Säure zum Hauptprodukt zu machen, wurden folgende zwei Versuche angestellt:

I. 0,585 g (0,005 g Äquiv.) Racem- α -thiodiisovaleriansäure wurden mit Natriumhydroxyd neutralisiert und unter Einleiten von Kohlendioxyd tropfenweise mit 7,2 g (10% Überschuß) 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach 1½ Stunden wurde vom Mangansuperoxyd abgesaugt. Die Lösung wurde mit schwefliger Säure entfärbt, angesäuert und mit Äther extrahiert. Die hinterbleibende Säure wurde in 2,5 ccm Alkohol gelöst und 5 ccm Wasser zugesetzt. Bei teilweisem Verdunsten der Lösung krystallisierten 0,370 g Säure vom Schmp. 151 bis 152° aus. Aus der Mutterlauge wurden bei weiterem Verdunsten Substanzen mit zwei verschiedenen Krystallformen ausgeschieden.

II. 0,585 g Säure wurden mit Natriumhydroxyd neutralisiert, zuerst mit einer Lösung von 1 g krystallisiertem Magnesiumsulfat und dann mit 7,3 g (10% Überschuß) einer 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur versetzt. Nach 1½ Stunden wurde vom Mangansuperoxyd und Magnesiumhydroxyd abgesaugt¹⁾ und die Lösung wie oben aufgearbeitet.

Es wurde 0,40 g Säure vom Schmp. 152—152,5° oder 64% der Theorie erhalten.

Bei einem dritten Versuch, wo mit 2,34 g wasserfreier Racem-Thiodiisovaleriansäure nach II. gearbeitet wurde, erhielt man mit 13% Überschuß an Kaliumpermanganat (1,20 g) nur 1,53 g Sulfoxydiisovaleriansäure, d. h. 61% der Theorie.

Analyse: 0,1187 g Säure verbrauchten 8,75 ccm 0,1086 n-Bariumhydroxydlösung.

0,1695 g Säure gaben 0,1578 g BaSO₄.

0,2095 g „ „ 0,8693 g CO₂; 0,1346 g H₂O.

Für [HOCOCHCH(CH ₃) ₂] ₂ SO:				
	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	125,6	12,83	48,00	7,16
Ber.	125,1	12,82	48,08	7,25

¹⁾ Die braune Masse wurde für sich in schwefliger Säure gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther geschüttelt. Bei dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb kein Rückstand.

Da bei der Darstellung dieser Säure von Racem- α -thiodiisovaleriansäure ausgegangen war und die Meso- α -thiodiisovaleriansäure bei der Oxydation nicht dieselbe Sulfoxydiisovaleriansäure gibt, muß sie die Racemform besitzen.

Die Sulfoxydiisovaleriansäure krystallisiert in kleinen vierseitigen, quergestrichelten Prismen. Sie ist in Wasser schwer löslich. Ihr Bariumsalz konnte aus Wasser nicht krystallinisch erhalten werden.

Da die α -Sulfoxydiisovaleriansäuren für die vorliegende Untersuchung nicht den Hauptzweck bildeten, habe ich auch nur nebenher einen Versuch zur Darstellung der Mesosäure aus Meso- α -thiodiisovaleriansäure gemacht.¹⁾

Es wurden 0,585 g Meso- α -thiodiisovaleriansäure ebenso wie die Racemsäure bei dem Versuch II behandelt, die Temperatur aber bei ungefähr 0° C gehalten. Das extrahierte Oxydationsprodukt wurde in 8 ccm Wasser gelöst. Hieraus krystallisierten gleichzeitig zwei verschiedene Körper. Die Lösung wurde darum mit Bariumhydroxyd neutralisiert. Bei einem Volumen von 2—3 ccm schied sich eine gummiartige, klebrige Masse aus, die an das Bariumsalz der Racem-Sulfoxydiisovaleriansäure erinnerte. Etwas früher erschienen jedoch in der Lösung kleine Krystalle (Ba-Salz der Thiodiisovaleriansäure?). Möglicherweise war jene gummiartige Substanz das Bariumsalz der gewünschten Säure.

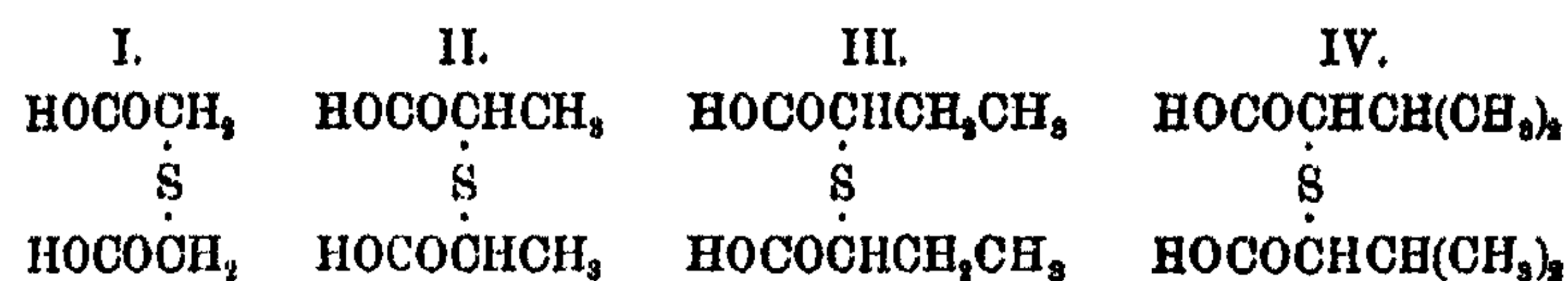
Aus dem, was ich am Anfang dieses Kapitels (S. 278) gesagt habe, folgt, daß bei der Oxydation der Racem- α -thiodiisovaleriansäure das zweite Sauerstoffatom wenigstens nicht schneller als das erste aufgenommen wird. Die Oxydation verläuft hier überhaupt unvergleichlich langsamer als bei den niedrigeren Homologen.

Beim Zusatz von Kaliumpermanganat zur neutralen Lösung der α -Thiodicarbonensäuren wird das Oxydationsmittel bei Zimmertemperatur vor allem von den Säuren I und II (s. unten), aber auch von III, mit Ausnahme der letzten Procente der berechneten Menge, momentan verbraucht, während bei IV die Oxydation längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Racemform der α -Thiodiisovaleriansäure (IV) scheint übrigens von Perman-

¹⁾ Wie früher gesagt, hoffe ich bald eins der oben erwähnten Nebenprodukte der α -Thiodiisovaleriansäuresynthese näher untersuchen zu können (S. 264). Die dann als Hauptprodukt anfallende Meso- α -thiodiisovaleriansäure soll mir als Material zur Herstellung von Meso- α -sulfoxydiisovaleriansäure dienen.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 281

ganat noch träger als die Mesoform zur entsprechenden Sulfondiisovaleriansäure oxydiert zu werden.



Diese bei den höheren Homologen immer stärker bemerkbare Trägheit der Reaktion ist als eine Folge einer von I bis IV wachsenden sterischen Hinderung anzusehen; eine solche tritt bekanntlich vor allem bei Atomgruppen in Stellung 1:5 und 1:6 auf. Wenn wir von den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen, die alle in Stellung 1:5 zu den bei dem Schwefelatom eintretenden Sauerstoffatomen stehen, absehen, so befinden sich erst bei III und IV Kohlenstoffatome, die zu den Sauerstoffatomen der Sulfonylgruppe in Stellung 1:5 stehen; bei III gibt es zwei solche Kohlenstoffatome und bei IV sogar vier.

Ein ganz ähnliches Verhältnis findet man bei der Oxydation der Dialkylsulfide mit rauchender Salpetersäure. Zuerst hat v. Oefele¹⁾ Diäthylsulfon durch Erhitzen von Diäthylsulfid mit roter rauchender Salpetersäure erhalten. Mit demselben Mittel versuchte dann Sayzew andere Dialkylsulfone darzustellen und es gelang ihm so das Dimethylsulfon²⁾ darzustellen. Bei der Oxydation von Diisoamylsulfid, Diisobutylsulfid und Äthylisoamylsulfid wurden aber nicht die Sulfone, sondern nur die Sulfoxyde erhalten.³⁾ Aus den Arbeiten von Sayzew geht jedoch nur bezüglich des Diisoamylsulfons mit Sicherheit hervor, daß er sich wirklich bemüht hat, die Sulfoxyde in Sulfone umzuwandeln. Um in das Diisoamylsulfoxyd noch ein Sauerstoffatom einzuführen, erhitze er es mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr, aber nur mit dem Erfolg, daß das Rohr zertrümmert wurde. Später wurde von Grabowsky⁴⁾ das normale Dibutylsulfid durch heiße, rauchende Salpetersäure in Dibutylsulfon übergeführt.

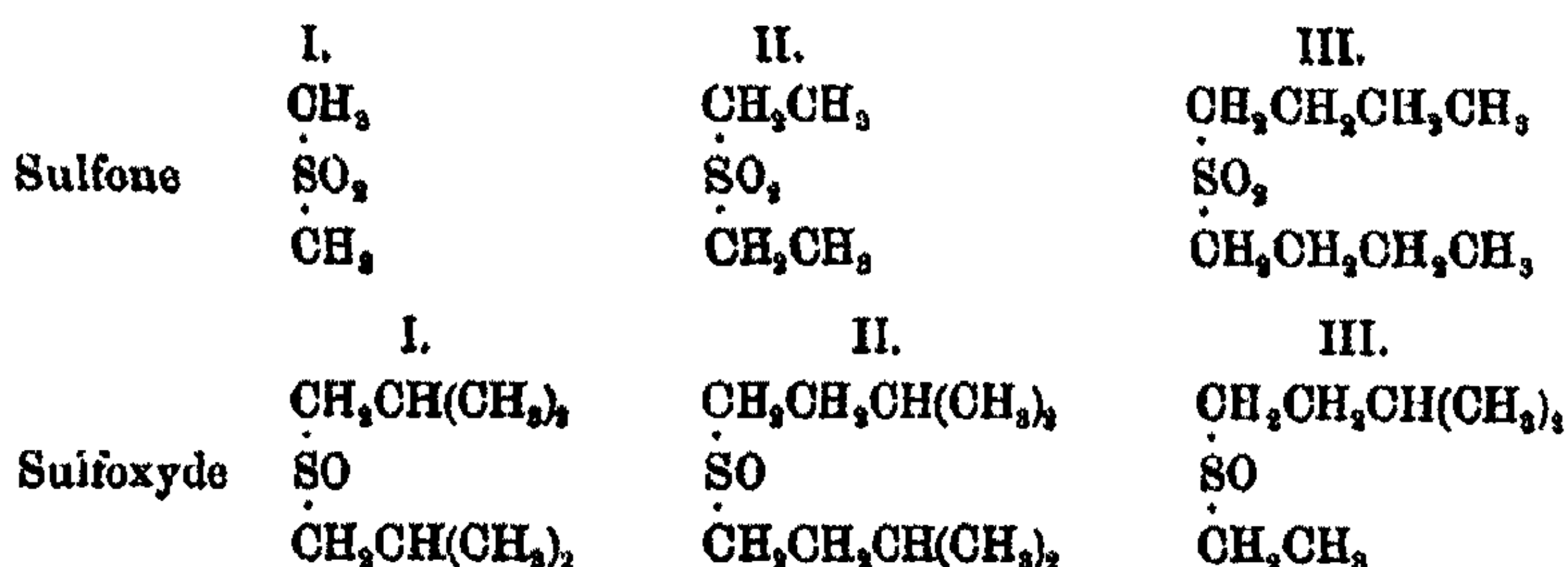
¹⁾ Ann. d. Chem. u. Ph. 127, 370 (1863); 132, 86 (1864).

²⁾ Ebenda 144, 152 (1867).

³⁾ Ebenda 139, 354 (1866).

⁴⁾ Ebenda 175, 349 (1875).

Somit konnten durch Oxydation mit Salpetersäure zwar die Sulfone I, II, III gewonnen werden, aber die Sulfoxyde I, II, III leisteten dem gleichen Mittel starken Widerstand. Das heißt: Sulfide, die Methylgruppen in der Stellung 1:4 oder 1:5 zu dem Schwefelatom haben, werden nur schwierig oder gar nicht durch Salpetersäure in Sulfone umgewandelt.



Sowohl bei den α -Thiodicarbonensäuren wie bei den Dialkylsulfiden erschwert oder verhindert eine größere Anzahl von Methylgruppen in Stellung 1:4 oder 1:5 zu dem Schwefelatom die Aufnahme des zweiten Sauerstoffatoms. Es kann wohl nicht bezweifelt werden, daß dieser Einfluß der Methylgruppen sterischer Art ist.

IV. Zweiter Teil.

a) α -Sulfondibuttersäure.

Diese Säure ist, wie früher erwähnt, von Lovén nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt worden. Ursprünglich¹⁾ wurde 1 Mol Sulfondiessigester mit 2 Mol Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Die gebildete Natriumverbindung wurde dann mit 2 Mol Äthyljodid in zugeschmolzener Röhre während 3—4 Stunden auf 120—130° erhitzt und dadurch in Sulfondibuttersäureester übergeführt. Durch Verseifung mit Bariumhydroxyd und nachfolgende Fällung mit Schwefelsäure wurde die freie Säure erhalten. Bei der zweiten Darstellungsweise²⁾, die ich auch in der vorliegenden Arbeit anwandte, wurde die α -Thiodibuttersäure mit Kaliumperman-

¹⁾ Ber. 17, 2823 (1884).

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 104 (1886).

ganat zu α -Sulfondibuttersäure oxydiert. Die nach beiden Methoden erhaltenen Säuren erwiesen sich identisch und hatten den Schmp. 152°.

Gemäß der van't Hoff-Le Belschen Theorie sollten von dieser Säure, die zwei gleichwertige unsymmetrische α -Kohlenstoffatome besitzt, zwei optisch inaktive Formen existieren, von denen die eine, die Racemform, in zwei optisch aktiven Formen zerlegbar sein sollte. Lovén hat nur eine inaktive Form beobachtet. Nachdem nunmehr aber die verschiedenen Formen der α -Thiodibuttersäure zugänglich geworden waren, wurde es bald auch wahrscheinlich, daß bei der Oxydation der einen aktiven Form dieser Säure, wenigstens vorübergehend, aktive α -Sulfondibuttersäure entstand. Das gleiche ließ sich durch Zerlegung der kristallisierten Säure mittels des Brucinsalzes nachweisen, und es gelang mir, alle theoretisch möglichen Formen entweder als Salze oder als freie Säuren zu erhalten, sowie die Geschwindigkeit der Umwandlung der aktiven Formen zu bestimmen. Die altbekannte Säure vom Schmelzpunkt 152° besitzt hauptsächlich die Racemform.

Oxydation der inaktiven α -Thiodibuttersäure.

Versuch I. 10,3 g (0,1 g-Äquiv.) Meso- α -thiodibuttersäure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert. Zu der Lösung, die ungefähr 50 ccm betrug, wurde unter reichlichem Einleiten von Kohlendioxyd eine Lösung von 10,8 g [$\frac{2}{3}$ Mol mit 3% Überschuß¹⁾] Kaliumpermanganat in 275 ccm Wasser tropfenweise zugesetzt. Das anfänglich starke Schäumen der Flüssigkeit ließ bald nach; mit Ausnahme der letzten Anteile wurde das Permanganat, sowie es zufließ, auch verbraucht.²⁾ 5 Minuten, nachdem alles Permanganat zugesetzt war, wurde das Mangansuperoxyd filtriert und sorgfältig gewaschen. Die Lösung, die jetzt 450 ccm betrug und schwach gefärbt war, wurde auf dem Wasserbade auf 60 ccm eingengt. Mit großem Überschuß von Schwefelsäure wurde die Säure freigemacht (die Sulfondibuttersäure ist in verdünnter Schwefelsäure bedeutend weniger

¹⁾ Zu wenig Permanganat. Vgl. auch Versuch II, S. 284.

²⁾ Auffallend ist, daß mit 1 Prozent Permanganat und ohne Kohlendioxyd die Reaktion nach Lovéns Beobachtungen erst auf dem Wasserbade eintritt; a. a. O. S. 282.

löslich als in Wasser) und mit Äther ausgezogen. Aus Wasser krystallisierte 4,6 g Säure vom Schmp. 152° und 3,0 g vom Schmp. 146—148°. Aus der sirupösen Mutterlauge konnten nunmehr nur winzige Mengen reiner Säure gewonnen werden. Ausbeute 7,6 g Säure: 64% der berechneten Menge.

Dieser Versuch wurde zu einer Zeit ausgeführt, da das saure Kaliumsalz der Säure noch nicht bekannt war. Durch Überführen der Mutterlauge der Säure in dieses Salz kann man wahrscheinlich noch eine gewisse Quantität Säure gewinnen. Praktisch lohnend scheint diese Operation jedoch nur beim Arbeiten mit größeren Mengen zu sein.

Versuch II. Nachdem schließlich gefunden war, daß die früher angegebene¹⁾ Menge von Permanganat für die Oxydation nicht ausreichte, wurden mehrere Versuche angestellt, um die beste Methode aufzufinden. Um die Ausbeute bei jedem des in kleinem Maßstabe ausgeführten Versuchs zu bestimmen, wurde die gebildete Sulfondibuttersäure als Brucinsalz isoliert (S. 288). Es ergab sich, daß die Racem- und Meso-Thiodibuttersäure dieselbe Menge Sulfondibuttersäure liefern, ferner daß die Ausbeute unabhängig davon ist, ob Magnesiumsulfat (was am bequemsten ist) oder Kohlendioxyd zur Neutralisation des bei der Oxydation gebildeten Alkalis angewandt wurde, daß die Sulfondibuttersäure von dem Permanganat nicht merkbar angegriffen wird, daß dies Oxydationsmittel in mindestens 10 Prozent. Überschuß angewandt werden muß, daß die Reaktion mit diesem Überschuß bei Zimmertemperatur 1—2 Stunden braucht, und schließlich, daß die Ausbeute an isolierter reiner Säure etwa 70% der berechneten beträgt.

Da die reine α -Sulfondibuttersäure in neutraler Lösung gegen Kaliumpermanganat sehr beständig ist, andererseits aber bei der Oxydation ein Überschuß von beinahe 10% Permanganat verbraucht wird, so müssen Nebenreaktionen in beträchtlichem Umfang vor sich gehen.

Resultate bei der Oxydation der 1- α -Thiodibuttersäure.

Versuch IIIa. 1,03 g 1- α -Thiodibuttersäure wurden mit Natronlauge neutralisiert, mit 0,8 g krystallisiertem Magnesiumsulfat und dann unter Kühlung im Laufe von 3 Minuten mit

¹⁾ A. a. O. Fußnote 1 S. 282.

einer Lösung von 1,06 g¹⁾ Kaliumpermanganat in 25 ccm Wasser versetzt. Nach 15 Minuten wurde die nur schwach gefärbte Lösung mit noch 1 ccm 4 prozent. Permanganatlösung versetzt und nach weiteren 15 Minuten mit schwefliger Säure entfärbt. Im 2 dm-Rohr zeigte dann die Lösung, deren gesamtes Volumen 52 ccm betrug, $\alpha_D = +18'$. Die Säure wurde nunmehr so schnell wie möglich in Äther übergeführt und dieser — zuletzt unter vermindertem Druck — verdampft. Hierbei krystallisierte die Säure aus. Erst erschienen die früher bekannten Doppelpyramiden der Säure vom Schmp. 152° , in der nächsten Minute wurde die ganze Innenwand des Kolbens von einem Netzwerk sehr kleiner Prismen überzogen. Die ganze Krystallmasse wurde in 8 ccm Wasser gelöst. Die Lösung zeigte (eine Stunde nach beendeter Oxydation) im 1 dm-Rohr bei 23° $\alpha_D = -3^\circ 35'$. Allmählich wurde aber die Drehung geringer; den Zusammenhang zwischen Zeit und Drehung zeigt die Tabelle 1. Über die Bedeutung der angewandten Bezeichnungen vgl. S. 291.

Nachdem die Bestimmungen des Drehungsvermögens durchgeführt waren, verbrauchte 1,00 ccm der Lösung zur Neutralisation 8,00 ccm 0,104-n-Ba(OH)₂: einer Konzentration von 0,43 Mol Säure im Liter oder 9,8 g in 100 ccm Lösung entsprechend.

Versuch IIIb. Es wurden 1,03 g 1- α -Thiodibuttersäure genau so wie bei Versuch IIIa oxydiert, die Säure isoliert und in Wasser gelöst. Die Lösung wurde aber mit 2,0 ccm 4-n-Kaliumhydroxydlösung schwach alkalisch gemacht und auf 8 ccm verdünnt. Hierauf wurde die Racemisationsgeschwindigkeit im 1 dm-Rohr bestimmt. Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß die Racemisation bedeutend schneller verläuft als im vorigen Falle. Auch die Nebenprodukte der Oxydation scheinen von dem Alkali, aber langsamer, angegriffen zu werden.²⁾ (Unter der wahrscheinlichen Annahme, daß die Drehung bei $Z = 0$, $\alpha = 1^\circ 1'$ aus der Drehung der α -Sulfondibuttersäure $\alpha_1 = 1^\circ 10'$ und der Drehung der Verunreinigungen $\alpha_2 = -0^\circ 9'$ zusammen-

¹⁾ Bei diesem Versuche wie bei I war die Oxydation wegen Mangels an Permanganat nicht vollständig.

²⁾ Die Enddrehung in der Tab. 1 wird wahrscheinlich von Sulfoxybuttersäure verursacht. In Tabelle 2 wird diese in alkalischer Lösung zersetzt oder inaktiviert. Vgl. auch über den Oxydationsvorgang der Thiodiisovaleriansäure S. 303.

gesetzt ist, ergibt sich die Konstante der Racemisation $k = 0,70$ und die Halbierungszeit eine Stunde.)

Tabelle 1.

Z	$-a_0$	$-a$	k
0	$8^{\circ} 85'$	$8,85^{\circ}$	
2	$2^{\circ} 47'$	$2,55^{\circ}$	0,136
4	$2^{\circ} 11'$	$1,95^{\circ}$	0,135
8,5	$1^{\circ} 15'$	$1,02^{\circ}$	0,140
19,5	$0^{\circ} 29'$	$0,25^{\circ}$	0,133
33	$0^{\circ} 14'$	$0,00^{\circ}$	
50	$0^{\circ} 14'$	$0,00^{\circ}$	

0,43-molare Lösung; $k = 0,136$

Tabelle 2.

Z	a_0
0	$+1^{\circ} 1'$
1	$+0^{\circ} 25'$
2	$+0^{\circ} 10'$
3	$0^{\circ} 0'$
4,5	$-0^{\circ} 7'$
7,5	$-0^{\circ} 6'$
20	$0^{\circ} 0'$

($k = 0,70$)

Racem- α -sulfondibuttersäure.

Die durch Oxydation von α -Thiodibuttersäure erhaltene und aus Wasser krystallisierte α -Sulfondibuttersäure wird in großen vierseitigen Doppelpyramiden erhalten, die nach Lovén¹⁾ anscheinend Oktaeder sind. Diese leicht erkennbare Form ist die Racemform der Säure²⁾, sie ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Für das Umkrystallisieren wurde sie in ihrem halben Gewicht Wasser gelöst.

Eine orientierende Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde von Larsson ausgeführt und gefunden, daß die Stärke dieser Säure ungefähr gleich der der α -Sulfondipropionsäure und der α -Sulfondiisovaleriansäuren ($K = 1,2$) ist.

Bei den Bemühungen zur Darstellung von Salzen wurde nur das Bariumsalz in fester Form gewonnen; die Lösungen, aus denen das neutrale Kaliumsalz oder das Calciumsalz hätte auskrystallisieren müssen, blieben auch nach einem Monat unverändert. Ein saures Kaliumsalz wurde, freilich unter sehr langsamer Krystallisation, erhalten, das sich aber als Salz der Mesoform erwies.

Neutrales Bariumsalz der Racemsäure. 2,38 g Säure wurden mit n-Barytlösung bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein alkalisch gemacht. Nach einigen Tagen konnte man 3,6 g Salz absaugen und folgendermaßen umkrystallisieren:

¹⁾ A. a. O. S. 282.

²⁾ Wenn auch mit ungefähr 15% Mesosäure verunreinigt, s. S. 295.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 287

In 15 ccm Wasser von Zimmertemperatur wurden Spuren von α -Sulfondibuttersäure gelöst, so daß die Reaktion bei dem nachherigen Auflösen von dem Salze sauer war. Schon nach dem Abdunsten von 1—2 ccm begann die Lösung, die geimpft worden war, zu krystallisieren und nach 4 Tagen konnten 1,2 g Salz von 8 ccm Mutterlauge abgetrennt werden. Ohne nennenswert weiter zu krystallisieren, wurde beim weiteren Abdunsten die Lösung sirupös; sie wurde mit Natriumhydroxyd bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein versetzt und am nächsten Tage ohne weiteres Einengen neben weiteren 1,2 g Salz 3 g Mutterlauge erhalten.

Analyse: 0,2056 g verloren im Exsiccator 0,0211 g.
0,8727 g gaben 0,2097 g BaSO_4 .

Für $\text{Ba}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$).	% H_2O	% Ba
Gef.	10,26	33,11
Ber.	8,80 (10,85)	33,55 (32,82).

1,20 g dieses Salzes wurden in Wasser zu einer schwach sauren Flüssigkeit gelöst und mit einem Überschuß von Brucinhydrochlorid (vgl. S. 288) versetzt; nach 15 Minuten konnten 1,65 g Salz auf einem Filter gesammelt werden. Für das Salz der reinen Racemsäure wäre die theoretische Ausbeute 1,60 g gewesen; so daß man den Schluß ziehen kann, daß dieses Bariumsalz der reinen Racemform zugehört.

Aktive α -Sulfondibuttersäuren.

Herstellung.

Die aktiven α -Sulfondibuttersäuren sollten gemäß den oben beschriebenen Versuchen aus den entsprechenden aktiven α -Thiodibuttersäuren durch Oxydation erhalten werden können. Da aber die Oxydation eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, geht jedenfalls immer ein Teil der aktiven Säure in die Meso- und die Racemform über. Auch werden bei der Oxydation 15—20 % Nebenprodukte gebildet. Als Verunreinigungen verhindern diese jede Schlußfolgerung auf die wahre Aktivität der Sulfondibuttersäure; ist doch die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß die ganze Aktivität diesen Nebenprodukten zukommt. Ein zweiter Weg, der, theoretisch gesehen, reinere Endprodukte und dafür sicherere Schlüsse

verspricht, ist die Zerlegung der Racemform mittels einer optisch aktiven Base. Versuche in dieser Richtung sind mit Strychnin, Brucin und 1- α -Phenäthylamin¹⁾ gemacht worden. Indessen konnte weder das saure noch das neutrale Salz mit 1- α -Phenäthylamin zur Krystallisation gebracht werden.

Das neutrale Strychninsalz wurde durch Auflösen von 0,86 g Säure und 1,0 g Strychnin in ungefähr 20 ccm warmen Wassers dargestellt. Beim Erkalten der Lösung wurde 1,0 g lufttrockenes Salz abgeschieden. Die Säure hieraus zeigte in 2,2 prozent. Wasserlösung im 0,5 dm-Rohr keine nachweisbare Drehung. Wahrscheinlich ist also auf diesem Wege keine Zerlegung möglich.

Neutrales d- α -sulfondibuttersaures Brucin ($C_{23}H_{20}N_2O_4$)₂ $C_9H_{14}O_6S$, 4H₂O. Das Salz wurde anfänglich folgendermaßen hergestellt: 2,38 g (0,01 Mol) Sulfondibuttersäure und 9,32 g (0,02 Mol) Brucin wurden in 850 ccm heißen Wassers beinahe vollständig gelöst. Nach schnellem Filtrieren begann bei 35° die Krystallabscheidung und nach 3 Tagen konnten 3,3 g Salz von 610 ccm Mutterlauge abgetrennt werden. Nach weiteren 5 Tagen wurden noch 1,9 g Salz neben 65 ccm Mutterlauge gewonnen. Die Säure aus 0,25 g Salz zeigte im 0,5 dm-Rohr in 1,6 prozent. wäßriger Lösung $\alpha = + 4'$.

Eine bequemere Methode, um die Säure durch das Brucinsalz zu zerlegen, ist die folgende.²⁾ Zu einer mit Natronlauge neutralisierten Lösung von 1,19 g α -Sulfondibuttersäure (Volumen der Lösung 15 ccm) wird eine Lösung von 4,66 g Brucin und der äquivalenten Menge Chlorwasserstoff in 25 ccm Wasser gesetzt, wonach (wenn nötig nach Impfen) beim Umrühren während 10—12 Minuten sich 2,35—2,40 g Salz abgeschieden.

Um das Salz umzukrystallisieren, wurden 4,8 g beinahe vollständig in 160 ccm Wasser von 90—100° durch kräftiges Schütteln im Laufe einer Minute gelöst. Schnellstens wurde vom ungelösten Salz abgesaugt und die Lösung abgekühlt. Das Salz krystallisierte in kleinen, nahezu quadratischen Tafeln. Nach 5 Stunden wurden 1,8 g Salz abgesaugt. Aus der Mutterlauge krystallisierten nach dem Einengen auf 25 ccm während 12 Stunden noch 0,95 g Salz. Diese Mutterlauge enthält also

¹⁾ Siehe Note 1 S. 254.

²⁾ R. Ahlberg, Ber. 55, 1281 (1922).

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 289

noch ungefähr 2 g Salz. Da das Brucinsalz der d-Säure recht schwerlöslich ist, kann es sich um dieses Salz nicht handeln. Es muß in der Wasserlösung eine beträchtliche Menge der d-Säure in Mesosäure und in l-Säure übergegangen sein. Dies wurde auch dadurch bestätigt, daß während mehreren Tagen ohne Einengen der Lösung ständig, wenn auch nur wenig Salz auskristallisierte.

Analyse: 0,6494 g verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0,0422 g.

0,5280 g Salz gaben 0,1106 g BaSO₄.

Für Salz mit 4H ₂ O	% H ₂ O	% S
Gef.	6,50	2,88
Ber.	6,56	2,92

Man kann nicht erwarten, das Brucinsalz der d-Säure auf diese Weise ganz rein zu erhalten. Mehrfaches Umkristallisieren führt natürlich auch nicht zum Ziel.

Aus 1,8 g einmal umkristallisiertem Brucinsalz wurde die Säure mit Schwefelsäure freigemacht, mit Äther extrahiert und dann schnellstens bei Zimmertemperatur in Wasser gelöst. Im 2 dm-Rohr zeigte die Lösung $\alpha_D = +1,39^\circ$ bei 19° C, und da 1,985 ccm der Lösung 5,35 ccm 0,0979-n-Ba(OH)₂ zu Neutralisation verbrauchten, die Lösung also 0,132-molar oder 3,14 prozentig war, so berechnen sich $[\alpha]_D^{20} = +22,1^\circ$ und $[M]_D^{20} = +52,6^\circ$.

Durch Oxydation von 1,03 g l- α -Thiodibuttersäure (S. 284) wurde ein Produkt erhalten, das nach einer Stunde bei 23° in 8 ccm Lösung im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -3^\circ 35'$ zeigte; 14' davon gehörten nicht der α -Sulfondibuttersäure an. Wenn man damit rechnet, daß die Oxydation mit ungefähr 80% der theoretischen Ausbeute verlaufen ist, betrüge die Menge der entstandenen Sulfondibuttersäure 0,95 g. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D$ zu $+28,2^\circ$ und $[M]_D^{20} = +67^\circ$. Von diesem Wert wissen wir freilich, daß er zu niedrig ist; eine Schätzung der Fehler ist aber unmöglich, denn wir haben keinen Anhalt bezüglich der Inaktivierung bei der Oxydation.

Aus der Drehung der Säurelösung bei $Z = 0$ in der Tabelle 3, $\alpha_D = 46'$, ergibt sich, da die Lösung 0,127-molar oder 3,02 prozentig war, $[\alpha]_D^{20} = 25,4^\circ$, $[M]_D = 60,5^\circ$. Diese letztere aktive Säure ist aus einer Brucinsalzlösung hergestellt

bei der geringere Möglichkeiten für eine Verunreinigung durch das Salz des Antipoden bestehen (S. 296). Diese Tatsachen erklären möglicherweise die größere Aktivität dieses Produktes. Jedenfalls ist es klar, daß die Aktivität der d-Säure durch Umkrystallisation des Brucinsalzes nicht erhöht werden kann, und wahrscheinlich, daß die Oxydation ohne oder mit nur unbedeutender Umlagerung verlaufen ist.

Als untere Grenze der Drehung von d- α -Sulfondibuttersäure kann für eine 0,13-molare wäßrige Lösung $[\alpha]_D = 30^\circ$ $[M]_D = 71^\circ$ angesetzt werden. Da das einwertige Ion schwächer drehend wirkt, wird für stärkere Lösungen die Drehung eine Kleinigkeit größer sein. Das zweiwertige Ion dreht in entgegengesetzter Richtung, aber bedeutend schwächer. Gemäß Versuch 3 b S. 285 wurde gefunden $\alpha_D = \sim 1^\circ 10'$; $[\alpha]_D = \sim 10^\circ$ für eine $\frac{1}{2}$ Stunde alte alkalische Lösung der l-Säure. Frisch bereitet zeigte sie wahrscheinlich die Drehung $[\alpha]_D^s = 13^\circ$, $[M]_D^s = 31^\circ$ (siehe Parenthese vor der Tabelle).

Racemisation.

Schon aus den S. 286 angeführten Tabellen geht hervor, daß die aktiven α -Sulfondibuttersäuren in wäßriger Lösung sehr unbeständig sind. Oben ist gezeigt, daß auch mit Hilfe des Brucinsalzes keine vollständige Zerlegung der Racemsäure erzielt wird, so daß reine aktive Formen nicht bekannt sind. Der Schmelzpunkt der aus Äther auskrystallisierten d-Säure aus dem Brucinsalze ist bei langsamer Temperatursteigerung der gleiche wie der der Racemform. Schon bei 130° etwa sintert die Säure aber; vielleicht beginnt sie dabei, sich in die Racemform umzuwandeln. Die einzige charakteristische Eigenschaft der aktiven Säuren ist ihre Umwandlungsgeschwindigkeit.¹⁾ Diese wurde hauptsächlich an der Säure in reiner wäßriger Lösung studiert; ich habe aber auch Versuche in verdünnter Salzsäure und in Aceton sowie auch an wäßrigen Lösungen der Salze gemacht.

¹⁾ Das Wort Racemisationsgeschwindigkeit ist in diesem Falle nicht ganz zutreffend, denn bei der Umwandlung einer der aktiven Formen in inaktive bildet sich in erster Linie die Mesoform und erst später daraus die Racemform.

Die Versuche der Tabellen 3, 4, 5 und 6 sind in Wasser, die der Tabelle 7 in 5 n-Salzsäure und die der Tabelle 8 in Aceton, alle mit der freien Säure und im 1 dm-Rohr, ausgeführt. Die Temperatur der Lösung, die von der Zimmertemperatur leider nicht ganz unabhängig war, betrug für die Tabellen 3—8 ungefähr 23°. Die erste Ablesung jeder Tabelle ist $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Einlegen des Röhrchens in den Thermostaten ausgeführt worden.

In den Tabellen bedeutet:

Z die Zeit in Stunden nach der ersten Ablesung,

α_0 die abgelesene Drehung,

α die auf Grade und deren Hundertel umgerechnete Drehung. (In der Tabelle 1 S. 286 vermindert um den den Verunreinigungen zukommenden Betrag.)

k die Konstante der Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion, nach der Gleichung $k = \frac{1}{z} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha}$ berechnet.

Tabelle 3.

Z	α_0	α	k
0	46'	0,77°	
1	38'	0,63°	0,201
2	31'	0,52°	0,196
3	26'	0,43°	0,194
4	21'	0,35°	0,197
6	18'	0,22°	0,209
9	6'	0,10°	(0,227)
20	0'	0,00°	

$k = 0,200, 0,127$ -molar

Tabelle 4.

Z	$-\alpha_0$	$-\alpha$	k
0	1° 21'	1,35°	
1	1° 10'	1,17°	0,148
2	1° 2'	1,03°	0,132
3,5	46'	0,77°	0,160
5	36'	0,60°	0,162
8	26'	0,43°	0,142
28	3'	0,05°	
70	0'	0,00°	

$k = 0,148, 0,27$ -molar

Tabelle 5.

Z	$-\alpha_0$	$-\alpha$	k
0	1° 28'	1,47°	
1	1° 16'	1,27°	0,146
5,3	43'	0,72°	0,135
21,0	6'	0,10°	(0,128)
45	0'	0,00°	

$k = 0,140, 0,35$ -molar

Tabelle 6.

Z	$-\alpha_0$	$-\alpha$	k
0	1° 10'	1,17°	
2,5	51'	0,85°	0,128
7,2	28'	0,47°	0,127
20	5'	0,08°	(0,132)
	0'		

$k = 0,128, 0,35$ -molar

Tabelle 7.

Z	α_0	α	k
0	43'	0,71°	
2	40'	0,67°	0,0862
6	38'	0,63°	0,0206
14	33'	0,55°	0,0189
25	22'	0,37°	0,0268
37	14'	0,28°	0,0308
48	9'	0,15°	0,0326
57	6'	0,10°	(0,0345)
69	2'	0,03°	(0,0444)

Tabelle 8.

Z	α_0	α	100 k
0	1° 17'	1,28°	
1	1° 17'	1,28°	
10	1° 16'	1,27°	0,130
70	1° 12'	1,20°	0,095
142	1° 2'	1,03°	0,153
199	54'	0,90°	0,178
249	45'	0,75°	0,216
319	41'	0,68°	0,198
365	38'	0,63°	0,194
477	27'	0,45°	0,220

Die zu den Versuchen 3, 7 und 8 angewandte aktive Säure stammte je von 1,0 g ausgefälltem aktiven Brucinsalz, die der Tabellen 4, 5 und 6 war aus Mutterlaugen von ausgefälltem Brucinsalze erhalten. Nach der letzten Ablesung wurde (außer bei 7 und 8) durch die Titration die Konzentration der Lösung bestimmt.

3. 5,00 ccm Lösung verbrauchten 12,32 ccm 0,1032-n-Ba(OH)₂: 0,127-molare Säurelösung.

4. 1,19 g Säure wurde pulverisiert, schnellstens mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und die Säure dann nach S. 288 durch ihr Brucinsalz zerlegt, dabei fielen 2,40 g Brucinsalz aus; aus der Mutterlauge wurde die restierende Säure durch Ansäuern, Extraktion mit Äther und Lösen in Wasser erhalten. Nach der Racemisation verbrauchte 1,00 ccm 5,24 ccm 0,1032-n-Ba(OH)₂, einer Konzentration von 0,27 Mol Säure im Liter entsprechend.

5. 1,19 g Säure wurde in 5 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt und nach Abkühlung auf 20° schnellstens mit Natron neutralisiert und genau nach S. 288 behandelt. Hier wurden 2,20 g aktives Brucinsalz erhalten; die zugehörige Mutterlauge lieferte die zu den Messungen benutzte aktive Säure. Nach der Racemisation verbrauchte 1,00 ccm 6,74 ccm 0,1032-n-Ba(OH)₂; die Lösung war also 0,348-molar.

6. 1,19 g Säure wurden mit Natron neutralisiert, einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und am folgenden

Tage nach S. 288 weiter behandelt. Es wurden 2,03 g Brucinsalz ausgeschieden, auch hier wurde wieder die aus der Mutterlauge isolierte Säure benutzt. Nach der Racemisation verbrauchte 1,00 ccm der Lösung 6,79 ccm 0,1032-n-Ba(OH)₂; die Lösung also 0,350-molar.

7. Die aktive Säure aus 1,00 g ausgefälltem Brucinsalz wurde durch kräftiges Schütteln bei Zimmertemperatur beinahe vollständig in 5-normaler Chlorwasserstoffsäure zu 6,16 ccm gelöst. Die Lösung also hinsichtlich HCl 5-molar und hinsichtlich Sulfondibuttersäure 0,15-molar.

