

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 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 de la propriété intellectuelle.

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

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

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.



BAND 216.

LEIPZIG, 1924.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN
VON

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



BAND 108.

LEIPZIG, 1924.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS 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, Salomonstr. 18 b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Inhalt

zu Band 108.

(Neue Folge.)

Erstes bis viertes Heft.

(Juli 1924.)

	Seite
K. Brand und W. Groebe: Über Thiophenole. VIII. Über 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole	1
K. Brand und H. Stein: Über Thiophenole. IX. Über o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinole	19
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau.	
S. Nametkin: 3. Über die Nitrofenchone und einige ihrer Umwandlungen. Mitbearbeitet von Frl. W. Chochrjakoff und Frl. K. Lübowzoff	29
S. Nametkin: 4. Über den Mechanismus der Chamäleonwirkung auf ungesättigte Verbindungen	46
Ulrich Lietz: Untersuchungen über die Darstellung des Nickelkatalysators und seine reduktionskatalytische Wirksamkeit	52
Otto Haehnel: Über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter höheren Kohlendioxyddrücken und über die Eigenschaften solcher Magnesiumbicarbonatlösungen	61
Emil Fromm und Ralf Ebert: Über Abkömmlinge des 2,6-Dinitrophenols	75
Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.	
Hans Schmalfuß: Über ein neues Darstellungsverfahren von Methylmagnesiumchlorid für Grignardierungen	88

Erich Rosenhauer: Über das 2-Methyl-4-benzylchinolin	91
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und G. Wittig: Zur Kenntnis des o-Oxydiphenyls	99

Fünftes bis siebentes Heft.

(September 1924.)

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.	
Berthold Basso und Eduard Dörr: Zur Kenntnis der Nitrocellulose	118
Otto Haehnel: Über die Löslichkeit der Carbonate des Strontiums, des Bariums und der Schwermetalle in Wasser unter hohen Kohlendioxyddrücken sowie über die Eigenschaften solcher Lösungen	187
F. Ishiwara: Beiträge zur Kenntnis der Indenreihe	194
A. E. Tschitschibabin und O. S. Bagdassarjanz: Kondensation des Acetylen mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd	200

Achtes bis zehntes Heft.

(Oktober 1924.)

K. Elbs: Zur Kenntnis der Phentriazole. (Aus den Dissertationen von O. Hirschel, F. Wagner, K. Himmler, W. Türk, A. Henrich und E. Lehmann)	209
K. Elbs und M. Gaumer: I. Über die elektrochemische Reduktion von Nitrobenzylanilinen in schwach alkalischer Lösung	284
K. Elbs, H. Nacken und H. Hofmann: II. Über Dianilidop-azoxystilben	240
S. I. Kanewskaja: Über ein neues Trennungsverfahren der wichtigsten Opiumalkaloide	247
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller: Über organische Thiosulfonsäuren. (Nach Versuchen von Johannes Quast und Kurt Blanc)	257

	Seite
Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Die Synthese des Divarins	275
A. Krüger: Über normales und basisches Kupfersulfat	278
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und A. Lohr: Über alkylierte und halogenierte Indazole	297

Elftes und zwölftes Heft.

(Dezember 1924.)

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und W. Kohlhaas: Zur Spektrochemie der Thiophenderivate	821
Walther Dilthey: Zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridane. (Über arylierte Pyridine. VI.) (Bearbeitet von A. Schaefer)	832
Paul Pfeiffer: Über die saure Natur der Ketoxime. (Nach Versuchen von G. Armbruster, P. Backes und H. Oberlin)	841
Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.	
Hans Schmalfuß und Hans Werner: Über einen äußerst einfachen und wirksamen Extraktionsapparat für feste Stoffe bei erhöhter Temperatur	855
Berichtigungen	857
Autorenregister	858
Sachregister	861
Formelregister	871





Über Thiophenole. VIII.

Über 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole.

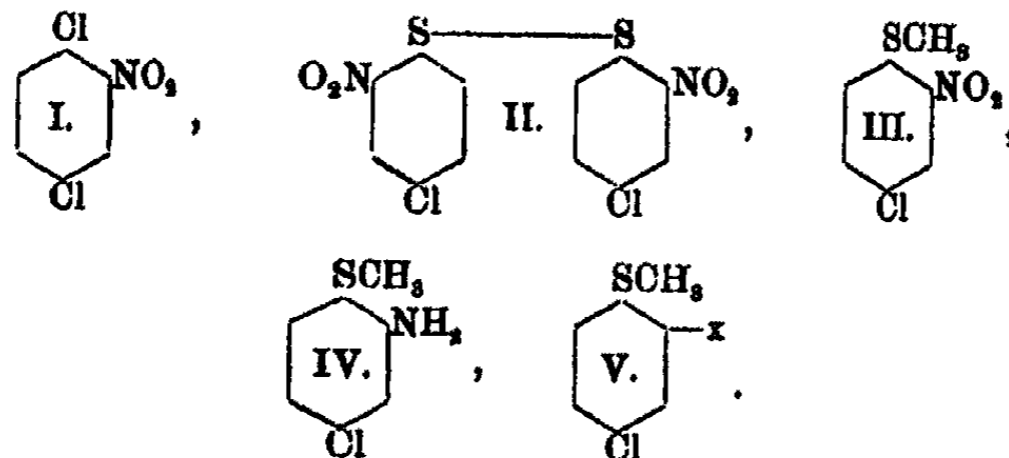
Von

K. Brand und W. Groebe.

(Eingegangen am 1. Februar 1924.)

Die 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole wurden hergestellt und näher untersucht in der Erwartung, daß sie sich wohl durch geringere „Basizität“, nicht aber durch die Farbtiefe ihrer halochromen Salzlösungen wesentlich von den von Brand und Stallmann¹⁾ beschriebenen chlorfreien o-Methylmercapto-triphenyl-carbinolen unterscheiden würden.

Wir gingen von dem nach Blanksma²⁾ aus 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol (I) und Natriumdisulfid erhaltenen 2,2'-Dinitro-4,4'-dichlor-diphenyl-disulfid (II) aus, das nach Brand³⁾ in 4-Chlor-2-nitrophenylmethylsulfid (III) verwandelt wurde. Dieses wurde mit Eisen und Salzsäure in Gegenwart von Kupferchlorid zum 4-Chlor-2-amino-phenylmethylsulfid (IV) reduziert, dessen Aminogruppe unter den früher beschriebenen Bedingungen durch Chlor, Brom, Jod und Cyan ersetzt werden konnte.¹⁾ Nur die Einführung der Oxygruppe gelang mangelhaft.



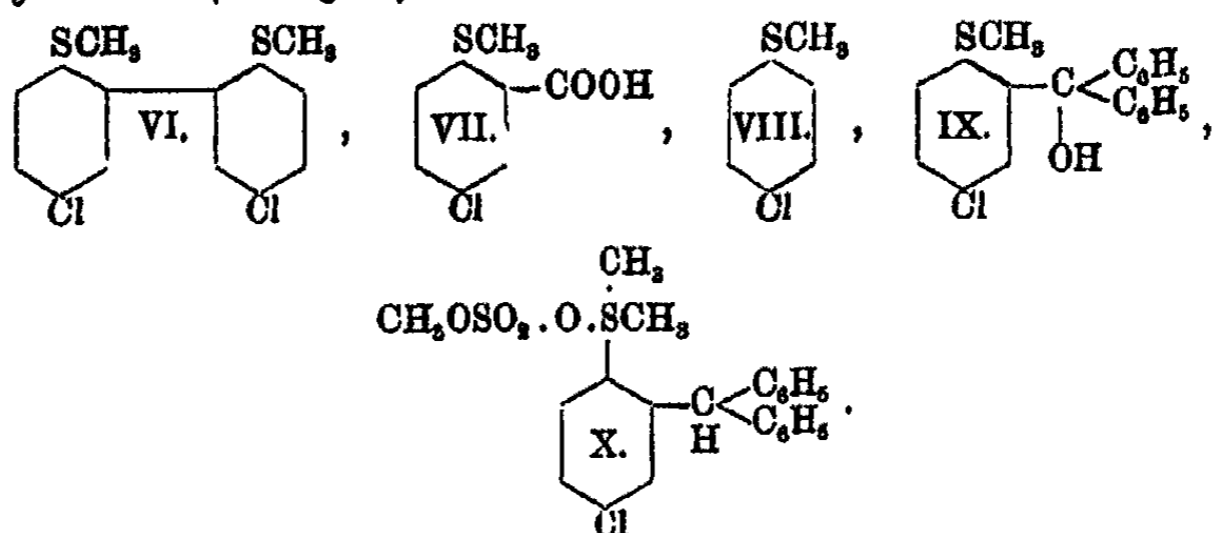
¹⁾ Dies. Journ. [2] 107, 358 (1924).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1902, I, 417.

³⁾ Ber. 42, 3463 (1909).

2-Jod-4-chlorphenylmethylsulfid (V, $x=J$) gibt, mit Kupferbronze, nach Ullmann¹⁾ 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlorbiphenyl (VI). Aus 2-Cyan-4-chlorphenylmethylsulfid (V, $x=CN$) erhielten wir mit alkoholischer Kalilauge 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure (VII), und aus dieser mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff den entsprechenden Ester (VII, $COOH=COOCH_3$).

Aus 2-Methylmercapto-5-chlorphenyl-magnesium-bromid (V, $x=MgBr$) und Benzophenon wurde — neben 4-Chlor-phenylmethylsulfid (VIII) — 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol (IX) erhalten, dessen Lösung in Eisessig auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine schwache, mit konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure eine etwas stärkere, auf Wasserzusatz verschwindende gelbgrüne Farbe annimmt. Zinkstaub und Eisessig reduzieren das Carbinol zum 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan (IX, $OH=H$), Chlorwasserstoff führt es in ätherischer Lösung in 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-chlormethan (IX, $OH=Cl$) über, das sich in Eisessig-Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löst. 2-Methylmercapto-5-chlortriphenylmethan lagert Dimethylsulfat an und das Sulfonium-methylsulfat (X) setzt sich mit Jodkalium in das entsprechende, sehr leicht Jodmethyl abspaltende Sulfonium-jodid um (analog X).



2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-carbinol (XI) bereiteten wir aus Benzoesäureäthylester und 2-Methylmercapto-5-chlorphenyl-magnesium-bromid, wobei nebenher ebenfalls 4-Chlorphenylmethylsulfid (VIII) entstand. Das Carbinol liefert

¹⁾ Ann. Chem. 322, 67 (1904).

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole. 3

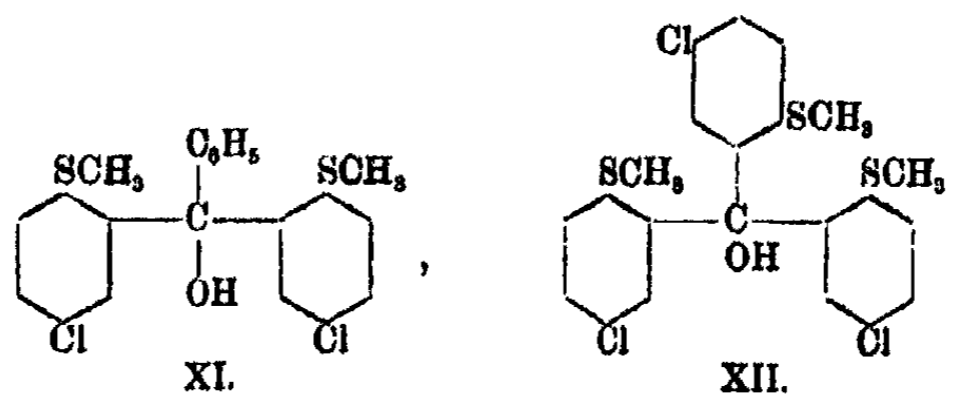
nur mit 40% Schwefelsäure enthaltendem Eisessig oder mit 35% Überchlorsäure enthaltendem Eisessig eine einigermaßen beständige gelbgrüne Lösung, die etwas gelbstichiger ist als die des 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinols unter den gleichen Bedingungen. Die grüne Lösung des Carbinols in konzentrierten Mineralsäuren nimmt sehr bald rote Farbe an. Konzentrierte Salzsäure ruft in der Eisessiglösung des Carbinols keine dauernde Farbe hervor, sondern scheidet einen farblosen, fein krystallinen Niederschlag ab, dessen Schmelzpunkt nur 2—3° unter dem des 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlor-triphenyl-chlormethans (XI, OH=Cl) liegt, und der möglicherweise nur eine Mischung dieses Chlorids mit dem Carbinol ist. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoff¹⁾ in alkoholischer Lösung wird das Carbinol in 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlor-triphenylmethan (XI, OH=H) verwandelt, welches von konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe aufgenommen wird. Trockener Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Carbinols eingeleitet, führt zum 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlor-triphenyl-chlormethan (XI, OH=Cl), das sich in Eisessig-Schwefelsäure zunächst mit roter, nach der Zersetzung mit grüner Farbe löst.

Aus 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure-methylester (VII, H=CH₃) und 2-Methylmercapto-5-chlorphenyl-magnesiumbromid (V, x=MgBr) wurde das 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlor-triphenyl-carbinol (XII) erhalten, und zwar wie das chlorfreie Analogon²⁾ in zwei Formen. Die halochromen Lösungen dieses Carbinols sehen noch etwas gelbstichiger grün aus als die des Dimethyldimercapto-dichlor-triphenyl-carbinols (XI). Bei der Reduktion nach Kauffmann und Pannwitz³⁾ gibt das Carbinol 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlor-triphenyl-methan (XII, OH=H) und beim Behandeln mit trockenem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlor-triphenyl-chlormethan (XII, OH=Cl), das sich in Eisessig-Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löst.

¹⁾ H. Kauffmann u. Pannwitz, Ber. 45, 766 (1912).

²⁾ Vgl. Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] 107, 858 (1924).

³⁾ A. a. O.



Versuchsteil.

2,2'-Dinitro-4,4'-dichlor-diphenyl-disulfid (II).