8. Die aktive Säure aus 1,00 g Brucinsalz löste sich glatt in käuflichem Aceton zu 6,16 ccm; die Lösung war also ungefähr 0,15-molar.

Um einen Einblick in die Racemisationsgeschwindigkeit bei anderer Wasserstoffionenkonzentration der wäßrigen Lösung zu gewinnen, sind noch folgende Versuche bei 25° gemacht worden.

1,436 g aus Äther auskrystallisierte d-Säure wurde in Wasser zu 15 ccm gelöst und sogleich nach 9—12 weiter behandelt.

9. Die frisch bereitete 0,4-molare Lösung der d-Säure wurde zur Hälfte mit 6-n-Kaliumhydroxyd neutralisiert und die Inaktivierungsgeschwindigkeit im 1 dm-Rohr gemessen. Tabelle 9.

10. Wie 9., doch wurde zu drei Viertel neutralisiert. Die Drehung im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -0,10^\circ$ war zu klein, als daß sie für kinetische Versuche hätte benutzt werden können.

11. Wie 9., doch wurde beinahe vollständig neutralisiert und die Drehungen im 0,5 dm-Rohr gemessen. Nach der letzten Ablesung verbrauchten 2,00 ccm zur Neutralisation (Phenolphthalein) 0,02 ccm 0,1055-n-Baryumhydroxydlösung. In bezug auf freie Säure war die Lösung also 0,001-normal (und in bezug auf die ganze Säuremenge 0,71-normal). Tabelle 11.

12. Wie 9., doch wurde die Lösung ein wenig alkalisch gemacht und die Drehungen im 2,0 dm-Rohr abgelesen. Nach der letzten Ablesung verbrauchten 5,00 ccm mit Phenolphthalein versetzter Lösung zur Entfärbung 0,54 ccm 0,0957-n-Salzsäure. Die Lösung war in bezug auf freie Base 0,010-normal (0,71-n-Salzlösung). Tabelle 12.

13. Eine Lösung, die auf Lackmus kaum sauer reagierte (0,71-normal) und im 1 dm-Rohr die Drehung $\alpha_D = -0,38^\circ$

zeigte, wurde mit einem größeren Überschuß von Alkali versetzt. Bei sofortigem Füllen der Röhre und Ablesen war die Aktivität vollständig verschwunden.

Tabelle 9.

Z	α	k
(0)	(0,54°)	
(1) 0	0,86°	
(5) 4	0,32°	0,18
(16) 15	0,03°	0,21
(27) 26	0,00°	

$k = 0,2, 25^\circ \text{C}$

Tabelle 11.

Z	$-\alpha$	$k \cdot 10^4$
0	0,41°	
168	0,89°	3,0
482	0,34°	4,3
1224	0,28°	3,1

$k = 0,00036, 25^\circ \text{C}$

Tabelle 12.

Z	$-\alpha$	k
0	0,88°	
0,5	0,50°	1,13
1,5	0,16°	1,14
2,5	0,08°	0,96
4	0,02°	(0,95)
6	0,00°	
12	0,01°	

$k = 1,1, 25^\circ \text{C}$

Ganz allgemein geht aus den Versuchen hervor, daß die aktiven Formen der α -Sulfoindibuttersäure sich in Wasser leicht inaktivieren. Die Umwandlung der Salze verläuft bei genügender Alkalität der Lösungen sogar momentan. Die sauren Salze haben, ähnlich wie die freie Säure, in Wasser eine Halbwertszeit der Umwandlung von 3–5 Stunden bei 23°C . In Salzsäure (also wohl allgemein in verdünnten starken Säuren) und vor allem in Aceton (wahrscheinlich überhaupt in allen anderen Lösungsmitteln als Wasser) sind die aktiven Formen viel beständiger. (Halbwertszeit ungefähr 1 bzw. 10 Tage). Dasselbe gilt in noch höherem Grade für schwach saure wäßrige Lösungen der neutralen Salze. (Halbwertszeit bis zu Monaten.)

Aus den Versuchen 1 S. 286 und 3–6 S. 291 geht hervor, daß die Inaktivierung um so schneller verläuft, je größer die Verdünnung der wäßrigen Lösung der Säure ist. Ihre Geschwindigkeit verläuft jedoch nicht mit dem Grade der primären Dissoziation der Säure proportional, denn gemäß Versuch 9 (mit dem sauren Salze) ist die Racemisation dem einwertigen Ion nicht allein zuzuschreiben; gemäß dem Versuche 7 (in Salzsäure) den Wasserstoffionen auch nicht. Wahrscheinlich verläuft sie an dem zweiwertigen Ion unter katalytischer Wirkung der Wasserstoffionen.¹⁾

¹⁾ Ich hoffe über den Racemisationsmechanismus bald Näheres berichten zu können.

In alkalischer Lösung werden die Verhältnisse einfacherer. Hier haben wir es nur mit dem zweiwertigen Ion zu tun und können aus den Versuchen bestimmt folgern, daß die Hydroxylionenkonzentration für die Umwandlung maßgebend ist, und daß die Hydroxylionen stark katalytisch wirken. Bei den in der Tabelle 12 mitgeteilten Versuchen, wo die Lösung hinsichtlich des freien Alkalis 0,010-normal war, konnte die Racemisation verfolgt werden. Bei einigen anderen Versuchen (s. Versuch 13), wo größerer Überschuß von Alkali angewandt worden war, verlief die Racemisation binnen ungefähr einer Minute bei Zimmertemperatur bis zu Ende.

Wie aus dem Versuch 13 auf S. 297 hervorgeht, ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der α -Sulfondibuttersäure in einer wäßrigen Lösung ihres Brucinsalzes relativ klein. Die Hydroxylionkonzentration kann übrigens nicht einmal groß genug gemacht werden, um Phenolphthalein rot zu färben. Ein Vergleich der drei Versuche 4, 5, 6 ergibt darum Folgendes: Bei Versuch 4 wurde von krystallisierter Säure ausgegangen und 2,40 g Brucinsalz erhalten. Bei Versuch 5 wurde eine wäßrige Lösung der Säure benutzt, bei der Gleichgewicht zwischen den Isomeren eingetreten war, und 2,20 g (92% von 2,40 g) Brucinsalz erhalten. Für Versuch 6 endlich wurde eine im Gleichgewicht befindliche wäßrige Lösung des neutralen Natriumsalzes verwendet und daraus 2,03 g (85% von 2,40 g) Brucinsalz erhalten. In allen drei Fällen wurde von 1,19 g (0,01 g Äquiv.) Sulfondibuttersäure ausgegangen und so schnell gearbeitet, daß die während des Arbeitens (höchstens 15 Minuten bei 10—15°) eingetretene Umlagerung das Resultat nicht wesentlich beeinflußt hat. Da nach der Analyse S. 289 das Äquivalentgewicht des Brucinsalzes 549 ist, so hatte man, wenn von reiner Racemform ausgegangen worden wäre, ungefähr 2,75 g Brucinsalz zu erwarten. In Wirklichkeit wurde auch aus dem Bariumsalz der Racemsäure (S. 287), für 1,19 g Säure umgerechnet, 2,80 g Brucinsalz erhalten. Während das Bariumsalz also ein Salz der reinen Racemform ist, muß die krystallisierte Säure als nur 85% Racemform enthaltend angesehen werden. In einer nicht allzu verdünnten wäßrigen Lösung der Säure kommt also nach Versuch 5 die Racemform nur in ungefähr 80% vor. Aus Versuch 6 folgt, daß in der wäßrigen

Lösung des zweiwertigen Ions die diesem entsprechende Racemform nach Eintritt des Gleichgewichts zu ungefähr 74% vorkommt.

In diesem Zusammenhang sei noch folgendes bemerkt: wenn das Verhältnis Racem-:Mesoform in der wäßrigen Lösung größer als eins ist, so bedeutet das, daß sich eine aktive Säure langsamer inaktiviert als daß die Mesoform, was möglich ist, in eine aktive Form übergeht (s. unten).

Meso- α -sulfondibuttersäure.

Diese Form der Sulfondibuttersäure ist in freiem Zustande nicht bekannt; dagegen ist ein Salz derselben erhalten worden.

Saures Kaliumsalz der Meso- α -sulfondibuttersäure, $\text{KH}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_2$. 2,0 g krystallisierte Sulfondibuttersäure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und der Lösung noch 2,0 g Säure zugesetzt; am gleichen Tage wurde mit Krystallen von einem Vorversuche geimpft, die sich aber bald auflösten. Nach 5 Tagen jedoch begann die dickflüssige Lösung, ohne daß sie eingeeengt worden wäre, zu krystallisieren, wobei sie im Verlauf einer weiteren Woche dünnflüssig geworden und 3,5 g Salz wurden abgetrennt. Zum Umkrystallisieren wurde 3,1 g pulverisiertes Salz in dem doppelten Gewicht warmen Wassers gelöst und die Lösung schnellstens abgekühlt. Das Salz begann sogleich in kleinen dicken, anscheinend vierseitigen mikroskopischen Prismen zu krystallisieren.

Analyse: 0,1852 g auskrystallisiertes Salz verbrauchten 6,39 ccm 0,1007-n-Ba(OH)₂.

0,2719 g umkrystallisiertes Salz verbr. 9,41 ccm 0,1007-n-Ba(OH)₂.

0,8104 g verloren im Vakuumexsiccator 0,0113 g; im Trockenschrank wurde das Salz erst beim Zerfall leichter.

0,1926 g Salz gaben 0,1554 g BaSO₄.

	Äquiv.-Gew.	% H ₂ O	% S
Gef.	288; 288	1,40	11,08
Ber. für Salz mit $\frac{1}{2}$ H ₂ O	285	3,16	11,24
Ber. für wasserfreies Salz	276	0	11,61

1,266 g saures Kaliumsalz mit dem Äquiv.-Gew. 288, 1,05 g krystallisierter Säure entsprechend, wurden pulverisiert, mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und mit Brucinhydrochloridlösung versetzt. Nach 10 Minuten konnten nur 0,60 g Salz ab-

gesaugt werden. Hieraus folgt, daß das saure Kaliumsalz der Mesosäure und nicht der Racemsäure vorliegt. In der Tab. 13 unten sind die nach verschiedenen Zeiträumen isolierten Mengen von Brucinsalz angegeben. Daneben ist die unter Annahme einer vollständigen Unlöslichkeit des Brucinsalzes der d-Form berechnete „Konstante“ der Umwandlungsgeschwindigkeit der Mesoform in d-Form angeführt. Die Temperatur kann so auf 12–15° gesetzt werden.

In der Tabelle bedeutet Z die Zeit in Stunden nach Beginn des Versuches, G das Gewicht des jedesmal abgeschiedenen Salzes, M die bei Z in Lösung noch befindliche Menge Salz, k die daraus berechnete „Konstante“ der „monomolekularen Reaktion“.

Leider hat die „Konstante“ der Tabelle 13 als Maß der Umwandlungsgeschwindigkeit nur einen kleinen Wert, weil die Wasserstoff- oder Hydroxylionkonzentration der Lösung nicht bestimmt wurde. (Der Versuch wurde zu einer Zeit ausgeführt, als die Bedeutung der Hydroxylionen noch nicht erkannt war.) Es ist übrigens fraglich, ob es sich hier um eine Konstante für eine monomolekulare Reaktion handelt, denn wir haben:



und somit keinen einfachen monomolekularen Verlauf der Reaktion. Es wäre freilich denkbar, daß das optisch aktive Brucin eben auf der Bildung von d-Säure katalytisch beschleunigend einwirkt, so daß der Kreislauf l-Säure \rightarrow Mesosäure \rightarrow l-Säure praktisch ausbleibt. Aus der Tabelle 13 kann kein Schluß in dieser Richtung gezogen werden. Übrigens kann auch zu Beginn der Reaktion die „Konstante“ nicht mit der Konstante der Umwandlung aktiver Säure in Mesosäure direkt verglichen werden, weil in Salzlösungen die Geschwindigkeit der letzten Reaktion wahrscheinlich ungefähr 3 mal kleiner ist (S. 296).

Von dem abgeschiedenen Brucinsalz wurde 1,00 g für den Tabelle 3 angeführten Versuch angewandt. Aus diesem Versuche geht hervor, daß das Brucinsalz der d- α -Sulfondibuttersäure vorlag.

Tabelle 13.

Z	G	M	(k)
0	0,60	3,77	—
3	0,17	3,60	0,015
27	1,40	2,20	0,020
2000	2,20	0,00	—

Betreffs der Auffassung des Mechanismus der Umwandlung der verschiedenen Formen in einander, verweise ich auf die Zusammenfassung.

Ehe ich die Beschreibung dieser Säure abschließe, möchte ich noch folgenden, nur qualitativ ausgeführten Versuch anführen. Durch Behandeln einer alkalischen Lösung der Sulfondibuttersäure mit Natriumamalgam und nachfolgendes Ansäuern einiger Tropfen derselben bekommt man ein Produkt, das nach unreiner Buttersäure stinkt. Die Bildung dieser Säure ist nur erklärlich unter der Annahme, daß die Sulfongruppe reduziert, und daß das Molekül dann unter Bildung von Buttersäure aufgespalten wird.

b) α -Sulfondiisovaleriansäure.

Die α -Sulfondiisovaleriansäure, $\begin{matrix} \text{HOCOCH.CH(CH}_3\text{)}_2 \\ | \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$, ist die

nächste Homologe der früher behandelten α -Sulfondibuttersäure. Wie diese hat sie zwei gleichwertige unsymmetrische Kohlenstoffatome und kommt darum in Meso-, Racem-, Rechts- und Linksform vor. Wie die Sulfondibuttersäure, war auch sie bisher nur in der einen von Lovén hergestellten Form bekannt. Analog wie die letztere wurde sie teils aus Sulfondiessigester ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OCOCH}_2\text{)}_2\text{SO}_2$, Natriumalkoholat und Isopropyljodid¹⁾, teils aus der schon früher hergestellten α -Thiodiisovaleriansäure erhalten.²⁾ Aus der Analyse des Bariumsalzes geht hervor, daß der Lovénschen Säure die Racemform zukommt; und dies trotzdem er ohne Zweifel in einem Falle von Meso-Thiodiisovaleriansäure ausgegangen war. Aus den unten mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß eine solche partielle Umlagerung nicht nur leicht vor sich geht, sondern sogar schwierig zu vermeiden ist.

Die für die nachstehend beschriebenen Versuche benutzten Präparate wurden durch Oxydation der verschiedenen Formen der α -Thiodiisovaleriansäure hergestellt. Die Mesoform jener Säure ist aus der Mesoform der Thiosäure hergestellt worden,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 112 (1896).

²⁾ A. a. O.

dagegen ist ihre Racemform mit Vorteil aus sowohl der Racem- wie der Mesoform der Thiosäure gewonnen worden.

Meso- α -sulfondiisovaleriansäure.

Herstellung und Eigenschaften.

Versuch I. 11,7 g (0,1 g-Äquiv.) Meso- α -thiodiisovaleriansäure vom Schmp. 134°, wurden mit Natriumhydroxyd neutralisiert, mit 12 g krystallisiertem Magnesiumsulfat versetzt und mit einer 4 prozent. Lösung von 11,7 g (11% Überschuß) Kaliumpermanganat in zwei Portionen oxydiert. Nach Zusatz des ersten Viertels dieser Lösung stieg die Temperatur während der ersten 2 Minuten von 24° auf 27° und während der folgenden 3 Minuten noch um einen Grad. Das Volumen der ganzen Lösung war 125 ccm. Nach Zusatz des Restes der Permanganatlösung stieg die Temperatur noch um einige Grade. — Die erste Wärmeentwicklung rührt wahrscheinlich von der Oxydation zu Sulfoxydiisovaleriansäure her. (Vgl. S. 280 u. ff.). — Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur waren noch 6% des Permanganats unverbraucht, nach 3 Tagen nur noch 3%. Vom Mangandioxyd und Magnesiumhydroxyd wurde abgesaugt, die Lösung mit schwefliger Säure entfärbt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und mit normaler Bariumhydroxydlösung neutralisiert. Beim Abkühlen tritt sogleich Krystallisation ein; das ausfallende Salz gehörte aber nicht der Meso- sondern der Racem-Sulfondiisovaleriansäure an. Dieses Salz wog, einmal umkrystallisiert, 5,2 g (s. S. 307). Die Mutterlaugen wurden zusammengegossen und bei 25–35° eingengt. Durch mehrmaliges Absaugen und weiteres Einengen wurden 11,2 g Bariumsalz der Mesosäure erhalten. Um das Salz umzukrystallisieren, wurde es bei Zimmertemperatur in seinem sechsfachen Gewicht Wassers gelöst. So wurden 9,1 g Bariumsalz der Mesosäure und daneben noch 0,3 g der Racemsäure gewonnen. Die Umkrystallisation wurde auf folgende Weise durchgeführt: die Lösung wurde bei 25–35° C. eingengt, bis sie von glänzenden Nadelbüscheln erfüllt war, dann wurde einige Minuten auf höhere Temperatur erwärmt — das Bariumsalz der Mesosäure ist bei höherer Temperatur

etwas schwerer löslich — und die Mutterlauge schnell von den Krystallen abgesaugt. Die erkaltete Mutterlauge wurde mit dem Bariumsalz der Racemform geimpft. Nach den ersten Einengungen wurde dadurch nichts erreicht, aber bei einem Volumen von 20 ccm schieden sich sogleich nach dem Impfen die oben erwähnten 0,30 g Salz aus. — Das Bariumsalz der Racemsäure ist in warmem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem. — In der Form von Salzen sind also 2,90 g Racem- und 5,32 g Meso- α -sulfondiisovaleriansäure oder zusammen 62 (22 + 40) % der Theorie erhalten worden.

Versuch II unterschied sich von Versuch I nur dadurch, daß die Säure mit Kali neutralisiert wurde, und daß der Überschuß an Permanganat nur 3% ausmachte. Nach 3 Tagen war das Permanganat beinahe vollständig verbraucht. Bei weiterem Behandeln nach Vorschrift I wurden roh 0,96 g Bariumsalz der Racemsäure und 14,0 g Bariumsalz der Meso-säure erhalten. Die Gesamtausbeute an umkrystallisierten Salzen, 53%, erreicht nicht die bei I, die Ausbeute an Mesosalz ist hier aber bedeutend größer (50% gegen 40%).

Meistens sind Verlauf der Reaktion und Ausbeuten wie bei I; weniger Racemsäure als bei II wurde nie erhalten; infolge von Nebenreaktionen wird mehr als die berechnete Menge Permanganat verbraucht und daher war die Ausbeute bei II kleiner als bei I. Auf die Umwandlung von Meso- in Racemsäure und umgekehrt komme ich bei der Beschreibung der Herstellung der letzteren Säure zurück.

Zur Isolierung der freien Meso- α -sulfondiisovaleriansäure wurden 9,1 g einmal umkrystallisiertes Bariumsalz im sechsfachen Gewicht kalten Wassers gelöst — dies um etwa vorhandenes schwerlösliches Bariumsalz der Racemsäure abzutrennen; übrigens eine unnötige Vorsicht —, die Lösung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt und die Säure mit Äther ausgezogen. Durch Abdestillieren und Abdunsten des Ätherrestes auf einem Uhrglase und Trocknen im Exsiccator, wurden 5,3 g Meso- α -sulfondiisovaleriansäure vom Schmp. 121 bis 124° erhalten. Sie wurde in ihrem Gewicht trocknen Äthers gelöst und ihr zehnfaches Gewicht Benzol hinzugesetzt. Während 3 Tagen krystallisierten hieraus 4,34 g und nach Einengen der Mutterlauge noch 0,79 g, alles vom Schmp. 130 bis

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 301

132° (50 ccm Mutterlauge). Es wurden also 5,13 g reine Meso- α -sulfondiisovaleriansäure oder 96,5 % der berechneten Menge aus dem Salze erhalten. Nach zwei weiteren Umkrystallisationen blieb der Schmp. 131—133° konstant. Da das Schmelzen von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig ist, sei hinzugefügt, daß die Säure bei 110° in den Apparat eingeführt und die Temperatur in der Minute um einen Grad gesteigert wurde.

Analyse der Mesosäure $(\text{HOCOC}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2 = 266,2$:
 0,0910 g verbrauchten 6,98 ccm 0,0983-n-Ba(OH)₂.
 0,1675 g gaben 0,1455 g BaSO₄.
 0,2211 g „ 0,3708 g CO₂ und 0,1333 g H₂O.

	Äquiv.-Gew.	% S	% C	% H
Gef.	133,6	11,93	45,68	6,75
Ber.	133,1	12,05	45,08	6,82

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht, in Benzol schwer löslich. Ihr elektrisches Leitvermögen ist von Larsson gemessen worden (Tab. 1, S. 316).

Salze.

Die neutralen und sauren Natrium- und Kaliumsalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das neutrale Magnesiumsalz ist sogar etwas hygroskopisch. Das Zinksalz krystallisiert schön in Prismen und ist leicht löslich. Das Calciumsalz hat ungefähr dasselbe Aussehen und dieselbe Löslichkeit wie das Bariumsalz.

Das Bariumsalz wurde zur Isolierung und Reindarstellung der Säure benutzt; es kann in zentimeterlangen Prismen erhalten werden.

Analyse $\text{Ba}(\text{OCOC}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 455,5$:
 0,2319 g Salz verloren bei 130—140° 0,0278 g.
 0,3038 g gaben 0,1568 g BaSO₄.

	% H ₂ O	% Ba
Gef.	11,68	30,4
Ber.	11,85	30,2

Löslichkeit: 100 ccm einer gesättigten Lösung enthalten bei 17° 18,8 g Salz (0,4-molare Lösung).

Aus dem Kaliumsalz der Säure fiel mit Kupferchlorid kein Kupfersalz; mit Bleinitrat schied sich das Bleisalz nur als

gummiartige Masse aus, ebenso das Silbersalz, aus der Mutterlauge krystallisierten jedoch beim Verdunsten kleine Nadelbüschel.

Das neutrale Cinchoninsalz wurde nur als Öl erhalten (das Salz aus 0,001 g-Äquiv. Säure und 0,001 mol Cinchonin war in 12 ccm Wasser bei Zimmertemperatur löslich). Das neutrale Brucinsalz wurde durch Auflösen von 0,133 g (0,001 g-Äquiv.) Mesosäure und 0,466 g (0,001 mol) Brucin in 8 ccm warmen Wassers bereitet; nach einigen Tagen entstand eine Krystallisation von kleinen dicken Prismen.

Das neutrale Strychninsalz wurde als einziges Salz aufgefunden, das schwerer löslich als das entsprechende Salz der Racem- oder aktiven Säuren ist. Es wurden 1,33 g Mesosäure und 3,34 g (0,01 mol) Strychnin in 130 ccm Wasser von 80° zusammengebracht. Bei kräftigem Umrühren trat sofortige Lösung ein. Nach dem Filtrieren und Abkühlen begann langsam die Krystallisation in feinen Nadeln. Nach einem Tage ließen sich 3,30 g lufttrocknes Salz von 110 ccm Mutterlauge abtrennen. Durch Abdunsten wurden noch 1,00 g Salz gewonnen. Es wurde aus seinem 40 fachen Gewicht Wassers von 80° umkrystallisiert.

Analyse von $(C_{21}H_{23}N_2O_9 \cdot HOCOC_4H_9)_2SO_4$:

0,2641 g verloren im Exsiccator 0,0018 g.

0,5124 g gaben 0,1245 g $BaSO_4$.

Gef. 3,34;

Ber. 3,48 % S.

Zur Reindarstellung der Mesosäure eignet sich dies Salz nicht. Bemerkenswert scheint, daß auch bei der α -Thio-diisovaleriansäure die Schwerlöslichkeit des Strychninsalzes der Mesoform einen Ausnahmefall bildet.

Racem- α -sulfondiisovaleriansäure.

Herstellung und Eigenschaften.

Ich habe früher erwähnt (S. 278), daß die Racem- α -thio-diisovaleriansäure bei der Oxydation erst in die isolierbare α -Sulfoxydiisovaleriansäure übergehe, die dann weiter zu α -Sulfondiisovaleriansäure oxydiert wird. Auch bei Anwendung der für die vollständige Oxydation berechneten Menge Permanganat entsteht Sulfoxydiisovaleriansäure in beträcht-

licher Menge als Nebenprodukt. Für die Erzielung der besten Ausbeute standen daher zwei Wege offen. Entweder oxydierte man zuerst mit der berechneten Menge Permanganat (Versuch Ia), wobei ein normalerer Verlauf der Reaktion zu erwarten war, und oxydierte die nebenher gebildete Sulfoxydiisovaleriansäure für sich weiter (Versuch Ib), oder man verwendete einen genügenden Überschuß von Permanganat, um eine möglichst vollständige Reaktion zu erreichen (Versuch II). Es zeigte sich, daß die beiden Methoden ungefähr das gleiche Resultat ergeben und außerdem, daß die gebildete α -Sulfoxydiisovaleriansäure auch gegen einen großen Überschuß von Permanganat sehr beständig ist. Obwohl somit die zweite Methode die bequemere ist, seien aus anderen Gründen doch beide beschrieben.

Versuch Ia. 5,85 g (0,05 g-Äquiv.) krystallwasserfreie Racem- α -thiodiisovaleriansäure wurden mit Kali neutralisiert und mit einer Lösung von 6 g krystallisierten Magnesiumsulfat versetzt. Danach wurden in zwei Portionen 5,45 g (3% Überschuß) Kaliumpermanganat in 4 prozent. Lösung zugesetzt. Nach 2 Tagen bei Zimmertemperatur waren noch 3—4% des Permanganats unverbraucht. Von Mangandioxyd und Magnesiumhydroxyd wurde abfiltriert, die Lösung mit schwefliger Säure entfärbt, mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Die isolierte Säure wurde in wenig Wasser gelöst und anfangs unter Kühlung mit normaler Barytlösung neutralisiert. Krystallisation trat unmittelbar ein und beim Umrühren gestand die ganze Lösung zu einem dicken Brei von kleinen glänzenden Nadeln. Nach einstündigem Stehen, nur wenig über Zimmertemperatur, hatten diese sich als dünne Schicht von millimeterlangen Nadeln zu Boden gesetzt. — Möglicherweise handelt es sich hier um eine ähnliche Umwandlung¹⁾, wie bei dem Bariumsalz der Sulfondiessigsäure. — Es wurden 8,1 g Salz erhalten, die durch eine Umkrystallisation (s. S. 307) zu 6,90 g oder 52% der theoretisch berechneten Ausbeute reduziert wurden. Die erste Mutterlauge gab, mit Salzsäure versetzt, eine Krystallisation von 1,15 g Sulfoxydiisovaleriansäure vom Schmp. 152° oder 19% der theore-

¹⁾ Ber. 17, 2820 (1884).

tischen Ausbeute. Es konnten somit 71 % an normalen Oxydationsprodukten in reinem Zustande isoliert werden, wobei die wahrscheinlich in kleinen Mengen gebildete Meso- α -sulfonyldiisovaleriansäure vernachlässigt blieb.

Versuch Ib. 1,25 g (0,01 g-Äquiv.) Sulfoxydiisovaleriansäure wurden mit Kali neutralisiert, mit ihrem halben Gewicht von krystallisiertem Magnesiumsulfat versetzt und mit 0,80 g (50 % Überschuß) Kaliumpermanganat in 4 prozent. Lösung oxydiert. Nach 15 Stunden wurde filtriert und die Säure wie oben als Bariumsalz isoliert. Aus 12 g Lösung wurden 1,02 g Bariumsalz der Racemsäure erhalten. Etwa gebildete Sulfoxydiisovaleriansäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Die freie Säure wurde in Wasserlösung wie beim ersten Teil des Versuches III unten weiter behandelt. So erhielt ich 0,56 g Bariumsalz der Racemsäure (5 ccm Mutterlauge), was nach dem Versuch III 0,64 g Mesosäure entspricht. Bis über 80 % ist also die Oxydation trotz des großen Überschusses von Permanganat in normaler Richtung verlaufen. Die Ausbeute an reinen Säuren dürfte sich auf gegen 60 % belaufen haben.

Sehr eigentümlich ist das Verhältnis, daß aus der Racem-Sulfoxydiisovaleriansäure gleichviel Meso- als Racem-Sulfonyldiisovaleriansäure gebildet wurde, obgleich die Reaktion nur 15 Stunden lang währte; die dafür nötige Umlagerung muß also hauptsächlich bei dem Oxydationsprozeß geschehen sein.

Versuch Ic war analog Ib, abgesehen davon, daß 200 % Überschuß an Permanganat und 10 Stunden für die Oxydation angewandt wurden. Aus 1,0 g Sulfoxydiisovaleriansäure wurden direkt 1,70 g nicht umkrystallisiertes Bariumsalz der Racemsäure erhalten, d. h. 80 % berechneter Menge; somit ist bei diesem Versuche praktisch keine Umwandlung vor sich gegangen.

Unter Berücksichtigung der normalen Verluste bei den Umkrystallisationen gibt also die α -Sulfoxydiisovaleriansäure 60—70 % der theoretischen Ausbeute an Sulfonyldiisovaleriansäuren. Auch hier steht man ohne Erklärung vor der Tatsache, daß die verschiedenen Formen der Sulfonyldiisovaleriansäure in vollkommen beliebigen Verhältnissen zueinander aus der Racem-Thio- und Sulfoxydiisovaleriansäure entstehen.

Versuch II. Es wurden 2,34 g (0,02 g-Äquiv.) krystallwasserfreie Säure vom Schmp. 117° mit Kali neutralisiert, mit

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 305

2 g Magnesiumsulfat versetzt und mit 80 ccm 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung (3,2 g, also 50% Überschuß) während 15 Stunden oxydiert. (25 prozent. Überschuß und 12 Stunden gaben 0,60 g Sulfoxydiisovaleriansäure.) Nach dem Zusetzen von 16 ccm der Permanganatlösung stieg die Temperatur relativ gleichmäßig während 8 Minuten von 17° auf 23°, und dann nicht mehr. Nach dem Zusetzen von weiteren 16 ccm wurde während 2 Minuten von 21° an keine Temperatursteigerung über 21° erhalten. Dann wurde alles Permanganat zugesetzt und die Reaktionsmasse sich selbst überlassen. Nach 15 Stunden bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit schwefliger Säure entfärbt usw., wie bei Versuch Ia (oben) behandelt. Es wurden 3,80 g (3,20 g umkrystallisiertes — S. 307) Bariumsalz der Racemsäure gewonnen. Beim Ansäuern der Mutterlauge wurde keine wägbare Menge von Sulfoxysäure erhalten. Bei dem durchgeführten Ausschütteln, sodann Erhitzen und Neutralisieren der Säure (nach Versuch III, unten) wurden noch 0,40 g Bariumsalz der Racemsäure, 0,45 g Mesosäure entsprechend, gewonnen. Mit einiger Mühe lassen sich somit ungefähr 70% der Theorie als reines Bariumsalz der Racemsäure gewinnen.

Versuch III. Um zu untersuchen, ob die bei jeder Oxydation in wechselnden Mengen gebildete Mesosäure sich bequem in die Racemform überführen läßt, wurde folgender kleiner Versuch ausgeführt. 1,60 g Mesosäure wurden in 12 ccm Wasser (normale Lösung) gelöst und während 30 Minuten auf 100° erhitzt. Nach Abkühlen und Neutralisieren mit Baryt krystallisierten 1,40 g Bariumsalz der Racemsäure aus 20 ccm Mutterlauge. Mit Rücksicht auf die Löslichkeit dieses Salzes kann ruhig behauptet werden, daß das Gleichgewicht zwischen Meso- und Racemform der freien Säuren in Wasser sich bei 100° eingestellt hat, wenn ungefähr gleiche Mengen jeder Form vorhanden sind.

Die Mutterlauge des Bariumsalzes wurde bis zur Rötung von Phenolphthalein alkalisch gemacht und 20 Minuten lang auf 100° erhitzt. Es wurden 0,48 g Salz der Racemsäure erhalten. Die letzte Mutterlauge, bis zur Blau-Rotfärbung von Lackmus neutralisiert, wurde 25 Minuten auf 100° erhitzt und gab dann nur noch 0,09 g Salz der Racemsäure. Nach Versetzen mit einigen Tropfen normaler Barytlösung wurde noch-

mals 20 Minuten auf 100° erhitzt und noch 0,30 g Salz neben (wie in allen Fällen) ungefähr 20 ccm Mutterlauge erhalten. Der Einfluß der Hydroxylionenkonzentration auf die Umlageungsgeschwindigkeit ist hier deutlich merkbar.

Über die direkte Gewinnung der Racemsäure aus der Meso- α -thiodiisovaleriansäure siehe auch S. 299.

Um die freie Racem- α -sulfondiisovaleriansäure aus ihrem Bariumsalz zu bereiten, wurde folgendes Verfahren angewandt. 5,0 g zweimal umkrystallisiertes Bariumsalz wurden, wenn nötig, pulverisiert, in einem Scheidetrichter mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser versetzt und die Säure zweimal mit der dem Wasservolum gleichem Menge Äther ausgezogen. Nachdem der größte Teil des Äthers abdestilliert worden war, wurde die Lösung auf ein Uhrglas gegossen und für möglichst schnelles Abdunsten des Äthers gesorgt. Zuletzt wurde die Krystallmasse im Exsiccator getrocknet. Es wurden 2,8 g Säure vom Schmp. 128—131° erhalten. Sie wurden wie die Mesosäure umkrystallisiert (S. 300); also in 2,3 g trockenem Äther gelöst und dann 23 ccm Benzol zugesetzt. Es trat sofort Krystallisation ein. Es wurden (1,68 + 0,32) 2,0 g reine Säure vom Schmp. 131—133° oder 80% der berechneten Ausbeute erhalten. Durch zwei Umkrystallisationen konnte der Schmelzpunkt auf 133—134° erhöht werden. Die 2,0 g verminderten sich dadurch auf 1,5 g. (Erhitzungsgeschwindigkeit bei der Schmelzpunktbestimmung ungefähr 1° in einer Minute; das Röhrchen wurde bei 110° eingeführt.)

Analyse der Racemsäure $(\text{HOOC}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2 = 266,2$:
 0,0782 g verbrauchten 5,50 ccm 0,1002-n-Ba(OH)₂.
 0,1526 g gaben 0,1382 g BaSO₄.

	Äquiv.-Gew.	% S
Gef.	132,8	11,95
Ber.	133,1	12,05

Die Racem- α -sulfondiisovaleriansäure krystallisiert wie die Mesosäure aus übersättigter Äther-Benzollösung langsam in vielseitigen glänzenden Krystallen, die an den Wänden festsitzen. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther äußerst leicht löslich, in Benzol und Petroläther schwer löslich. Ihr elektrisches Leitvermögen ist von Larsson gemessen worden; s. Tab. 2, S. 316.

Salze.

Von den Kalium- und Natriumsalzen scheint das saure Kaliumsalz das schwerst lösliche und am leichtesten krystallisierende zu sein. Es wurde aus 1,1 g Säure dargestellt. Die Hälfte der Säuremenge wurde mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und die andere Hälfte zugesetzt, wobei das Volumen 4 ccm betrug. Es wurden 0,65 g Salz in kleinen schönen Prismen von 2,8 g Mutterlauge abgetrennt.

Analyse vom Salze $\text{KH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_3$:
 0,2079 g verbrauchten 6,65 ccm 0,1032-n-Ba(OH)₂.
 0,2380 g gaben 0,0693 g K_2SO_4 .

	Äquiv.-Gew.	% K
Gef.	302,9	18,06
Ber.	304,3	12,85

Das neutrale Magnesiumsalz (aus Säure und MgCO_3) wurde nicht krystallinisch erhalten. Das Calciumsalz der Säure, das durch Neutralisation von 1,1 g Säure mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bereitet wurde, konnte erst bei einem Gewicht der Lösung von 3,3 g durch Impfen (mit Krystallen von einem Vorversuche) zur Krystallisation gebracht werden.

Das Bariumsalz, das für die Isolierung der Säure benutzt wurde, kann entweder durch Neutralisation der Säure mit etwa normaler Barytlösung hergestellt werden, oder auch durch Zusetzen von Bariumchloridlösung zur neutralen Lösung der Salze. Bei der Neutralisation wurde immer gekühlt, um Umlagerung in Mesosäure zu verhindern. Die Umkrystallisation ist folgendermaßen durchgeführt. 13,5 g Salz wurde in seinem zehnfachen Gewicht (135 ccm) beinahe kochenden Wassers augenblicklich aufgelöst; es wurde sofort filtriert und abgekühlt. Krystallisation tritt oft schon in der Saugflasche ein. Nach einigen Stunden konnten 11,0 g luftrocknes Salz abgetrennt werden. Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen bei 30—40° noch 0,85 g Salz gewonnen. 11,85 g gaben bei erneutem Umkrystallisieren (10,5 + 0,80) 11,3 g Salz. Das Salz bildet schöne glänzende Prismen, die von dem gewöhnlich (wenigstens wenn es nicht in ganz reinem Zustande vorliegt), in Nadelbüscheln krystallisierenden Bariumsalz der Mesosäure leicht zu unterscheiden sind.

Analyse des Bariumsalzes, $\text{Ba}(\text{OCOC}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

0,1909 g lufttrocknes Salz verloren während 4 Tagen im Exsiccator über Schwefelsäure bis zu 22,5 %; von da an 0,2 % am Tag; nachdem schließlich noch im Trockenschrank während einer Stunde auf 110 bis 105° erhitzt worden war, betrug die gesamte Abnahme 0,0461 g.

0,2049 g gaben 0,0902 g BaSO_4 .

	% H_2O	% Ba
Gef.	24,15	25,91
Ber.	23,90	26,04

Löslichkeit in Wasser. Die bei 18° gesättigte Lösung ist 0,024-molar oder enthält 1,28 g Salz in 100 ccm Lösung.

Die Versuche zur Darstellung der neutralen Kupfer-, Blei- und Silbersalze verliefen ähnlich wie bei der Mesosäure; doch wurde das Bleisalz später krystallinisch erhalten.

Aktive α -Sulfondiisovaleriansäuren.

Um den Zusammenhang zwischen den aktiven α -Thiodiisovaleriansäuren und α -Sulfondiisovaleriansäuren klarzulegen, wurden nach den früher beschriebenen Methoden einige Versuche gemacht, um durch Oxydation von aktiver α -Thiodiisovaleriansäure zu aktiver α -Sulfondiisovaleriansäure zu gelangen. Die Produkte enthielten jedoch immer Reste von unangegriffener Thiodiisovaleriansäure und folglich auch aktive Sulfoxydiisovaleriansäure. Hierdurch wurde eine genaue Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit der Sulfondiisovaleriansäure unmöglich gemacht. Aus der Zahl der Versuche seien folgende angeführt.

1,26 g wasserfreie 1- α -Thiodiisovaleriansäure mit $[\alpha]_D^{20} = -125^\circ$ in 0,025-molarer Lösung wurden mit Kali neutralisiert, mit ihrem gleichen Gewicht an krystallisiertem Magnesiumsulfat versetzt und mit 1,20 g (6 % Überschuß) Kaliumpermanganat in 4prozent. Lösung oxydiert.¹⁾

Nach 12 Stunden bei 18° C wurde das Produkt wie üblich weiterbehandelt. Die wäßrige Lösung der freien Säure zeigte im 2 dm-Rohr $\alpha_D = -9,09^\circ$. (1,985 ccm der Lösung verbrauchten zur Neutralisation 9,90 ccm 0,0979-n-Bariumhydroxyd, sie war also 0,25-molar.) Nachdem das Rohr einen Tag

¹⁾ Es ist also zu wenig Permanganat angewandt worden.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 309

bei 25° im Thermostaten gelegen hatte, wurde $[\alpha]_D^{25} = -8,66^\circ$ abgelesen. In der nachstehenden Tabelle sind die nach verschiedenen in Stunden angegebenen Zeiten (Z) abgelesenen Drehungen α angeführt.