Die Verbindung wurde nach dem Verfahren von Blanksma¹⁾ unter Benutzung der von Th. Wohlfahrt²⁾ gemachten Angaben bereitet: 86 g technisches Natriumsulfid wurden am Rückflußkühler in 150 ccm Alkohol gelöst, unter Schütteln mit 4,8 g fein zerriebenem Schwefel versetzt und bis zur vollständigen Aufnahme des Schwefels erwärmt. Die heiße Natriumdisulfidlösung wurde in kleinen Mengen langsam zu einer am Rückflußkühler kochenden Lösung von 82 g 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol in 50 ccm Alkohol gegossen.³⁾ Unter lebhaftem Sieden schied sich Kochsalz aus, und je nach der Art des verwandten Alkohols, ob er frisch oder schon gebraucht worden war, nahm die Reaktionsflüssigkeit eine dunkel orangerote bis schwarze Farbe an. Nach 5—6 stündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde nach dem Erkalten abgesaugt und das Dichlordinitrodiphenyl-disulfid durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz und mit Alkohol vom unveränderten Nitrodichlorbenzol befreit. Die Ausbeute an dem fast ganz reinen Disulfid betrug etwa 85%. Aus heißem Eisessig krystallisiert es in den von Blanksma beschriebenen, bei 212—213° schmelzenden gelben Tafeln.

4-Chlor-2-nitrophenyl-methylsulfid (III).

Das Sulfid wurde nach den Angaben von Brand⁴⁾ bereitet: Die kochende Mischung von 37,7 g Dichlordinitro-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1902, I, 417.

²⁾ Dies. Journ. [2] 66, 551 (1902).

³⁾ Läßt man beide Flüssigkeiten in umgekehrter Reihenfolge aufeinander einwirken, so erfolgt sehr heftige Reaktion.

⁴⁾ Ber. 42, 3468 (1909).

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole. 5

diphenyldisulfid — $\frac{1}{10}$ Mol — und 120 ccm Alkohol wurde langsam durch den Rückflußkühler unter dauerndem, gutem Schütteln des Kolbeninhalts mit der Lösung von $\frac{1}{20}$ Mol Natriumsulfhydrat — gewonnen aus 2,5 g Ätznatron durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff — und $\frac{2}{10}$ Mol — 8 g — Ätznatron in wenig Wasser¹⁾ versetzt. Nach kurzer Zeit war das Disulfid mit tiefbrauner Farbe vollkommen gelöst, und die Flüssigkeit wurde nun sogleich, um Rückbildung des Disulfids durch zu langes Kochen zu verhindern, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, schnell durch ein Faltenfilter gegossen und nach Zusatz von Natronlauge unter ständigem, kräftigen Schütteln tropfenweise mit 30 g Dimethylsulfat versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich das 4-Chlor-2-nitrophenyl-methylsulfid als feiner Krystallschlamm ab, der abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Die Ausbeute an Chlornitrophenylmethylsulfid betrug 55—60%. Rein wurde der Thiophenoläther durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in kleinen gelben Nadelchen erhalten, die etwas höher schmolzen, als Blanksma angibt, nämlich bei 132° statt bei 128°. ²⁾

4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid (IV).

50 g des nicht umkrystallisierten, getrockneten und fein zerriebenen Chlornitrophenylmethylsulfids wurden in einem für die anschließende Wasserdampfdestillation geeigneten Rundkolben in einer Mischung von 100 ccm Methylalkohol³⁾ und 200 ccm Wasser unter Zusatz von 5—8 g Kupfer-2-chlorid aufgeschlämmt und bei 60—70° unter sehr gutem Schütteln

¹⁾ Anstatt Natriumsulfhydrat können auch 12 g — $\frac{1}{30}$ Mol — Natriumsulfid, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, verwandt werden.

²⁾ Denselben Schmelzpunkt wie wir fand auch O. Frank, der das Chlornitrophenylmethylsulfid aus 4-Amino-2-nitrophenyl-methylsulfid herstellte.

0,0868 g gaben 0,0615 g AgCl und 0,0993 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{NCIS}$:		Gefunden:
Cl	17,48	17,63 %
S	15,75	15,8 „

Inaug.-Diss. Gießen.

³⁾ Methylalkohol war damals im hiesigen Laboratorium billiger zu haben als Äthylalkohol.

im Verlaufe von 3—4 Stunden mit 60 g Eisenpulver und 250 ccm konzentrierter Salzsäure in kleinen Portionen abwechselnd versetzt. Durch entsprechende Kühlung wurde dafür Sorge getragen, daß die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit dauernd weit unter dem Schmelzpunkte des Chlornitrophenylmethylsulfids blieb, um ein Zusammenfließen desselben und Einhüllen von Eisenpulver zu verhüten. Sobald die über dem Eisen befindliche, nach Mercaptan riechende Flüssigkeit klar erschien, war die Reduktion beendet. Auf Zusatz von festem Ätznatron schied sich das rohe 4-Chlor-2-aminophenylmethylsulfid als schmutziggrünes Öl ab, das mit Wasserdampf, mit dem es zwar schwer flüchtig ist (Dauer der Destillation 4—6 Stunden), übergetrieben wurde. Das zuerst übergehende, stark alkoholische Destillat fand für weitere Reduktionen Verwendung. Dem nun folgenden wäßrigen Destillat wurde das Amin mit Äther entzogen, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Unter 15 mm Druck ging das Amin bei 165—170° als farbloses Öl über, welches in einer Kältemischung erstarrte und aus Ligroin in farblosen Blättchen vom Schmp. 29° kristallisierte. Die Ausbeute an mit Wasserdampf destilliertem Amin betrug 70—80%. Bei gewöhnlichem Druck ging das Amin zwischen 273—274° über.

0,1448 g gaben 0,1955 g BaSO₄.

0,149 g „ 0,2005 g BaSO₄.

0,157 g „ 0,1291 g AgCl.

Berechnet für C₇H₆NCIS:

Cl 20,5

S 18,44

Gefunden:

20,3 — %

18,5 18,5 „

$d^{25^\circ} = 1,2754$, $n_D^{25^\circ} = 1,68118$, $M_D = 48,508$.

Salzsaures 4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid. 2 g Amin wurden mit der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene dicke, weiße Masse nach dem Umkristallisieren aus Salzsäure in kleinen weißen, an der Luft vergrünenden Nadeln vom Schmp. 198—199° erhalten. Der Chlorwasserstoffgehalt wurde durch Titration mit Natronlauge bestimmt.

0,1 g gaben 0,0169 g HCl.

Berechnet für C₇H₆ClNS.HCl:

HCl 17,4

Gefunden:

16,9 %.

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole. 7

Salpetersaures 4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid wurde genau so erhalten wie das salzsaure Salz. Es ist unbeständiger wie jenes, läßt sich nur schwer umkrystallisieren und spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Salpetersäure ab. Es schmilzt unscharf zwischen 148—158°.

0,058 g gaben 0,0133 g HNO₃.

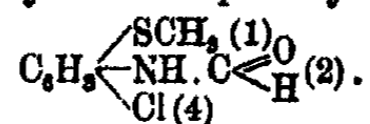
Berechnet für C ₇ H ₆ ClNS.HNO ₃ :	Gefunden:
HNO ₃ 26,6	23,0 %.

Schwefelsaures 4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid. Aus einer heißen Lösung von 2 g Amin in 30 ccm 40 Prozent. Schwefelsäure scheidet sich eine weiße flockige Masse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Schwefelsäure kleine weiße, strahlenförmig zusammengelagerte Nadelchen vom Schmp. 138—140° (u. Z.) lieferte.

0,0999 g gaben 0,0228 g H₂SO₄.

Berechnet für (C ₇ H ₆ ClNS) ₂ .H ₂ SO ₄ :	Gefunden:
H ₂ SO ₄ 22,02	22,87 %.