Der letzte Wert von α ist nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 100° C erhalten worden. Hierbei wurde die schon vorher trübe Lösung ganz undurchsichtig, so daß mehrmals filtriert werden mußte, worauf sich die Drehung im 1 dm-Rohr

Z	$-\alpha$
0	8,66°
14	8,34°
28	8,18°
∞	3,80°

auf $\alpha_D = -1,80^\circ$ belief. Der Unterschied zwischen dem ersten und letzten Wert für die Drehung ist wahrscheinlich nicht nur auf die Inaktivierung der α -Sulfondiisovaleriansäure, sondern auch auf „Racemisation“ aktiver α -Sulfoxydiisovaleriansäure zurückzuführen. Wenn somit die Bestimmung der Konstante der Umwandlungsgeschwindigkeit nicht möglich war, so wird doch durch den Versuch klargelegt, daß die aktiven α -Thio-diisovaleriansäuren bei der Oxydation auch aktive Sulfondiisovaleriansäuren geben können, die in Wasser dieselbe Drehungsrichtung wie das Ausgangsmaterial besitzen.

Wenn auch die Versuche der aktiven Formen synthetisch zu erhalten nicht nach Wunsch ausgefallen sind, so ist doch die andere Methode, die Zerlegung der Racemform durch optisch aktive Basen, von um so besseren Erfolg begleitet gewesen. Die nach einem der oben mitgeteilten Verfahren gewonnene Racemsäure läßt sich nämlich durch die Cinchonin- und Brucinsalze sehr leicht in ihre aktiven Formen zerlegen. Aus dem Cinchoninsalze wird die d-Säure und aus dem Brucinsalze die l-Säure erhalten. Auch mit Strychnin ist ein gut krystallisierendes Salz erhalten. Da es aber leicht löslich ist (etwa in seinem doppelten Gewicht Wasser bei Zimmertemperatur löslich), während sich dagegen das Strychninsalz der Mesosäure schwer löst, ist nur ein Vorversuch damit angestellt worden.

Bei der Zerlegung der Racemsäure ist es gleichgültig, ob man erst die l-Form durch das Brucinsalz ausfällt und dann aus der Mutterlauge das Cinchoninsalz der d-Form herstellt, oder in umgekehrter Reihenfolge arbeitet. Man braucht nicht von krystallisierter Racemsäure auszugehen; auch das reine Bariumsalz ist direkt anwendbar.

Die l-Säure.

10,54 g (0,02-mol) zweimal umkrystallisiertes Bariumsalz der Racemensäure wurden nach S. 806 mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt und die Säure mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Äthers, wurden einige ccm Wasser in den Destillierkolben gegeben und der Rest des Äthers im Vakuum verdampft. In 230 ccm auf 70—80° erwärmten Wassers wurden dann 18,64 g (0,04 mol) Brucin und die Säurelösung zusammengebracht. Bei kräftigem Umrühren löste sich alles Brucin während weniger als einer Minute auf. Sogleich wurde abgesaugt und gekühlt. Mit großer Geschwindigkeit schied sich das Salz in losen, kleinen Prismen aus. Um zu verhindern, daß das Salz der Antipode mit auskrystallisierte, wurde nicht unter Zimmertemperatur gekühlt, und das Salz schon nach einigen Stunden auf dem Filter gesammelt. (Das Brucinsalz der Antipode krystallisiert in Nadelbüscheln.) Es wurden 10,95 g bei 60° getrocknetes Salz erhalten. Um es umzukrystallisieren, wurde es mit wenig kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dann 200 ccm kochendes Wasser darauf gegossen, wobei sofortige Lösung erfolgte. — Das bei 40—60° getrocknete Salz kann nicht direkt in warmem Wasser gelöst werden, weil es sich dabei wahrscheinlich unter Wasseraufnahme in einen festen Krystallkuchen umwandelt, der dann zur Lösung längere Zeit braucht. — Es wurden 9,35 g bei 60° getrocknetes Salz erhalten. Nach zwei weiteren Umkrystallisierungen war das Gewicht des luftgetrockenen Salzes auf 4,85 g zurückgegangen; außerdem wurden 2,45 g aus den Mutterlaugen gewonnen. Das Salz schmilzt bei 139° unter geringer Gasentwicklung. Durch vollständiges Abdunsten von 30 ccm der reinsten Mutterlauge wurden 0,16 g luftgetrocknetes Salz erhalten, woraus sich die Löslichkeit bei 18° zu 0,55 g Salz in 100 ccm Wasser berechnet.

Analyse des Salzes $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HOCOC_6H_5)_2SO_3 \cdot 11H_2O (1\frac{1}{2}H_2O)$
= 1253 bzw. 1082:

0,2470 und 0,2332 g verloren bei 110° 0,0394 bzw. 0,0362 g.

0,3301 g fingen schon beim Abwägen im warmen Zimmer an zu verwittern und verloren während 12 Stunden 0,0450 g; im Exsiccator noch 0,0064 g (zu 0,2787 g). Aus der Luft wurden wieder 0,0070 g auf-

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 311

genommen. Im Trockenschrank bei 70° verlor das Salz dann während 2 Stunden nur 0,0054 g (zu 0,2803 g).

0,5768 g gaben 0,1073 g BaSO₄.

	% H ₂ O		% S
Gef.	15,95,	15,52	2,56
Ber.	15,66		2,56

Das bei 40—60° getrocknete oder in trockner Luft aufbewahrte Salz enthält nur 1½ H₂O.

Ber. 2,50; gef. 2,24, 2,62% H₂O.

Bei 70° verliert das Salz langsam auch dieses Krystallwasser.

Um die Säure aus dem Brucinsalz zu erhalten, wurden die beiden Salzmengen 4,85 und 2,45 g je für sich mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Säure aus dem Brucinsulfatbrei mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Äthers wurde die Ätherlösung auf ein großes Uhrglas gegossen und mit Benzol versetzt. Die infolge des Wassergehalts milchig gewordene Lösung wurde auf dem Wasserbade bald klar, und bei weiterem Abdunsten krystallisierte die Säure aus. Es wurden 0,82 bzw. 0,40 g l-Säure erhalten. Beide Säuremengen zeigten dieselbe Aktivität.

An feuchter Luft zerfließt die Säure nach einigen Stunden.

Analyse: 0,1050 g im Exsiccator getrockneter Säure verbrauchten 7,51 ccm 0,1055-n-Ba(OH)₂; Äquiv.-Gew.: gef. 132,5; ber. 133,1.

Drehungsbestimmung. Eine aus feuchter Säure bereitete Lösung zeigte im 1 dm-Rohr bei 18° $\alpha_D = -2,23^\circ$ und auf ihr doppeltes Volumen mit Wasser verdünnt bei 18° im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -1,09^\circ$; von der letzteren Lösung verbrauchten 1,00 ccm 2,65 ccm 0,1055-n-Barytlaug. Die Lösungen waren also 0,280- und 0,140-molar und folglich $[M]_D^{18} = -79,8^\circ$ und $[M]_D^{18} = -78,0^\circ$ in bzw. 7,5- und 3,7-prozent. wäßriger Lösung.

0,4232 g im Exsiccator getrocknete Säure wurde in Wasser zu 5,10 ccm gelöst; im 1 dm-Rohr bei 18°: $\alpha_D = -2,54^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -30,6^\circ$ und $[M]_D^{18} = -81,4^\circ$ in 8,3-prozent. Lösung. Die Röhre wurde während einer Stunde in Wasser von 25° C gelegt und die Drehung dann zu $\alpha_D = -2,53^\circ$ bestimmt. Die Drehung ist also von der Temperatur nicht merkbar abhängig.

0,8 g getrocknete Säure, die mit Kaliumhydroxyd zu 15 ccm neutralisiert und ein wenig alkalisch gemacht worden war, zeigte im 2,2 dm-Rohr $\alpha_D = +0,68^\circ$; hieraus folgt $[M]_D^{18} = 15,4^\circ$. Das zweiwertige Ion dreht also die Polari-

sationsebene in entgegengesetzter Richtung wie das undissoziierte Molekül. In Analogie mit der α -Thiodiisovaleriansäure und der α -Sulfondibuttersäure wurde diese Sulfondiisovaleriansäure trotzdem als linksdrehende bezeichnet.

Die d-Säure.

Die ursprüngliche Mutterlauge des Brucinsalzes der l-Säure (sowie der letzte Teil der Mutterlauge von der ersten Umkrystallisation des Salzes) wurde mit Schwefelsäure versetzt und die Säure daraus extrahiert. Bei Zimmertemperatur in wäßrige Lösung übergeführt, wurde durch Titration die Säuremenge zu 2,64 g oder ungefähr 0,01 Mol bestimmt. Die Säurelösung wurde durch kochendes Wasser auf 200 ccm (nicht weniger!) von ungefähr 80° C verdünnt, und dann mit 6,5 g (10% Überschuß) Cinchonin versetzt, während ein paar Minuten kräftig geschüttelt, schnellstens filtriert und gekühlt. Auf Lackmus reagierte die Lösung schwach sauer. Beim Abkühlen wurden 6,90 g lufttrockenes Salz erhalten, die beinahe die ganze Lösung in der Form von kleinen dünnen Krystalltafeln ausfüllten. Beim Umkrystallisieren wurde das Salz in 450 ccm Wasser von ungefähr 70° gelöst. Durch Abkühlen wurden 4,90 und durch Einengen 0,90 g Salz erhalten. Nach einer weiteren Umkrystallisation war die Salzmenge auf 3,3 g (+ 1,6 g) reduziert. Beim Umkrystallisieren ist darauf zu achten, daß nicht zu warmes Wasser auf das Salz gegossen wird, da es sonst leicht schmilzt und dann zu einem festen Kuchen wird, der sich nur schwierig lösen läßt. Wasserfreies Salz fängt bei ungefähr 115° an sich unter Gasentwicklung braun zu färben, ohne zu schmelzen. Das lufttrockene Salz ist in Alkohol leicht löslich und läßt sich wahrscheinlich aus Alkohol durch Fällen mit Wasser vorteilhaft umkrystallisieren.

Analyse vom Salze $(C_{19}H_{23}N_3O \cdot HOCOC_4H_9)_2SO_3 \cdot 5\frac{1}{2}H_2O$:
0,2186 g wurden im Exsiccator um 0,0224 g leichter.
0,4023 g gaben 0,0968 g $BaSO_4$.

	% H_2O	% S
Gef.	10,49	3,81
Ber.	10,36	3,86

Aus 4,10 g Cinchoninsalz wurde die Säure mit Schwefelsäure freigemacht, mit Äther ausgezogen und bei Zimmer-

temperatur unter Abdunsten des Ätherrestes im Vakuum in wäßrige Lösung übergeführt. Bei einem Volumen von 16 ccm zeigte die Lösung im 2 dm-Rohr $\alpha_D = + 4,16^\circ$ bei 18° . Von der Lösung verbrauchten 1,985 ccm 10,49 ccm 0,0979-n-Barytlauge. Hieraus läßt sich die Konzentration zu 6,88 g Säure in 100 ccm oder 0,259-molar Lösung berechnen und die Drehung zu $[\alpha]_D^{18} = 80,2^\circ$ und $[M]_D^{18} = 80,4^\circ$.

Wie aus den Daten der ersten Messungen der Tabellen 2 und 3 nächste Seite hervorgeht, ist bei höheren Konzentrationen die Drehung bedeutend größer (und zwar trotzdem die entsprechenden Alkaloidsalze nicht umkrystallisiert waren).

Inaktivierung von d- und l-Säure.

Wie die aktiven α -Sulfondibuttersäuren sich in Wasser inaktivieren, so ist das auch bei den aktiven α -Sulfondiisovaleriansäuren der Fall. Die Racemisation vollzieht sich aber hier bedeutend langsamer. Zur Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit sind folgende Versuche gemacht worden, von denen 1 und 2 mit 3 und 4 nicht ganz vergleichbar sind, weil die Drehungswinkel in einem Polarimeter abgelesen worden sind, dessen Nullpunkt etwas unbestimmt war. Versuch 1 ist bei ungefähr 38° durchgeführt worden, die übrigen bei 25° C; die erste Ablesung wurde jedesmal eine Stunde nach dem Bereiten der Lösung gemacht.

Versuch 1. Die Mutterlauge von 0,62 g auskrystallisiertem Cinchoninsalz wurde angesäuert, die extrahierte Säure zu 15 ccm in Wasser gelöst und im 2,2 dm-Rohr bei ungefähr 38° die Drehungen gemessen: Tabelle 1. Nach der letzten Ablesung verbrauchten 5,00 ccm der Lösung 6,45 ccm 0,103-n-Barytlauge. Die Lösung war also 0,066-molar oder 1,77 prozentig.

Versuch 2. Aus 2,95 g lufttrockenem, nicht umkrystallisiertem Cinchoninsalz wurde die Säure freigemacht und zu 2,8 ccm in Wasser gelöst (28%). Die Inaktivierung wurde im 0,25 dm-Rohr bei 25° verfolgt: Tabelle 2.

Versuch 3. Aus 6,25 g nicht umkrystallisiertem Brucinsalz wurde die Säure freigemacht und in Wasser zu 5,0 ccm (1-molare Lösung) gelöst. Mit dieser Lösung wurde ein 1 dm-Rohr gefüllt und die Drehungsänderung bei 25° gemessen: Tabelle 3. Der Rest der Lösung wurde verdünnt und für den nächsten Versuch verwandt.

Von diesem Versuche sei noch mitgeteilt, daß zwischen der dritten und vierten Ablesung das Rohr sich ungefähr 40 Stunden lang bei Zimmertemperatur befand, und daß die letzten Ablesungen weniger genau sind, weil sich der Rohrinhalt während des Versuchs trübte.

Versuch 4. Mit der verdünnten Lösung von Versuch 3 wurde ein 2 dm-Rohr gefüllt und die Inaktivierungsgeschwindigkeit bei 25° gemessen. Nach der vorletzten Ablesung wurden 1,985 cem ausgenommen und mit 7,12 cem 0,0979-n-Bariumhydroxyd neutralisiert. Die Lösung war also 4,66 prozentig oder 0,175-molar. Der übrige Teil der Lösung wurde dann während dreier Stunden unter geringem Abdunsten auf dem Wasserbade erwärmt; nach mehrmaligem Filtrieren wurde schließlich die letzte Ablesung gemacht.

Tabelle 1.

38°

Z	$-\alpha_0$	$-\alpha$	k
0	46'	0,77°	
1	44'	0,73°	0,044
2	42'	0,70°	0,045
17	24'	0,40°	0,038
28	19'	0,32°	0,038
42	11'	0,18°	0,034
74	2'	0,08°	(0,042)
168	0		

0,066-molar k = 0,040

Tabelle 2.

25°

Z	α_0	α	k · 10 ³
0	2° 15,5'	2,26°	
10	2° 8,5'	2,14°	(0,53)
22	1° 55'	1,92°	0,74
42	1° 41'	1,69°	0,69
72	1° 16'	1,28°	0,79
96	1° 8'	1,05°	0,80
136	39'	0,65°	0,92
160	36'	0,60°	0,83
184	32'	0,58°	0,78
208	30'	0,50°	0,78
286	30'	0,50°	0,64
308	10'	0,17°	0,85
382	7'	0,11°	(0,90)
398	6'	0,10°	(0,78)

1-molar k = 0,0077

Tabelle 3.

25°

Z	$-\alpha$	k · 10 ³
0	9,85°	
11	8,62°	0,74
20,5	7,95°	0,79
0	7,09°	
3,5	6,89°	0,82
25,5	5,81°	0,78
49,5	4,90°	0,75
78,5	4,09°	0,75

1-molar k = 0,0077

Tabelle 4.

25°

Z	$-\alpha$	k · 10 ³
0	2,51°	
11	2,11°	1,58
20	1,85°	1,53
60	1,05°	1,45
86	0,76°	1,39
110	0,51°	1,45
184	0,35°	1,47
182	0,16°	1,51
280	0,09°	1,45
∞	0	

0,175-molar k = 0,0148

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 315

Versuch 5. Die auf der Seite 311 erwähnte, schwach alkalische, aus 0,8 g l-Säure und Kaliumhydroxyd bereitete 15 ccm-Lösung wurde bei 25° gehalten und die Aktivität später gemessen. Nach 50 Stunden war die Aktivität von 0,68° auf 0,52° gesunken, woraus sich die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit zu ungefähr 0,0055 (Halbierungszeit = 125 Stunden) berechnet. (Die Racemisation konnte leider von mir nicht weiter verfolgt werden. Von anderer Seite wurde doch dieser Annäherungswert der Konstante bestätigt.) Nach der letzten Ablesung verbrauchten 4,0 ccm der Lösung 0,265 ccm 0,0996-n-Chlorwasserstoffsäure zur Entfärbung von Phenolphthalein. Die Lösung war also hinsichtlich freien Alkalis 0,0066-normal.

Versuch 6. Um einen Begriff von der Beständigkeit des zweiwertigen Ions der Säure in neutraler wäßriger Lösung zu geben, seien noch folgende zwei Parallelversuche beschrieben. Es wurden zweimal 1,17 g Meso- α -thiodiisovaleriansäure abgewogen und je für sich neutralisiert. In der einen Lösung a) wurde 1,0 g Magnesiumsulfat aufgelöst [aber nicht in b)]. Danach wurden beide Lösungen mit 27 ccm 4 prozent. Kaliumpermanganatlösung in zwei Portionen versetzt. Nach dreimonatigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde filtriert, extrahiert und die in Wasser gelösten Extraktionsprodukte je mit beinahe 0,01 Grammäquivalent Bariumhydroxyd neutralisiert. Bei einem Volumen von 12—14 ccm wurden aus a) 0,90 und aus b) 0,75 g lufttrockenes Bariumsalz der Racem- α -sulfondiisovaleriansäure erhalten. Bei b) war das durch die Oxydation gebildete freie Alkali nicht neutralisiert; es hat einerseits bewirkt, daß die Ausbeute um ein Geringes verschlechtert worden ist¹⁾, andererseits, daß zwischen den Sulfondiisovaleriansäuren während der drei Monate sich ein Gleichgewichtszustand herausbildete. In der Lösung a), bei der infolge des Ausfallens von $Mg(OH)_2$ die Reaktion als neutral anzusehen ist, ist die Umwandlung der Meso- in die Racemsäure während der 3 Monate nicht einmal zur Hälfte vor sich gegangen. Wenn

¹⁾ Die Entstehungsreaktion dieser Säure wird durch freies Alkali und durch andere Abänderungen im Verfahren weniger beeinflusst als die der niederen Homologen.

man berücksichtigt, daß in keinem Falle bei der Oxydation weniger als 3,6% der Thiodiisovaleriansäure in Racem- α -sulfondiisovaleriansäure übergehen, muß als Halbierungszeit für die Umlagerung in Lösung a) mindestens $\frac{1}{2}$ Jahr angesetzt werden.

Von der Inaktivierungsgeschwindigkeit der aktiven α -Sulfondiisovaleriansäuren kann also kurzweg gesagt werden, daß sie ganz wie die Umlagerungsgeschwindigkeit der aktiven α -Sulfondibuttersäuren von den äußeren Bedingungen beeinflußt wird, nur daß die Umlagerung sich hier bedeutend langsamer vollzieht. Ganz allgemein wächst also mit der Verdünnung der wäßrigen Lösung der freien Säure und mit der Größe des Überschusses an freiem Alkali in den Salzlösungen die Geschwindigkeit der Umlagerung. In neutralen Salzlösungen sind die verschiedenen Formen relativ beständig.

Dissoziationskonstante.

Über die Bedeutung von V , μ_v und K s. S. 258; es ist mit $\mu_\infty = 366$ gerechnet.

Tabelle 1.
Mesosäure.

V	μ_v	K
20	186,6	1,11
40	186,4	1,32
80	234,9	1,44
160	287,0	1,78
320	339	

Tabelle 2.
Racemsäure.

V	μ_v	K
40	188,3	1,36
80	233,2	1,40
160	280,3	1,57
320	324	
640	367	

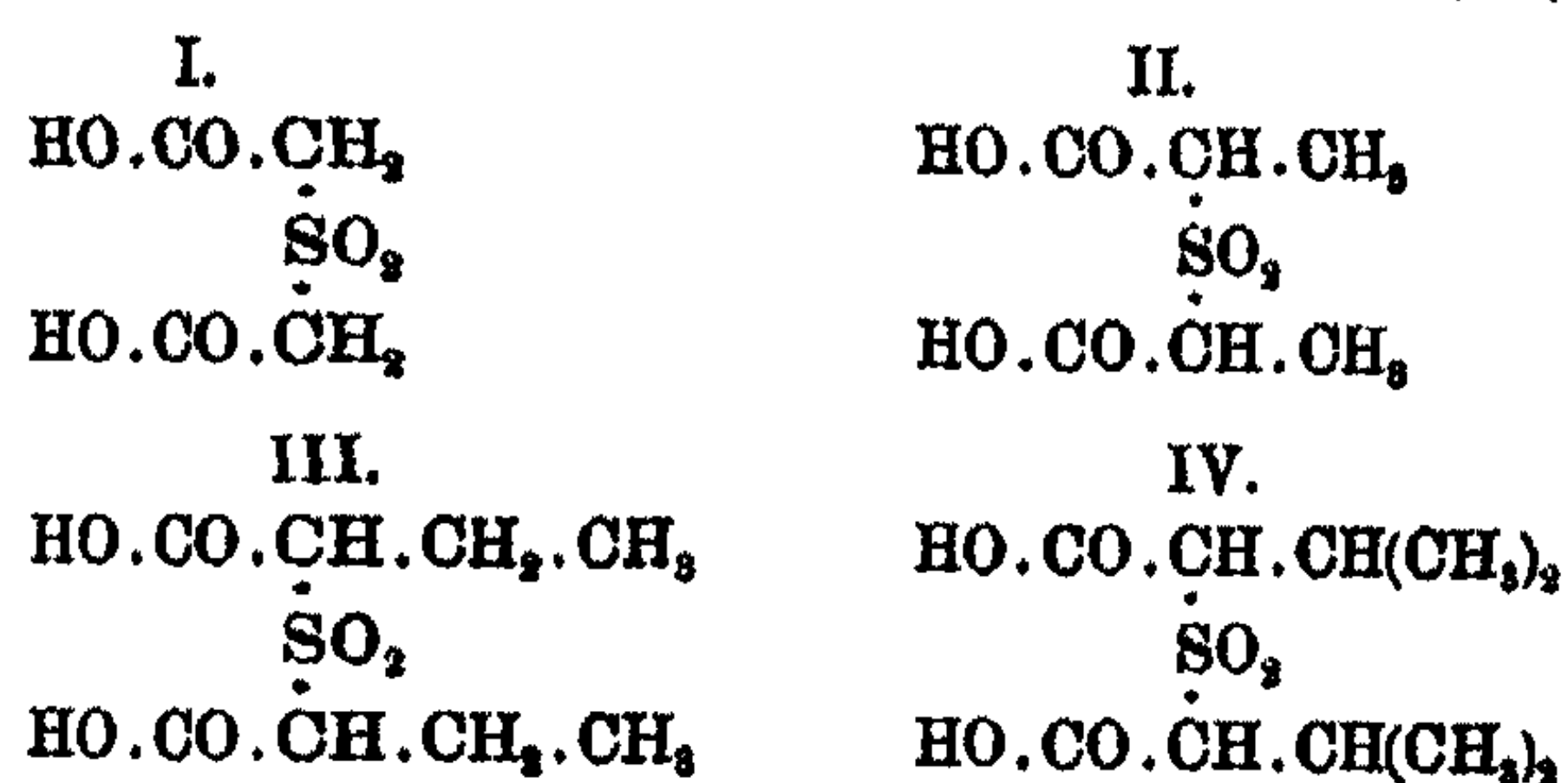
Hieraus ist ersichtlich, daß ein bestimmter Wert der Konstanten der primären Dissoziation nicht ermittelt werden kann. Schon recht bald tritt nämlich eine starke sekundäre Dissoziation ein. Wahrscheinlich ist, ebenso wie für die α -Sulfondipropionsäure¹⁾, für beide Formen $K = 1,2$ zu setzen.

¹⁾ Lovén, Ph. Ch. 13, 558 (1894). Der dort mitgeteilte Wert gibt, wenn er mit $\mu_\infty = 369$ umgerechnet wird, $K = 1,2$.

c) Zusammenfassung und Deutung der Resultate.

I.

Wir kennen nunmehr eine Reihe von vier α -Sulfondifettsäuren, nämlich die α -Sulfondi-essigsäure (I)¹⁾, -propionsäure (II)²⁾, -buttersäure (III) und -isovaleriansäure (IV).



Wie gewöhnlich bei homologen Reihen, unterscheiden sich diese Säuren in ihren Eigenschaften nur wenig voneinander. Alle sind sie starke, in Wasser sehr leicht lösliche Säuren. Die Löslichkeit in Wasser scheint mit steigendem Molekulargewicht zuzunehmen, während der Schmelzpunkt fällt.³⁾ Er liegt für die Säuren I—IV bei 182°, 170°, 152° und 138°. (Die beiden inaktiven Formen der α -Sulfondiisovaleriansäure haben den gleichen Schmelzpunkt.)

Wie schon früher gefunden wurde⁴⁾, ist die α -Sulfondipropionsäure nur in einer Form zugänglich.⁵⁾ Die nach der Theorie von van't Hoff und Le Bel vorauszusehenden Formen sind nur bei den Säuren III u. IV erhalten worden. Das molare Drehungsvermögen der aktiven Formen der freien Säuren in wässriger Lösung ist bei 25° in ungefähr 0,13-molarer Lösung, für III mindestens 71° und für IV 78°.

Beide Säuren können aus den entsprechenden aktiven Thiodifettsäuren durch Oxydation erhalten werden (wenn auch nicht im reinen Zustande), so daß von jeder der beiden Sul-

¹⁾ Ber. 17, 2818 (1884).

²⁾ Ber. 17, 2818 (1884); 54, 227 (1921).

³⁾ Vgl. auch Nernst, Theoretische Chemie, VII. Aufl., S. 857.

⁴⁾ Ber. 54, 227 (1921).

⁵⁾ Leider sind nur wenige Zerlegungsversuche und auch diese nur in wässriger Lösung gemacht worden.

fondifettsäuren aktive Formen erhalten werden, die dieselbe Drehungsrichtung wie das Ausgangsmaterial haben. Das zweiwertige Ion der genannten Sulfondifettsäuren dreht aber in der entgegengesetzten Richtung wie das Säuremolekül und zwar mit einem Betrag von bzw. $[M]_D = (\text{mindestens}) 30^\circ$ und $[M]_D = 15^\circ$.

Bei den Säuren, die unsymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, ist die interessanteste Tatsache die verschiedene Beständigkeit der stereoisomeren Formen der verschiedenen Säuren. Am einfachsten läßt sich die Unbeständigkeit, das ist die Umlagerungsgeschwindigkeit, bei den aktiven Formen bestimmen, wo der leicht ablesbare Drehungsbetrag der Menge der noch nicht umgewandelten Säure entspricht. Wenn man als Maß der Beständigkeit die Zeit in Stunden aufzeichnet, während der sich eine aktive Form zur Hälfte inaktiviert, die Halbierungszeit, so erhält man folgende Zusammenstellung, wo Z die Halbierungszeit und C die Molarität der wäßrigen Lösung der freien Säuren bedeutet. Die Halbierungszeiten sind für die Sulfondiisovaleriansäure bei 25° und für die Sulfondibuttersäure bei 23° gemessen worden. (Über die Bedeutung von „ n “ siehe später.)

	n_1	n_2	n_3	Z	C
α -Sulfondipropionsäure	0	0	0	sehr klein	
α -Sulfondibuttersäure	1	2	1	3,5—5,5	0,13—0,35
α -Sulfondiisovaleriansäure	2	4	2	47—90	0,18—1,0

Die Halbierungszeit der α -Sulfondipropionsäure ist als sehr klein bezeichnet. Früher¹⁾ ist ausgeführt worden, daß in diesem Verhalten die wahrscheinlichste Erklärung dafür liegt, daß, trotz alles Bemühens, nur eine einzige Form dieser Säure gewonnen werden konnte. Obgleich nunmehr gefunden wurde, daß wirklich eine Umlagerung im Zusammenhang mit der Oxydation stattfinden kann²⁾ (vgl. bei α -Sulfondiisovaleriansäure), so bringt diese Beobachtung doch noch keine vollständige Erklärung der Tatsachen. Es wurden nämlich bei all' den zahlreichen Versuchen niemals, weder Spuren von Aktivität noch von einer zweiten Form der inaktiven α -Sulfon-

¹⁾ Vgl. die Zitate auf voriger Seite und diese Arbeit S. 245.

²⁾ Vgl. die vorstehenden Zitate.

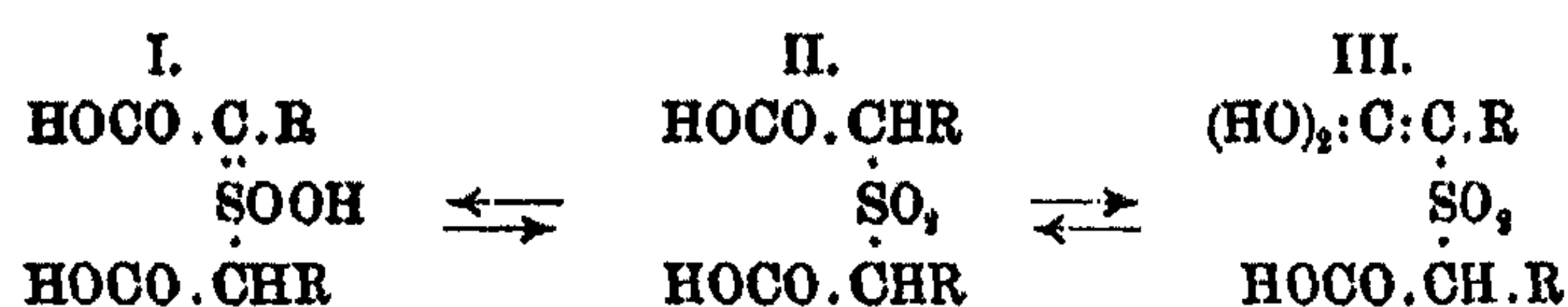
dipropionsäure beobachtet. Und doch sollte bei dem Oxydationsprozeß die Umlagerung nur bis zu einem beständigen Gleichgewicht führen, so zwar, daß ungefähr gleich viele Moleküle von jeder der beiden Formen vorhanden sein sollten. Wenn nun auch eine solche Umlagerung bei der Oxydation wirklich stattfindet, so vermag sie also doch allein den Befund nicht zu erklären; es muß außerdem noch eine große Umwandlungsgeschwindigkeit der fertiggebildeten Moleküle in wäßriger Lösung vorhanden sein. Wie wir später finden werden, gibt es verschiedene Tatsachen, die deutlich in diese Richtung weisen.

Die Umwandlung der verschiedenen Formen dieser Säuren in einander wird bekanntlich durch einen Platzwechsel der an eins der unsymmetrischen α -Kohlenstoffatome gebundenen Radikale bewirkt, den man sich auf verschiedene Weise verlaufend vorstellen kann. Einwandfrei ist nur die Annahme, daß die Umlagerung durch die Beweglichkeit des in allen Fällen an das α -Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms bewirkt wird. Der einfachst denkbare Mechanismus des Platzwechsels wäre folgender: Durch den Einfluß der Carboxyl- und Sulfonylgruppen wird die Bindung zwischen dem Wasserstoffatom und dem α -Kohlenstoffatom lockerer, so daß das Wasserstoffatom größere Schwingungen macht. Bisweilen gelangt es soweit außerhalb des inneren Anziehungsbereichs des Kohlenstoffatoms, daß es seinen ursprünglichen Platz verliert und beim Zurückschwingen nach innen an eine andere Stelle tritt, womit die Umlagerung vollendet ist. Wenn man diese Erklärung auch nicht ohne weiteres verwerfen kann, so dürfte sie im vorliegenden Falle doch nicht die richtige sein.

Schon in der Einleitung ist die Ähnlichkeit der α -Sulfondicarbonsäuren mit dem Malonester und dem Acetessigester mehrmals hervorgehoben worden. In der letzteren ist das α -Kohlenstoffatom ganz analog dem Einfluß einer Carbäthoxyl- und einer Carbonylgruppe ausgesetzt. Auch hier machen die Wasserstoffatome des α -Kohlenstoffatoms starke Schwingungen, die aber hier so groß sind, daß das Wasserstoffatom in den Wirkungsbereich der Carbonylgruppe gelangt und von dieser unter Bildung der Enolform festgehalten wird. Bei den oben angenommenen großen Schwingungen des Wasserstoffatoms bei

den α -Sulfondifettsäuren sollte man natürlich dasselbe erwarten, und wenn hier auch keinerlei Enolform direkt nachgewiesen wurde, so ist doch ihre Existenz als Zwischenprodukt bei den Umlagerungen mindestens recht wahrscheinlich. Mehrere Tatsachen führen übrigens, wie später gezeigt werden wird, unbedingt zur Annahme einer Enolform, so daß man ruhig behaupten kann, daß die Umlagerung einer solchen Stereoisomeren in eine andere ganz allgemein durch die Reaktion: Keto \rightarrow Enol \rightarrow Ketoform bewirkt wird.

Die Enolform der α -Sulfondifettsäuren kann auf zwei verschiedene Weisen gebildet gedacht werden. Das Wasserstoffatom des α -Kohlenstoffatoms kann entweder zu der Sulfonyl- oder der Carbonylgruppe wandern.



Diese Wanderung des Wasserstoffatoms kann natürlich durch sterische Einflüsse ganz oder teilweise verhindert werden. Bekanntlich üben bei Kohlenstoffketten die Atome, die in der Stellung 1:5 oder 1:6 (kritische Positionen) zueinander stehen, die größten sterischen Hinderungen bei den an den betreffenden Atomen verlaufenden Reaktionen aus. Gemäß den Erfahrungen bei heterocyclischen Verbindungen kann nun ein Schwefelatom als Kettenglied als einem¹⁾ oder zwei²⁾ Kohlenstoffatome gleichwertig betrachtet werden. In der Tabelle, S. 318, ist die Anzahl der Kohlenstoffatome, die in 1:5-Stellung zu dem betreffenden α -Kohlenstoffatom (n_1), zu den Sauerstoffatomen der Sulfonylgruppe (n_2) und zu dem Carbonylsauerstoff der Carboxylgruppe (n_3)³⁾ stehen, aufgeführt. Die Anzahl der entsprechenden Gruppierungen 1:6 ist überall dieselbe. Diese Stellung tritt übrigens nur bezüglich des Carbonylsauerstoffs der Carboxylgruppen in die Erscheinung.

¹⁾ Vgl. Meyer u. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem. Bd. II, 3. Teil, S. 8.

²⁾ Hinsberg, dies. Journ. [2] 93, 303 (1916).

³⁾ Das heißt zu den Atomen, an die das bewegliche Wasserstoffatom nach I—III gebunden gedacht werden kann.

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 321

Aus der Zusammenstellung der „ n “ mit den Halbierungszeiten der verschiedenen Säuren geht hervor, daß deren Umlagerungsgeschwindigkeiten in demselben Maße sinken, wie die Größe von „ n “ zunimmt.

Noch andere Reaktionen — namentlich die synthetischen, die zur Herstellung der Säuren benutzt wurden — zeigen sich von sterischen Hinderungen beeinflusst. Die Oxydation der α -Thiodicarbonsäuren zu den entsprechenden α -Sulfondifettsäuren verläuft bei den niedrigen Homologen sehr schnell, aber bei den letzten, vor allem bei der α -Thiodiisovaleriansäure, wo sich mehrere γ -Kohlenstoffatome — d. h. Kohlenstoffatome in der Stellung 1:5 zu den eintretenden Sauerstoffatomen — befinden, langsamer. Übrigens zeigt sich gerade bei dieser Säure — in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei der Oxydation der Dialkylsulfide (s. S. 282), — daß die Einführung des zweiten Sauerstoffatoms erheblichem Widerstand begegnet.

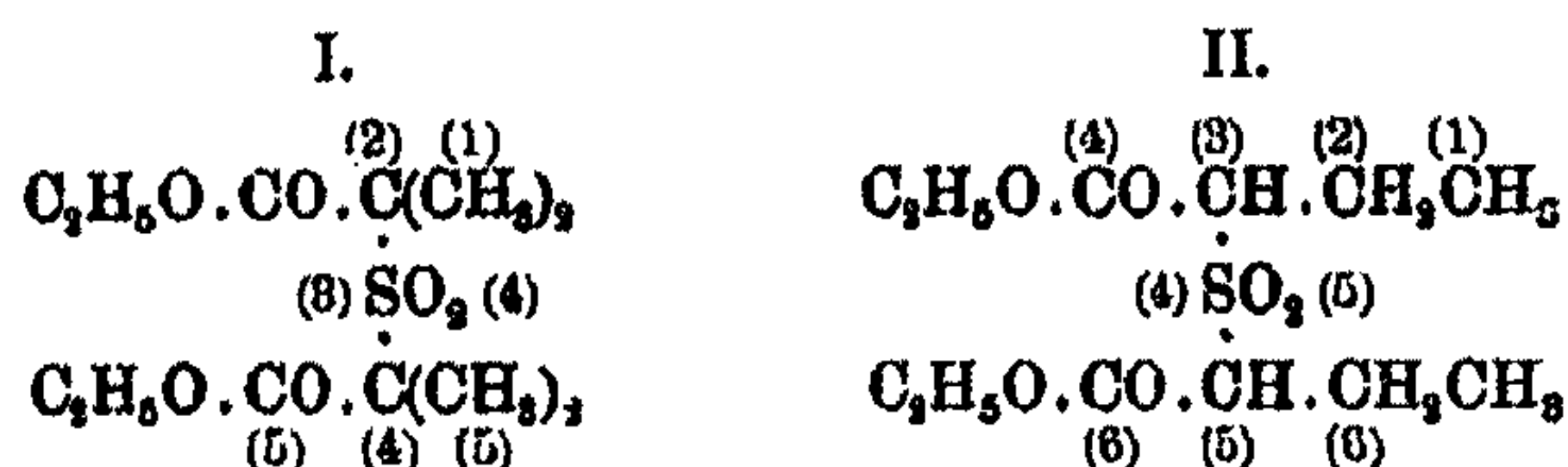
Bezüglich der Herstellung der Ester der Säuren II—IV und der α -Sulfondiisobuttersäure durch Einführen von Alkylen in den Sulfondiessigsäureester, sei folgendes angeführt. Mit Methyljodid reagiert die alkoholische Lösung der Natriumsulfondiessigester, unter Bildung von Sulfondipropionsäureester, schon bei Zimmertemperatur und unter Selbsterwärmung bis zum Sieden.¹⁾ Mit Sulfondipropionsäureester konnten durch 6—8 stündiges Kochen der Lösung noch zwei Moleküle Methyljodid in Reaktion gebracht werden, unter Bildung von Sulfondiisobuttersäureester.²⁾ Äthyljodid dagegen reagierte auch bei mehrtägigem Kochen der alkoholischen Lösung fast gar nicht. Dagegen wurde die Reaktion durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130° während 3—4 Stunden erzwungen: Bildung von Sulfondibuttersäureester.³⁾ Desgleichen ließ sich Isopropyljodid durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° mit der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung des Esters in Reaktion bringen. Im letzteren Falle war jedoch die Ausbeute so gering, daß erst nach Einengen der Lösung der Bariumsalze bis zur Sirupdicke eine langsame Krystallisation des sonst so leicht krystallisierenden und relativ schwer löslichen Bariumsalzes

¹⁾ Ber. 17, 2822 (1884).

²⁾ Ebenda, S. 2824.

³⁾ Ebenda, S. 2823.

der Racem-Sulfondiisovaleriansäure beobachtet werden konnte.¹⁾ Stellt man diese Reaktionsbedingungen mit der Anzahl von Atomen zusammen, die durch die Umsetzung in die Stellung 1:5 oder 1:6 zueinander zu stehen kommen, so ergeben sich folgende Schlußfolgerungen. Aus der Bildung des Sulfondiisobuttersäureesters (I) geht hervor, daß weder die Methylene noch



die Carbonyle der anderen Kohlenstoffkette, die alle in Stellung 1:5 zu den neueintretenden Methylene stehen, eine wesentliche sterische Hinderung ausüben. Die große sterische Hinderung, die bei der Synthese von II eintritt, kann also, vorausgesetzt daß die Stellungen 1:5 und 1:6 hinsichtlich der sterischen Hinderung einander gleichwertig sind, weder durch den Carbonylsauerstoff der eigenen Kohlenstoffkette (1:5), noch durch das α -Kohlenstoffatom (1:5) oder die Carbonylgruppe (1:6) oder das β -Kohlenstoffatom der anderen Kohlenstoffkette verursacht werden. Die einzige Erklärung hierfür, beruht somit in der Stellung 1:5 zu den beiden Sulfonylsauerstoffatomen.

Es sind also drei Reaktionen aufgefunden worden, die alle in ähnlicher Weise durch sterische Hinderung beeinflusst erscheinen. Bei den zwei letzteren Reaktionen sind es die γ -Kohlenstoffatome und die Sulfonylsauerstoffatome, die aufeinander sterisch hindernd wirken. In dem ersten Falle dagegen, bei den sterischen Umlagerungen, wurden die verschiedenen Geschwindigkeiten mit der kritischen Position der γ -Kohlenstoffatome zu den α -Kohlenstoffatomen, den Carbonylsauerstoff- und Sulfonylsauerstoffatomen zusammengestellt. Wir wissen nunmehr, daß die γ -Kohlenstoffatome und die Sulfonylsauerstoffatome wirklich sterisch hindernd aufeinander wirken und müssen schon darum der Enolform I die größte Wahrscheinlichkeit zuerkennen. Nach der gleichen Richtung weisen auch die folgenden zwei Reaktionen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 118 (1886).

In der Sulfondiessigsäure gibt es weder γ - noch β -Kohlenstoffatome. In einer Lösung dieser Säure muß sich also die Enolform mit Leichtigkeit bilden können. Nun fand Lovén¹⁾, daß bei der Oxydation der Thiodiglykolsäure mit Kaliumpermanganat zu Sulfondiessigsäure Oxalsäure, aber keine Schwefelsäure gebildet wurde; nicht einmal beim Erwärmen mit Permanganat. Er vermutete, daß die zuerst gebildete Sulfondiessigsäure durch das Permanganat angegriffen und zu Oxalsäure und Sulfonessigsäure oxydiert wurde. Durch die Annahme, daß die Sulfondiessigsäure sich in der Lösung teilweise in der Enolform I (S. 320; R = H) befindet, läßt sich diese Reaktion leicht erklären. An der Doppelbindung zwischen dem α -Kohlenstoffatom und dem Schwefel wird das Enol angegriffen und das Molekül an dieser Stelle gesprengt. — Daß andererseits die Sulfonessigsäure $\text{HOSO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ sich nicht in analoger Weise zu Schwefelsäure und Oxalsäure oxydieren läßt, rührte davon her, daß diese Säure nicht, oder wenigstens nicht in demselben Grade, in der Enolform $(\text{HO})_2\text{SO}:\text{CH}_2\text{COOH}$ auftreten kann. Sind doch auch die aktiven α -Sulfonpropionsäuren äußerst beständig.²⁾ — Lovén fand weiter, daß die Bildung der Oxalsäure durch freies Alkali begünstigt wird, was wohl jetzt so interpretiert werden kann: durch freies Alkali wird die Bildung der Enolform I begünstigt.

Mit der Sulfondiessigsäure und -buttersäure sind in alkalischen Lösungen mit Natriumamalgam Reduktionsversuche ausgeführt worden. Aus der Sulfondiessigsäure wurde nach dem Ansäuern eine stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit und aus Sulfondiessigsäurediäthylester in alkoholischer Lösung eine stark nach Äthylacetat riechende Lösung erhalten. Aus Sulfonbuttersäure entstand auf dieselbe Weise ein nach Buttersäure riechendes Produkt.

Da wir die schon von Beckmann³⁾ im Jahre 1878 gefundene, später mehrfach bestätigte und sogar in die Lehrbücher (vgl. Meyer und Jacobson, Holleman) übergegangene charakteristische Eigenschaft der Sulfone, nicht reduzierbar zu sein, nicht als irrtümlich ansehen können, müssen wir, um eine Erklärung für das Verhalten der Sulfondi-

¹⁾ Ber. 17, 2819 (1884).

²⁾ Vgl. S. 399.

³⁾ Dies. Journ. [2] 17, 444, 449 usw.

fettsäuren zu finden, wiederum auf die Enolform I (S. 320) zurückgreifen. In dieser gibt es keine eigentliche Sulfongruppe, und bei der Reduktion wird das Molekül an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt.

Ehe ich eine Zusammenfassung der gewonnenen Resultate gebe, sei noch folgendes angeführt. Bei der α -Sulfondibuttersäure, bei der die Bedingungen der Racemisation am genauesten studiert sind, verläuft die Umlagerung, in alkalischer Lösung mit Sicherheit, in Lösungen der freien Säure mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, an dem zweiwertigen Ion. Überschuß von Alkali beschleunigt die Umlagerung kräftig. Nimmt man die Enolform III als Zwischenprodukt bei der Umlagerung an, so wird dies Verhalten unerklärlich. Es dürfte dann nämlich die Gruppe HOCOCHR nur schwierig oder gar nicht in $(\text{HO})_2\text{C}:\text{C.R}$ übergehen können, während der Übergang des

Ions OCOCHR in $\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ | \\ \text{HO} > \text{C}:\text{CR} \end{array}$ oder vielleicht in $\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ | \\ \text{O} > \text{C}:\text{CR} \end{array}$ leicht verlaufen sollte, was aber mit der Wirklichkeit im Widerspruch steht. Die Enolform I muß dagegen gemäß ihrer Konstitution um so leichter gebildet werden (vielleicht als dreiwertiges Ion), je größer die Alkalikonzentration ist.

Aus alledem geht hervor:

1. Daß in wäßrigen Lösungen der α -Sulfondifettsäuren Enolverbindungen von der Form I (S. 320) auftreten,
2. daß die Sulfonylgruppe durch sterische Hinderungen in ihrer Reaktionsfähigkeit — also auch bei der Bildung der genannten Enolform — stark beeinträchtigt wird,
3. daß die Umlagerung der verschiedenen Formen einer α -Sulfondifettsäure ineinander (wenigstens der Hauptsache nach) über diese Enolform vor sich geht.

Das Auftreten dieser Enolform wird durch folgendes bewiesen.

I. In dem Ester der Sulfondiessigsäure sind die Wasserstoffatome der α -Kohlenstoffatome durch Natrium ersetzbar. Auch bei Verbindungen, in denen die Methengruppe an zwei Sulfonylgruppen gebunden ist, tritt diese Eigenschaft zutage, bisweilen sogar in noch höherem Grade.¹⁾

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 328.

II. Die α -Sulfondifettsäuren lassen sich in einer Weise reduzieren, die nur durch Annahme dieser Enolform erklärt werden kann.

III. Das niedrigste Glied der Reihe, die Sulfondiessigsäure, ist vor allem in alkalischer Lösung (also unter solchen Umständen, wo die Enolform am leichtesten gebildet wird) oxydierbar, und zwar unter Bildung von Produkten, deren Entstehung nur unter Annahme der genannten Enolform verständlich ist.

Die Empfindlichkeit der Sulfonylgruppe für Atomgruppen in „kritischer“ Position erhellt aus folgendem:

I. Die Oxydationsgeschwindigkeit bei der Oxydation von Thio- zu Sulfondicarbonsäuren ist in hohem Grade abhängig von der Anzahl der Atome, die in kritischer Stellung zu dem eintretenden Sauerstoff stehen.

II. Die Möglichkeit der Alkylierung der Sulfondiessigester, die bei Einführung von Methylgruppen eine relativ große ist, wird wesentlich beschränkt, sobald Alkyle, die Kohlenstoff in kritischer Position zu den Sulfonylsauerstoffatomen haben, eingeführt werden sollen.

III. In mäßig alkalischer Lösung werden bei Zimmertemperatur die Sulfondiisovaleriansäuren von Kaliumpermanganat nicht angegriffen (hier tritt die Enolform kaum auf), während bei der Sulfondiessigsäure das Entgegengesetzte der Fall ist.

Daß die Enolform I als Zwischenglied bei den Umlagerungen auftritt, wird dadurch bewiesen, daß die Umlagerungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren unter verschiedenen äußeren Umständen immer und, soweit übersehbar, in demselben Maße wachsen oder abnehmen wie die Bildungsmöglichkeiten der genannten Enolform größer oder kleiner werden. Siehe auch S. 329 über α -Sulfonpropionsäure.

II.

Die gemäß der van't Hoff-Le Belschen Theorie vorauszusagenden Formen der α -Sulfondibuttersäure und der α -Sulfondiisovaleriansäure wurden nachgewiesen und es wurde gefunden, daß die verschiedenen Formen in wäßriger Lösung mit gewisser Geschwindigkeit über eine Enolform von der

Formel I (S. 320) in ein Gleichgewicht übergehen. Ausschlaggebend für die Umlagerungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren ist die Anzahl von (γ -)Kohlenstoffatomen, die in kritischer Position zu den Sulfonylsauerstoffatomen stehen. Da bei der α -Sulfondipropionsäure keine solche Kohlenstoffatome vorkommen, muß die Umlagerungsgeschwindigkeit bei dieser Säure besonders groß sein; es ist also nicht zu erwarten, daß man von dieser Säure in wäßriger Lösung aktive Formen von genügender Beständigkeit erhalten wird, so daß man eine optische Aktivität beobachten könnte. (Möglicherweise aber in neutraler Salzlösung!)

Alle meine kinetischen Versuche (möglicherweise mit Ausnahme der Versuche 7, 8 (S. 292) und 13 (S. 297) zeigen deutlich, daß die Umlagerung („Racemisation“) als monomolekulare Reaktion verläuft. Diesem Verhalten steht übrigens die Annahme nicht entgegen, daß die Umlagerung durch zwei nacheinander verlaufende Reaktionen — Keto \rightarrow Enol \rightarrow Keto — bewirkt wird. Die Enolform ist eben in wäßriger Lösung äußerst unbeständig und lagert sich daher mit „unendlicher“ Geschwindigkeit in die Ketoform um. Von den beiden Reaktionen ist also in jedem Augenblick die Reaktion Keto \rightarrow Enol allein für die Inaktivierungsgeschwindigkeit bestimmend, und die Reaktion erscheint somit rein monomolekular.

Zu der Umlagerung über die Enolform sei noch folgendes bemerkt: Wenn eine d-Säure mit ihren beiden rechtsdrehenden Kohlenstoffatomen mit „d-d“, die aus ihr entstandene Enolform mit „enol-d“ und die Mesoform mit „d-l“ oder „l-d“ bezeichnet werden, haben wir $d-d \rightarrow \text{enol-d} \begin{cases} \nearrow d-d \\ \searrow l-d \end{cases}$. Hieraus

folgt, daß die Keto-Enolform teilweise die d-Säure zurückbildet. Wenn man dazu noch in Betracht zieht, daß bei der α -Sulfondibuttersäure die Racemform ungefähr dreimal so beständig als die Mesoform ist, und bei der α -Sulfondiisovaleriansäure beide Formen gleich beständig sind, so folgt daraus, daß die Enol-d-Form mindestens ebensooft die aktive Form zurückbildet, als sie in die Mesoform übergeht. Bei der Inaktivierung einer aktiven Form, kann also die gefundene Inaktivierungsgeschwindigkeit gar nicht gleich der Geschwindigkeit der Reaktion Keto \rightarrow Enol \rightarrow Keto gesetzt werden.

Eine Bestimmung der Geschwindigkeit der Enolbildung wäre an sich von Interesse. Da aber die Enolform der Säuren in wäßriger Lösung nur äußerst wenig existiert und ihre Bildungsgeschwindigkeit im höchsten Grade von der Wasserstoffionkonzentration und Dissoziation der Säure abhängt, stößt man hier auf große Schwierigkeiten. Übrigens würde man wohl nur eine innerhalb der Versuchsfehler liegende Bestätigung des Gefundenen erreichen.

III.

Das am Anfang dieser Arbeit gesetzte Ziel ist erreicht worden, und die während ihrer Durchführung gefundenen und schon früher bekannten eigentümlichen Eigenschaften der α -Sulfondifettsäuren haben ihre einfache theoretische Erklärung gefunden. Es erübrigt aber noch festzustellen, ob diese Erklärung auch auf andere Sulfonylverbindungen anwendbar ist, und wie sie sich zu früheren Auffassungen von diesen Verbindungen stellt.

Was die erste Frage betrifft, so kann natürlich kein allgemein anwendbarer Satz über das Reaktionsvermögen der Verbindungen ausgesprochen werden, da die sterischen Einflüsse, die ja hierfür ausschlaggebend sind, nur auf Grund der Vergleichung homologer oder in ihrer Konstitution sehr ähnlicher Verbindungen beurteilt werden können. Was die zweite Frage angeht, so hat in letzter Zeit nur Hinsberg¹⁾ eine bestimmte Auffassung über Sulfonylverbindungen entwickelt. Aus der Unfähigkeit der Disulfone, mit Diazobenzolchlorid, salpetriger Säure und Aldehyden (mit Ausnahme von Formaldehyd)²⁾ reagieren zu können und aus der Unreduzierbarkeit der Dialkylsulfone³⁾ folgerte er: „— — — das die Aciform ($\text{CH}_2\text{SO}_2 \rightarrow$) $\text{CH}:\text{S} \begin{matrix} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{OH} \end{matrix}$ sich nur schwierig und unter ganz besonderen Bedingungen bildet. Damit wäre dann erklärt, daß die reaktivierende Wirkung der Gruppe, die ja an die Herstellbarkeit jener Aciform geknüpft ist, nur gering ist — — —.“

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 849 (1912). Vgl. auch Harzer, Inaugural-Dissertation Hildesheim 1904, S. 23—24.

²⁾ Kötze, Ber. 33, 1122 (1900).

³⁾ Siehe Anm. 3, S. 323.

Daß die Sulfone bisweilen sogar als relativ starke Säuren auftreten können¹⁾, hindert ihn nicht zu folgern, daß die Salze der β -Disulfone echte Kohlenstoffsalze $\text{RSO}_2\text{CHMe.SO}_2\text{R}$ sind. Wie Hinsberg selbst erkennt, gibt jedoch diese seine Auffassung der Sulfonylgruppe eine Sonderstellung gegenüber den in ihren Eigenschaften ihr verwandten Nitro-, Carbonyl-, Carbäthoxyl- und anderen Gruppen.

Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, die einer solchen Ausnahmestellung innewohnt, sprechen auch die Resultate der vorstehenden Arbeit gegen Hinsbergs Erklärungsversuch. Der Umstand, daß die von Kötze untersuchten Disulfone nur mit Formaldehyd reagieren könnten, läßt sich ohne weiteres durch sterische Verhältnisse erklären. Wenn ein Aldehyd, R_1CHO , wie z. B. der Formaldehyd²⁾ mit einem Disulfon, $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{R})_2$, reagiert, sollte die Verbindung $\text{R}_1\text{CH}[\text{CH}(\text{SO}_2\text{R})_2]_2$ entstehen. In dieser Verbindung steht R_1 zu den acht Sulfonylsauerstoffatomen in kritischer Position, während das Kohlenstoffatom des Formaldehyds nur in der Stellung 1:4 steht. Der letztere ist also sterisch weniger beeinflußt. Auch die angeführte Reaktionsunfähigkeit der Disulfone mit salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid wird wahrscheinlich in räumlichen Verhältnissen ihre Erklärung finden.

Ein Beispiel dafür, daß Anhäufungen von Materie auch in andern Stellungen als 1:5 und 1:6 zu den Sulfonylsauerstoffatomen erhebliche sterische Hinderung bereiten können, ist wahrscheinlich die oftmals angeführte Reaktionsunfähigkeit des Phenylbenzylsulfons, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ³⁾, und noch ein besseres: Nach Tröger und Wunderlich⁴⁾ sind die arylsulfonierten Acetonitrile, $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$, außergewöhnlich reaktionsfähig, während die arylsulfonierten Propionitrile, $\text{RSO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$, ganz indifferent sind.⁵⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 350 (1912); Kötze, Ber. 33, 1127 (1900).

²⁾ Kötze, Ber. 33, 1122 (1900). Über eine etwa andersartige Reaktion der Sulfonessigsäureester [Bildung von $(\text{HOCH}_2)_2\text{C} \begin{matrix} \text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$] siehe Harzer, Inaugural-Dissertation Hildesheim 1904, S. 45 u. 60.

³⁾ Vgl. Anm. 2, S. 245.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 101, 157 (1920).

⁵⁾ Der Einfluß des chemischen Charakters der in Frage kommenden Gruppe kann natürlich auch ausschlaggebend sein. Vgl. Tröger und Nolte, dies. Journ. [2] 101, 186 (1920).

Stereoisomere α -Thio- und Sulfondicarbonsäuren. 329

Eine Stütze für die Annahme, daß die sterische Umlagerung bei den α -Sulfondifettsäuren nur über die Enolform $-\text{CR}:\text{S}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \cdot \text{CHR}-$ vor sich geht, gibt auch die von Franchimont¹⁾ gefundene Beständigkeit der aktiven Sulfonpropionsäure, $\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_2\text{OH}$. Sogar bei 6 stündigem Erhitzen von Lösungen der freien Säure oder der neutralen Salze auf 100° wurde eine Racemisation nicht erreicht, während eine Lösung von einem Mol Säure in vier Molen Kaliumcarbonat zur Hälfte racemisiert wurde. Der wesentlichste Unterschied zwischen dieser Verbindung und den α -Sulfondifettsäuren liegt darin, daß die Sulfonylgruppe SO_2 an eine Hydroxylgruppe, anstatt an Kohlenstoff gebunden ist. Die Bildung einer Enolform von der Formel $\text{HOCOC}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{SO}(\text{OH})_2 \end{matrix}$ muß durch die schon vorhandene Hydroxylgruppe erschwert oder verhindert werden. Nur durch einen Überschuß von Alkali und hohe Temperatur wird diese Schwierigkeit überwunden. Wenn auch theoretisch noch andere Wege für eine Racemisation, ebenso wie bei den α -Sulfondifettsäuren, offen stehen, so bestimmt doch nur jene eine Möglichkeit die Racemisationsgeschwindigkeit.

Vorstehende Arbeit ist hauptsächlich in dem Chem. Institut der Universität zu Lund, teilweise auch im Chem. Laboratorium der Technischen Schule zu Örebro ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, hier meinem früheren Chef, dem Präfekten des Chem. Instituts der Universität Lund, Herrn Professor Dr. L. Smith, meine ehrerbietige und aufrichtige Dankbarkeit zu bezeugen sowohl für seinen freundlichen Rat, wie für das Wohlwollen, mit dem er immer wieder das neuerdings auch für die Durchführung meiner Arbeit ausgerüstete Institut mir zur Verfügung stellte. Ferner danke ich dem Rektor der Technischen Schule zu Örebro, Dr. W. Abenius, dafür, daß er mir Arbeitsmöglichkeit im Chem. Laboratorium seiner Schule bereitet hat.

Gleichzeitig spreche ich dem Herausgeber dieses Journals meinen Dank für die Hilfe aus, die er mir in redaktioneller und sprachlicher Beziehung gewährte.

¹⁾ Rec. des Trav. Ch. des Pays-Bas 39, 689 (1920).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

Über Anilido-flavone.

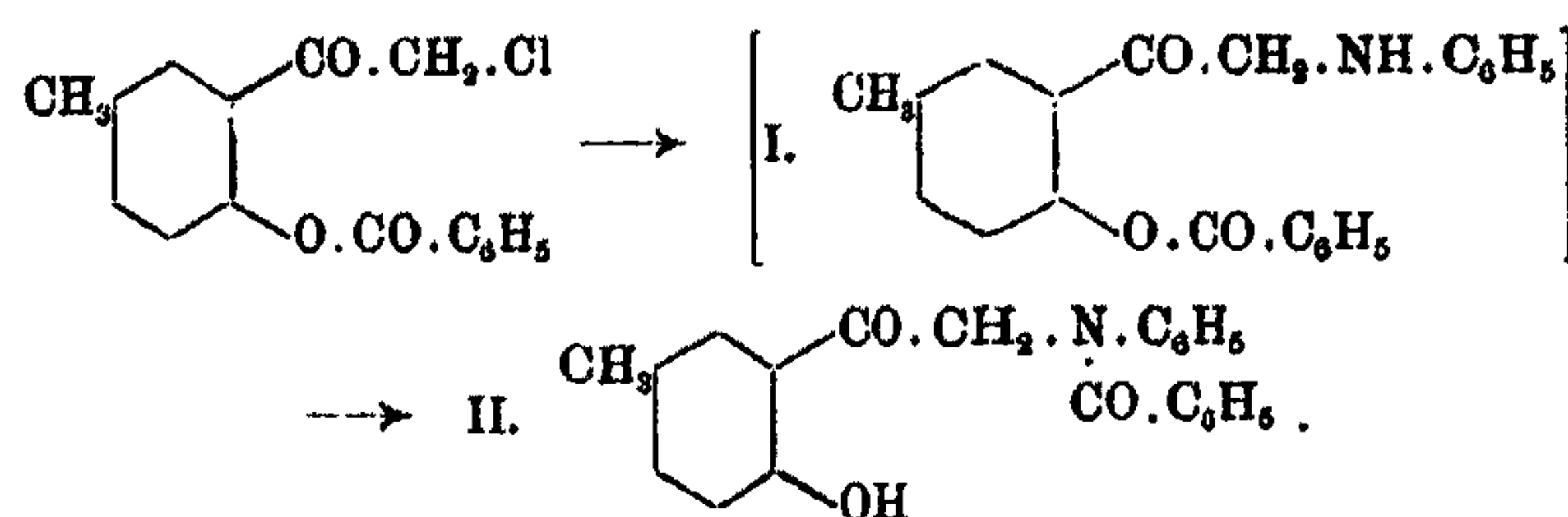
Von

K. v. Auwers und O. Jordan.

(Eingegangen am 16. Januar 1924.)

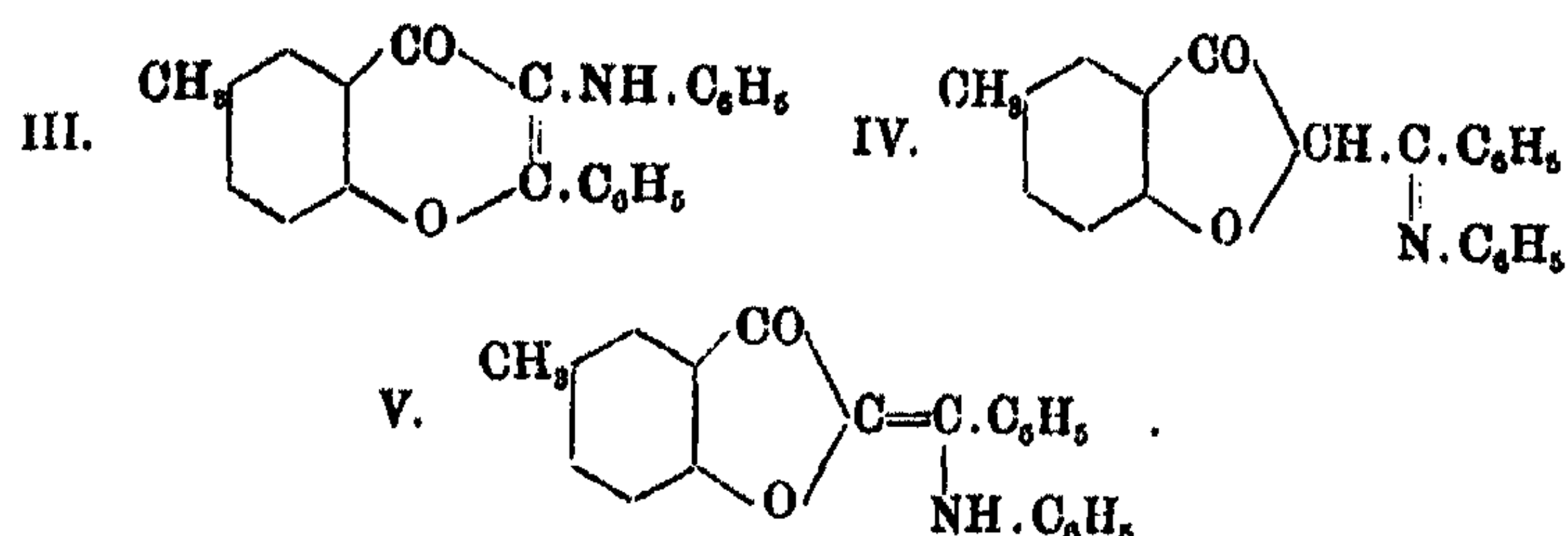
Bei der Einwirkung von Anilin auf eine Lösung des Benzoesäureesters vom o-Chloraceto-p-kresol in siedendem Toluol erhielten Auwers und K. Müller¹⁾ neben dem N-Benzoat des o-Phenylglycyl-p-kresols einen intensiv gelb gefärbten Körper vom Schmp. 133°. Ähnliche Substanzen entstanden bei Anwendung von o- und p-Toluidin. Die Aufgabe, die Natur dieser Körper aufzuklären, wurde damals zurückgestellt; über ihre nunmehr erfolgte Lösung wird im folgenden berichtet.

Das erwähnte N-Benzoyl-derivat (II) stellt das normale Produkt der Reaktion dar, denn es entsteht nach bekannten Analogien aus dem zunächst gebildeten O-Ester (I) durch Wanderung eines Säurerestes:



Für die gefärbte Verbindung kamen in erster Linie die Formeln III und IV in Betracht; auch V war nicht ausgeschlossen:

¹⁾ Ann. Chem. 364, 168 (1909); Dissert., Greifswald 1909, S. 30.



Von diesen Formeln scheidet Nr. IV aus, da eine derartige Substanz weniger beständig gegen Säuren sein müßte, als die Verbindung tatsächlich ist. Auch die Bildung eines farblosen, verhältnismäßig schwer verseifbaren Benzoyl-derivates läßt sich mit jener Formel kaum in Einklang bringen. Versuche, den Körper IV synthetisch aus 2-Benzoyl-5-methylcumaranon und Anilin zu gewinnen, schlugen fehl, da der Säurerest in Form von Benzanilid austrat.

Das Schema V wird durch den Verlauf der Aufspaltung, die der gelbe Körper unter dem Einfluß von Alkali erleidet (s. unten), widerlegt. So bleibt nur Formel III übrig, die deshalb allein den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt wird.

Nach dieser Auffassung entsteht die Verbindung, ebenso wie das N-Benzoat II, aus dem unbeständigen O-Ester I, der sich entweder in das N-Derivat umlagern, oder unter Wasserabspaltung in ein Anilido-flavon übergehen kann. Welche Reaktion überwiegt, wird von den Versuchsbedingungen und von der Natur der reagierenden Substanzen abhängen. In ersterer Beziehung wurde festgestellt, daß mit steigender Temperatur die Menge des gebildeten Flavonderivates zunimmt. Arbeitet man in siedendem Benzol statt Toluol, oder erwärmt man die toluolische Lösung nicht über 100°, so tritt die Bildung des Flavons völlig zurück, während sie bei der Temperatur des siedenden Xylols weitaus überwiegt. Daraus folgt, daß bei niedrigeren Temperaturen die Wanderung des Säurerestes schneller verläuft als die Wasserabspaltung; bei höheren Temperaturen ist das Verhältnis umgekehrt, und bei mittleren ist die Geschwindigkeit beider Vorgänge etwa gleich groß.

Dies ist verständlich, wenn man die — tatsächlich erweisbare (s. unten) — Annahme macht, daß die Bildung des

Flavons aus dem O-Ester nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch ein umkehrbarer Prozeß ist, und man auf das Schema



das Massenwirkungsgesetz anwendet. Es ist dann

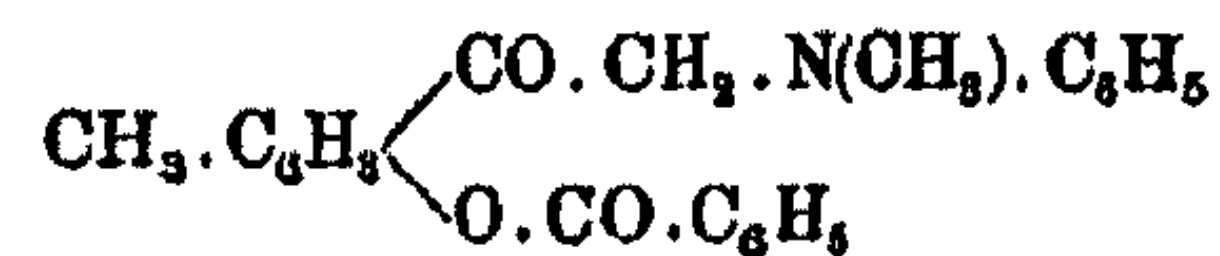
$$\frac{c_{\text{Ester}}}{c_{\text{Flavon}} \times c_{\text{Wasser}}} = k,$$

wobei die Konstante k für jede Temperatur einen bestimmten Wert besitzen muß. Bei Temperaturen, die erheblich über 100° liegen, wird das entstehende Wasser praktisch fast ganz aus der Lösung verschwinden, da es verdampft und sich im Kühler ansammelt. Damit k seinen für die betreffende Temperatur geltenden Wert behält, muß mehr O-Ester in Flavon umgewandelt werden, das Gleichgewicht der Reaktion wird also weitgehend nach rechts verlegt werden.

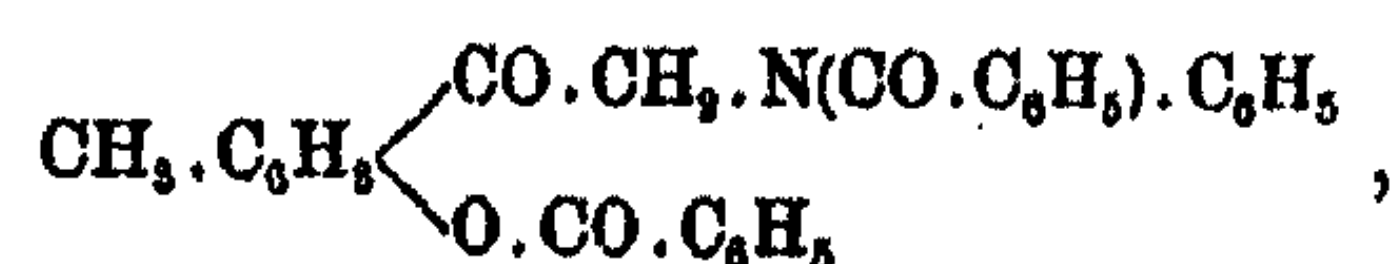
Flavonbildung kann ferner nur dann eintreten, wenn die Beweglichkeit des wandernden Acyls gegenüber der Geschwindigkeit der Wasserabspaltung nicht zu groß ist. Dem entspricht, daß bei der Kondensation von Anilin mit dem Acetat des o-Chloraceto-p-kresols kein Flavon erhalten wurde, da das leichte Acetyl erfahrungsgemäß rascher wandert als das schwere Benzoyl. Umgekehrt lieferte der Anissäureester des Chloraceto-kresols unter den gleichen Bedingungen lediglich ein Flavonderivat.

Daß der gelbe Körper in seinem Molekül eine Imidogruppe enthält, geht aus seiner Fähigkeit hervor, Acyl-derivate zu bilden, die nur durch längeres Kochen mit alkoholischer Lauge verseift werden, den Säurerest also vermutlich an Stickstoff gebunden enthalten. Diese Substanzen sind farblos. Wider Erwarten ließ sich dagegen der Körper auf keine Weise alkylieren, denn die mit Jodmethyl, Allylbromid und Benzylchlorid angestellten Versuche lieferten das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Ein Alkylderivat konnte auch nicht erhalten werden, als man das o-Chloraceto-p-kresol-benzoat statt mit Anilin mit Monomethylanilin kondensierte, denn die Reaktion blieb in diesem Falle bei der Bildung des primären Reaktionsproduktes



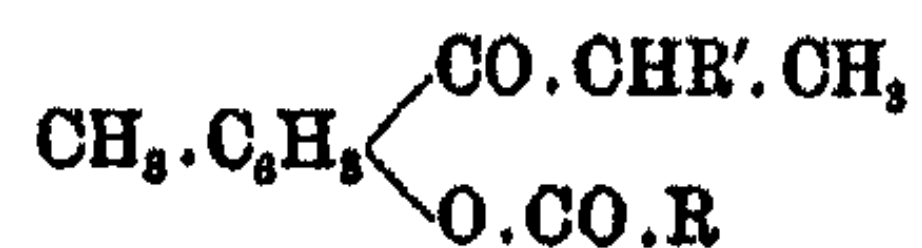
stehen. Ebenso gelang es nicht, das Dibenzooat,



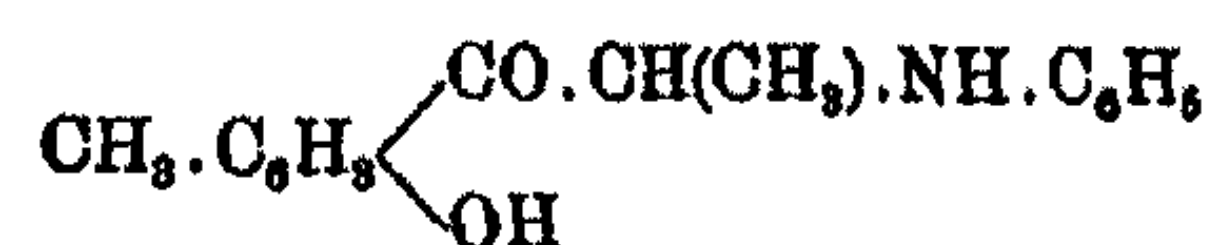
durch Abspaltung von Wasser in das bei der Benzoylierung des gelben Körpers entstehende N-Benzooat überzuführen.

Auch der Versuch, das o-Phenylglycyl-p-kresol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein dem gelben Körper entsprechendes Chromon-derivat zu verwandeln, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da hierbei lediglich die Diacetylverbindung des Ausgangsmaterials entstand.

Dagegen ist es bei der für den gelben Körper angenommenen Struktur selbstverständlich, daß aus O-Acetylderivaten von der Form



und aromatischen Basen keine entsprechenden Verbindungen gebildet werden können. So lieferten das Benzoat und das Anisoat des o-[α -Brompropio]-p-kresols mit Anilin keine Spur eines gelben Kondensationsproduktes, während die Verbindung

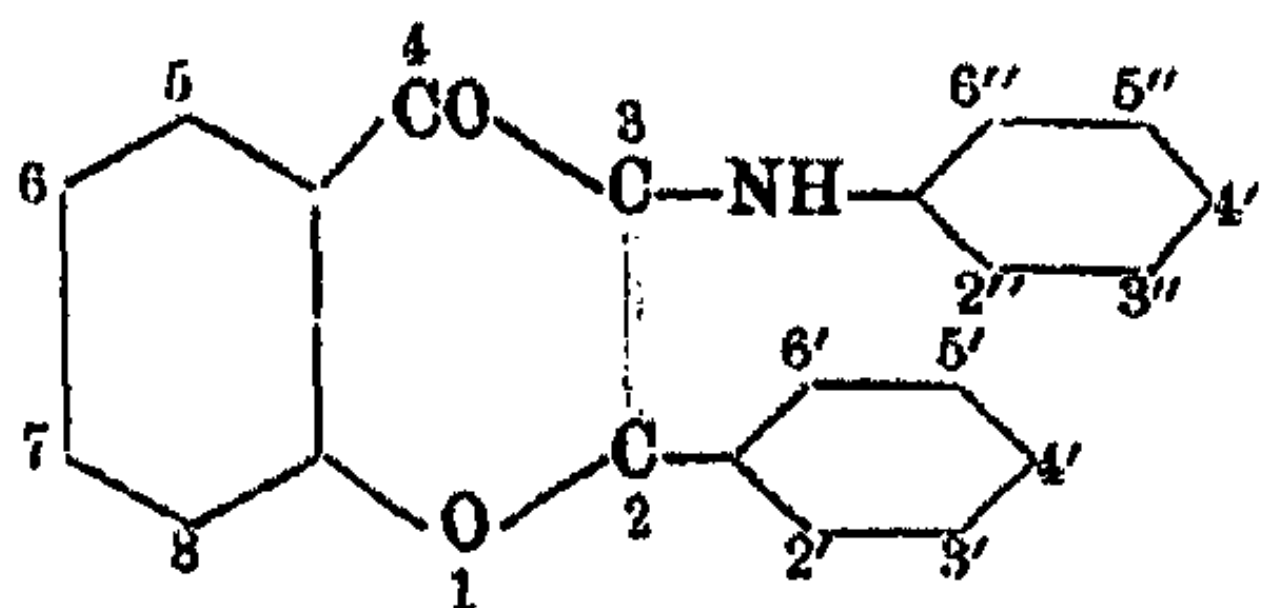


aus dem freien Brompropio-kresol ohne Schwierigkeit entstand.

Ein Vergleich des als 6-Methyl-3-anilido-flavon¹⁾ angesprochenen Körpers mit den bisher bekannten Flavonen ergibt folgendes:

Wie die einfachen Flavone reagiert der gelbe Körper trotz der vorhandenen Carbonylgruppe weder mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin; auch mehr-

¹⁾ Die Bezifferung erfolgt nach dem Schema:



stündiges Kochen mit der letztgenannten Base war ohne Einfluß; Zusatz von Chlorzink führte zur Verharzung.

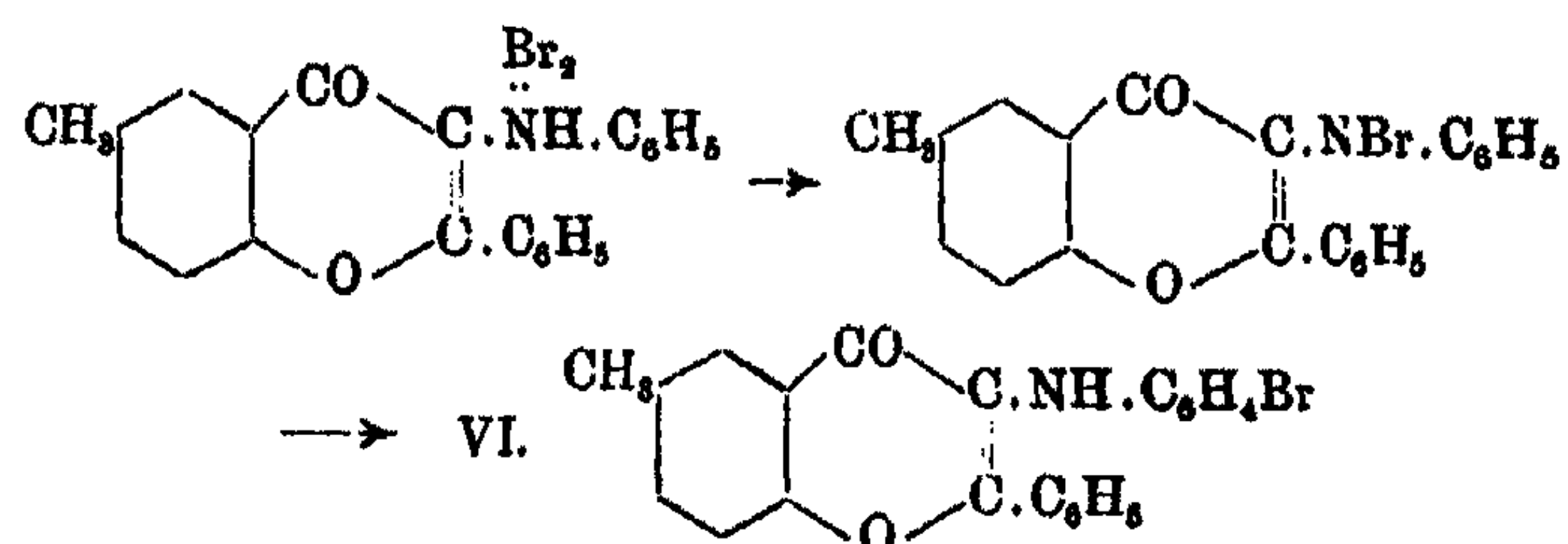
Die meisten Flavone lösen sich farblos, aber mit violett-blauer Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure; bei einzelnen ist jedoch die Lösung gelb gefärbt und zeigt grüne Fluorescenz. Diesen schließt sich das Anilidoflavon an, denn seine schwefelsaure Lösung sieht orangegelb aus und fluoresciert lebhaft grün; Krystalle der Verbindung färben sich mit Schwefelsäure dunkelorange.