4-Chlor-2-formylamino-phenyl-methylsulfid,

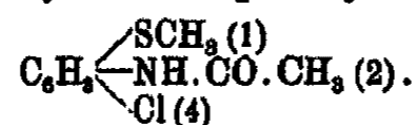


3 g Chloraminophenyl-methylsulfid wurden mit 15 ccm 95 Prozent. Ameisensäure 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Erkalten zu einer rötlichen Krystallmasse erstarrte Flüssigkeit wurde abgesaugt und der Nutscheninhalt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Formylverbindung krystallisiert in feinen farblosen, bei 79—80° schmelzenden Blättchen, die sich leicht in Benzol, Eisessig und Alkohol, dagegen schwer in Benzin und Petroläther lösen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0,1269 g gaben 0,1464 g BaSO₄.

Berechnet für C ₈ H ₆ ONClS:	Gefunden:
S 15,9	15,9 %.

4-Chlor-2-acetylamino-phenyl-methylsulfid,



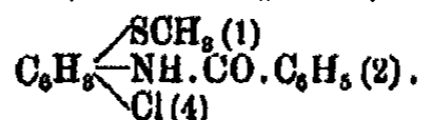
2 g Chloraminophenyl-methylsulfid, 2 g wasserfreies Natriumacetat und 3—4 g Essigsäureanhydrid wurden 30 Minuten

lang am Rückflußkühler gekocht und die Flüssigkeit dann mit Wasser versetzt. Die ausgefallene Acetylverbindung wurde nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 95—96° erhalten. Sie löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1006 g gaben 0,110 g BaSO₄ und 0,0662 g AgCl.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ ONClS:		Gefunden:
S	14,87	15,02 %
Cl	16,5	16,28 „

4-Chlor-2-benzoylamino-phenyl-methylsulfid,



2 g in 5—10 ccm konzentrierter Natronlauge fein verteiltes Chloraminophenyl-methylsulfid wurden unter Schütteln und Erwärmen allmählich mit 2 g Benzoylchlorid versetzt. Die in derben Knollen ausgeschiedene Benzoylverbindung wurde nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton in heißem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung beim Erkalten in langen glänzenden Spießen vom Schmp. 105—106° erhalten. Die Verbindung löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0,1036 g gaben 0,0538 g AgCl und 0,0882 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ ONClS:		Gefunden:
Cl	12,76	12,84 %
S	11,54	11,69 „

2-Brom-4-Chlorphenyl-methylsulfid (V, x=Br).

Eine heiße Lösung von 8 g 4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid in 20 prozent. Schwefelsäure wurde zur Abscheidung des Sulfats in feinen Flocken unter ständigem Schütteln schnell abgekühlt, und dann unter Eiskühlung mit einer Lösung von 4,5—5 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser in üblicher Weise diazotiert. Ein Teil des Diazoniumsulfats schied sich in feinen Nadelchen aus. Unter kräftigem Umschütteln wurde die Flüssigkeit zu einer auf 60—70° erwärmten Kupfer-1-bromid-Aufschwämmung (erhalten aus 25 g Kupfervitriol) in einer 15 g Kaliumbromid enthaltenden Lösung gegeben. Der Boden des Kolbens bedeckte sich unter starker Stickstoffentwicklung mit

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole. 9

einer schwarzen harzigen Masse, aus der nach Zusatz von 100 ccm konzentrierter Salzsäure Wasserdampf ein bräunlich gefärbtes Öl mitführte. Das Öl wurde mit Natronlauge gewaschen, in Äther aufgenommen, der ätherische Auszug nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zunächst vom Äther befreit und dann im Vakuum rektifiziert. Unter 15 mm Druck ging zwischen 140—150° ein farbloses Öl über, das beim Abkühlen erstarrte und sich aus Ligroin in kleinen farblosen Kryställchen vom Schmp. 32—33° abschied. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr leicht löslich. Die Ausbeute betrug 65% an rohem und 50—55% an reinem 2-Brom-4-Chlorphenyl-methylsulfid.

0,1255 g gaben 0,1241 g BaSO₄ und 0,1749 g AgCl + AgBr.

Berechnet für C₇H₆ClBrS (M. = 287,519): Gefunden:

S	13,5	13,58 %
Br	33,64	33,65 „
Cl	14,98	14,48 „

$d^{25^\circ} = 1,0915$, $n_D^{16^\circ} = 1,64223$, $M_D = 52,602$.

2,4-Dichlor-phenyl-methylsulfid (V, x=Cl).

Die Verbindung wurde in ähnlicher Weise bereitet wie die eben beschriebene. Das erforderliche Kupfer-1-chlorid wurde aus 50 g Kupfervitriol, 24 g Kochsalz und schwefliger Säure bereitet. Auch hier trat starke Harzbildung ein. Das mit Wasserdampf übertriebene Öl wurde nach dem Waschen mit Natronlauge in Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum rektifiziert. Das 2,4-Dichlorphenyl-methylsulfid ging als farbloses Öl unter 15 mm Druck bei 135—140° über. Die Ausbeute betrug 40—45%. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich.

0,0861 g gaben 0,1053 g BaSO₄ und 0,1268 g AgCl.

Berechnet für C₇H₆Cl₂S (M. = 198,063): Gefunden:

S	16,61	16,87 %
Cl	36,73	36,95 „

$d^{25^\circ} = 1,3633$, $n_D^{25^\circ} = 1,61678$, $M_D = 49,533$.

2-Jod-4-chlorphenylmethylsulfid (V, $\kappa=J$).

Die Lösung von 7 g Chloraminophenyl-methylsulfid in 100 ccm Wasser und 15 ccm konzentrierter Salzsäure wurde zur Abscheidung des salzsauren Salzes in feinen Krystallen schnell abgekühlt, dann in üblicher Weise mit einer Lösung von Natriumnitrit diazotiert. Unter Schütteln wurde die Diazoniumchloridlösung in eine Lösung von 15 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gegossen, die Mischung 2—3 Stunden unter Wasserkühlung sich selbst überlassen und dann bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion wurde die Jodverbindung mit Wasserdampf übergetrieben, wozu 5—6 Stunden nötig waren. Das übergegangene, mit Natronlauge geschüttelte Öl wurde in Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit Chlorcalcium getrocknet, vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck ging bei 175—185° ein ganz schwach gelb gefärbtes Öl über, das beim Abkühlen zu kleinen, bei 26—27° schmelzenden Nadelchen erstarrte und in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich war. Die Ausbeute an rohem Jodchlorphenylmethylsulfid betrug höchstens 45%.

0,1278 g gaben 0,1062 g BaSO₄ und 0,1704 g AgCl + AgJ.

Berechnet für C₇H₆ClJS (M. = 284,509): Gefunden:

S	11,27	11,44 %
Cl	12,46	12,67 „
J	44,61	44,37 „

$d^{25^\circ} = 1,881$, $n_D^{25^\circ} = 1,6857$, $M_D = 57,53$.

2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlorbiphenyl (VI).

Eine Mischung von 3 g 2-Jod-4-chlorphenyl-methylsulfid und 3 g Kupferbronze C wurden nach Ullmann im Ölbad unter Umrühren erwärmt. Bei 200° setzte die Reaktion ein und bei 260—280° war eine feste Masse entstanden, die nach dem Erkalten mit siedendem Xylol ausgezogen wurde. Das aus diesem Auszug gewonnene rohe Biphenylderivat krystallisierte aus heißem Xylol oder Benzol nach dem Entfärben mit Tierkohle in farblosen rhombischen Tafeln, die bei 160° schmolzen und in heißem Alkohol, Benzol und Xylol sehr

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole. 11

schwer löslich sind. Die Ausbeute an rohem Dimethyldimercapto-dichlorbiphenyl betrug 25—30%.