Wie die Chromone haben auch die Flavone basische Eigenschaften und bilden salzartige Anlagerungsprodukte von geringer Beständigkeit. Das gleiche Verhalten zeigt der gelbe Körper, denn eine alkoholische Aufschlammung von ihm wird durch Zutropfen starker Salzsäure intensiv orange gefärbt, und in vollkommen trockenem Äther fällt trockener Chlorwasserstoff ein zinnoberrotes Pulver aus. Die Substanz gibt schon beim Absaugen und Waschen mit Äther einen Teil ihres Chlorwasserstoffes ab und verliert den Rest, auch bei raschem Erhitzen, schon unter 100° unter Rückbildung des ursprünglichen Körpers. Soweit man unter diesen Umständen Analysen einen Wert beilegen kann, sprechen die erhaltenen Zahlen dafür, daß nur 1 Mol. Chlorwasserstoff angelagert wird. Die lebhafteste Farbe läßt vermuten, daß die Substanz kein Ammonium-, sondern ein Oxoniumsalz oder ein lockeres Additionsprodukt ist.

Da die Flavone an die Doppelbindung des Pyronringes Brom anlagern können, wurde das Anilidoderivat auch nach dieser Richtung hin untersucht. Läßt man zu einer Lösung des gelben Körpers in kaltem Schwefelkohlenstoff die äquimolekulare Menge Brom tropfen, so scheidet sich ein dunkelbraunes Öl aus, das beim Kratzen zu einem dunkelroten Pulver erstarrt. Frisch dargestellt, schmilzt die Substanz bei $80-85^{\circ}$; schon bei kurzem Liegen an der Luft spaltet sie Bromwasserstoff ab, und der Schmelzpunkt steigt allmählich auf etwa 150° . Kocht man das Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Bromid kurze Zeit, so geht die ausgeschiedene Substanz wieder in Lösung, unter Aufhellung der Flüssigkeit entweicht Bromwasserstoff und beim Erkalten fällt ein lebhaft goldgelber Körper aus, der bei $153-154^{\circ}$ schmilzt und in seinen Eigenschaften dem Ausgangsmaterial ähnelt. Da die gleiche Sub-

stanz aus dem Benzoat des o-Chloraceto-p-kresols und p-Bromanilin gewonnen werden kann, liegt in ihr das 5-Methyl-3-[p-bromanilido]-flavon (VI) vor.

Schon die Bromide der einfachsten Chromone sind wenig beständige Verbindungen; noch weniger haltbar sind die Abkömmlinge der 2,3-Dialkylchromone, und die Flavon-dibromide, die in 2-Stellung durch ein Phenyl belastet sind, zeichnen sich durch besondere Unbeständigkeit aus. Im Anilido-flavon befindet sich sowohl in 2-, wie in 3-Stellung ein schwerer oder umfangreicher Substituent. Es ist daher zu vermuten, daß diese Verbindung überhaupt nicht fähig ist, Brom an die Doppelbindung anzulagern, sondern daß das aufgenommene Brom zunächst vom Stickstoffatom locker gebunden wird. Als dann erfolgt unter Abspaltung von Bromwasserstoff der Eintritt des Broms in die Imidogruppe, und die so entstandene Substanz lagert sich schließlich nach bekannten Analogien in das Endprodukt um:



Unmittelbar wird das p-Bromanilido-derivat erhalten, wenn man zur heißen alkoholischen Lösung des gelben Körpers 1 Molg. Brom tropfen läßt. Fügt man dagegen zu einer kalten alkoholischen Aufschlämmung der Substanz überschüssiges Brom — bis zu 3 $\frac{1}{2}$ Molg. —, so löst sich unter starker Erwärmung und Entfärbung alles auf und beim Erkalten kristallisiert Tribromanilin aus. Das andere Spaltprodukt, das 3-Oxy-6-methyl-flavonol, konnte nicht nachgewiesen werden, vermutlich weil es unter dem oxydierenden Einfluß des Broms und der Einwirkung des Bromwasserstoffs weitgehende Veränderungen erlitten hatte.

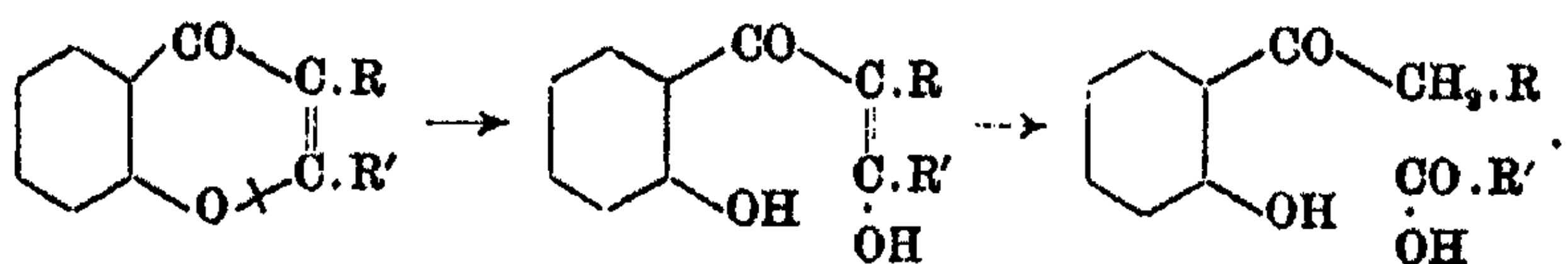
Da durch die besprochenen Tatsachen die für den gelben Körper angenommene Formel zwar recht wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht einwandfrei bewiesen worden war,

wurde versucht, die Verbindung schrittweise abzubauen und auf diesem Wege ihre Struktur zu ermitteln.

Simonis und Lehmann¹⁾ haben Chromone durch einständiges Kochen mit verdünntem wäßrigen Alkali gespalten. Dieses Verfahren versagt bei dem Anilido-flavon, denn nach 6 stündigem Kochen mit 5 prozent. Natronlauge wurde es unverändert zurückgewonnen, und ebensowenig wurde es von 10 prozent. Lauge angegriffen.

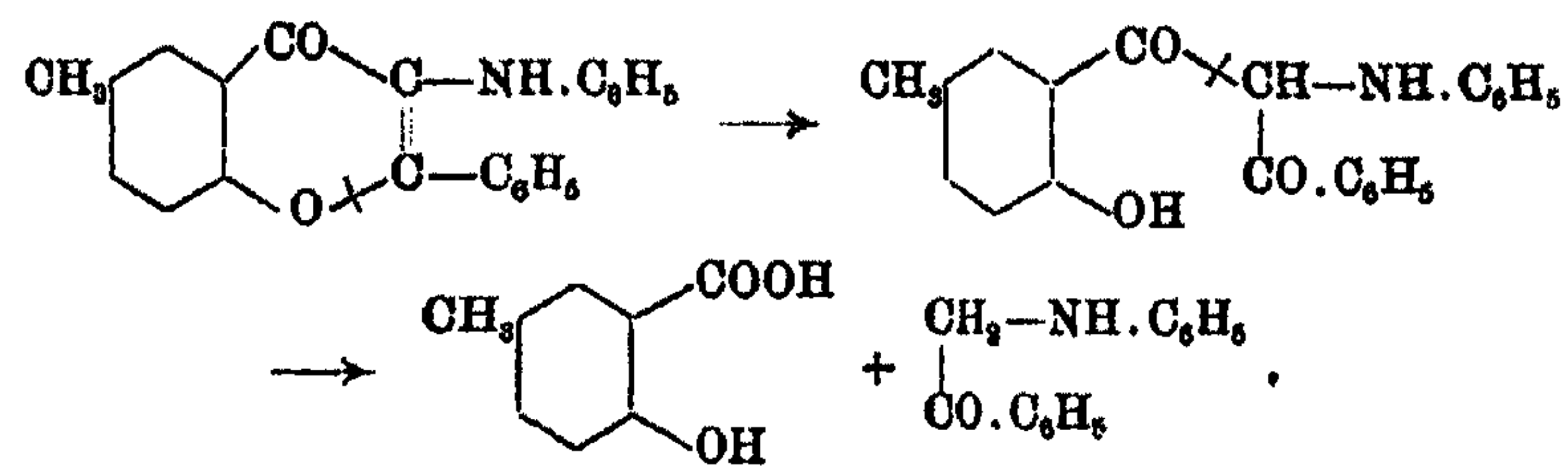
Dagegen erwies es sich als überraschend empfindlich gegen Natriumalkoholat. Als beim ersten Versuch die Substanz 2 $\frac{1}{2}$ Stunden mit einer alkoholischen Äthylatlösung auf dem Wasserbade erhitzt wurde, färbte sich die anfangs rote Flüssigkeit allmählich gelbbraun, Natriumsalze schieden sich in reichlicher Menge aus, und der Geruch nach Isonitril trat auf. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging zuerst viel Anilin über; dann folgte in geringer Menge ein farbloses, krystallinisches Produkt, das roh bei 87—91° schmolz.

Nach den Beobachtungen von Heywang und v. Kostanecki²⁾ verläuft die Spaltung von Flavonen durch Natriumalkoholat nach folgendem Schema:



Unter Umständen kann das schließlich entstandene Oxyketon weiter zu einer Salicylsäure abgebaut werden.

Wir vermuteten daher anfangs in dem festen Spaltungsprodukt das bei 92° schmelzende ω -Anilido-acetophenon, das sich folgendermaßen gebildet haben konnte:



¹⁾ Ber. 47, 692 (1914).

²⁾ Ber. 35, 2889 (1902).

Hierzu stimmte auch, daß nach der Wasserdampfdestillation im Kolben ein Gemisch von Benzoesäure und p-Kresotinsäure zurückgeblieben war.

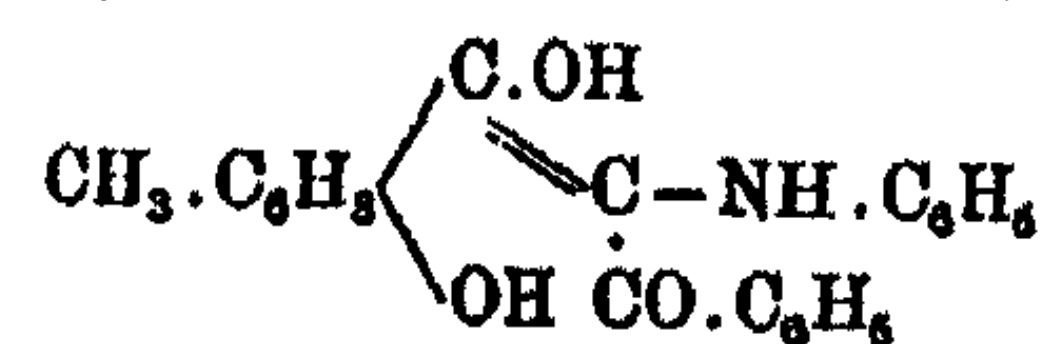
Der Vergleich mit einer nach den Angaben von Möhlau¹⁾ dargestellten Probe von *o*-Anilido-acetophenon ergab jedoch, daß die oben erwähnte Substanz mit dieser Verbindung nicht identisch war. Auch stellte sich heraus, daß das Anilido-acetophenon durch Natriumäthylat schon in ganz kurzer Zeit völlig zersetzt wird, wobei Benzoesäure und Anilin entstehen.

Auf eine Aufklärung der Natur des Produktes vom Schmp. 87—91° mußte der geringen Menge wegen verzichtet werden, zumal es nicht einheitlich zu sein schien.

Auch bei einem zweiten Versuch, bei dem der gelbe Körper nur $\frac{3}{4}$ Stunden mit der Äthylatlösung erhitzt wurde, ging die Spaltung zu weit, denn die nachweisbaren Bruchstücke waren Anilin, Benzoesäure, p-Kresotinsäure und Benzanilid, von denen das letztere vermutlich sekundär gebildet worden war.

Nunmehr ließ man die Anilidoverbindung 80 Stunden bei Zimmertemperatur in einer Lösung von Natriumäthylat stehen. Bei der Aufarbeitung der, wie immer, stark nach Isonitril riechenden Flüssigkeit wurden beträchtliche Mengen unveränderten Ausgangsmaterials zurückgewonnen; daneben aber war das N-Benzolat des *o*-Phenylglycyl-p-kresols (II) entstanden, das durch Schmelzpunkt, Mischprobe und sonstige Eigenschaften sicher identifiziert wurde.

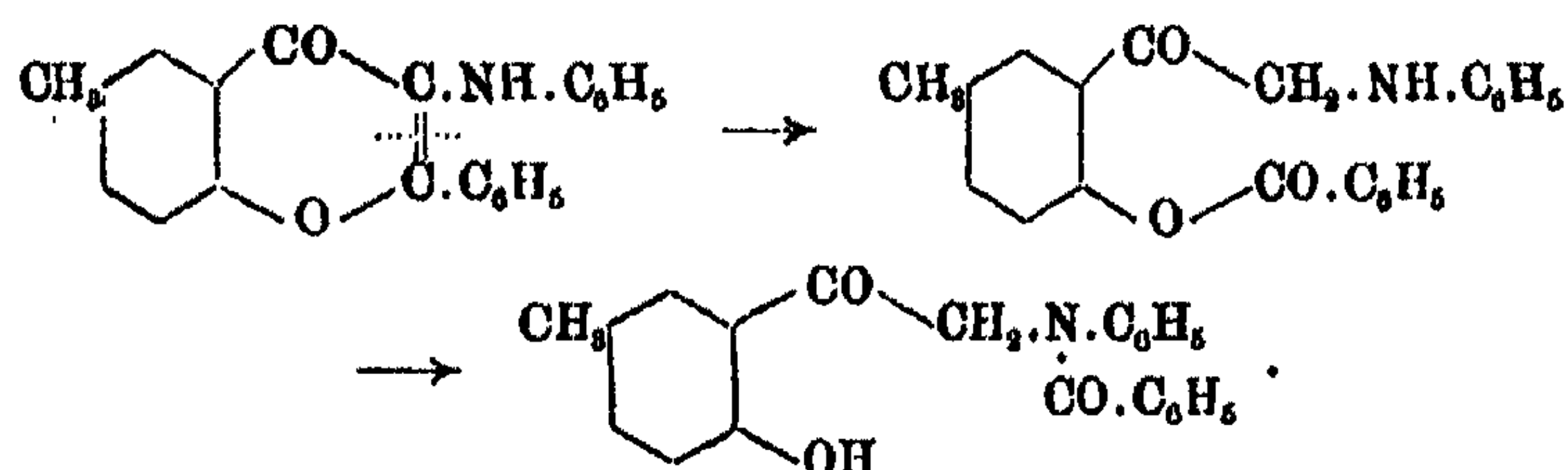
Für das Auftreten dieses Körpers bieten sich zwei Erklärungen. Erstens wäre es denkbar, daß in der üblichen Weise der Pyronring neben dem Sauerstoffatom gesprengt wird, und darauf in dem entstandenen Keton der Benzoesäurerest unter dem Einfluß des Alkalis vom Kohlenstoff zum Stickstoff wandert. Diese Loslösung vom Kohlenstoff könnte zumal dann leicht erfolgen, wenn das Diketon die Enolform:



annimmt, da saure Reste an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen loser zu haften pflegen als an einfach gebundenen.

¹⁾ Ber. 15, 2466 (1882).

Zweitens besteht die Möglichkeit, daß die Aufspaltung des Pyronrings an der Stelle der Doppelbindung erfolgt, und der zunächst entstehende O-Ester sich in normaler Weise sofort in das N-Benzoat umlagert:



Dieser Vorgang würde die Umkehr des Bildungsprozesses vom gelben Körper darstellen.

Um festzustellen, ob die im ersten Falle angenommene Verschiebung eines Benzoyls vom Kohlenstoff zum Stickstoff tatsächlich stattfinden kann, wollten wir das Anilido-dibenzoyl-methan:



auf seine Umlagerungsfähigkeit prüfen, mußten jedoch davon absehen, da uns die Darstellung dieses Körpers nicht in erwünschter Weise gelang. Wieland und Bloch¹⁾ erhielten ihn aus Anilin und Dibenzoyl-diazomethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das sie unter bestimmten Bedingungen bei der Einwirkung nitroser Gase auf Dibenzoylmethan in einer Ausbeute von 15–20% gewannen.²⁾ Letztere Reaktion scheint aber von Zufälligkeiten abzuhängen, denn mehrere Versuche, bei denen die genaue Vorschrift³⁾ der genannten Autoren nach Möglichkeit eingehalten wurde, lieferten uns regelmäßig bis zu 90% der Bisnitroverbindung des Dibenzoylmethans, aber nur so wenig des Diazoderivates, daß auf dessen weitere Verarbeitung verzichtet werden mußte.

Ebenso erfolglos waren Versuche, die Anilidoverbindung aus dem Monobrom-dibenzoylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und Anilin zu gewinnen, denn aus den mehr oder

¹⁾ Ber. 37, 2528 (1904).

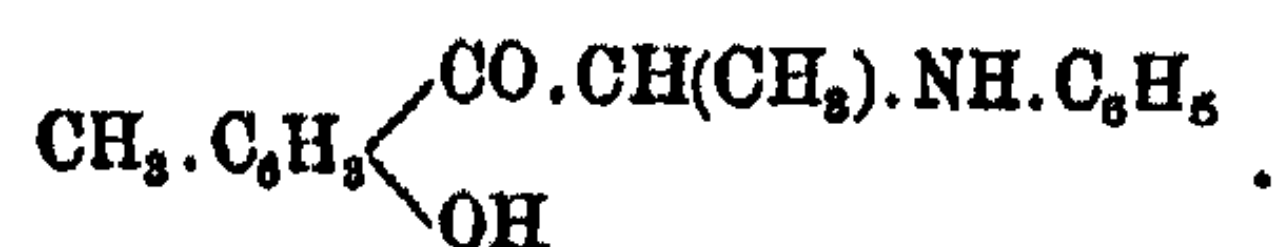
²⁾ A. a. O., S. 2526.

³⁾ A. a. O., S. 1580.

weniger stark verschmierten Reaktionsprodukten ließ sich keine einheitliche Substanz isolieren.

Von weiteren Versuchen glaubten wir Abstand nehmen zu dürfen, da nach unserem Dafürhalten die zweite Erklärung des Spaltungsvorgangs die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Vor allem schließen wir dies aus der geringen Beständigkeit des gelben Körpers gegen Jodwasserstoffsäure. Während die bisher bekannten Flavonderivate gegen diese Säure so unempfindlich sind, daß v. Kostanecki mit ihrer Hilfe sogar in vielen Fällen den Ringschluß herbeiführen konnte, wird das Anilido-flavon durch kochende Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Anilin, Benzoesäure und harzigen Substanzen völlig zersetzt. Es liegt kein Grund vor anzunehmen, daß die in 3-Stellung befindliche Anilidogruppe den Zusammenhalt des Ringes zwischen dem Sauerstoff und dem benachbarten 2-Kohlenstoffatom beeinträchtigen könnte, dagegen ist es verständlich, daß der basische Rest, der in den anderen Flavonen fehlt, die Doppelbindung schwächt, und die Jodwasserstoffsäure daher an dieser Stelle den Ring zu öffnen vermag. An der gleichen Stelle wird demnach auch die alkoholische Lauge angreifen können, was nicht ausschließt, daß unter ihrem Einfluß daneben auch der Ring am Sauerstoffatom geöffnet wird.

Es war noch zu prüfen, ob diese Auffassung des Spaltungsprozesses auch das Auftreten der Verbindungen zu erklären vermag, die bei der Behandlung des gelben Körpers mit heißem Natriumäthylat erhalten wurden. Zu diesem Zweck wurde die Beständigkeit folgender Verbindungen untersucht: ω -Anilido-acetophenon, dessen Benzoyl-derivat, *o*-Phenyl-glycyl-*p*-kresol, dessen *N*-Benzoyl-derivat und — allerdings nur flüchtig — *o*-[α -Anilido-propio]-*p*-kresol:



Schon Möhlau, der Entdecker des Anilido-acetophenons, gibt an, daß starke Säuren und konzentrierte Laugen in der Wärme den Körper unter Bildung von Anilin und Isonitril zerstören. Ein Kontrollversuch, bei dem die Sub-

stanz $\frac{1}{2}$ Stunde mit alkoholischem Natriumäthylat gekocht wurde, lieferte die gleichen Produkte und Benzoesäure.

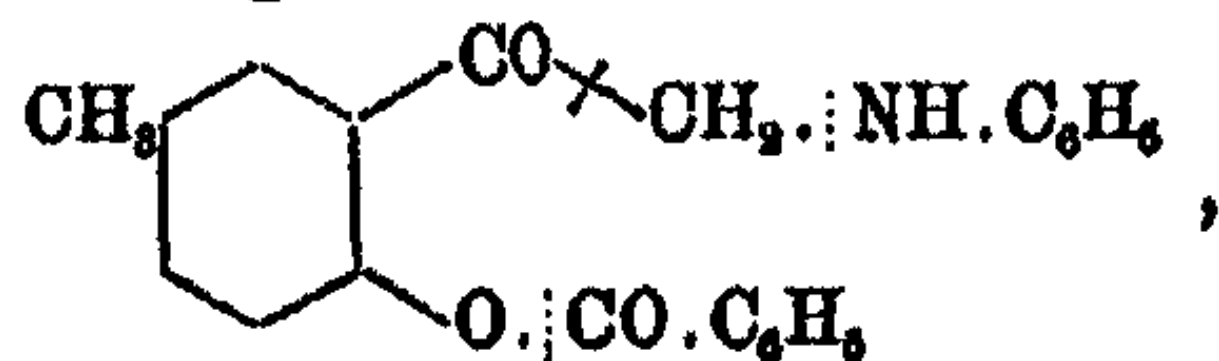
Wie locker der Anilinrest gebunden ist, geht daraus hervor, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine Lösung des Anilido-acetophenons in kaltem Eisessig glatt das Osazon des Phenyl-glyoxals, $C_6H_5 \cdot C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$, entstand.

Etwas beständiger ist das Benzoyl-derivat des Anilido-acetophenons, denn die Stammsubstanz wurde bei Zimmertemperatur binnen 24 Stunden fast völlig abgebaut, das Benzoat dagegen nur zum Teil. In der Hitze wurde es jedoch auch ziemlich rasch zersetzt.

Als noch wesentlich haltbarer erwies sich das o-Phenyl-glycyl-p-kresol, das erst bei etwa $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen mit Natriumäthylatlösung weitgehend zerlegt wurde. Sein N-Benzoat wurde unter den gleichen Bedingungen fast gar nicht angegriffen. Dagegen zerfiel das o-Anilido-propio-p-kresol rasch in Anilin, p-Kresotinsäure und andere, nicht näher untersuchte Produkte.

Diese Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit der einzelnen Anilidoketone scheinen weniger durch ihre Struktur, als durch ihre verschiedene Löslichkeit in dem spaltenden Medium bedingt zu sein. Denn das Anilido-acetophenon und sein Benzoat, desgleichen das Natriumsalz des Anilido-propio-kresols lösen sich leicht in der Flüssigkeit und werden dementsprechend rasch gespalten; das Natriumsalz des N-Benzoates vom Phenyl-glycyl-p-kresol ist dagegen in einer Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol nahezu unlöslich und wird daher schwerer angegriffen.

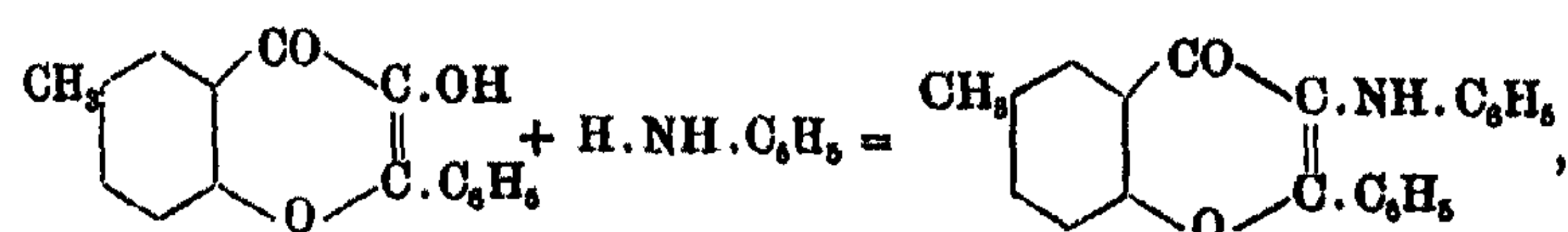
Wesentlich für unsere Zwecke ist die Tatsache, daß alle diese Substanzen durch alkoholisches Alkali mehr oder weniger leicht zersetzt werden, und daß dabei regelmäßig auch Isocyantril auftritt, ganz wie es bei der Spaltung des gelben Körpers beobachtet wurde. Beim Kochen des Anilido-flavons mit Natriumäthylatlösung entsteht daher aller Wahrscheinlichkeit nach in der Hauptsache zunächst der Körper:



der jedoch sofort in der durch die punktierten Linien angedeuteten Weise in *p*-Kresotinsäure, Methylalkohol, Benzoesäure und Anilin zerfällt; die letzteren beiden vereinigen sich zum Teil zu Benzanilid. Der Methylalkohol konnte seiner geringen Menge wegen nicht nachgewiesen werden; die anderen Substanzen wurden mit Sicherheit festgestellt.

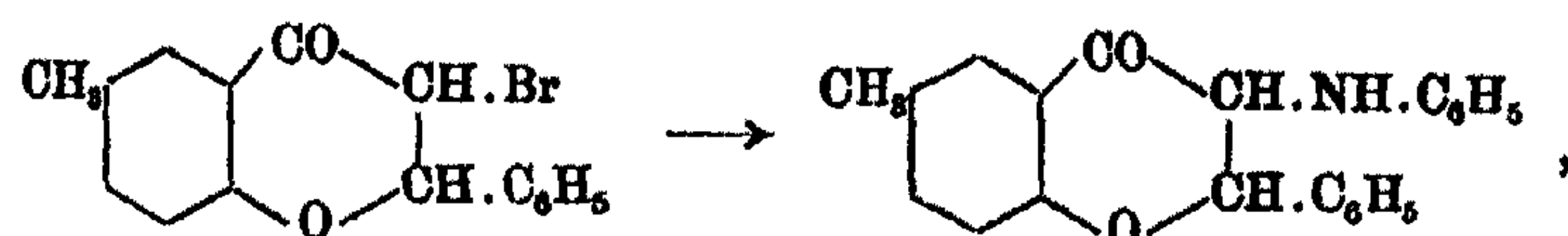
Obwohl nach den mitgeteilten Tatsachen kein Zweifel mehr daran sein konnte, daß der gelbe Körper die von vornherein als wahrscheinlich angenommene Konstitution eines 6-Methyl-3-anilido-flavons besitzt, haben wir uns bemüht, die Formel noch durch irgendeine andersartige Synthese der Verbindung zu beweisen, indessen ohne Erfolg. Über die Einzelheiten dieser Versuche wird in der Dissertation¹⁾ des einen von uns berichtet; hier mögen einige kurze Andeutungen genügen.

Bei Versuchen, das 6-Methyl-flavonol mit Anilin zu kondensieren:



wurde das Ausgangsmaterial regelmäßig unverändert zurück- erhalten. Ebenso wenig ließ sich ein glatter Austausch des Hydroxyls im Flavonol durch Chlor erzielen.

Die von vornherein geringe Hoffnung, in dem 6-Methyl-3-brom-flavanon das Brom gegen den Anilinrest austauschen zu können und so zu einem Anilido-flavanon zu gelangen, das dann dehydriert werden sollte:



erfüllte sich gleichfalls nicht, da bei vorsichtiger Behandlung mit Anilin keine Umsetzung eintrat, bei stärkerer aber, wie erwartet, unter Abspaltung von Bromwasserstoff das entsprechende Flavon entstand.

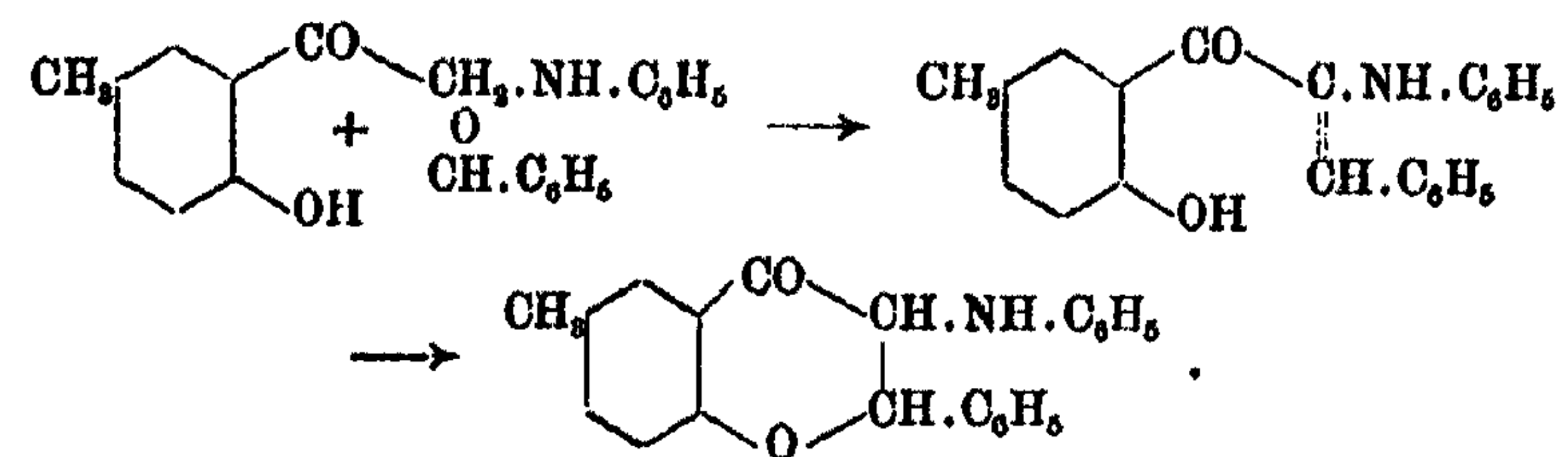
Ebenso scheiterten Versuche, von einem 3,3-Dibrom-methyl-flavanon durch energische Einwirkung von Anilin direkt

¹⁾ Marburg 1922.

zum Anilido-flavon zu gelangen, denn die Einführung eines zweiten Bromatoms stieß auf Schwierigkeiten, und das schließlich erhaltene Dibromderivat reagierte mit Anilin nicht in der gewünschten Weise.

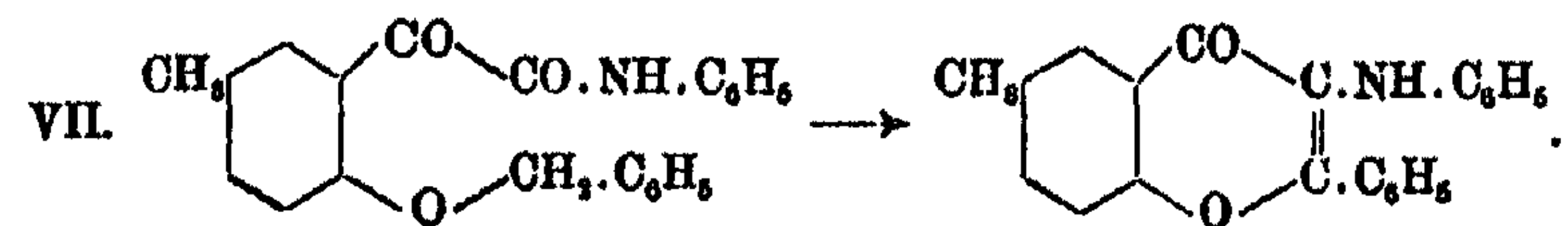
Synthesen, wie sie v. Kostanecki und Simonis zur Darstellung bestimmter Flavone ausgeführt haben, kamen nicht in Betracht, da hierzu Kochen mit Jodwasserstoffsäure oder Alkali erforderlich gewesen wäre, und das Anilido-flavon diese Operationen nicht aushielt.

Weiter wurde versucht, das *o*-Phenyl-glycyl-*p*-kresol mit Benzaldehyd zu kondensieren und das erwartete Produkt durch starke Salzsäure in ein Anilido-flavanon überzuführen:



Trotz zahlreicher Versuche gelang es jedoch nicht, bei der ersten Phase dieser Reaktionsfolge ein einheitliches Produkt zu erhalten.

Endlich bemühte man sich noch, einen Körper von der Formel VII zu gewinnen und aus diesem Wasser abzuspalten:



Die Darstellung dieser Verbindung gelang zwar, aber es war uns nicht möglich, aus ihr in der gewünschten Weise Wasser abzuspalten, und schließlich zwang uns Materialmangel zur Einstellung dieser Versuche.

Einige Substanzen, die bei diesen verschiedenen Versuchsreihen zum ersten Male dargestellt wurden, sind im experimentellen Teil beschrieben.

Unsere letzte Aufgabe bestand darin, festzustellen, in welchem Umfange die besprochene, vorläufig einzige Methode zur Darstellung von Anilido-flavonen an-

wendbar ist; gleichzeitig konnten dabei Erfahrungen über die hervorstechendste äußere Eigentümlichkeit dieser neuen Körpergruppe, ihre Farbe, gesammelt werden.

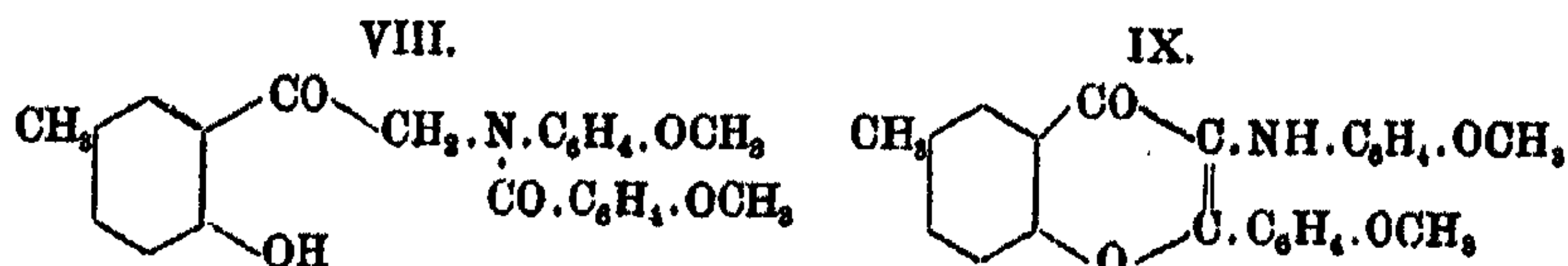
Schon K. Müller¹⁾ hat gefunden, daß sich der Benzoesäureester des o-Chloraceto-p-kresols mit o- und p-Toluidin in gleicher Weise umsetzt wie mit Anilin, d. h. es entstehen auch in diesen Fällen neben den farblosen N-Benzoaten der monocyclischen Reaktionsprodukte intensiv gelb gefärbte Toluidoflavone. Wir können hinzufügen, daß auch das m-Toluidin entsprechend reagiert. Versuche mit Derivaten des Hydrochinons zeigten ferner, daß auch das as. m-Xylidin und p-Anisidin sich den genannten Basen anschließen, während bei der Verwendung von Pseudocumidin höchstens Spuren eines Flavonderivates erhalten wurden. Ähnliches ergab sich für die Umsetzung des Chloraceto-kresol-benzoats mit p-Nitranilin, bei der gleichfalls, wenn überhaupt, nur sehr geringe Mengen eines Flavons entstanden. Genau konnte der Sachverhalt nicht festgestellt werden, da die Substanzmenge zu den hierfür erforderlichen Versuchen nicht ausreichte. Von β -Naphthylamin wurde der Benzoesäureester des Chloraceto-kresols zum größten Teil verseift; daneben bildeten sich Harze, die sicher kein Flavonderivat enthielten.

Man kann aus diesen Versuchen den Schluß ziehen, daß die Bildung von Arylamino-flavonen im allgemeinen nur mit Anilin und seinen nächsten Homologen, sowie solchen Anilinderivaten, die in ihrem Charakter der Stammsubstanz nahe stehen, einigermaßen glatt verlaufen wird.

Daß die Flavonbildung ausbleibt, wenn man, statt mit Benzoesäureestern, mit den entsprechenden Acetaten arbeitet, wurde bereits gesagt. Wieweit der Ersatz des Benzoyls durch die Reste anderer aromatischer Säuren den Reaktionsverlauf beeinflusst, haben wir nicht systematisch untersucht; nur wurde festgestellt, daß die Anissäureester sich ähnlich wie die Benzoylderivate verhalten. Besonders sei erwähnt, daß auch bei diesen Verbindungen die Temperatur die Umsetzung wesentlich beeinflusst, denn beispielsweise entstand aus dem Anissäureester des o-Chloraceto-p-kresols und p-Anisidin in

¹⁾ Dissert., S. 31.

mäßiger Wärme fast ausschließlich das Wanderungsprodukt VIII, während bei der Siedetemperatur des Xylols überwiegend das Flavon IX gebildet wurde:



Außer p-Kresol wurden auch Phenol und die Monomethyläther des Hydrochinons und Resorcins, sämtlich in Form der Chloraceto-derivate ihrer Benzoesäureester, für die Versuche herangezogen. Aus dem Phenol-derivat wurde ohne Schwierigkeit das einfachste 3-Anilido-flavon erhalten. In der Reihe des Hydrochinons verlief die Reaktion besonders glatt; Wanderungsprodukte traten überhaupt nicht auf, und die Ausbeute an Flavon-derivat war mitunter weit höher als in den anderen Fällen. Dagegen ergaben sich in der Reihe des Resorcins Schwierigkeiten, denn es entstanden zwar regelmäßig Substanzen von Flavoncharakter, jedoch war es nicht möglich, aus den stark verharzten Produkten die einzelnen Verbindungen in reinem Zustand herauszuarbeiten.

Aus der Gesamtheit unserer Versuche ergibt sich, daß diese Methode zur Gewinnung von Anilido-flavonen zwar in vielen Fällen brauchbar ist, nicht selten aber versagt, so daß man sich zweckmäßigerweise jeweils zunächst durch einen Vorversuch über ihre Anwendbarkeit unterrichtet. Ein großer Mangel des Verfahrens liegt in den geringen Ausbeuten, die es in der Regel liefert, denn infolge der unvermeidlichen Nebenreaktionen erhält man im Durchschnitt meist nur etwa 10% an Flavon. Eine Ausbeute von 20% ist eine Seltenheit, und nur bei den Hydrochinon-derivaten stieg sie bis auf 45% der Theorie.

Die Farbe der Arylamino-flavone wechselt vom blassen Gelb bis zum kräftigen Orangerot; nähere Angaben findet man im experimentellen Teil.

Experimenteller Teil.

Kondensation des o-Chloraceto-p-kresyl-benzoats mit Anilin.

a) In Benzol. 5 g Ester¹⁾ (1 Molg.) und 3,3 g Anilin (2 Molg.) in 25 ccm Benzol wurden auf dem Wasserbad gekocht, bis die Abscheidung fester Produkte beendet war, was 11—12 Stunden dauerte. Das Filtrat vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin hinterließ nach dem Verdunsten eine braune Schmiere, aus der sich beim Verreiben mit Methylalkohol eine hellgelbe, feste Masse gewinnen ließ. Dieses Rohprodukt bestand aus farblosen Platten, denen wenige gelbe Nadeln beigemischt waren. Man löste es in heißem Alkohol, versetzte reichlich mit Natronlauge und goß in viel Wasser. Dabei fiel das vorhandene Anilido-flavon (0,15 g) aus; Salzsäure fällte aus dem Filtrat nahezu reines N-Benzooat des o-Phenylglycyl-p-kresols, das nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 172° besaß. Die Ausbeute betrug etwa 3,5 g.

b) In Xylol. 10 g Ester und 6,6 g Anilin in 50 ccm Xylol kochte man etwa 3 Stunden im Ölbad und arbeitete dann in der oben beschriebenen Weise auf. Der krystallinische Teil des Reaktionsproduktes bestand fast ausschließlich aus dem Anilido-flavon. Ausbeute: 2,5 g = 22% der Theorie.

Zur Erzielung dieser Ausbeute ist es durchaus erforderlich, daß die Lösung dauernd in lebhaftem Sieden gehalten wird.

6-Methyl-3-anilido-flavon (III).

Lange, goldgelbe Nadeln aus Ligroin. Schmp.: 133—134°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, mäßig in Alkohol und Ligroin, schwer in Petroläther.

0,2040 g gaben 0,6028 g CO₂ und 0,0995 g H₂O.
0,1500 g „ 6,1 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N:		Gefunden:
C	80,7	80,8 %
H	5,2	5,5 „
N	4,3	4,6 „

¹⁾ Auwers und K. Müller, Ann. Chem. 364, 167 (1908).

Salzsaures Salz. In eine Lösung von 0,2 g des Flavons in 15 ccm absolutem Äther leitete man unter Eiskühlung bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich dabei tief orangerot und ließ nach kurzer Zeit ein feinkristallinisches rotes Pulver fallen.

Zur Analyse gab man die mit Äther gewaschene Substanz direkt vom Filter in Wasser, sammelte die sofort abgeschiedenen Flocken von Anilido-flavon auf einem gewogenen Filter, trocknete bei 60° und titrierte im Filtrat die abgespaltete Salzsäure mit n/10-Natronlauge.

0,1558 g zurückgebildetes Anilido-flavon hatten die 3,93 ccm n/10-NaOH entsprechende Menge Salzsäure = 0,0144 g abgegeben.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3N.HCl$:		Gefunden:
HCl	10,0	8,4 %.

Der Unterschied rührt daher, daß das äußerst unbeständige Salz schon während des Auswaschens mit Äther Chlorwasserstoff abzugeben begann.

Acetylderivat. 0,4 g Anilido-flavon wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingießen in Wasser fiel ein weißer Körper aus, den man aus Alkohol umkrystallisierte.

Winzige Nadelchen vom Schmp. 165—167°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarbig mit grünlicher Fluorescenz. Wird durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit 12 prozent. Alkali verseift.

0,1090 g gaben 0,3101 g CO_2 und 0,0515 g H_2O .

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
C	78,0	77,6 %
H	5,2	5,3 „

Benzoylderivat. Man erwärmte äquimolekulare Mengen von Flavon und Benzoylchlorid eine Stunde im Ölbad auf 160°, verrieb das erkaltete Reaktionsprodukt mit Methylalkohol und krystallisierte das abgeschiedene Pulver aus Alkohol um.

Derbe, fast farblose, glänzende Nadeln, die bei 154—155° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, etwas weniger in Eisessig und Benzol, schwer in Äther und kaltem Alkohol.

0,1944 g gaben 5,8 ccm N bei 18,5° und 742 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_2N$:

N 8,2

Gefunden:

8,4 %.

Einwirkung von Brom. Das in eiskaltem Schwefelkohlenstoff erhaltene Produkt wurde wegen seiner Unbeständigkeit (s. allg. Teil) nicht analysiert.

Der aus heißer Schwefelkohlenstofflösung erhaltene Körper wurde aus Alkohol oder Benzin umkrystallisiert. Goldgelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 154°. Dieselbe Substanz entstand, als der Benzoesäureester des o-Chloraceto-p-kresols in einer Lösung von gleichen Teilen Toluol und Xylol mit der zweifach molekularen Menge p-Bromanilin gekocht und das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise aufgearbeitet wurde. Die Verbindung ist demnach das 6-Methyl-3-[p-brom-anilido]-flavon (VI).

0,1475 g verbrauchten 3,59 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für $C_{20}H_{19}O_2NBr$:

Br 19,7

Gefunden:

19,5 %.

Über die Einwirkung von Brom auf das Anilido-flavon in Gegenwart von Alkohol ist bereits im allgemeinen Teil das Nötige gesagt worden; das in der Kälte entstehende Tribromanilin wurde an seinem Schmp. 119° und den sonstigen Eigenschaften erkannt und überdies analysiert.

Spaltung durch Alkali. Von den verschiedenen Spaltungsversuchen sei hier nur der wichtigste, der in der Kälte ausgeführt wurde, etwas näher beschrieben.

0,5 g Methyl-anilido-flavon wurden zunächst eine Stunde mit verdünnter Natronlauge gekocht, um jede Spur etwa beigemengten N-Benzoats vom o-Phenylglycyl-p-kresol zu entfernen. Dann überließ man die Substanz bei einer Temperatur von 20—25° etwa 30 Stunden der Einwirkung einer möglichst konzentrierten absolut-alkoholischen Lösung von Natriumäthylat. Die tiefrote, nach Isonitril riechende Lösung ließ beim Verdünnen mit Wasser unverändertes Ausgangsmaterial fallen, das zunächst etwas verschmiert war, nach einmaligem Umkrystallisieren aber den richtigen Schmp. 133° zeigte. Seine Menge betrug 0,3 g.

Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates schieden sich weiße Flocken ab, die roh bei 168—170°, einmal aus Alkohol

umkrystallisiert, scharf bei $172,5^{\circ}$ schmolzen und sich auch durch die Mischprobe als das oben erwähnte N-Benzoat erwiesen. Die Ausbeute betrug etwa 0,15 g.

Spaltung durch Jodwasserstoffsäure. Als 0,8 g Substanz mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 erwärmt wurden, trat bald eine zinnoberrote Farbe auf; nach kurzer Zeit ging das Flavon in Lösung, jedoch begann sich gleichzeitig ein dunkles Öl abzuscheiden. Sobald nach etwa 3 Stdn. die Flüssigkeit wieder heller geworden war, ließ man erkalten, wobei das Öl erstarrte und aus der Lösung dunkel gefärbte Krystalle ausfielen. Man filtrierte ab, behandelte mit Soda und säuerte wieder an. Die sich ausscheidenden farblosen Blättchen wurden als Benzoesäure erkannt. Das ursprüngliche Filtrat gab nach Zusatz von überschüssigem Alkali an Äther reichliche Mengen Anilin ab.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Verbindungen vom Typus $R.CO.CH_2.NH.C_6H_5$.

a) Als eine Lösung von ω -Anilido-acetophenon in starkem alkoholischen Natriumäthylat 24 Stunden bei etwa 20° stand, schied sich ein weißes Natriumsalz ab und die Flüssigkeit roch nach Isonitril. Bei der Wasserdampfdestillation ging Anilin über; aus dem Rückstand im Kolben wurde beim Ansäuern Benzoesäure erhalten.

b) Bei einem zweiten Versuch konnte man nach halbstündigem Kochen die gleichen Reaktionsprodukte isolieren.

c) Das Benzoylderivat des Anilido-acetophenons blieb 30 Stunden mit Natriumäthylatlösung bei Zimmertemperatur stehen. Beim Eingießen in Wasser schieden sich etwa 75% des Ausgangsmaterials wieder unverändert ab. Dem Filtrat wurde durch Äther etwas Anilin entzogen; nach dem Ansäuern erhielt man kleine Mengen von Benzoesäure.

d) Ähnlich verlief ein Versuch, bei dem $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt wurde.

e) Als zu einer konzentrierten absolut-alkoholischen Lösung von 0,5 g o-Phenylglycyl-p-kresol in der Wärme 20 ccm einer starken Äthylatlösung gegeben wurden, schied sich sofort das Natriumsalz des Phenols aus, und erst nach etwa $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen trat ein mäßiger Isonitrilgeruch auf. Nach

dem Eingießen in Wasser wurde die geringe Menge des gebildeten Anilins mit Äther ausgeschüttelt; beim Ansäuern der wäßrigen Flüssigkeit fiel der allergrößte Teil des Ausgangsmaterials etwas verschmiert wieder aus; durch Soda konnte aus diesem Produkt nur eine ganz geringe Menge einer Säure ausgezogen werden.

f) Bei einem ähnlichen Versuch mit dem N-Benzoat des Phenylglycyl-kresols wurde fast genau die angewandte Menge des Ausgangskörpers unverändert zurückgewonnen.

Im Anschluß an diese Versuche sei noch über die Spaltung des ω -Anilido-acetophenons durch Phenylhydrazin berichtet.

Die erste Beobachtung wurde an einer Lösung der beiden Körper in Eisessig gemacht, die auf 1 Mol des Ketons etwas mehr als 1 Mol Phenylhydrazin enthielt und 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen blieb. Das Reaktionsprodukt hatte sich dabei in gelben Flocken abgeschieden.

In schönen, stahlgänzenden, gelben Nadeln erhielt man dieselbe Substanz, als man zu einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin eine Auflösung des Ketons in etwa 80 prozent. Alkohol gab und über Nacht stehen ließ.

Die Analyse ergab, daß das bekannte Osazon des Phenylglyoxals vorlag.

0,1002 g gaben 0,2811 g CO_2 und 0,0569 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$:		Gefunden:
C	76,4	76,5 %
H	5,8	6,4 „

Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Bender¹⁾, bei 148°; Müller und v. Pechmann²⁾, sowie Laubmann³⁾ geben 152° an. Mit Eisenchlorid gibt der Körper eine tiefrote Färbung.

Homologe und Substitutionsprodukte des 6-Methyl-3-anilido-flavons.

Die Darstellung aller dieser Verbindungen geschah durch Kochen der Komponenten: Ester des o-Chloraceto-p-kresols

¹⁾ Ber. 21, 2496 (1888).

²⁾ Ber. 22, 2558 (1889).

³⁾ Ann. Chem. 243, 247 (1888).

und Base in Xylol oder einer Mischung von 80% Xylol und 20% Toluol. Dieses Gemisch empfiehlt sich besonders, wenn die Reaktionsprodukte zur Verharzung neigen. Aufgearbeitet wurde stets in der bereits beschriebenen Weise, nur wurde die Lösung vor dem Eindunsten meist mit Salzsäure durchgeschüttelt, um etwa unveränderte Base zu entfernen. Zum Umkrystallisieren der Rohprodukte benutzte man in der Regel Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle.

6-Methyl-3-[2''-methyl-anilido]-flavon.¹⁾ Aus dem Benzoessäureester und o-Toluidin durch 10stündiges Kochen. Wanderungsprodukt war nur in Spuren entstanden. Ausbeute: 15% der Theorie.

Leuchtend goldgelbe Nadeln vom Schmp. 107—108°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe und grünlicher Fluorescenz.

0,1755 g gaben 6,16 ccm trocknen Stickstoff bei 15,5° u. 746,5 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,1	4,0 %.

6-Methyl-3-[3''-methyl-anilido]-flavon. Aus dem Benzoessäureester und m-Toluidin durch 7stündiges Kochen. Wanderungsprodukt war nicht nachweisbar.

Lebhaft gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 118—119°.

0,1400 g gaben 5,35 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,1	4,3 %.

6-Methyl-3-[4''-methyl-anilido]-flavon. Dieser Körper wurde schon früher von Auwers und K. Müller²⁾ in toluolischer Lösung gewonnen. Daneben entstand durch Wanderung des Benzoyls das N-Benzoat des o-[p-Tolylglycyl]-p-kresols, das bereits beschrieben wurde.

Das Flavon bildet intensiv gelbe, verfilzte Nadeln und schmilzt bei 149,5°.

0,2088 g gaben 8,2 ccm N bei 21° und 749 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,1	4,4 %.

¹⁾ K. Müller, Dissert. S. 71.

²⁾ A. a. O. S. 172; Dissert. S. 70.

6-Methyl-4'-methoxy-8-anilido-flavon. Aus dem Anissäureester¹⁾ und Anilin durch 6 stündiges Kochen. Wanderungsprodukt entstand nicht. Ausbeute: 12% der Theorie. Goldgelbe, flache Nadeln von starkem Glanz. Schmp.: 151—152°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv orangefarbig und fluoresciert grün.

0,1482 g gaben 5,2 cem trocknen Stickstoff bei 16° und 744,5 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ O ₃ N:		Gefunden:
N	3,9	4,0%.

6-Methyl-4,4''-dimethoxy-3-anilido-flavon (IX). Eine Lösung von Anissäureester des Chloraceto-kresols und von p-Anisidin in Xylol wurde 4 Stunden lebhaft gekocht. In dem Reaktionsgemisch ließ sich kein Wanderungsprodukt nachweisen, jedoch wurde auch das Flavonderivat nur in einer Ausbeute von knapp 5% der Theorie erhalten.

Der Körper tritt in zwei Formen auf: aus Alkohol kristallisierte er in schmalen, langgestreckten, orangegelben Platten mit abgeschrägten Enden, die anfangs nach geringem Erweichen bei 143° schmolzen. Nach einigen Tagen war jedoch der Schmelzpunkt auf 165—166° gestiegen. Auch war die Substanz jetzt in Alkohol und Benzin schwerer löslich als zuvor. Ließ man geschmolzene Proben erstarren und erhitzte von neuem, so wurde in einem Fall wieder der niedrigere Schmelzpunkt gefunden, in den anderen jedoch regelmäßig der höhere. Wegen der schlechten Ausbeuten wurde auf die nähere Erforschung dieser Verhältnisse verzichtet.

0,0971 g gaben 0,2652 g CO₂ und 0,0497 g H₂O.

Berechnet für C ₂₉ H ₂₁ O ₄ N:		Gefunden:
C	74,4	74,5%
H	5,5	5,7 „

Bei einem zweiten Versuch wurde versehentlich die Lösung von Ester und Base längere Zeit nicht zum Sieden erhitzt. Man goß die Lösung von den ausgeschiedenen festen Massen ab und zog diese mit heißem Alkohol aus. So erhielt man farblose Blättchen vom Schmp. 198—199°, die sich als Anisimid erwiesen. Ein Teil des Esters war also lediglich verseift worden.

¹⁾ Auwers, Ber. 43, 2197 (1910).

Das zur Trockne eingedampfte Filtrat lieferte beim Verreiben mit Methylalkohol ein blaßgelbes Produkt, das sich zum größten Teil in siedendem Alkohol löste. Der sehr geringe orangerote Rückstand schmolz bei 160—161°, bestand also im wesentlichen aus der hochschmelzenden Form des Flavonderivates. Der alkoholische Auszug ließ beim Erkalten farblose, vierseitige Platten ausfallen, die konstant bei 172—173° schmolzen. Da der Körper in Alkali löslich war und durch Säuren unverändert wieder ausgefällt wurde, mußte er das Produkt einer Wanderung, das N-Anisylderivat des o-[p-Methoxy-phenylglycyl]-p-kresols (VIII) darstellen, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0,0861 g gaben 0,2251 g CO₂ und 0,0453 g H₂O.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₃ O ₆ N:		Gefunden:
C	71,1	71,3 %
H	5,7	5,9 „

6-Methoxy-3-anilido-flavon und Derivate.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials für die in der Überschrift genannte Verbindung, des Benzoesäureesters vom o-Chloraceto-p-methoxy-phenol, erhitzte man äquimolekulare Mengen von gechlortem Keton und Benzoylchlorid 2 Stunden im Ölbad auf 145°. Höheres Erhitzen ist schädlich, da sich dann ein Teil der Substanz unter Schwarzfärbung zersetzt. Man verreibt das Rohprodukt mit Methylalkohol und krystallisiert es aus dem gleichen Mittel um.

Lange, weiße Nadeln oder flache Prismen vom Schmp. 96—97°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Methylalkohol und Benzin, sehr schwer in Petroläther.

0,2453 g verbrauchten 7,80 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ O ₄ Cl:		Gefunden:
Cl	11,6	11,3 %

Der Ester wurde in der üblichen Weise mit Anilin zum Flavon kondensiert. Wanderungsprodukt entstand nicht daneben. Ausbeute: 17% der Theorie.

Lange, kräftig gelbe Nadeln vom Schmp. 133—134°.

0,1199 g gaben 4,7 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₇ O ₅ N:		Gefunden:
N	4,1	4,4 %

6-Methoxy-3-[2''-methyl-anilido]-flavon. Aus dem Benzoesäureester und o-Toluidin durch 8stündiges Kochen. Ausbeute: 45% der Theorie.

Lebhaft gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 162,5—163°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol und Benzin, fast unlöslich in Petroläther.

0,1886 g gaben 4,9 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_5N$:		Gefunden:
N	3,9	4,1 %.

6-Methoxy-3-[2'',4''-dimethyl-anilido]-flavon. Analog mit as. m-Xylidin durch 6stündiges Erhitzen gewonnen.

Intensiv grünstichig-gelbe Nadeln vom Schmp. 95—96,5°. Der Körper zeigt, namentlich in nicht völlig reinem Zustande, starken Pleochroismus, indem von zwei einander benachbarten Prismenflächen die eine hellgrau, die andere stark grünlich-gelb erscheint. Die nähere Untersuchung der Krystalle ergab folgendes:

Krystallsystem: monoklin. Am häufigsten traten an den bis 1 mm langen Krystallen langgestreckte Pinakoidflächen (010) auf. Die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Die Mittellinie des spitzen Winkels der optischen Achsen bildet mit der c-Achse einen Winkel von etwa 90°. Die Doppelbrechung ist stark, und zwar positiv. Die maximale Auslöschungsschiefe auf (010) gegen die langgestreckte Kante beträgt im Mittel 13° 5'.

0,1398 g gaben 5,05 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{21}O_5N$:		Gefunden:
N	3,8	4,0 %.

6-Methoxy-3-[4''-methoxy-anilido]-flavon. Aus dem Benzoesäureester und p-Anisidin durch 5stündiges Kochen. Ausbeute: 10% der Theorie.

Haarfeine, hell orangegelbe Nadeln vom Schmp. 120—121°.

0,1402 g gaben 5,0 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{19}O_4N$:		Gefunden:
N	3,8	4,0 %.

Das 6,4'-Dimethoxy-3-anilido-flavon wurde in so geringer Ausbeute erhalten, daß es nicht genauer untersucht werden konnte. Der zu diesem Versuch dienende Anissäure-

ester des *o*-Chloraceto-*p*-methoxy-phenols wurde in der üblichen Weise durch einstündiges Erhitzen des gechlorten Ketons mit Anisoylchlorid gewonnen.

Schneeweiße, haarfeine, lange Nadeln aus Methylalkohol oder Benzol. Schmp.: 109,5—110,5°. Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig leicht in Benzol.

0,1847 g verbrauchten 4,0 ccm $n/10$ -AgNO₃.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₅ Cl:		Gefunden:
Cl	10,6	10,5 %.

3-Anilido-flavon.

Um dieses einfachste Anilido-flavon zu gewinnen, stellte man zunächst durch 6stündiges Erhitzen von *o*-Chloraceto-phenol und Benzoylchlorid auf 150° den Benzoesäureester des *o*-Chloraceto-phenols dar. Er wurde mehrfach aus Benzin und aus Methylalkohol, anfangs unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert und bildete derbe, farblose, glasglänzende Säulen. Der Schmelzpunkt blieb unscharf, denn die Substanz begann bei 75° zu erweichen und schmolz bei 81—82° zusammen. Ausbeute: 60% der Theorie.

0,1259 g verbrauchten 4,45 ccm $n/10$ -AgNO₃.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₁ O ₅ Cl:		Gefunden:
Cl	12,9	12,5 %.

Durch 4stündiges Kochen mit Anilin in xylolischer Lösung wurde der Ester in das Anilido-flavon übergeführt.

Hellgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 116°.

0,1458 g gaben 0,4309 g CO₂ und 0,0676 g H₂O.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₅ O ₃ N:		Gefunden:
C	80,4	80,6 %
H	4,8	5,2 „

Verschiedene Verbindungen.

Im folgenden stellen wir kurze Angaben über eine Reihe von Substanzen zusammen, die bei verschiedenen Versuchsreihen gewonnen wurden. Zwar bieten die einzelnen Körper an sich kein Interesse, aber die Kenntnis ihrer Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften könnte doch gelegentlich von Nutzen sein.

Äthyläther des o-Aceto-p-kresols. Wurde durch Kochen von o-Aceto-p-kresol mit alkoholischer Kalilauge und Jodäthyl auf dem Wasserbade unter Quecksilberverschluß dargestellt. Weiße Nadeln aus Petroläther. Schmp.: 44—45°. In den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich.

0,1874 g gaben 0,5081 g CO₂ und 0,1303 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
C	74,1	74,0 %
H	7,9	7,8 „

Äthyläther des p-Homosalicylsäure-äthylesters. Aus α-Kresotinsäureäthylester, Bromäthyl und Natriumäthylat im Rohr bei 100°. Farbloses Öl. Siedep.₁₀: 143—143,5°.

0,1470 g gaben 0,8785 g CO₂ und 0,1043 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:
C	69,2	69,3 %
H	7,7	7,9 „

o-[N-Methyl-phenylglycyl]-p-kresol, $\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})} \cdot \overset{2}{\text{CO}} \cdot \overset{3}{\text{CH}_2} \cdot \overset{1}{\text{N}}(\text{CH}_3) \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_5}$.¹⁾ 5 g o-Chloraceto-p-kresol und 5,8 g Monomethylanilin in 50 g Alkohol wurden 4—5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Beim Eingießen der schwach rötlich-braunen Flüssigkeit in Wasser schied sich das Reaktionsprodukt zunächst ölig aus, wurde aber rasch fest und konnte aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute war gut.

Glänzende Blättchen vom Schmp. 87—88°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, mäßig in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Benzin. Wird von Säuren und Laugen aufgenommen.

0,9383 g gaben 16,8 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N:		Gefunden:
N	5,5	5,6 %

Der Benzoesäureester dieser Verbindung wurde nach der Pyridinmethode dargestellt. Schwach gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 120—121°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sieht citronengelb aus.

¹⁾ K. Müller, Dissert. S. 67.

Der gleiche Körper entstand, als man den Benzoesäureester des Chloraceto-kresols und Methylamin in Benzol 8 bis 10 Stunden kochte.

0,2010 g gaben 0,5659 g CO_2 und 0,1023 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$:		Gefunden:
C	76,9	76,8 %
H	5,9	5,7 „

Anissäureester des o-[α -Brompropio]-p-kresols. Wurde durch 2 stündiges Erhitzen der Komponenten auf 160° gewonnen. Farblose, derbe Prismen aus Methylalkohol. Schmp.: $86,5-87,5^\circ$.

0,1327 g verbrauchten 8,55 ccm n/10- AgNO_3 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$:		Gefunden:
Br	21,2	21,4 %

o-[α -Methyl-phenylglycyl]-p-kresol, $\overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4}(\text{OH}) \cdot \overset{2}{\text{CO}} \cdot \overset{3}{\text{CH}}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Eine Lösung von 3 g o-Brompropio-kresol und 2,5 g Anilin in 30 ccm Alkohol wurde eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Beim Abkühlen durch Eis schieden sich hellgelbe Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Derbe, fast farblose Nadeln vom Schmp. $96,5-97,5^\circ$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol.

0,1375 g gaben 7,0 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$:		Gefunden:
N	5,5	5,7 %

Anissäureester des 2-Chloraceto-5-methoxy-phenols. Das zugrunde liegende Phenol wurde mit Anissäurechlorid im Ölbad auf 140° erhitzt. Weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. $152,5-153^\circ$. Wird am besten aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol umkristallisiert. Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol sowie Benzin.

0,1840 g verbrauchten 5,5 ccm n/10- AgNO_3 .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$:		Gefunden:
Cl	10,6	10,6 %

O,N-Diacetyl-o-phenylglycyl-p-kresol. Der Stammkörper wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natrium-

acetat auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohprodukt verrieb man mit Methylalkohol und krystallisierte es mehrfach aus Alkohol um. Derbe, glasglänzende Prismen vom Schmp. 123—124°.

0,1702 g gaben 6,65 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N$:	Gefunden:	
N	4,3	4,4 %.

N-Acetyl-o-phenylglycyl-p-kresol. Um sicher zu sein, daß die eben beschriebene Substanz tatsächlich ein Derivat des Phenylglycyl-kresols und nicht ein Chromon war, führte man sie durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge in das zugehörige N-Monoacetat über, das zum Vergleich auch durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen des Phenylglycyl-kresols mit Acetylchlorid bis auf 160° dargestellt wurde.

Farblose, vierseitige Blättchen aus Alkohol. Schmp.: 152—153°.

0,1499 g gaben 6,6 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N$:	Gefunden:	
N	4,9	5,0 %.

Über Thiophenole. VI.

Über Thiophenoläther des Triphenylmethans und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen.

Von

K. Brand und O. Stallmann.

(Eingegangen am 1. Februar 1924.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten wir in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft¹⁾ eine vorläufige Mitteilung über Thiophenoläther der Triphenylmethanreihe und die farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe. Die damals noch im Gange befindliche eingehende chemische und optische Untersuchung der erhaltenen Verbindungen wurde vor längerer Zeit abgeschlossen, und wir geben jetzt die gewonnenen Ergebnisse in möglichster Kürze wieder.

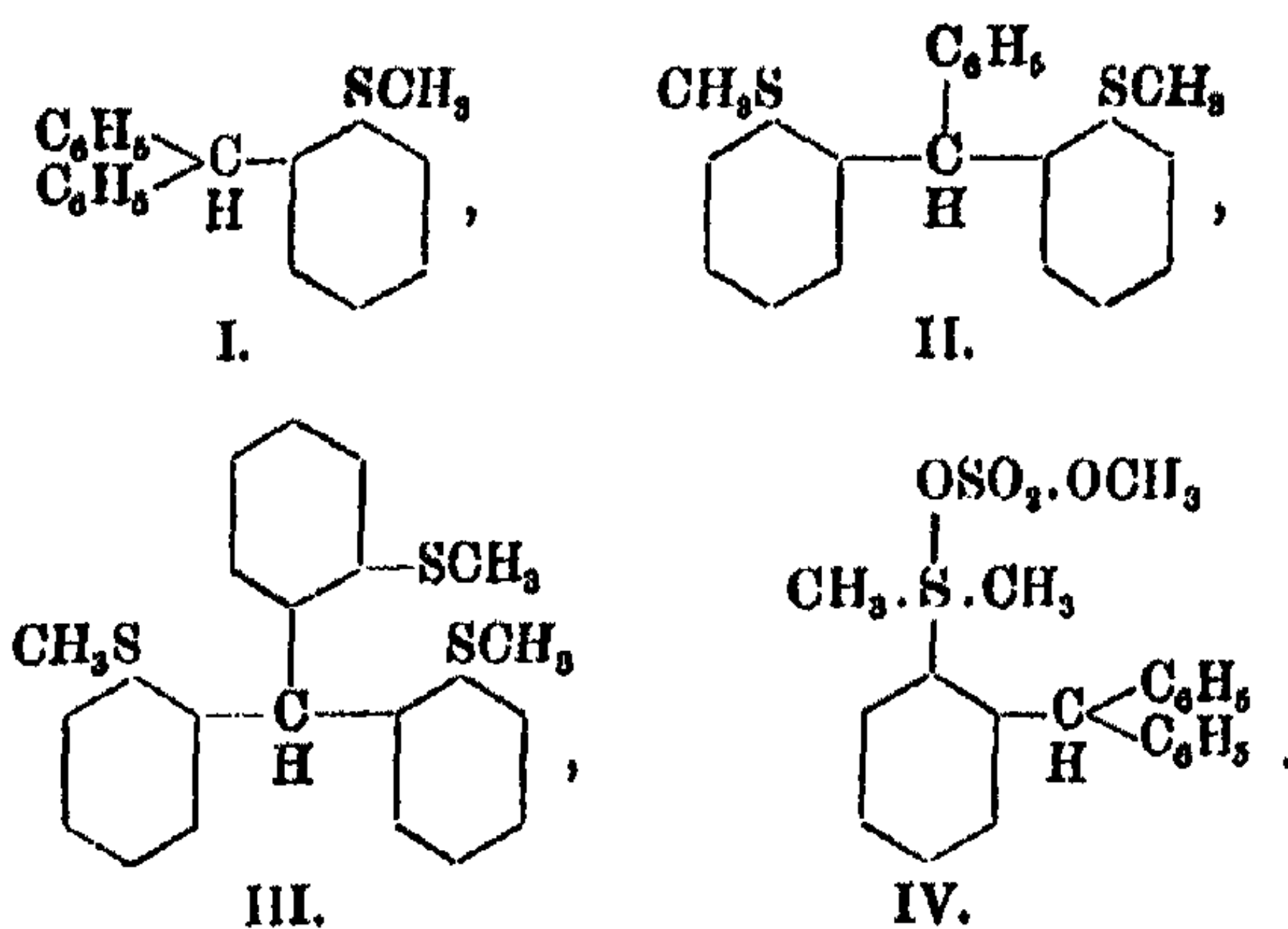
Der Weg, der uns zu den *o*-Methylmercapto-triphenyl-carbinolen führte, wurde schon früher beschrieben¹⁾, wir beschränken uns daher heute auf die Wiedergabe von Ergänzungen und neuen Beobachtungen. *o, o', o''*-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (III, H=OH) erhielten wir aus *o*-Methylmercapto-benzoesäure-methylester und *o*-Methylmercapto-phenyl-magnesium-bromid. Es krystallisiert in zwei Formen. Die eine, aus Alkohol, sechsseitige Prismen, schmilzt bei 180°, die andere, rechtwinklige Blättchen aus Benzol und prächtige Oktaeder aus Chloroform — auch aus Äther — schmilzt bei 190°. Beide Formen lassen sich ineinander überführen.

Alle drei *o*-Methylmercapto-triphenyl-carbinole konnten zu den *o*-Methylmercapto-triphenyl-methanen reduziert werden (I, II, III), und zwar das *o*-Methylmercapto-triphenyl-carbinol

¹⁾ Ber. 54, 1578 (1921); vgl. auch den kurzen Bericht über den Vortrag von K. Brand auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Hamburg, Chem.-Ztg. 1922, 554.

Thiophenoläther des Triphenylmethans. 359

(I, H=OH) mit Zinkstaub und Eisessig, *o,o'*-Dimethyldimercapto- (II, H=OH) und *o,o',o''*-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (III, H=OH) mit Alkohol und Chlorwasserstoff nach Kauffmann und Pannwitz¹⁾, da hier Zinkstaub nur wenig zur Krystallisation neigende Produkte lieferte.



o-Methylmercapto-triphenyl-methan (I) lagert ein Molekül Dimethylsulfat an. Das aus dem Sulfonium-sulfat (IV) mit Jodkalium gebildete Jodid spaltete sehr schnell Jodmethyl ab und hatte schon nach dem Trocknen 30% seines Jodgehaltes verloren.

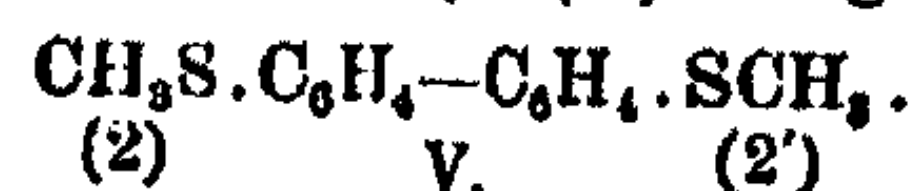
Auch die Darstellung der *o*-Methylmercapto-triphenyl-chlor-methane (I, II, III, H=Cl) bot keine nennenswerten Schwierigkeiten; sie entstehen beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Carbinole. Bei Bereitung des *o,o'*-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlor-methans (II, H=Cl) mußte die Chlorwasserstoffzufuhr rechtzeitig unterbrochen werden, andernfalls ging das ausgeschiedene Chlorid wieder in Lösung. Diese rote Lösung hinterließ nach dem Entfernen des Äthers einen Rückstand, der beim Behandeln mit Alkohol ein einziges Mal farblose, dünne Tafeln vom Schmp. 158° lieferte. Sie waren chlorfrei und lösten sich im Gegensatz zum Carbinol in Eisessig und in Mineralsäuren mit roter Farbe. Wir hoffen, die Natur der Verbindung, deren Analyse etwa auf die Formel C₂₁H₂₀OS₂ (gefunden C 72,8;

¹⁾ Ber. 45, 766 (1912).

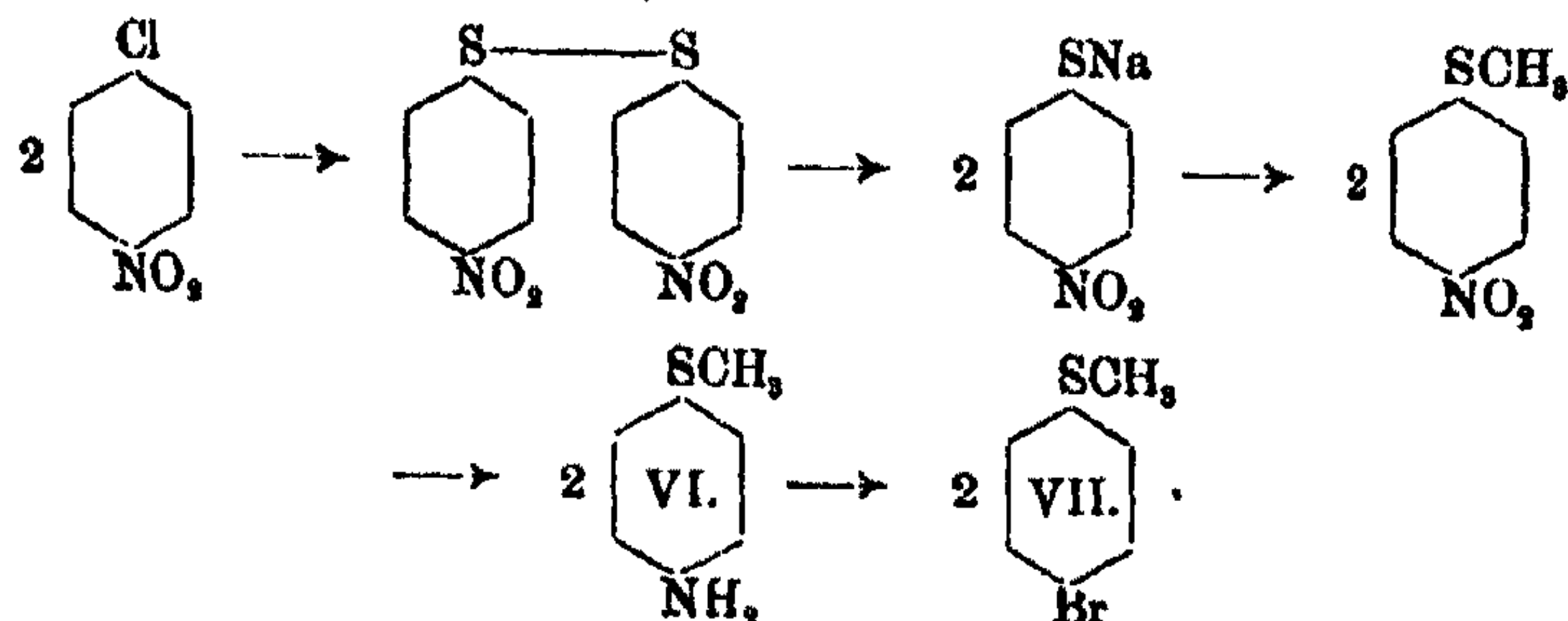
H 5,8; S 17,4%) stimmt, aufklären zu können, sobald wir ihre genauen Bildungsbedingungen ermittelt haben.

Die o-Methylmercapto-triphenyl-carbinole geben mit Eisen-3- und Zinn-4-chlorid grünliche bis schwarze, schmierige Doppelverbindungen, die bisher nicht krystallisierten und sich an der Luft rasch zersetzten.

Gelegentlich der Bereitung des o-Jod-phenyl-methylsulfids haben wir aus diesem mit Kupferbronze nach Ullmann¹⁾ das o,o'-Dimethyldimercapto-biphenyl (V) dargestellt.



Das für die Herstellung der p-Methylmercapto-triphenyl-carbinole²⁾ nötige p-Bromphenyl-methylsulfid (VII) erhielten wir nach folgendem Schema:³⁾



p-Amino-phenyl-methylsulfid (VI) ist auch mit überhitztem Wasserdampf schwer flüchtig, aber seine Reindarstellung gelingt auf diesem Wege doch bei einiger Geduld. Bei Überführung des p-Amino-phenyl-methylsulfids (VI) in die entsprechende Bromverbindung (VII) stießen wir auf die gleichen Schwierigkeiten wie bei der o-Verbindung.⁴⁾ Doch schied sich hier beim Zusammengießen der p-Methylmercapto-benzol-diazonium-sulfatlösung mit der Aufschwemmung von Kupfer-1-bromid in Kaliumbromidlösung ein ziegelroter Niederschlag aus, der nach dem Absaugen ausgewaschen und analysiert werden konnte.

¹⁾ Ann. Chem. 332, 67 (1904).

²⁾ Eine andere Darstellungsmethode vgl. Brand u. Vogt, dies. Journ. [2] 107, 383 (1924).

³⁾ Einzelheiten vgl. im experimentellen Teil und in den Gießener Dissertationen von O. Stallmann und Lohr.

⁴⁾ Ber. 54, 1578 (1921).

Thiophenoläther des Triphenylmethans. 361

Sein Kupfergehalt entspricht der Verbindung $(C_6H_4Br.SCH_3)_2.CuBr$ (VIII), die dem von Werner und Maiborn¹⁾ beschriebenen Dimethylsulfid-kupfer-1-chlorid analog zusammengesetzt ist. Mit konzentrierter Salzsäure gibt die rote Doppelverbindung ein öliges Harz, das bei der Destillation mit Wasserdampf reichlich p-Brom-phenyl-methylsulfid (VII) liefert. Analyse und Verhalten des roten Niederschlages machen die von uns in der vorläufigen Mitteilung²⁾ ausgesprochene Vermutung wahrscheinlich, daß sich beim Ersatz der Aminogruppe des Amino-phenyl-methylsulfids durch Halogen usw. zunächst Kupferdoppelverbindungen bilden, die erst beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure vollständig in ihre Komponenten gespalten werden.

Entgegen anderer Angaben³⁾ lassen sich sowohl das reine p-Jod- als auch das reine p-Brom-phenylmethylsulfid sehr leicht mit Magnesium in Gegenwart von Äther in Reaktion bringen, worauf übrigens schon Gattermann⁴⁾ hingewiesen hat.

p-Methylmercapto-phenyl-magnesium-bromid reagierte, rein äußerlich betrachtet, mit Benzophenon in ganz normaler Weise, aber wider Erwarten lieferte die entstandene Doppelverbindung beim Zersetzen mit Wasser nur wenig p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI). Die Ausbeute an Carbinol konnte auch durch Änderung der Versuchsbedingungen nicht verbessert werden. Neben dem gesuchten p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI) fanden wir unter den Reaktionsprodukten auch Phenyl-methylsulfid (XII) und p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl.⁵⁾

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 15, 13 (1897); vgl. auch Pfeiffer, Organische Molekülverbindg. S. 125.