0,1043 g gaben 0,1531 g BaSO₄ und 0,0939 g AgCl.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ S ₂ :		Gefunden:
S	20,34	20,16 %
Cl	22,5	22,27 „

2-Cyan-4-chlorphenyl-methylsulfid (V, x=CN).

Die Verbindung wurde in entsprechender Weise nach der beim 2-Brom-4-chlorphenyl-methylsulfid angegebenen Vorschrift dargestellt. Das mit Wasserdampf übertriebene Nitril erstarrte schon im Kühler und konnte dem Destillat durch Absaugen entzogen werden. Die Ausbeute an so gewonnenem Nitril betrug 80%. Es krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in ganz schwach gelben Nadeln, die bei 104—105° schmelzen, und die sich in Chloroform, Aceton, Äthylalkohol und Methylalkohol leicht lösen.

0,1007 g gaben 0,1301 g BaSO₄ und 0,0791 g AgCl.

Berechnet für C ₆ H ₄ NCIS:		Gefunden:
S	17,46	17,7 %
Cl	19,3	19,43 „

2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure (VII).

3 g des eben beschriebenen Nitrils, 20 ccm Alkohol und 10 ccm 33 procent. Kalilauge wurden am Rückflußkühler erhitzt, bis Ammoniakdämpfe nicht mehr nachgewiesen werden konnten, was nach 10 Stunden erreicht war. Die mit Wasser versetzte Reaktionsflüssigkeit wurde von unverseiftem Nitril abfiltriert und die Säure im Filtrat mit konzentrierter Salzsäure als weiße, flockige Masse ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure in kleinen farblosen, bei 184—185° schmelzenden Nadeln. Die Säure löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Ausbeute betrug 70%.

0,1488 g gaben 0,1758 g BaSO₄ und 0,1044 g AgCl.

Berechnet für C ₆ H ₇ O ₂ ClS:		Gefunden:
S	15,8	16,3 %
Cl	17,5	17,88 „

2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure-methylester
(VII, COOH=COOCH₃).

Die Lösung von 2 g 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure in 25 ccm Methylalkohol wurde mit durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt. Die Lösung schied nach einigen Stunden einen Teil des Esters in farblosen Blättchen aus, den Rest ließ sie auf Zusatz von Wasser fallen. Die Gesamtausbeute betrug 80—85%. Aus verdünntem Alkohol kommt der Ester in farblosen Nadelchen vom Schmp. 65—66° heraus.

0,1089 g gaben 0,117 g BaSO₄.

Berechnet für C₉H₇O₂ClS:
S 14,8

Gefunden:
15,08 %.

2-Oxy-4-chlorphenyl-methylsulfid (V, x=OH).

Die aus 15 g 2-Amino-4-chlorphenyl-methylsulfid in der oben beschriebenen Weise erhaltene Diazoniumsulfatlösung wurde langsam in eine durch Wasserdampf im Sieden gehaltene, aus 20 g Kupfervitriol und 50 ccm Wasser bestehende Lösung eingetropft. Das gebildete Phenol ging mit Wasserdampf in das Destillat, doch war die Verharzung so stark, daß die Ausbeute an Phenol höchstens 20% erreichte. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abtreiben des Äthers destilliert. Unter 15 mm Druck ging etwas über 100° ein gelbliches Öl über, das sofort nach Schotten-Baumann in das 2-Benzoyloxy-4-chlorphenyl-methylsulfid verwandelt wurde. Diese Benzoylverbindung wurde beim Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle in kleinen farblosen Blättchen vom Schmp. 72° erhalten.

0,0845 g gaben 0,0704 g BaSO₄.

Berechnet für C₁₄H₁₁O₂ClS:
S 11,54

Gefunden:
11,5 %.

Das Phenol liefert auch eine Acetylverbindung, die flüssig ist und nicht näher untersucht wurde.

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol (IX).

8 g gut gereinigtes und vollkommen trockenes 2-Bromchlorphenyl-methylsulfid wurde mit 1 g Magnesiumspänen und

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole. 13

15—20 ccm absolutem Äther unter Zugabe von 1—2 Körnchen Jod auf dem Wasserbade in Reaktion gebracht, die, einmal eingeleitet, meist ohne weitere Wärmezufuhr weiterging. Nach 1—2 Stunden war das Magnesium vollkommen in Lösung gegangen. Die gut mit Eis gekühlte Grignard-Lösung wurde ganz langsam mit einer Lösung von 7 g Benzophenon in 20 ccm absolutem Äther versetzt, wobei sich eine braune, schmierige Masse abschied. Sie wurde einige Zeit sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Festwerden erhitzt, wozu meist eine Stunde ausreichte. Das erst mit Eis zerlegte, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Gemisch wurde mit Wasserdampf vom Äther, unverändertem Bromchlorphenyl-methylsulfid, Benzophenon und nebenher entstandenem 4-Chlorphenyl-methylsulfid befreit, und die im Kolben verbliebene feste braune Masse von der Flüssigkeit getrennt. Beim Verreiben mit Alkohol schied sie farblose Krystalle, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in schönen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 111—112° erhalten wurden. Mit Wasserdampf ist das 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol wohl etwas flüchtig, denn das Destillat gab auf Zusatz von Eisessig-Schwefelsäure die für das Carbinol charakteristische grüngelbe Färbung. Die Ausbeute betrug 50—60%. In heißem Alkohol, Eisessig und Benzol ist das Carbinol leicht löslich.

0,1024 g gaben 0,0718 g BaSO₄ und 0,0427 g AgCl.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ OClS:		Gefunden:
S	9,41	9,88 %
Cl	10,41	10,82 „

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan (IX, OH=H).

Zu der am Rückflußkühler kochenden Lösung von 2 g 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol in 25—30 ccm Eisessig wurden im Verlaufe von 2—3 Stunden so viel Zinkstaub eingetragen, daß eine Probe der Lösung auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur noch eine ganz schwach grüne Farbe annahm. Das Filtrat ließ beim Erkalten rhombische Täfelchen fallen, die von dem begleitenden Zinkacetat durch

Waschen mit heißem Wasser befreit wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde das 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan in kleinen farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 97—98° erhalten.

0,1012 g gaben 0,0725 g BaSO₄ und 0,0458 g AgCl.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ ClS:		Gefunden:
S	9,87	9,84 %
Cl	10,9	11,07 „

Anlagerung von Dimethylsulfat an 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan (X).

1 g 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan und 0,5 g Dimethylsulfat wurden 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich eine Probe der zähflüssigen Masse glatt in Wasser löste. Beim Aureiben mit Alkohol schied das Reaktionsprodukt Krystalle ab, die aus heißem Alkohol in prismatischen Blättchen vom Schmp. 186—187° anschossen. Die Ausbeute an dem in Äthyl- und Methylalkohol leicht löslichem Sulfoniummethylsulfat betrug 60%.

0,1472 g gaben 0,1492 g BaSO₄.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ O ₄ ClS ₂ :		Gefunden:
S	14,2	13,9 %

Jodkaliumlösung erzeugt in der konzentrierten wäßrigen Lösung des Sulfoniummethylsulfats einen weißen käsigen Niederschlag, der sich schon nach ganz kurzer Zeit unter Abspaltung von Jodmethyl zersetzte; bereits nach 2 Tagen war die Zersetzung vollständig. Die Analyse, die sofort nach der Fällung des Jodids vorgenommen wurde, ergab einen um rund 30% zu niedrigen Gehalt an Jod.

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-chlormethan (IX, OH=Cl).

In die Lösung von 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol in 15—20 ccm absolutem Äther wurde bis zum Abscheiden kleiner Nadelchen getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach kurzem Stehen war das gesuchte Methylmercapto-chlortriphenyl-chlormethan fast restlos in farblosen Nadelchen ausgefallen. Es beginnt sich bei 114° zu zersetzen

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole. 15

und schmilzt bei 128°. Beim Lösen in Alkohol wird es in das Carbinol zurückverwandelt.

0,1025 g gaben 0,0679 g BaSO₄ und 0,0826 g AgCl.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ S:		Gefunden:
S	8,93	9,09 %
Cl	19,74	19,93 „

2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-carbinol (XI).

Die aus 12,85 g Bromchlorphenyl-methylsulfid und 1,4 g Magnesium mit 30 ccm absolutem Äther erhaltene Lösung wurde unter starker Kühlung und ständigem Rühren tropfenweise mit einer Mischung aus 4 g Benzoesäureäthylester und 20 ccm absolutem Äther versetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt einen sich im Überschuß der Grignard-Lösung auflösenden Niederschlag. Bei längerem Stehen der Reaktionsmischung unter Eiskühlung schied sich ein braunes Öl ab, das sein Aussehen auch nach dem anschließenden Erhitzen auf dem Wasserbade nicht änderte. Nach dem Zerlegen mit Eis und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde mit Wasserdampf destilliert. Die im Kolben verbliebene zähflüssige Masse wurde beim Anreiben mit Alkohol fest und gab nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle schöne Oktaeder vom Schmp. 134—135°. Die Ausbeute betrug 70% an rohem und 45—50% an reinem Carbinol. In Eisessig-Überchlorsäure und Eisessig-Schwefelsäure löst sich das Carbinol mit gelbstichig grüner Farbe; die der letzteren Lösung schlägt bald in Rot um.

0,0884 g gaben 0,0935 g BaSO₄ und 0,0574 g AgCl.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₈ OCl ₂ S ₂ :		Gefunden:
S	15,22	15,4 %
Cl	16,83	17,02 „

2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-methan (XI, OH=H).

2 g des eben beschriebenen Carbinols wurden nach der von Kauffmann und Pannwitz¹⁾ angegebenen Methode reduziert, indem sie mit etwa 25 ccm absolutem Alkohol über-

¹⁾ Ber. 45, 766 (1912).

schichtet und unter Erwärmen mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt wurden. Die Flüssigkeit färbte sich hellkirschrot und nach kurzer Zeit war das Carbinol vollkommen gelöst. Nachdem ein Teil des Chlorwasserstoffs und Alkohols abdestilliert worden war, schied sich das 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-methan in nahezu quantitativer Ausbente ab. Nach dem Absaugen wurde es durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in schönen rhombischen Krystallen vom Schmp. 120—121° erhalten. In heißem Alkohol und Eisessig, sowie in kaltem Äther und Benzol ist die Verbindung leicht löslich. Von Eisessig-Schwefelsäure wird sie mit roter Farbe aufgenommen.

0,0916 g gaben 0,1066 g BaSO ₄ .		
Berechnet für C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ S ₂ :		Gefunden:
S	15,8	16,0 %.

2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-
chlormethan (XI, OH=Cl).

In eine Mischung von 2 g 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-carbinol und 15 ccm absolutem Äther wurde so lange trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich ein krystalliner Niederschlag abschied. Nach kurzem Stehen war die Abscheidung beendet. Die Krystalle wurden schnell abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Der Chlorwasserstoff-ester ist sehr unbeständig, schon nach wenigen Tagen tritt Zersetzung unter Rotfärbung ein, noch schneller zerfällt er an feuchter Luft. Im Gegensatz zum entsprechenden Carbinol erteilt er einer Lösung in Eisessig auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine rote Farbe. Der Ester schmilzt unscharf; bei 115° beginnt er unter Rotfärbung zu sintern und ist erst bei 126° vollkommen geschmolzen.

0,0858 g gaben 0,0895 g BaSO ₄ und 0,0840 g AgCl.		
Berechnet für C ₂₁ H ₁₇ Cl ₃ S ₂ :		Gefunden:
S	14,58	14,32 %
Cl	24,19	24,22 „

2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenyl-
carbinol (XII).

Zu der aus 11 g Bromchlorphenyl-methylsulfid und 1,4 g Magnesiumspänen in 20 ccm absolutem Äther erhaltenen

2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole. 17

Grignardschen Lösung wurde unter guter Kühlung eine Lösung von 5,5 g 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure-methylester (vgl. S. 12) in 25—30 ccm absolutem Äther tropfenweise zugefügt. Nach 1—2 stündigen Stehen in Eis hatte sich ein braunes Öl gebildet, das nach weiteren 1—2 Stunden fest wurde. Zur vollständigen Umsetzung wurde die Reaktionsmasse noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann unter guter Kühlung zunächst mit Eis zerlegt und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf hinterblieb eine braune Masse, die zunächst durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle weiter gereinigt wurde. Aus heißem Benzol wurde das Carbinol in schönen, bei 181—182° schmelzenden Rhomben, aus heißem Alkohol in prismatischen Säulchen vom Schmp. 171—172° erhalten. Wurden die bei 171—172° schmelzenden Säulchen aus Benzol umkrystallisiert, so entstanden die bei 181—182° schmelzenden Rhomben, während die Umwandlung dieser in die niedriger schmelzende Form bisher nicht gelang. Das 2, 2', 2''-Trimethyltrimercapto-5, 5', 5''-trichlortriphenyl-carbinol löst sich in heißem Äther, Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, leichter in Chloroform, Essigester und Benzol. Von Eisessig-Schwefelsäure oder Eisessig-Überchlorsäure wird es mit gelbgrüner Farbe aufgenommen, die bald in Gelb umschlägt und dann verschwindet.

Die Ausbeute betrug an rohem Carbinol 65%, an reinem 40%. Das beim Behandeln der Grignardschen Reaktionsmasse mit Wasserdampf erhaltene Destillat enthielt eine reichliche Menge 4-Chlorphenyl-methylsulfid.

0,1195 g gaben 0,1689 g BaSO₄ und 0,0998 g AgCl.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ OCl ₃ S ₃ :		Gefunden:
S	19,2	19,41 %
Cl	21,2	20,66 „

2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylmethan (XII, OH=H).

Die Verbindung wurde ebenfalls nach Kauffmann und Pannwitz hergestellt (vgl. S. 15). Sie krystallisiert aus Chloroform und Äther in farblosen Nadeln, die bei 125—126°

18 K. Brand u. W. Groebe: 2-Methylmercapto- usw.

schmelzen. Mit Eisessig-Schwefelsäure gibt sie eine nur allmählich schwach grün werdende Lösung.

0,0812 g gaben 0,117 g BaSO₄.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ Cl ₃ S ₃ :		Gefunden:
S	19,8	19,8 %.

2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenyl-chlormethan (XII, OH=Cl).