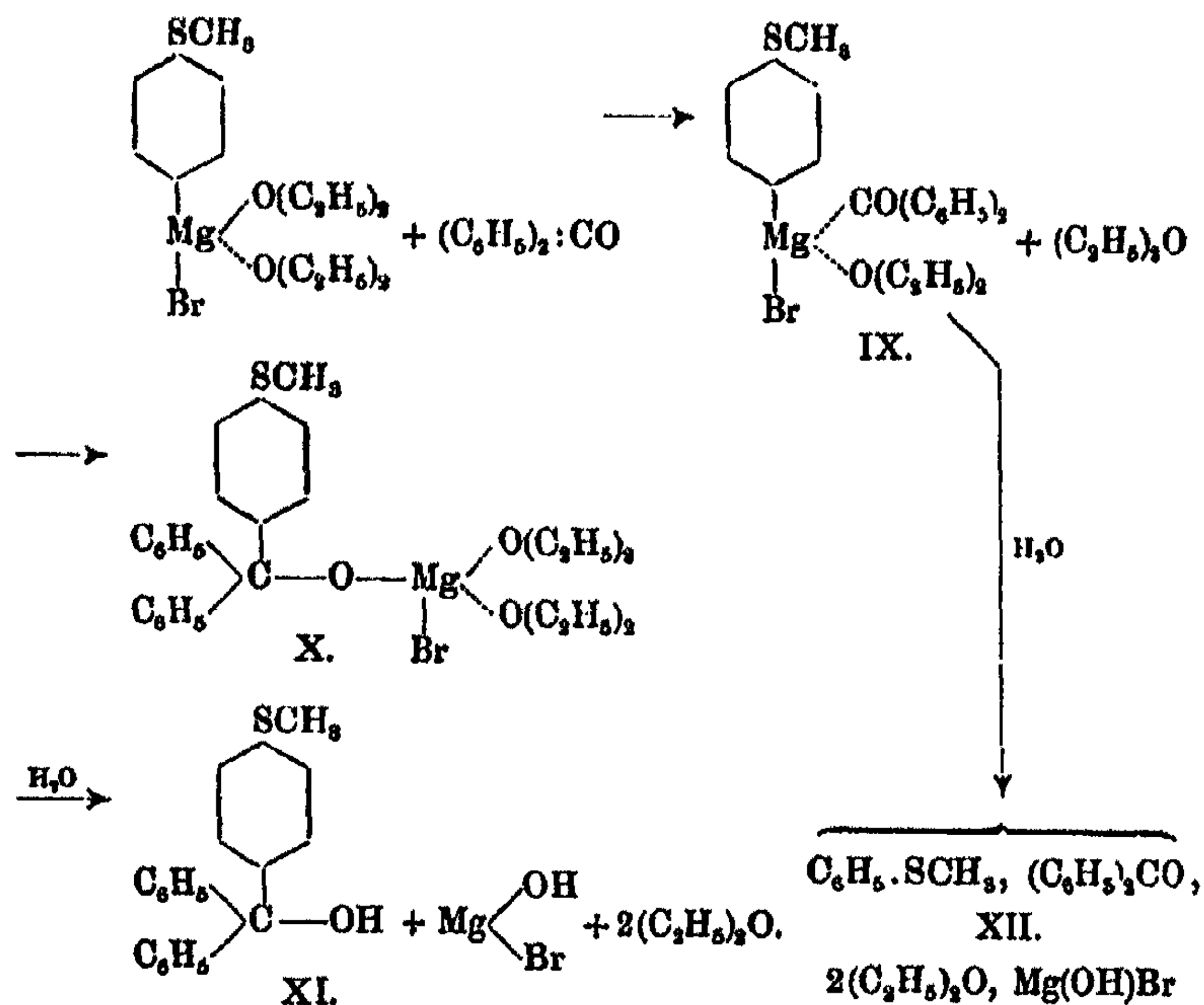
²⁾ Ber. 54, 1573 (1921).

³⁾ Th. Zincke u. P. Jörg, Ber. 43, 3448 (1910).

⁴⁾ Ann. Chem. 393, 215 (1912).

⁵⁾ Zum Vergleich mit dem auf diesem Wege entstehenden p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl wurde gemeinsam mit Herrn Vogt — vgl. Inaug.-Diss. Gießen 1921 — das p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl durch Erhitzen von 5 g p-Jodphenyl-methylsulfid mit Kupferbronze nach Ullmann auf 150° dargestellt. Die erkaltete Schmelze wurde nach dem Zerkleinern wiederholt mit Toluol ausgekocht und die Lösungen nach dem Abfiltrieren des Kupfers vom Toluol befreit. Aus dem Rückstand wurde das p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl in weißen, glänzenden

Nach den kürzlich von J. Meisenheimer und J. Casper¹⁾ über den Verlauf der Grignardschen Reaktion geäußerten Ansichten sollte sich die Bildung des p-Methylmercapto-triphenyl-carbinols (XI) entsprechend folgendem Schema vollziehen:



Die Neigung des Methylmercapto-phenylrestes, den Platz am Magnesium mit dem am Benzophenon-carbonyl-kohlenstoff zu vertauschen, scheint nicht groß zu sein. Daher findet wahrscheinlich Umlagerung der Verbindung IX in die Verbindung X nur in geringem Umfange statt. Kommt nun die Reaktionsmasse mit Wasser zusammen, so zerfällt Verbindung IX in Phenyl-methylsulfid (XII), Benzophenon, Äther und Magnesium-oxybromid, und Verbindung X in p-Methylmercapto-

Blättchen erhalten, die gemäß den Angaben von Obermeyer — Ber. 20, 2932 (1887) — bei 185° schmolzen.

0,1712 g gaben 0,3214 g BaSO₄.

Berechnet für C₁₄H₁₄S₂:

S 28

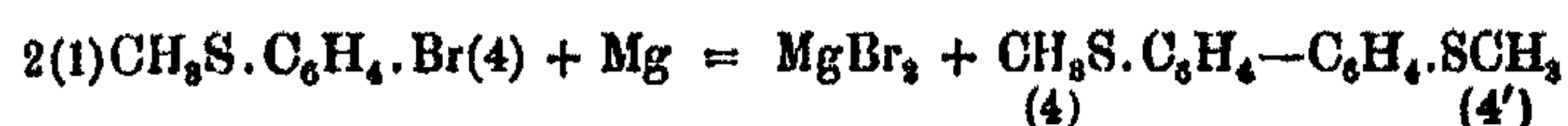
Gefunden:

25,8 %.

¹⁾ Ber. 54, 1655 (1921).

Thiophenoläther des Triphenylmethans. 363

triphenyl-carbinol (XI), Äther und Magnesium-oxybromid. In dieser Weise würde die geringe Ausbeute an Carbinol ihre Erklärung finden. Da der größte Teil des Magnesiums mit dem p-Brom-phenyl-methylsulfid in Reaktion tritt, so muß zunächst die Frage noch offen bleiben, ob das unter den Reaktionsprodukten gefundene p,p'-Dimethyldimercapto-biphenyl nur gemäß Gleichung



oder aber auf eine andere Weise entstanden ist. Vielleicht bietet sich Gelegenheit, die hier obwaltenden Verhältnisse genau zu klären.

p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI) ist inzwischen von A. Bistrzycki und F. Kuba¹⁾ beschrieben worden und zeigt die von diesen beiden Forschern und auch von W. Vogt²⁾ angegebenen Eigenschaften. In Eisessig-Schwefelsäure und -Salzsäure löst es sich, wie wir schon früher mitteilten³⁾, mit rotvioletter Farbe.

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol (XIII) erhielten wir aus Benzoesäureester und p-Methylmercapto-phenyl-magnesium-bromid. Trotz rein äußerlich normalen Reaktionsverlaufes war auch hier die Carbinol-ausbeute mäßig. Die Gründe hierfür sind die gleichen wie beim p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol. Das Carbinol zeigt die von W. Vogt⁴⁾ angegebenen Eigenschaften, schmilzt bei 111°, löst sich in Eisessig-Mineralsäure mit blaugrüner Farbe, gibt ein bei 195° schmelzendes Perchlorat — prächtig bronzeschillernde Krystalle — und mit Quecksilber-2- und Zinn-4-chlorid gut krystallisierende Doppelsalze. Von Zinkstaub und Eisessig wird es zum p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan reduziert (XIII, OH=H).

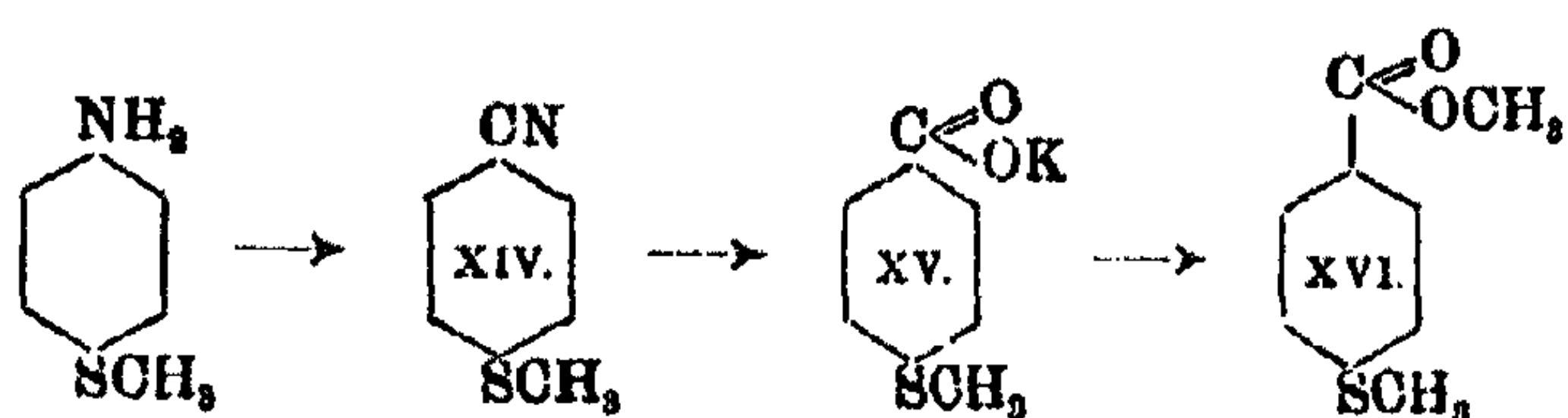
p, p', p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (XVII) wurde aus p-Methylmercapto-phenyl-magnesium-bromid und p-Methylmercapto-benzoesäure-methylester (XVI) erhalten. Zu diesem gelangten wir folgendermaßen:

¹⁾ Helv. chim. Acta 4, 972 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, 1146.

²⁾ W. Vogt, Inaug.-Diss. Gießen.

³⁾ Ber. 54, 1578 (1921).

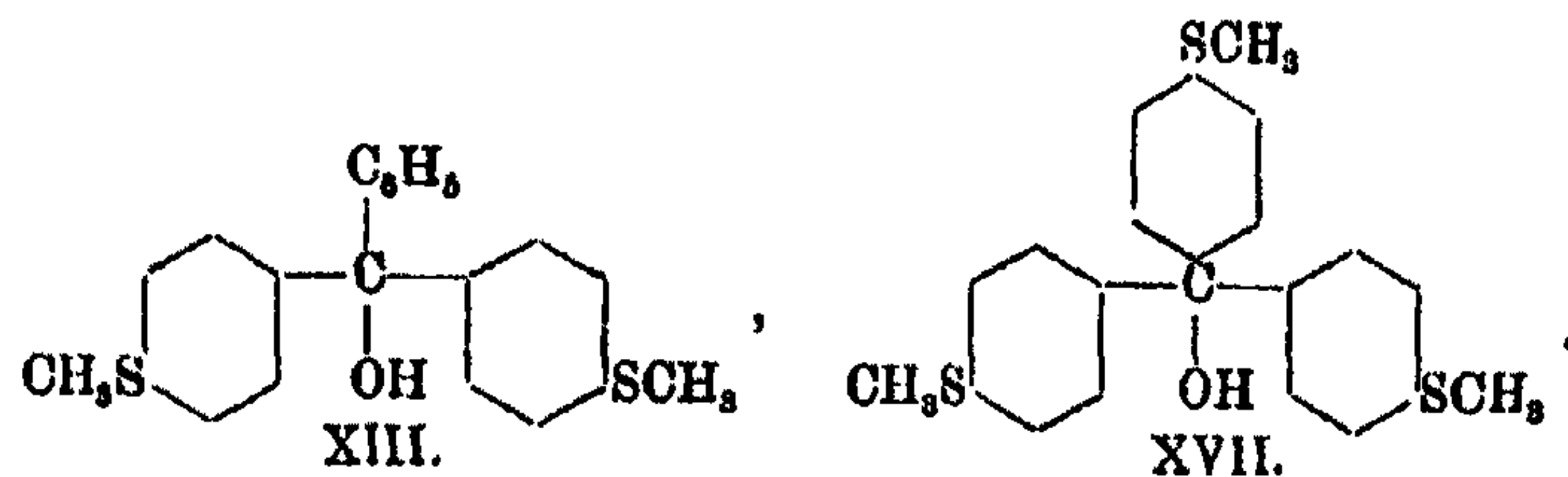
⁴⁾ Inaug.-Diss., Gießen 1921; vgl. auch Brand u. Vogt.



Auch die Ausbeute an diesem Carbinol ließ zu wünschen übrig, vgl. oben. Das bei 128° schmelzende Carbinol färbt sich schon in der Laboratoriumsluft blau und gibt mit Säuren intensiv blauviolette Salze, sogar Eisessig nimmt es mit blauer Farbe auf. Es gibt ein Perchlorat, prachtvoll, goldkäferartig schillernde Säulen vom Schmp. 220°, und Doppelsalze mit Quecksilber-2- und Zinn-4-chlorid. Das Carbinol läßt sich zum entsprechenden Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan reduzieren.

Alle drei p-Methylmercapto-triphenyl-carbinole zeigen die von v. Baeyer und seinen Mitarbeitern an den p-Methoxy-triphenyl-carbinolen beobachtete unangenehme Eigenschaft, in nicht ganz reinem Zustande nur schwer zu krystallisieren, wodurch die Ausbeute an reinen Carbinolen wesentlich vermindert wird.

Die Überführung der p-Methylmercapto-triphenyl-carbinole in die entsprechenden Triphenylchlormethane bot keinerlei Schwierigkeiten. p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan (XVII, OH=Cl) gibt beim Überschichten mit trockenem



Äther farblose Krystalle, die nach dem Absaugen des Äthers blaue Farbe annehmen, um diese bei erneutem Ätherzusatz wieder zu verlieren und farblos zu werden. Ob hier der Äther eine Umlagerung des farbigen — echten Haloidsalzes — in das farblose — Pseudohaloidsalz — im Sinne von Hantzsch¹⁾ bewirkt, oder ob für den Farbenumschlag andere Gründe maß-

¹⁾ Ber. 54, 2573 (1921).

gebend sind, können wir noch nicht sicher entscheiden. Völlig farblos erhielten wir dieses ausgezeichnet krystallisierende Chlorid aus Benzol; so gewonnen, färbt es sich bei Ausschluß von Luft auch nach längerer Zeit nicht.

Versuchstell.

A. o-Methylmercaptoverbindungen.

o-Methylmercapto-triphenyl-methan (I).

Die siedende Lösung von 2 g o-Methylmercapto-triphenyl-carbinol in 30 ccm Eisessig wurde im Verlaufe von 2 Stunden mit wenig Zinkstaub versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur noch ganz schwach gelblichgrün färbte. Das Filtrat schied beim Erkalten das o-Methylmercapto-triphenylmethan in farblosen derben Tafeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wiederum derbe Tafeln vom Schmp. 111° gaben. Die Lösung des o-Methylmercapto-triphenyl-methans in Eisessig nahm, auch wenn ein mehrmals umkrystallisiertes Präparat verwandt wurde, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nach einigen Sekunden eine gelblichgrüne Farbe an, namentlich beim schwachen Erwärmen. Wir führen diese Erscheinung nicht auf eine Verunreinigung unseres Triphenylmethans durch das entsprechende Carbinol zurück, sondern auf eine Veränderung des o-Methylmercapto-triphenyl-methans unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure, vielleicht unter gleichzeitiger Mitwirkung der Luft.¹⁾ o-Methylmercapto-triphenylmethan löst sich leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Äther, schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig.

0,1281 g gaben 0,8874 g CO₂ und 0,0717 g H₂O.

0,1339 g „ 0,1078 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₀H₁₈S:

C	82,7
H	6,2
S	11,1

Gefunden:

82,5 %
6,8 „
11,1 „

¹⁾ Eine ähnliche Beobachtung machten v. Baeyer und Villiger z. B. am Trianisyl-triphenyl-methan, Ber. 35, 3014 (1902); vgl. auch Bistrzycki u. Kuba, Helv. chim. Acta IV. 6, 978 (1921); s. auch die übrigen von uns beschriebenen Methylmercapto-triphenyl-methane.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf o-Methylmercapto-triphenyl-methan.

2 g o-Methylmercapto-triphenyl-methan wurden mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat ungefähr 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Probe der Masse löste sich jetzt in Wasser klar auf. Die mit Alkohol versetzte Reaktionsmasse schied beim Verdunsten des Alkohols kleine farblose Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie sich leicht lösen, bei 163° schmolzen. Auch in Wasser ist die Verbindung leicht löslich. Die Analyse stimmt auf das Sulfonium-methylsulfat der Formel IV.

0,1001 g gaben 0,1142 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₃H₂₁S₂O₄:

S 15,5

Gefunden:

15,7 %.

o-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan (I, H=Cl).

Die Lösung von 2 g o-Methylmercapto-triphenyl-carbinol in etwa 20 ccm absolutem Äther wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach kurzer Zeit schied sich das o-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan in farblosen Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Äther bei 126° schmolzen. In Äther ist die Verbindung mäßig löslich; in festem Zustande ist sie beständig, während sie in Lösung, namentlich unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit, sehr leicht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Carbinol zurückverwandelt wird. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt den Chlorwasserstoffester unter Entbindung von Chlorwasserstoff mit grüner Farbe auf.

0,1071 g gaben 0,0494 g AgCl und 0,0834 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₀H₁₇SCl:

Cl 10,9

S 9,9

Gefunden:

11,4 %

10,7 „

Aus der Chloroformlösung des o-Methylmercapto-triphenyl-chlormethans schied sich auf Zusatz von Eisen-3-chlorid das o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorid-Ferrichlorid als dunkelgrüne, fast schwarze, nichtkrystallisierte Masse ab, die sich an der Luft sofort unter Verlust der Farbe zersetzte. Ebenso verhielt sich die entsprechende Zinn-4-chlorid-Doppelverbindung.

o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan (II).

Da die Reduktion des o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinols mit Zinkstaub und Eisessig ungünstige Ergebnisse hatte, nahmen wir die Reduktion nach H. Kauffmann und P. Pannwitz¹⁾ vor. In eine Aufschlämmung von 2 g o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol²⁾ in etwa 25 ccm absoluten Alkohol wurde unter Erwärmen trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbte sich zunächst grün, dann satt rot und, wenn das Carbinol vollkommen in Lösung gegangen war, was nur kurze Zeit beanspruchte, wurde die Reaktion unterbrochen und ein Teil des Alkohols und der Chlorwasserstoff durch Destillation entfernt. Aus der abgekühlten Flüssigkeit schied sich das o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan in nahezu theoretischer Ausbeute in fast farblosen, gut ausgebildeten Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 100,5° schmolzen. Die Verbindung löst sich leicht in Äther, sowie in heißem Alkohol und Eisessig, mäßig in kaltem Alkohol und Eisessig. Seine Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure schwach rot.

0,1092 g gaben 0,2998 g CO₂ und 0,0575 g H₂O.

0,1075 g „ 0,1502 g BaSO₄.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₀ S ₂ :		Gefunden:
C	75,0	74,95 %
H	6,0	5,9 „
S	19,0	19,2 „

o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan
(II, H=Cl).

In eine Aufschlämmung von 2 g o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in etwa 20 ccm absolutem Äther wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. An der Einleitungsstelle bildete sich eine grüne, sofort satt rot werdende Lösung. Nach etwa 20 Minuten war das am Boden des Gefäßes sitzende Carbinol in Lösung gegangen und die Flüssigkeit mit dem flockig ausgeschiedenen Chlorwasserstoffester durchsetzt. Das

¹⁾ Ber. 45, 766 (1912); vgl. auch H. Kauffmann u. A. Grombach, Ber. 38, 2702 (1905) u. H. Kauffmann u. J. Fritz, Ber. 41, 4428 (1908).

²⁾ Brand u. Stallmann, Ber. 54, 1585 (1921). Hier muß es heißen: Mol.-Gew. ber. 352, gef. in siedendem Benzol 373 statt 573.

Einleiten von Chlorwasserstoff wurde jetzt unterbrochen und der Ester möglichst schnell abgesaugt, um die an der Luft sehr rasch erfolgende Zersetzung zu verhindern. So wurde das *o,o'*-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan in vollkommen farblosen, feinen, weichen asbestähnlichen Nadelchen erhalten, die sich bei 100° allmählich zersetzten und bei 104° vollständig geschmolzen waren. Die Lösung des Chlorwasserstoffesters färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren rot und selbst im eingeschlossenen Rohr zersetzt er sich nach einiger Zeit unter Rotfärbung.

0,1125 g gaben 0,0423 g AgCl und 0,1406 g BaSO₄.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₉ S ₂ Cl:		Gefunden:
Cl	9,8	9,8 %
S	17,8	17,2 „

Auch das *o,o'*-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan gibt, in Chloroform gelöst, mit Eisen-3-chlorid und Zinn-4-chlorid Doppelverbindungen in Form grünlich schwarzer, schmieriger Massen, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren und sich an der Luft zersetzten. Die Zinn-4-chlorid-Verbindung färbte sich schon unter Chloroform infolge Zersetzung rot.

o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol
(III, H=OH).

Der für die Bereitung dieses Carbinols nötige *o*-Methylmercapto-benzoessäure-methylester wurde nach den Angaben von P. Friedländer¹⁾ folgendermaßen erhalten. 50 g technische Thiosalicylsäure, HS.C₆H₄.COOH, wurden mit etwa 300 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler gekocht und in die Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach etwa 3 Stunden war der größte Teil der Säure in Lösung gegangen. Die Hauptmenge des Alkohols wurde abdestilliert und der *o*-Mercapto-benzoessäure-methylester mit Wasserdampf übergetrieben. Das erhaltene farblose Öl wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat in bekannter Weise methyliert. Der *o*-Methylmercapto-benzoessäure-methylester schied sich in kleinen

¹⁾ Ann. Chem. 351, 390 ff. (1907).

Thiophenoläther des Triphenylmethans. 369

weißen Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von P. Friedländer angegebenen Schmp. 168° zeigten.

In die mit Eis gekühlte Lösung aus 11 g o-Bromphenylmethylsulfid und 1,4 g Magnesiumspänen in etwa 30 ccm Äther wurde vorsichtig eine Lösung von 5 g o-Methylmercapto-benzoesäure-methylester in Äther getropft. Es trat sofort Reaktion ein und die sich grünlichgelb färbende Flüssigkeit schied eine zähe gelbliche Masse aus, die nach mehrstündigem Stehen bei 0° erstarrte. Sie wurde erst vorsichtig mit Eisstückchen und dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und schließlich einige Zeit mit Wasserdampf behandelt. Die im Kolben verbliebene feste Masse wurde abgesaugt, getrocknet und in Benzol gelöst. Diese Lösung schied beim Stehen das o, o', o''-Trimethyl-trimercapto-triphenyl-carbinol in farblosen, rechtwinkligen Blättchen ab, die bei 190° schmolzen. Aus Alkohol krystallisiert das Carbinol in sechsseitigen Prismen vom Schmp. 180° und aus Chloroform bei dessen Verdunsten in prächtigen Oktaedern vom Schmp. 190° . Durch Umkrystallisieren des aus Alkohol erhaltenen, bei 180° schmelzenden Carbinols aus Benzol wurde die bei 190° schmelzende Form erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wieder bei 180° schmolz.

In Äther, kaltem Eisessig und Alkohol ist das Carbinol sehr schwer löslich, schwer löst es sich in heißem Alkohol und kaltem Benzol, mäßig in heißem Eisessig und heißem Benzol, leicht dagegen in Chloroform. Die Lösung des Carbinols in Eisessig nimmt beim Erwärmen grüne Farbe an, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Eisessig-Schwefelsäure löst das Carbinol mit tief- und sattgrüner Farbe, ebenso Eisessig-Salzsäure.

0,128 g gaben (bei 190° schmelzend aus Benzol) 0,8122 g CO_2 ,
0,068 g H_2O = C 66,5, H 5,5 %.

Aus Alkohol umkrystallisiert bei 180° schmelzend:

0,1872 g gaben 0,8886 g CO_2 , 0,0646 g H_2O = C 66,3, H 5,3 %.
0,0931 g „ 0,1652 g BaSO_4 = 24,4 % S.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{OS}_3$: C 66,3, H 5,5, S 24,1 %.

Die Ausbeute an Carbinol betrug etwa 5 g.

o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan (II).

2 g o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol wurden mit etwa 40 ccm Alkohol überschichtet und trockener Chlorwasserstoff in die erwärmte Flüssigkeit eingeleitet. Diese wurde zuerst grün, dann rot und nach einiger Zeit war das Carbinol vollständig in Lösung gegangen. Nach dem Abdampfen eines Teils des Alkohols und des Chlorwasserstoffs schied die Lösung beim Erkalten das Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan in ganz kleinen Krystallen aus, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Sie sinterten bei 135° langsam zusammen und waren erst bei 176° zu einer farblosen Flüssigkeit zusammengeschnmolzen. In heißem Alkohol und Eisessig löst sich das Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig mäßig. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure ganz schwach gelblichgrün.

0,1109 g gaben 0,2806 g CO₂ und 0,0549 g H₂O.

0,1188 g „ 0,2088 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₇H₂₁S₃:

C	69,1
H	5,8
S	25,1

Gefunden:

69,0 %
5,5 „
25,2 „

o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan (III, H=Cl).

Eine Lösung von o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol in möglichst wenig Chloroform wurde mit getrocknetem Chlorwasserstoff behandelt, wobei sie eine satte, tiefgrüne Farbe annahm. Nach einer halben Stunde wurde die Lösung mit dem doppelten Volumen absolutem Äther versetzt und der fast quantitativ abgeschiedene Chlorwasserstoffester abgesaugt. Das grün gefärbte Rohprodukt wurde zur Reinigung in möglichst wenig trockenem Benzol gelöst und die Lösung mit dem dreifachen Volumen absolutem Äther versetzt. Aus dieser Mischung krystallisiert der Chlorwasserstoffester in völlig farblosen kleinen Stäbchen aus, die sich bei 135° langsam dunkel färbten und bei 140° zu einer roten Flüssigkeit zusammenschmolzen, welche sich unter lebhafter Gasentwicklung

Thiophenoläther des Triphenylmethans. 371

stark aufblähte. *o,o',o''*-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan löst sich leicht in Chloroform, schwer in Äther und in Ligroin.

0,1062 g gaben 0,0865 g AgCl und 0,1804 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₁ S ₃ Cl:		Gefunden:
Cl	8,5	8,5 %
S	23,1	23,4 „

Gegen Eisen-3-chlorid und Zinn-4-chlorid verhält sich das *o,o',o''*-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan genau so wie sein um eine Methylmercaptogruppe ärmeres Analogon.

o,o'-Dimethyldimercapto-biphenyl (V).

5 g *o*-Jodphenylmethylsulfid¹⁾ wurden mit 5 g Kupferbronze C im offenen Rundkolben auf dem Sandbade unter ständigem Umrühren erhitzt. Bei 200° begann die Reaktion, die Temperatur stieg auf 250°, schließlich erstarrte die ganze Masse und nach wenigen Minuten war die Umsetzung beendet. Die erkaltete Masse wurde mit siedendem Benzol ausgezogen, und aus dem Filtrat schied sich das *o,o'*-Dimethyldimercapto-biphenyl ab. Die Verbindung krystallisiert ausgezeichnet aus heißem Alkohol in Form farbloser, federartiger Krystalle, die bei 158,5° schmolzen. In heißem Benzol und Alkohol ist die Biphenylverbindung mäßig, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Die Ausbeute betrug 2 g an reiner Verbindung.

0,0995 g gaben 0,2498 g CO₂ und 0,051 g H₂O.
0,1128 g „ 0,2156 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ S ₂ :		Gefunden:
C	68,8	68,5 %
H	5,7	5,7 „
S	26	26,25 „

B. *p*-Methylmercaptoverbindungen.

p-Aminophenyl-methylsulfid.

Die Verbindung wurde schon von Zincke und Jörg²⁾ beschrieben, von uns aber auf einem etwas anderen Wege erhalten.

¹⁾ Vgl. auch Th. Zincke u. G. Siebert, Ber. 48, 1242 (1915).

²⁾ Ber. 44, 620 (1911).

50 g fein gepulvertes p-Nitrophenyl-methylsulfid wurden mit etwa 100 ccm Alkohol und einer Lösung von 5—6 g Kupferchlorid in etwa 100 ccm Wasser überschichtet und mit 80 g Eisenpulver und 150 ccm konzentrierter Salzsäure, die abwechselnd in kleinen Mengen nach und nach zugegeben wurden, bei ungefähr 60° gut durchgeschüttelt. In 1½ Stunden war die Reduktion beendet. Durch die mit Natronlauge alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde Wasserdampf geleitet, der das Amin nur langsam mit sich führte. Erst in 1½ Tagen war die Destillation beendet. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Ätherauszug nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das p-Aminophenyl-methylsulfid stellt in reinem Zustande ein stark lichtbrechendes, farbloses Öl dar, welches die von Zincke und Jörg beschriebenen Eigenschaften zeigt. Die Ausbeute betrug etwa 75%.

$$d^{24,3^{\circ}} = 1,1390, \quad n_D^{24,3^{\circ}} = 1,6381, \quad M_D = 48,89.$$

p-Bromphenyl-methylsulfid (VII).

Zu einer Mischung von 20 g konz. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser wurden 8 g p-Aminophenyl-methylsulfid gegeben und das klumpig ausgeschiedene Sulfat durch Kochen in Lösung gebracht. Die schnell abgekühlte Lösung, die nun das Sulfat in feinen Krystallen fallen ließ, wurde unter Kühlung mit einer Lösung von 4,5 g Natriumnitrit und 200 ccm Wasser diazotiert, wobei sich das p-Aminophenyl-methylsulfid-sulfat bald löste. Die gelbe Diazoniumsulfatlösung wurde langsam in eine auf 60—70° erwärmte Aufschlammung von Kupfer-1-bromid — erhalten aus 25 g Kupfervitriol — in 15 g Bromkalium und wenig Wasser eingetropt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung fiel sofort ein ziegelroter, körniger Niederschlag aus, der bei weiterem Erhitzen zu einem schwarzen Harze zusammenfloß. Nach Zusatz von 100 ccm Salzsäure wurde Wasserdampf durch die Reaktionsflüssigkeit geschickt und das p-Bromphenyl-methylsulfid als farbloses, stark lichtbrechendes Öl erhalten, das meist schon im Kühler erstarrte. Durch Ausäthern, Entfernen des Äthers und Destillation im Vakuum oder Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde es rein gewonnen und zeigte

Thiophenoläther des Triphenylmethans. 373

die schon von F. Taboury¹⁾ beschrieben und von Vogt²⁾ bestätigten Eigenschaften.

$$d^{41^\circ} = 1,465, \quad n_D^{41^\circ} = 1,6149, \quad M_D = 48,85.$$

Um die Zusammensetzung des roten Niederschlages, der bei dem Zusammenfließen der Diazoniumsulfatlösung mit Kaliumbromid-Kupfer-1-bromid entsteht, kennen zu lernen, wurde ein Teil desselben abfiltriert und analysiert. Nach der Analyse sind zwei Moleküle Kupfer-1-bromid mit einem Molekül p-Bromphenyl-methylsulfid zusammengetreten. Die ziegelrote Verbindung weist also eine ähnliche Zusammensetzung auf, wie das von Werner und Maiborn³⁾ beschriebene $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot 2\text{CuCl}$.

0,8511 g gaben 0,1092 g Cu_2S .
0,1587 g „ 0,0504 g Cu_2S .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}(\text{S} \cdot \text{CH}_3) \cdot 2\text{CuBr}$: Gefunden:
Cu 25,9 24,9 26,2 %.

p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (XI).

1 g Magnesiumspäne wurden mit 1—2 Tropfen reinem Brombenzol und etwas absolutem Äther angeätzt, die Flüssigkeit abgegossen und das Magnesium mit absolutem Äther abgewaschen. Nunmehr wurde das Magnesium mit 8 g p-Bromphenyl-methylsulfid und 15—20 g absolutem Äther übergossen, worauf sehr schnell Reaktion eintrat. Nach etwa 2 Stunden war das Magnesium bis auf einen geringen Teil in Lösung gegangen, wenn die Reaktion durch gelegentliches Erwärmen unterstützt wurde. Die erkaltete Lösung wurde vorsichtig unter Kühlung mit einer Lösung von 7 g Benzophenon in absolutem Äther versetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugte einen weißen Niederschlag, der sich schließlich nicht mehr auflöste, sondern als zähe, klebrige Masse absetzte. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Mischung noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Durchleiten von Wasserdampf ging zuerst der Äther, dann ein farbloses Öl — Methyl-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, I, 80; vgl. auch Gattermann, Ann. Chem. 293, 215—284 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 255.

²⁾ Inaug.-Diss., Gießen 1921.

³⁾ Z. f. anorg. Chem. 15, 18 (1897).

phenylsulfid — und schließlich eine reichliche Menge von Benzophenon über. Die im Destillationskolben verbliebene zähe Masse war nur gering; sie wurde von der Flüssigkeit getrennt und in verdünntem Eisessig gelöst. Nach längerem Stehen schieden sich farblose, kleine Krystalle von p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol ab, die bei 67° schmolzen und die schon von Vogt¹⁾ beobachteten Eigenschaften zeigten. Inzwischen wurde das Carbinol auch von A. Bistrzycki und F. Kuba²⁾ beschrieben, die es schon vor längerer Zeit auf ganz anderem Wege wie wir erhalten hatten.

A. Bistrzycki und F. Kuba haben das Carbinol auch in das entsprechende Methan- und Chlormethanderivat verwandelt.

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol (XIII).

Zu der aus 11 g p-Bromphenyl-methylsulfid, 1,4 g Magnesiumspänen und 30 ccm absolutem Äther in der eben beschriebenen Weise erhaltenen Lösung wurde unter Eiskühlung und ständigem Umschütteln tropfenweise eine Lösung von 4 g Benzoesäureäthylester in 30 ccm absoluten Äther gegeben. Jeder Estertropfen erzeugte einen Niederschlag, der sich schließlich als zähe, gelbliche Masse absetzte. Nach mehrstündigem Stehen unter Eiskühlung und 1—2 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktionsmasse mit Eis zersetzt und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert, der eine reichliche Menge eines farblosen Öles fortführte, während im Kolben ein braunes, fadenziehendes Harz zurückblieb. Dieses wurde durch inniges Verreiben mit Äther schließlich in ein weißes Pulver verwandelt, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Äther in wenig heißem Benzol gelöst wurde. Die mit dem doppelten Raunteile Benzin versetzte Lösung ließ beim Stehen das p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol, welches Vogt³⁾ auf Veranlassung von Brand schon auf anderem Wege erhalten hatte, in derben farblosen Krystallnadeln fallen, die aus Alkohol in Rosetten krystallisierten und entsprechend den Angaben

¹⁾ Inaug.-Diss., Gießen 1921.

²⁾ Helv. chim. Acta IV, 6, 972 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, 1144.

³⁾ Brand u. Vogt, S. 383.

Thiophenoläther des Triphenylmethans. 375

von Brand und Vogt bei 110—111° unter Blaufärbung schmolzen. In derselben Form und vom gleichen Schmelzpunkte wurden sie aus Benzol-Benzin erhalten. Das Carbinol zeigt die von Brand und Vogt mitgeteilten Eigenschaften.

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbonium-perchlorat, $[(\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{:C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]\cdot[\text{ClO}_4]$.

Etwa $\frac{1}{2}$ g p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen 70 prozent. Überchlorsäure versetzt. Nach dem Zusatz von 2—3 ccm Äther schied sich das Perchlorat in bronzefarbenen, schillernden Kryställchen ab, die bei 195° unter Zersetzung schmolzen.

0,2120 g gaben 4,74 n/10-Natronlauge.

Berechnet 4,87 ccm für $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SCH}_3)_2]$.

ClO_4

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbonium-chlorid-Quecksilber-2-chlorid, $[(\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{:C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}\cdot\text{HgCl}_2$.

Die heiße, filtrierte Lösung von 0,5 g p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in 10 ccm Eisessig wurde mit 2 ccm einer gesättigten Lösung von Quecksilber-2-chlorid in Eisessig versetzt. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Mischung schied sich das Salz sofort als bronzefarbene, zähe Masse aus, die bald erstarrte. Sie wurde in heißem Eisessig gelöst und nach längerem Stehen dieser Lösung in prächtig schillernden, mehr oder weniger gut ausgebildeten, derben, spitzen Nadeln von grüner Farbe erhalten, die bei 95° unter Blaufärbung zu erweichen beginnen und bei 122° schmelzen. In kaltem Eisessig ist die Verbindung schwer löslich, leichter in heißem Eisessig und Alkohol mit blaugrüner Farbe. Wasser zerlegt die Verbindung.

Zur Analyse wurde das Salz in wenig Alkohol in der Wärme gelöst und die Lösung mit Natriumacetat versetzt. Das ausgeschiedene Kochsalz ging auf Zusatz von Wasser nach kurzem Aufkochen in Lösung, während sich das Carbinol in zusammengeballten Klumpen abschied und sich leicht filtrieren ließ. Im Filtrat wurde das Quecksilber als Queck-

silbersulfid, das Chlor als Chlorsilber in der üblichen Weise bestimmt.

0,2248 g gaben 0,0818 g HgS und 0,1455 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{19}S_2Cl_5Hg$:		Gefunden:
Hg	81,2	81,44 %
Cl	16,6	16,05 „

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbonium-chlorid-Zinn-4-chlorid, $[(CH_3)_2S.C_6H_5]_2.C.C_6H_5.Cl.SnCl_4$.

Die filtrierte Lösung von 0,5 g p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in 10 ccm Eisessig wurde mit 10—15 Tropfen Zinn-4-chlorid versetzt und dann mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Sofort schied sich eine sehr bald erstarrende, bronzefarben schillernde Masse ab, die in heißem Eisessig aufgenommen wurde. Bei längerem Stehen fiel die Zinn-4-chlorid-Verbindung in kleinen, grün schillernden Krystallen aus, die bei 205—207° schmolzen und deren Krystallform schwer zu erkennen war. Die Verbindung ist in Eisessig auch in der Wärme schwer löslich, leicht löst sie sich in heißem Alkohol. Unter dem Einfluß von Wasser färbt sie sich zunächst schwarz, dann tritt Entfärbung und Zerfall ein.

Zur Analyse wurde die Doppelverbindung mit wenig alkoholischer Kalilauge gelinde erwärmt, wobei die anfänglich schmierige grüne Masse nach kurzer Zeit unter völliger Entfärbung in Lösung ging, und sich ein farbloser, körniger Niederschlag ausschied. Sobald sich beim Reiben mit dem Glasstabe keine schmierige Masse mehr bemerkbar machte, wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Salpetersäure schwach angesäuert. Beim Aufkochen schieden sich Carbinol und Metazinnsäure in Klumpen aus, und die klare Flüssigkeit konnte abfiltriert werden. Im Filtrat wurde das Chlor in der üblichen Weise als Chlorsilber bestimmt, der Rückstand wurde nach dem Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen als Zinn-4-oxyd gewogen.

0,1232 g gaben 0,028 g SnO₂ und 0,1431 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{19}S_2Cl_5Sn$:		Gefunden:
Sn	18,8	17,9 %
Cl	28,1	28,7 „

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan
(XIII, OH=H).

Die Verbindung wurde entweder wie das entsprechende o-Derivat oder aber in folgender Weise erhalten.

2 g p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol wurden in etwa 20 ccm Eisessig gelöst und die kochende Lösung nach und nach mit wenig Zinkstaub versetzt, wobei sich die anfangs bläulich grüne Lösung sofort entfärbte. Sobald eine Probe der Lösung auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur noch ganz schwache Färbung annahm, wurde sie in kochendes Wasser gegossen. Das p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan schied sich als halbfester Kuchen ab, der nach dem Abfiltrieren in heißem Alkohol gelöst wurde. Die Lösung wurde mit so viel Wasser versetzt, daß sie sich erst unterhalb 60° trübte. So wurden sehr kleine, zu Drusen vereinigte Nadelchen vom Schmp. 63° erhalten.

0,0988 g gaben 0,272 g CO₂ und 0,0502 g H₂O.

0,1531 g „ 0,2159 g BaSO₄.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₀ S ₂ :		Gefunden:
C	75,0	75,1 %
H	6,0	5,7 „
S	19,0	19,4 „

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan
(XIII, OH=Cl).

In die Lösung von 1 g p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in wenig Äther wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Aus der sich sofort satt blaugrün färbenden Lösung schied sich bei längerem Einleiten der Chlorwasserstoffester in farblosen, derben, spießigen Krystallen aus, die sich bei längerem Stehen der Flüssigkeit in der Kälte noch beträchtlich vermehrten und sich nach dem Absaugen an der Luft blaugrün färbten. Der Ester löst sich in Äther mäßig, leicht in Benzol, Chloroform und in Eisessig, in letzterem mit blaugrüner Farbe. Er schmilzt bei 122° zu einer blauen Flüssigkeit.