Die Lösung von 2 g Trimethyltrimercapto-trichlortriphenyl-carbinol in möglichst wenig Chloroform wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, und aus der kirschroten Flüssigkeit der gewünschte Chlorwasserstoffester mit dem doppelten Raunteile absolutem Äther als weiße, krystalline Masse ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther wurden farblose, säulenartige Prismen erhalten, die sich bei 160° rot färben und bei 170° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig-Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schwach grüner Farbe auf.

0,0948 g gaben 0,1285 g BaSO₄ und 0,1031 g AgCl.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ Cl ₄ S ₃ :		Gefunden:
S	18,5	18,71 %
Cl	27,3	27,05 "

4-Chlorphenyl-methylsulfid (VIII).

Die bei der Herstellung der eben beschriebenen Methylmercapto-chlortriphenyl-carbinole beim Behandeln mit Wasserdampf erhaltenen Destillate wurden mit Äther ausgeschüttelt und die Auszüge über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers hinterblieb ein Öl, das bei der fraktionierten Destillation ein bei 170° siedendes farbloses Öl lieferte. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Die Analyse deutet darauf hin, daß es das 4-Chlorphenyl-methylsulfid ist.

0,3065 g gaben 0,4521 g BaSO₄.

Berechnet für C ₇ H ₇ ClS:		Gefunden:
S	20,2	20,3 %.

$d^{25}_D = 1,2224$, $n^{25}_D = 1,60234$, $M_D = 44,53$.

Über Thiophenole. IX.

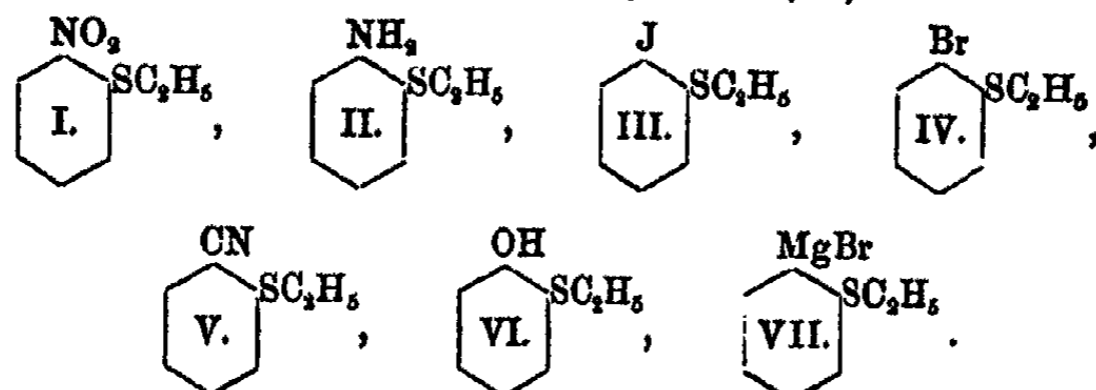
Über o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinole.

Von

K. Brand und H. Stein.

(Eingegangen am 1. Februar 1924.)

Das für die Bereitung der o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinole nötige o-Nitrophenyl-äthylsulfid (I) stellten wir in ähnlicher Weise her wie o-Nitrophenyl-methylsulfid.¹⁾ Das dort verwandte Dimethylsulfat wurde durch Diäthylsulfat oder mit besserem Erfolge durch Bromäthyl ersetzt. In letzterem Falle wurde bei Wasserbadtemperatur in alkoholischer Lösung gearbeitet. Im Gegensatz zum o-Nitrophenyl-methylsulfid, das in schönen gelben Krystallen erhalten wurde, ist o-Nitrophenyl-äthylsulfid ein gelbes Öl. Mit Zink oder Eisen in Gegenwart von Kupferchlorid und Salzsäure liefert es o-Aminophenyl-äthylsulfid (II), dessen Überführung in o-Jodphenyl-äthylsulfid (III) keine Schwierigkeiten bereitete. Ersatz der Aminogruppe durch Brom oder Cyan nach Sandmeyer gelingt aber nur unter den von Brand und Stallmann²⁾ angegebenen Bedingungen; neben o-Bromphenyl-äthylsulfid (IV) bzw. o-Cyanphenyl-äthylsulfid (V) entsteht o-Oxyphenyl-äthylsulfid (VI).



¹⁾ Brand, Ber. 42, 3463 (1909); Brand u. Wirsing, Ber. 45, 1757 (1912); 46, 820 (1913).

²⁾ Brand u. Stallmann, Ber. 54, 1578 (1921).

Zur Herstellung des *o*-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromids (VII) muß *o*-Bromphenyl-äthylsulfid vollständig rein, besonders auch frei von unverändertem *o*-Aminophenyl-äthylsulfid sein. Dieses entfernt man sicher durch nachhaltige Behandlung der ätherischen Lösung des *o*-Bromphenyläthylsulfids mit verdünnter Salzsäure. *o*-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromid (VII) gibt mit Benzophenon das in farblosen Nadelchen krystallisierende *o*-Äthylmercapto-triphenyl-carbinol (VIII), dessen Lösung in Eisessig auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure gelbgrüne Farbe annimmt. Von Zinkstaub und Eisessig wird das Carbinol zum *o*-Äthylmercapto-triphenyl-methan (VIII, OH=H), von trockenem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung ins *o*-Äthylmercapto-triphenyl-chlor-methan (VIII, OH=Cl) verwandelt. Letzteres wird von konzentrierter Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung mit grüner Farbe aufgenommen.

Mit Benzoesäureester liefert *o*-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromid (VII) *o,o'*-Diäthylmercapto-triphenyl-carbinol (IX), welches sich in Eisessig-Schwefelsäure und -Salzsäure ebenfalls mit grüner Farbe löst. Die Reduktion zum *o,o'*-Diäthyl-dimercapto-triphenyl-methan (IX, OH=H) gelang nicht mit Zink und Eisessig, wohl aber nach Kauffmann und Pannwitz¹⁾ mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung. Die Herstellung von *o,o'*-Diäthyl-dimercapto-triphenyl-chlormethan (IX, OH=Cl) gelang uns bisher überhaupt noch nicht.

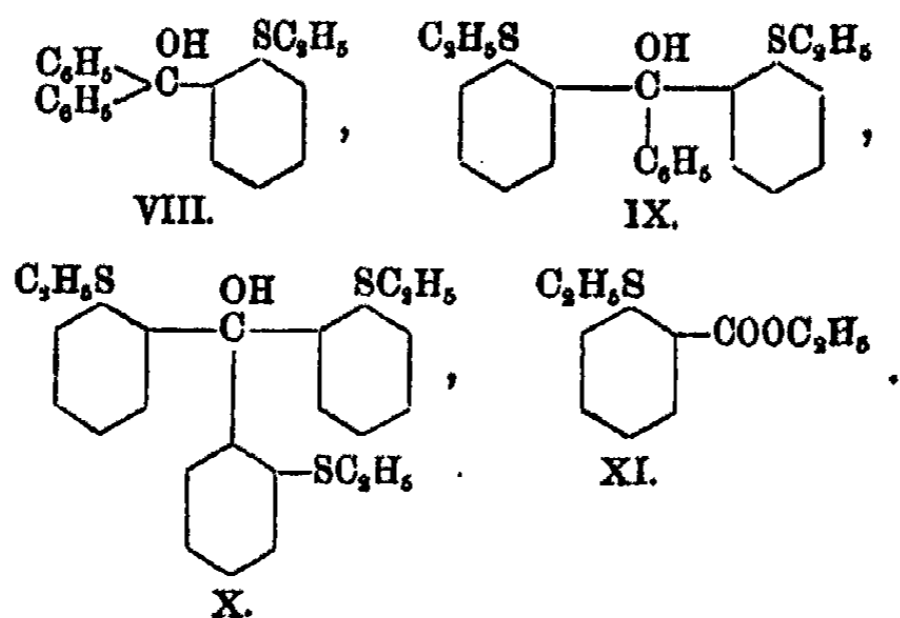
Den für das *o,o',o''*-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol (X) nötigen *o*-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylester (XI) stellten wir aus *o*-Äthylmercapto-benzoesäure (XI, C₂H₅=H), erhalten aus *o*-Mercapto-benzoesäure, Natriumäthylat und Bromäthyl, durch Verestern mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure nach E. Fischer²⁾ her. Das aus dem *o*-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylester und *o*-Äthylmercapto-phenylmagnesiumbromid gewonnene Carbinol (X) erteilt Eisessig-Schwefelsäure und -Salzsäure ebenfalls eine gelbgrüne Farbe, die jedoch schon nach kurzer Zeit verschwindet. Im Gegensatz zum *o,o',o''*-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol³⁾ und