0,1578 g gaben 0,0622 g AgCl und 0,1957 g BaSO₄.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₉ S ₂ Cl:		Gefunden:
Cl	9,6	9,75 %
S	17,3	17,0 „

p-Cyanphenyl-methylsulfid¹⁾ (XIV).

Die aus 8 g p-Aminophenyl-methylsulfid, 4,5 g Natriumnitrit, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser erhaltene Diazoniumsulfatlösung wurde in eine auf 60° erwärmte Lösung von Kupfer-1-cyanid — aus 10 g Kupfervitriol — und 18 g Cyankalium unter Umschütteln eingegossen. Das entstandene schwarze Harz floß nach Zugabe von 100 ccm konzentrierter Salzsäure auseinander und beim Einleiten von Wasserdampf ging das p-Cyanphenyl-methylsulfid als farbloses, bald erstarrendes Öl mit den von Zincke und Jörg²⁾ beschriebenen Eigenschaften über. Die Ausbeute betrug 3—4 g an mit Wasserdampf destilliertem p-Cyanphenyl-methylsulfid.

p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (XVII).

Der für die Herstellung dieses Carbinols nötige p-Methylmercapto-benzoesäureester wurde aus dem p-Cyanphenyl-methylsulfid gewonnen. Gleiche Gewichtsteile Cyanphenyl-methylsulfid und festes Kaliumhydroxyd wurden in verdünntem Alkohol gelöst — auf 1 g Nitril 6 ccm Alkohol und 3 ccm Wasser — und die Lösung bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung am Rückflußkühler gekocht. Nach 1½—2 Tagen war die Verseifung des Nitrils beendet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit 100 ccm Wasser versetzt, filtriert und die Säure als weißes, flockiges Pulver mit Salzsäure gefällt. Eine aus Methylalkohol umkrystallisierte Probe stellte lange, farblose Nadeln dar und zeigte den angegebenen³⁾ Schmelzpunkt von 192°. Die Ausbeute war quantitativ.

In die heiße Lösung von 2 g p-Methylmercapto-benzoesäure in 30 ccm Methylalkohol wurde 2—3 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach längerem Stehen der Lösung in der Kälte war der Ester fast quantitativ in langen, nahezu farblosen Nadeln ankrystallisiert, der Rest wurde mit Wasser gefällt. Nach dem Umkrystallisieren schmolz der Ester bei 82°.

0,1676 g gaben 0,3636 g CO₂ und 0,0848 g H₂O. ³⁾
 0,1426 g „ 0,3066 g CO₂ „ 0,0744 g H₂O.

¹⁾ S. auch Vogt, Inaug.-Diss., Gießen 1921.

²⁾ Ber. 43, 8447 (1910).

³⁾ Vogt, Inaug.-Diss., Gießen 1921.

Thiophenoläther des Triphenylmethans. 379

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S$:		Gefunden:	
C	59,8	59,2	58,7 %
H	5,5	5,6	5,8 „

Zu einer aus 22 g p-Bromphenyl-methylsulfid, 2,4 g Magnesiumspänen und etwa 50 ccm absolutem Äther erhaltenen Lösung wurde unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln eine Lösung von 10 g Methylmercapto-benzoesäure-methylester gegeben. Jeder einfallende Tropfen erzeugte sofort einen gelblichen Niederschlag, und bald schied sich in erheblicher Menge eine zähflüssige Masse ab. Nach längerem Stehen in der Kälte und vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktionsmasse mit Eisstückchen zerlegt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und schließlich mit Wasserdampf behandelt. Zuerst ging ein farbloses Öl, wohl Methylphenylsulfid, dann unveränderter Ester über, und im Kolben verblieb ein Harz, das beim Abkühlen fest wurde. Es wurde abgesaugt und in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung ließ bei längerem Stehen ein weißes Pulver fallen, das nach dem Absaugen und Auswaschen in wenig heißem Benzol aufgenommen wurde. Die heiße, mit Benzin bis zur beginnenden Trübung versetzte benzolische Lösung schied beim Erkalten das Carbinol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 128° ab. In kaltem Alkohol ist das p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol schwer, in heißem Alkohol leichter löslich, leicht löst es sich in Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Benzin und Ligroin. Seine Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen violettblau, die Farbe verschwindet beim Abkühlen der Lösung nicht vollständig. Die Lösungen in Eisessig-Salzsäure und -Schwefelsäure sehen violettblau aus, den Lösungen von Krystallviolett in Wasser zum Verwechseln ähnlich.

0,0910 g gaben 0,2228 g CO_2 und 0,0471 g H_2O .
 0,1032 g „ 0,1807 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{22}OS_2$:		Gefunden:	
C	66,9	66,6 %	
H	5,5	5,8 „	
S	24,1	24,1 „	

p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbonium-perchlorat, $[(\text{CH}_3\text{S.C}_6\text{H}_4)_3\text{C}].[\text{ClO}_4]$.

Eine Lösung von 0,5 g Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol in 1—2 ccm Eisessig wurde mit etwa 5 Tropfen 70 prozentiger Überchlorsäure versetzt. Nach Zusatz der etwa dreifachen Menge Äther krystallisierte das Perchlorat in prächtigen, goldkäferartig schillernden Säulen mit Doma aus, die bei 220° unter Zersetzung schmolzen.

0,1146 g verbrauchten 2,8 ccm n/10-Natronlauge. Ber. 2,4 ccm.
0,2998 g „ 6 ccm „ „ Ber. 6,2 ccm.

p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbonium-chlorid-Quecksilber-2-chlorid, $[(\text{CH}_3\text{S.C}_6\text{H}_4)_3\text{C}]\text{Cl.HgCl}_2$.

Die Verbindung wurde in der gleichen Weise bereitet, wie sein um eine Methylmercaptogruppe ärmeres Analogon (S. 375). Sie schied sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff sofort fest aus und wurde aus heißem Eisessig umkrystallisiert. So wurden kleine, goldkäferartig grün glänzende bis bronzefarbene Nadeln vom Schmp. 163—165° erhalten. Aus einem heißen Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Eisessig krystallisiert die Doppelverbindung in ganz feinen kleinen Nadelchen mit violetter Oberflächenfarbe.

0,1032 g gaben 0,0846 g HgS und 0,0675 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{S}_3\text{Cl}_2\text{Hg}$:		Gefunden:
Hg	29,1	28,9 %
Cl	15,4	16,2 „

p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbonium-chlorid-Zinn-4-chlorid, $[(\text{CH}_3\text{S.C}_6\text{H}_4)_3\text{C}]\text{Cl.SnCl}_4$.

Die Doppelverbindung wurde ebenfalls in der gleichen Weise wie ihr um eine Methylmercaptogruppe ärmeres Analogon dargestellt, und aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Durch Zusatz von Äther zu der von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugten Mutterlauge ließ sich die Ausbeute vergrößern. Das Salz zeichnet sich durch prächtigen, goldkäferartigen Oberflächenglanz aus und krystallisiert in stäbchenförmigen, vierseitigen Prismen, welche zeitweise zu Sternen vereinigt sind und unscharf bei 210° schmelzen.

Thiophenoläther des Triphenylmethans. 381

0,2582 g gaben 0,0588 g SnO₂ und 0,2608 g AgCl.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₁ S ₃ Cl ₃ Sn:		Gefunden:
Sn	17,5	18,1 %
Cl	26,2	25,4 „

p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan
(XVII, OH=Cl).

Das rohe Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol wurde in wenig absolutem Äther gelöst und in die filtrierte Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich die Lösung intensiv blauschwarz färbte. Schon nach einigen Minuten begann die Abscheidung des Chlorwasserstoffesters in schönen farblosen Kryställchen, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit absolutem Äther sich an der Luft wieder blau färbten, obgleich sie beim Übersichten mit absolutem Äther vollkommen farblos waren. Zur Reinigung wurde der Ester in wenig heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung kleine farblose Nadelchen ab, die nach dem Trocknen zunächst farblos blieben, beim Liegen an der Luft aber bald blaue Farbe annahmen. p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan färbt sich über 100° blau und schmilzt bei 152° zu einer blauen Flüssigkeit zusammen. Sofort rein erhält man die Verbindung, wenn man von reinem Carbinol ausgeht; schon nach 2 Minuten langem Einleiten von Chlorwasserstoff fällt eine reichliche Menge völlig farbloser Nadeln aus, die an der Luft erst nach einiger Zeit blau werden. Der Chlorwasserstoffester löst sich leicht in heißem Benzol und Chloroform, mäßig in kaltem Benzol und schwer in Äther. Seine Lösung in Eisessig sieht violettblau aus, auf Zusatz von trockenem Äther verschwindet die Farbe.

0,0978 g gaben 0,0348 g AgCl.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₁ S ₃ Cl:		Gefunden:
Cl	8,5	8,8 %

p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan
(XVII, OH=H).

Die Lösung von 2 g Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol in 15 ccm Eisessig wurde mit wenig Zinkstaub etwa 1/2 Stunde lang gekocht. Die anfangs tiefblaue Lösung wurde sofort

382 K. Brand u. O. Stallmann: Thiophenoläther usw.

farblos und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wurde eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur ganz schwach grünlichblau gefärbt. Das Filtrat setzte beim Erkalten neben wenig Zinkacetat das Trimethyltrimercaptotriphenyl-methan in farblosen breiten Nadelchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $95,5^\circ$ schmelzen. Die Verbindung löst sich in Alkohol und Eisessig in der Kälte mäßig, in der Hitze leicht. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erst nach einiger Zeit ganz schwach grünblau.

0,1028 g gaben 0,2589 g CO_2 und 0,0492 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{S}_3$:		Gefunden:
C	69,1	68,7 %
H	5,7	5,4 „

Über Thiophenole. VII.

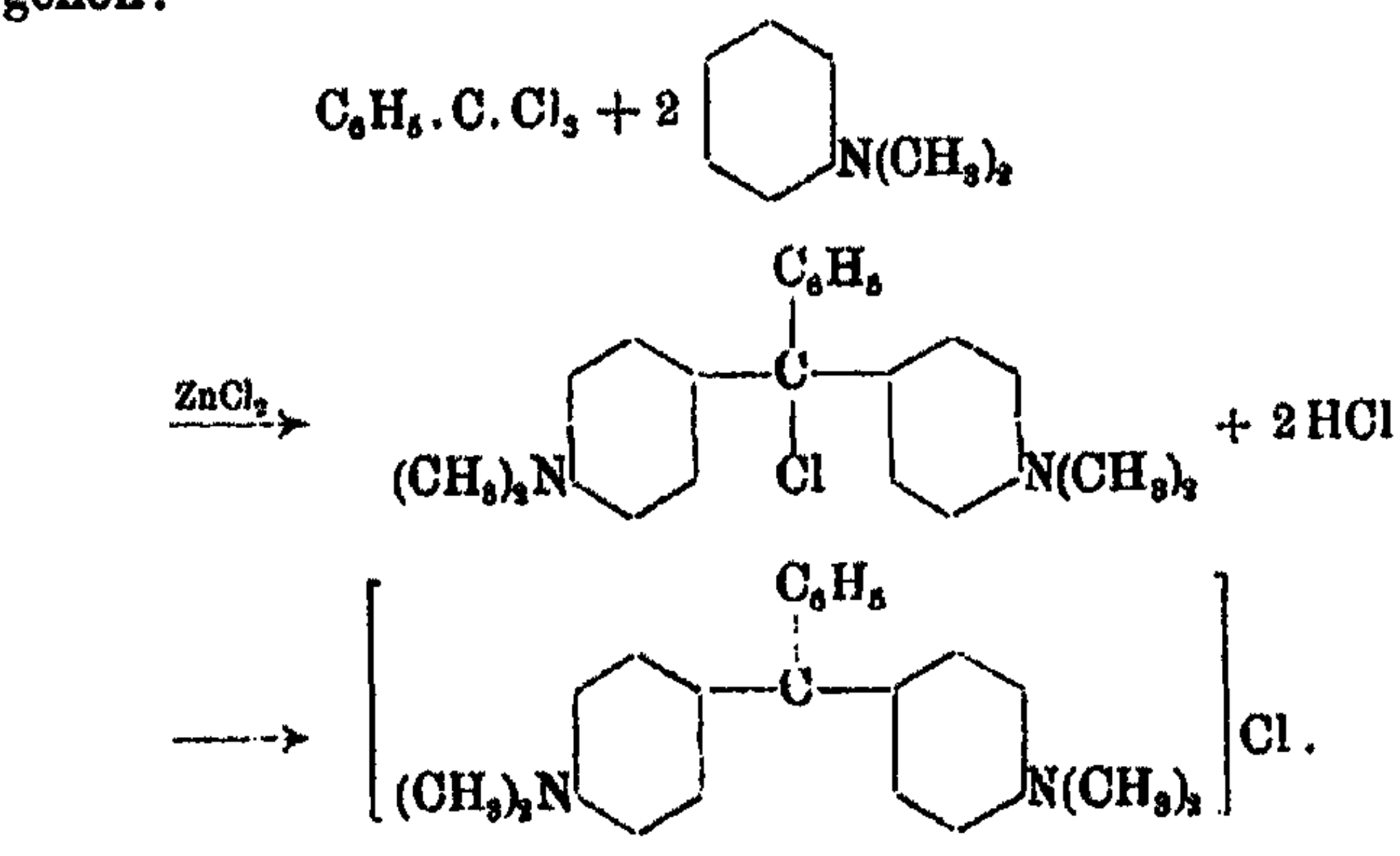
Eine einfache Darstellungsweise von p-Methylmercapto- und p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol.

Von

K. Brand und W. Vogt.

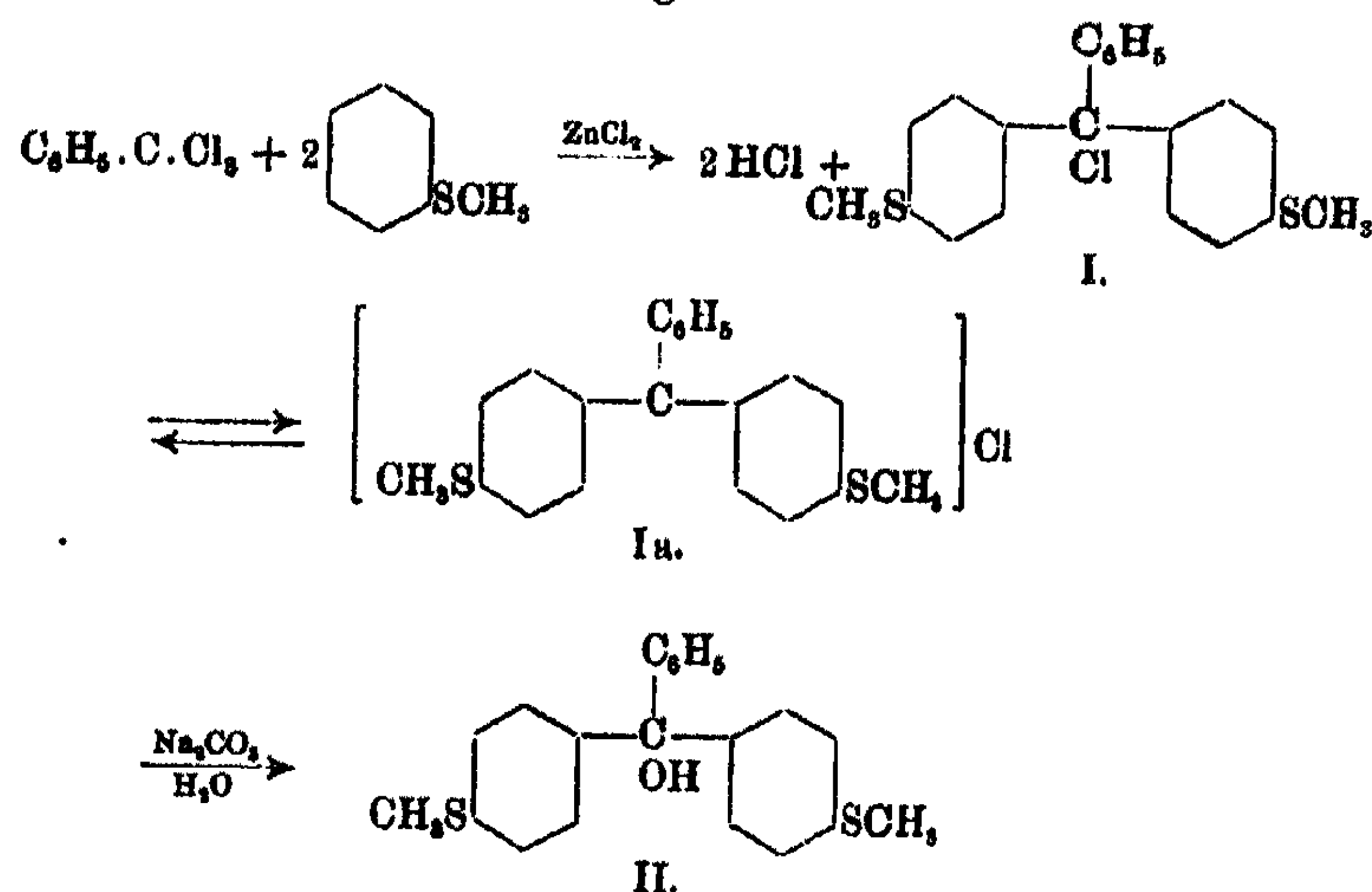
(Eingegangen am 1. Februar 1924.)

Um in einfacher und glatter Weise zum p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol zu gelangen, haben wir einen Weg beschritten, den Döbner¹⁾ mit Erfolg bei der Synthese der Benzeneine gegangen ist, und von dem wir bei der Ähnlichkeit der Thiophenoläther mit den tertiären Aminen erwarteten, daß er uns ebenfalls zum Ziele führen würde. Benzotrichlorid liefert beim Erhitzen mit Phenolen oder Aminen auf dem Wasserbade Benzeneine; und zwar verläuft die Reaktion bei den Phenolen auch ohne Zusatz eines Katalysators glatt, während bei den Aminen nur die tertiären, und diese auch nur nach Zusatz eines Katalysators, z. B. Chlorzink, glatte Umsetzung eingehen:



¹⁾ Ber. 12, 1468 (1879); 13, 610, 618, 2222, 2229 (1880); 15, 232 (1882); Ann. Chem. 217, 227, 234, 242, 250, 266 (1888). Die Literaturangaben machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Unsere Erwartung wurde nicht getäuscht, es gelang uns tatsächlich, Benzotrichlorid mit Phenylmethylsulfid in der gewünschten Weise in Reaktion zu bringen. Fügt man zu etwas mehr als 2 Mol. Phenylmethylsulfid nach und nach 1 Mol. Benzotrichlorid und erwärmt unter Zusatz von etwas Chlorzink gleichzeitig auf dem Wasserbade, so setzt sofort lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung ein. Die Masse nimmt die Farbe einer Malachitgrüschmelze an und nach 24 stündigem Erwärmen ist die Reaktion beendet. Als Hauptprodukt ist gemäß folgender Gleichung

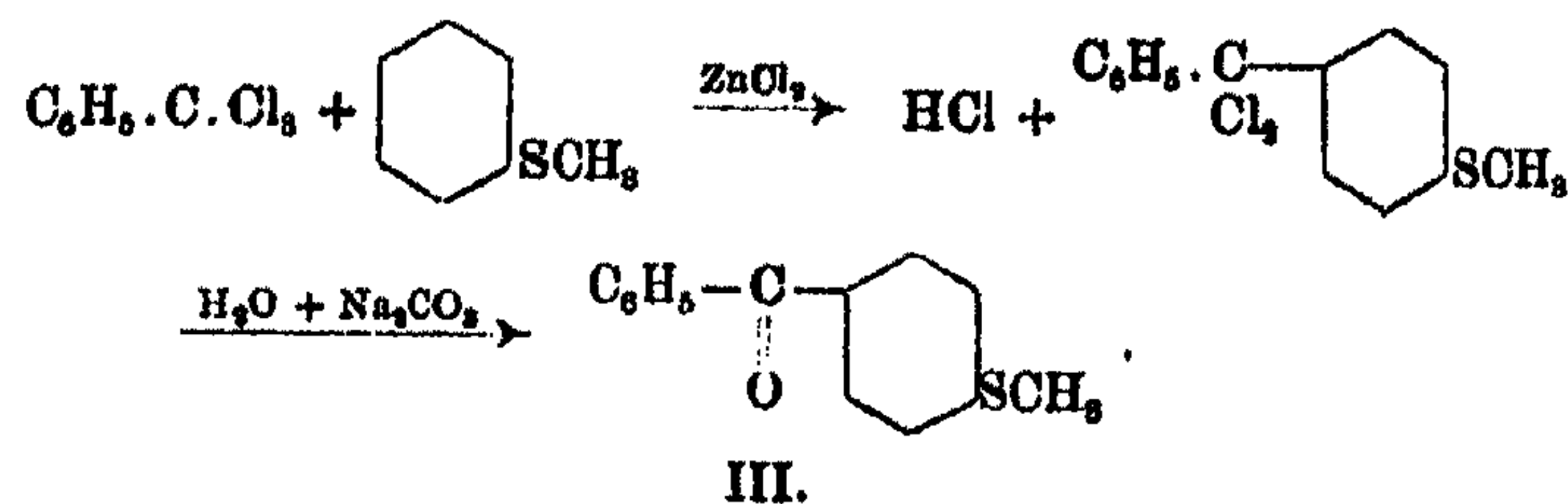


p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan (bzw. das entsprechende Carboniumchlorid) entstanden, das beim Behandeln mit Sodalösung in *p,p'*-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol übergeht.

Sorgt man nicht dafür, daß bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenylmethylsulfid letzteres über ersteres dauernd überwiegt, so entstehen nebenher mehr oder weniger große Mengen *p*-Methylmercapto-benzophenonchlorid bzw. *p*-Methylmercapto-benzophenon, dessen Bildung zur Hauptreaktion wird, wenn man gleiche Moleküle Phenylmethylsulfid und Benzotrichlorid aufeinander einwirken läßt.

Nebenher entsteht aber auch hier etwas *p,p'*-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan bzw. -carbinol.

p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol. 385



Über die Stellung der Methylmercaptogruppen in dem erhaltenen Carbinol kann kein Zweifel sein, denn es entspricht in allen seinen Eigenschaften dem von Brand und O. Stallmann¹⁾ aus Benzoesäureester und p-Bromphenyl-methylsulfid nach Grignard erhaltenen Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol. Daß auch im erhaltenen Methylmercapto-benzophenon die Methylmercaptogruppe in p-Stellung steht, ist danach mehr als wahrscheinlich. Die Reaktion zwischen Benzotrichlorid und Phenylmethylsulfid verläuft also der Döbnerschen Malachitgrünsynthese durchaus gleich, eine mit Rücksicht auf die große Ähnlichkeit der Farbe der halochromen Salze des p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinols mit der des Malachitgrüns recht beachtenswerte Analogie.

p-Methylmercapto-benzophenon liefert mit Hydroxylamin zwei Oxime, das eine, in Alkohol schwer lösliche, schmilzt bei 138°, das andere, in Alkohol leicht lösliche, bei 105°. p-Methylmercapto-benzophenon ähnelt also in dieser Hinsicht dem p-Methoxybenzophenon, welches ebenfalls zwei Oxime vom Schmp. 137—133° und 115—116° gibt.²⁾ Mit Rücksicht auf Materialmangel und andere Arbeiten wurde die genaue Untersuchung des Benzophenons und seiner Oxime zunächst zurückgestellt, wird aber nunmehr in Angriff genommen werden.

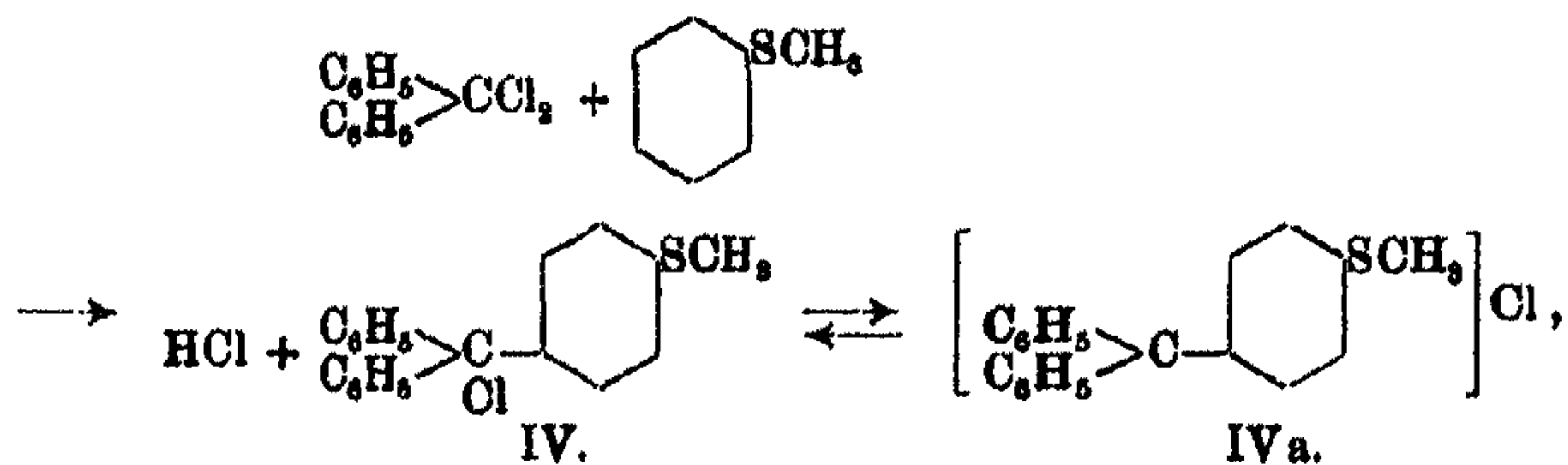
Nachdem die Synthese des p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinols in Anlehnung an die Döbnersche Malachitgrünsynthese gelungen war, lag es nahe, p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol ähnlich wie p-Dimethylamino-triphenyl-carbinol³⁾ aus Benzophenonchlorid und Phenylmethylsulfid aufzubauen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 107, 374 (1924).

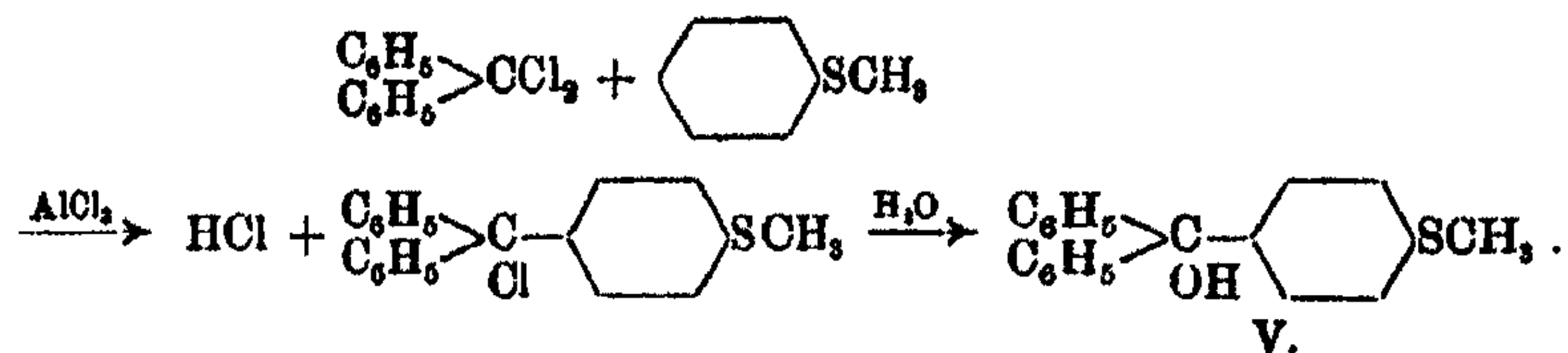
²⁾ A. Hantzsch, Ber. 24, 58 (1891); A. Schäfer, Ann. Chem. 264, 158 (1891).

³⁾ Baeyer u. Villiger, Ber. 37, 2857 (1904).

Tatsächlich reagieren die beiden Komponenten schon in der Kälte im Sinne folgender Gleichung miteinander:



wie die violette Farbe der Reaktionsmischung erkennen läßt. Aber die Umsetzung ist nur unvollkommen. Nimmt man aber die Reaktion in Gegenwart von Aluminiumchlorid vor¹⁾, so gelingt es, p-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan und daraus mit Wasser p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol zu erhalten:



Auch in diesem Carbinol ist die Stellung der Methylmercaptogruppe durch die Arbeit von Brand und O. Stallmann²⁾ festgelegt, sie befindet sich in p-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom, denn das Carbinol ist mit dem aus Benzophenon und p-Bromphenyl-methylsulfid nach Grignard gewonnenen Carbinol identisch, das auch von Bistrzycki und F. Kuba³⁾ auf anderem Wege gewonnen worden ist.

p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol gibt mit Mineralsäuren violettrote, p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol blaugrüne Salze. Auch mit sogenannten negativen Metallchloriden geben die Carbinole farbige Doppelsalze.³⁾

¹⁾ H. Kauffmann, Ber. 52, 1422 (1919).

²⁾ Vgl. Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] 107, 378 (1924).

³⁾ Helv. chim. Acta 4, 972 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, 1146.

Versuchstell.

p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol.

Phenylmethylsulfid wurde durch Methylieren von Phenylmercaptan mit Dimethylsulfat und Natronlauge erhalten und zeigte die bekannten Eigenschaften.¹⁾ Benzophenonchlorid bereiteten wir nach der Vorschrift von Gattermann u. Schulze²⁾ durch Erhitzen von 12 g Benzophenon und 20 g Phosphorpentachlorid im Ölbad auf 220—240° und Rektifikation des schließlich gewonnenen Destillats im Vakuum.

10 g gepulvertes Aluminiumchlorid wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit einer Lösung von 12 g Benzophenonchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen und auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Hierzu wurde allmählich eine Mischung von 6,5 g Phenylmethylsulfid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung färbt sich das Reaktionsgemisch sofort rot, und nach drei- bis vierstündigem Erhitzen war die Kondensation beendet. Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser in kleinen Portionen wurde der Kolbeninhalt mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Im Kolben blieb ein gelber harziger Rückstand, der nach dem Abgießen des Wassers in einer kochenden Mischung von zwei Raumteilen Eisessig und einem Raumteil Wasser gelöst wurde. Die filtrierte Lösung schied beim Stehen p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol ab, das abgesaugt und nochmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert wurde. Es krystallisiert in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 67°. Aus den Mutterlaugen konnte durch Fällen mit Wasser noch eine weitere Menge Carbinol gewonnen werden, das aus verdünntem Eisessig ebenfalls krystallisiert erhalten wurde. p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol löst sich leicht in kaltem Benzol und Äther sowie in warmem Alkohol, auch von Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform wird es reichlich aufgenommen.

0,2217 g	gaben	0,6848 g	CO ₂	und	0,110 g	H ₂ O.
0,2075 g	„	0,1546 g	BaSO ₄ .			
0,1988 g	„	0,1481 g	BaSO ₄ .			

¹⁾ Ber. 20, 2926 (1887); Bl. (3) 31, 1184.

²⁾ Ber. 29, 2944 (1896).

Berechnet für $C_{30}H_{19}OS$:		Gefunden:	
C	78,4	78,12	— %
H	5,9	5,6	— „
S	10,5	10,28	10,14 „

p-Methylmercapto-triphenyl-carbonium-chlorid-Zinn-4-chlorid, $[CH_3S.C_6H_4.C:(C_6H_5)_2].Cl.SnCl_4$.

Zu einer warmen Lösung von 0,5 g p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol in 5 ccm Chloroform wurden einige Tropfen Zinn-4-chlorid gegeben und die erkaltete Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach langem Stehen in einer verschlossenen Flasche schied sich das bläulich rote, metallisch glänzende p-Methylmercapto-triphenyl-carbonium-chlorid-Zinn-4-chlorid ab. Es wurde abgesaugt, mit dem Spatel auf Ton gepreßt und vor der Analyse einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1488 g gaben 0,0370 g SnO_2 .

Berechnet für $C_{30}H_{17}Cl_5SSn$:		Gefunden:
Sn	20,3	19,6 %

p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol (II).

In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden 12,4 g Phenylmethylsulfid mit 10 g frisch entwässertem Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich mit 9,3 g Benzotrichlorid versetzt. Die sofort Chlorwasserstoff ausstoßende und sich blau färbende Masse wurde nach eintägigem Erwärmen auf dem Wasserbade zur Sicherstellung der vollständigen Zersetzung des gebildeten p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methylchlorids (I bzw. Ia) mit Sodalösung gekocht und dann zur Entfernung der unveränderten Ausgangsstoffe der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das im Kolben verbliebene, vom Wasser getrennte Harz wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit und der Rückstand nach dem Aufnehmen in Benzol der Krystallisation überlassen. Nach längerem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, sie wurden abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol wurde das p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in farblosen, bei 110° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Mutterlaugen gaben nach längerer Zeit

p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol. 389

noch eine weitere Krystallisation. Das Carbinol löst sich leicht in Benzol und Äther, etwas weniger gut in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff und schwer in Petroläther. Seine Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen schwach blaugrün und auf Zusatz von Mineralsäuren satt blaugrün, doch verschwindet die Farbe der Lösung auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung des Carbinols.

0,1945 g gaben 0,5105 g CO₂ und 0,0989 g H₂O.

0,1008 g „ 0,1811 g BaSO₄.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₀ OS ₂ :		Gefunden:
C	71,6	71,6 %
H	5,7	5,7 „
S	18,2	17,9 „

Das Carbinol zeigt alle die von Brand und Stallmann¹⁾ beobachteten Eigenschaften.

p-Methylmercapto-benzophenon (III).

Eine am Rückflußkühler im Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 5 g Benzotrichlorid und 10 g frisch entwässertem Chlorzink wurde allmählich mit 6 g Phenylmethylsulfid versetzt. Die Reaktionsmasse wurde in derselben Weise aufgearbeitet, wie bei der Herstellung des p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinols. Der im Kolben verbliebene harzige Rückstand wurde nach dem Trocknen mehrmals mit Petroläther ausgekocht. Die Filtrate schieden nach kurzer Zeit farblose Krystalle des p-Methylmercapto-benzophenons vom Schmp. 72—73° aus. Das Keton löst sich in Benzol und Äther schon in der Kälte leicht, in Alkohol etwas schwerer, in Petroläther nur in der Wärme mäßig.

0,2221 g gaben 0,5984 g CO₂ und 0,1158 g H₂O.

0,1288 g „ 0,1822 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ OS:		Gefunden:
C	78,7	78,5 %
H	5,8	5,9 „
S	14	14,7 „

Aus dem in Petroläther unlöslichen Rückstand ließ sich in der oben angegebenen Weise noch p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol gewinnen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 107, 374 (1924).

p-Methylmercapto-benzophenon-Oxime.

Eine Lösung von 1 g p-Methylmercapto-benzophenon in 25 ccm Alkohol wurde unter Kühlung mit einer kalten Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 2 ccm Wasser und 2 g Kaliumhydroxyd in 3 ccm Wasser versetzt und dann auf dem Wasserbade 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die sich aus der erkaltenden Flüssigkeit abscheidenden Krystalle (A) wurden abgesaugt und getrennt von denen behandelt, die erst auf Wasserzusatz ausfielen (B). Ersteres schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138°, während letzteres aus einer Mischung von zwei Raumteilen Alkohol und einem Raumteil Wasser den Schmp. 105° zeigte.

A. 0,1714 g gaben 0,4328 g CO₂ und 0,0829 g H₂O.
 B. 0,1181 g „ 0,2842 g CO₂ „ 0,0648 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₄ H ₁₃ ONS:	A.	B.
C	69,1	68,9	68,6 %
H	5,85	5,4	6,4 „

In beiden Oximen konnte Stickstoff in bekannter Weise nachgewiesen werden. Eine nähere Untersuchung der beiden Oxime ist in Aussicht genommen.

Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten.

Von

Ernst Mohr.

(Eingegangen am 11. April 1924.)

In den Jahren 1915 und 1918 veröffentlichte ich zwei Mitteilungen über den in der Überschrift genannten Gegenstand.¹⁾ Der Zweck der vorliegenden Zeilen ist, darauf hinzuweisen, daß Herr A. Nold bereits in den Jahren 1905—1910 in mehreren Arbeiten über die Grundlagen einer neuen Theorie der Krystalstruktur²⁾ einen Teil derjenigen Vorstellungen und Gedanken ausgesprochen hat, die ich in den Jahren 1915 und 1918 in Unkenntnis der Noldschen Arbeiten nochmals als neu vorbrachte. Es handelt sich um mathematische Betrachtungen über die aus den Sachschen, spannungsfreien Cyclohexanringen aufgebauten Kombinationen von Kohlenstoffatomen bis hinauf zu dem Raumgitter des Diamanten und jenem anderen, welches damals Herr Nold (und 1915 auch ich) für das Gitter des Graphits hielt, sowie um einen spannungsfreien Cyclo-octanring.

Ich möchte hiermit ausdrücklich feststellen, daß mir Herrn Nolds Abhandlungen bis zum Sommer 1923 vollkommen unbekannt waren. Zu meinen Arbeiten führte mich in den Jahren 1897 und 1898³⁾, also lange vor Herrn Nolds erster Publikation, das Studium einiger in meinen Veröffentlichungen genau

¹⁾ Sitzungsberichte der Heidelberger Akad. der Wiss.; mathemat.-naturwissensch. Klasse; Abteilung A; Jahrgang 1915, 7. Abhandlung; dies. Journ. [2] 98, 315 (1918).

²⁾ A. Nold, Chem.-Ztg. 29, 174 (1905); Z. f. Krystallogr. 40, 13, 483 (1905); 41, 529 (1906); 48, 321 (1910).

³⁾ Vgl. die erste Fußnote auf S. 11 meiner Mitteilung in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akad. der Wiss.; vgl. ferner dies. Journ. [2] 98, 337, Z. 7 und 8 v. o.

392 E. Mohr: Baeyersche Spannungstheorie usw.

bezeichneten Mitteilungen von Sachse und Baeyer. Prioritätsansprüche gegenüber Herrn Nold erhebe ich hiermit nicht, da diese nach altem Brauch durch das Datum der ersten Veröffentlichung entschieden werden.

Zur Erleichterung des Vergleichs meiner Arbeiten mit denen des Herrn Nold dient die folgende Tabelle. Hier sind neben den Bezeichnungen einiger Figuren aus den Arbeiten des Herrn Nold diejenigen Abbildungen aus meiner Mitteilung angegeben, welche das der betreffenden Noldschen Figur zugrunde liegende Modell darstellen.

Z. f. Krystallogr. Bd. 40 (1905)	Dies. Journ. [2] 98 (1918)
Tafel II, Fig. 4.	S. 316; Abb. 1.
„ „ „ 5.	S. 316—317; Abb. 2, 3 und 4.
„ „ „ 7.	S. 350; Abb. 23.
„ XII, „ 7.	S. 316; Abb. 1.
<hr/>	
Ebenda, Bd. 48 (1910)	
Tafel IV, Fig. 1 und 2.	S. 316—317; Abb. 2, 3 und 4.
„ „ „ 4.	S. 323; Abb. 7 ohne die Atommodelle Nr. 11 bis 14.
„ „ „ 6.	S. 324; Abb. 9.
„ „ „ 7.	S. 323; Abb. 8 ohne die Atommodelle Nr. 31 bis 36.

Die in der rechten Spalte dieser Tabelle angeführten Abbildungen sind mit einer Ausnahme (s. u.) bereits in meiner aus dem Jahre 1915 stammenden Mitteilung in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften enthalten. Nur die Abbildung des Cyclooctanrings (dies. Journ. [2] 98, S. 350, Abb. 23) fehlt in dieser älteren Mitteilung, wird dort aber im Text (S. 17) durch eine genaue Beschreibung ersetzt.