¹⁾ Ber. 45, 766 (1912).

²⁾ Vgl. E. Fischer, Anleitg. z. Darstellg. org. Präparate.

³⁾ Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] 107, 369 (1924).

2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenyl-carbinol¹⁾ konnte das Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol nur in einer Form erhalten werden. Sowohl Zinkstaub und Eisessig als auch Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung führten das Carbinol (X) in eine feste spröde Masse über, die bisher noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte. o,o',o''-Triäthyl-trimercapto-triphenyl-chlormethan (X, OH=Cl) konnte in Chloroform- oder Benzollösung in normaler Weise erhalten werden.



Versuchsteil.

o-Nitrophenyl-äthylsulfid (I).

30 g o,o'-Dinitrodiphenylsulfid wurden nach dem Verfahren von Brand²⁾ zu o-Nitrothiophenol-natrium reduziert. Nachdem das gesamte Dinitrodiphenylsulfid in Lösung gegangen war, und sich die Reaktionsflüssigkeit etwas abgekühlt hatte, wurde diese unter kräftigem Umschütteln durch einen langen Rückflußkühler mit 25 g Äthylbromid versetzt. Das 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade gekochte Gemisch wurde nach dem Abkühlen mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, worauf sich das o-Nitrophenyl-äthylsulfid als dunkelbraunes Öl auf dem Boden des Gefäßes absetzte. Es wurde im Scheidetrichter abgetrennt, die wäßrige Schicht mit Äther ausgezogen und dieser Auszug zusammen mit dem zuerst abgelassenen Öl über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Vertreiben des

¹⁾ Brand u. Groebe, S. 17.

²⁾ Ber. 42, 3463 (1909).

Äthers verbleibende Rückstand gab bei zweimaliger Destillation im Vakuum ein unter 10 mm Druck bei 172° kochendes dunkelgelbes Öl.

0,2644 g gaben 0,3351 g BaSO₄.

Berechnet für C₈H₉O₂NS (M. = 183,18): Gefunden:
S 17,5 17,4 %.

$d^{18^\circ} = 1,262$, $n_D^{18^\circ} = 1,62126$, $M_D = 51,07$.

o-Aminophenyl-äthylsulfid (II).

Zu der über einer kleinen Flamme in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben erhitzten Mischung von 25 g o-Nitrophenyl-äthylsulfid, 5—10 g Kupfer-2-chlorid, 50 ccm Alkohol und 150 ccm Wasser wurden in kleinen Portionen 35 g Eisenpulver und 150 ccm rohe Salzsäure unter fortwährendem Umschütteln zugefügt. Die bei der Reaktion entstehende Wärme hielt die Flüssigkeit zunächst im Sieden und nur gegen Ende der Reduktion mußte erwärmt werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch etwas Zinkstaub zugefügt, der die Flüssigkeit durchsichtig machte, dann wurde mit starker Natronlauge stark übersättigt und das o-Aminophenyl-äthylsulfid mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Auszug nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit und das erhaltene Öl im Vakuum rektifiziert. Unter 15 mm Druck ging das o-Aminophenyl-äthylsulfid als schwach gelbes Öl bei 144° über.

0,106 g gaben 0,1624 g BaSO₄.

Berechnet für C₈H₁₁NS (M. = 153,20): Gefunden:
S 20,9 21,04 %.

$d^{18^\circ} = 1,087$, $n_D^{18^\circ} = 1,60824$, $M_D = 48,43$.

o-Bromphenyl-äthylsulfid (IV).

10 g o-Aminophenyl-äthylsulfid wurden in einer Mischung von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung unter Eiskühlung in üblicher Weise mit Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazoniumsulfatlösung wurde allmählich unter ständigem Umschwenken in eine auf 50—60° erwärmte Aufschwemmung von Kupfer-1-bromid (aus 25 g Kupfervitriol) in einer Lösung von 15 g Bromkalium in

wenig Wasser gegossen. Es schied sich eine schwarze harzige Masse ab. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit noch bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde sie mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Dem Destillat wurde das rotbraune Öl mit Äther entzogen, der Auszug zuerst mit verdünnter Natronlauge, bis diese farblos ablief, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen und schließlich über Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abtreiben des Äthers zurückgebliebene Öl ging unter 15 mm Druck bei 148° als farblose Flüssigkeit über.

0,1766 g gaben 0,1531 g AgBr.

Berechnet für C_6H_5SBr (M. = 217,092): Gefunden:

Br 86,82 86,89 %.

$d^{18^\circ} = 1,4224$, $n_D^{18^\circ} = 1,60904$, $M_D = 52,85$.

o-Jodphenyl-äthylsulfid (III).

Die aus 10 g o-Aminophenyl-äthylsulfid erhaltene Diazoniumsulfatlösung wurde mit einer Lösung von 20 g Jodkalium in 40 ccm Wasser versetzt und die Mischung einige Zeit auf Eis gestellt. Dann wurde sie bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf 70—80° erwärmt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und das auf dem Boden sitzende dunkel gefärbte Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Der aus dem Destillat gewonnene Ätherauszug wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Befreien vom Äther im Vakuum rektifiziert. Das o-Jodphenyl-äthylsulfid kochte unter 40 mm Druck bei 181° und stellte eine schwach gelbliche Flüssigkeit dar.

0,1455 g gaben 0,1296 g AgJ.

Berechnet für C_6H_5SJ (M. = 264,09): Gefunden:

J 48,06 48,2 %.

$d^{18^\circ} = 1,677$, $n_D^{18^\circ} = 1,65687$, $M_D = 57,92$.

o-Cyanphenyl-äthylsulfid (V).

Die aus 10 g o-Aminophenyl-äthylsulfid erhaltene Diazoniumsulfatlösung wurde unter kräftigem Umschütteln allmählich zu einer auf 60° erwärmten Aufschlämmung von Kupfer-1-cyanid (aus 25 g Kupfervitriol) in Wasser gegeben. Nach kurzem Er-

wärmen auf dem Wasserbade wurde die Harz enthaltende Mischung mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und das Nitril mit Wasserdampf überdestilliert. Das dem Destillat mit Äther entzogene gelbe Öl wurde nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium vom Äther befreit und ging bei der Destillation unter 15 mm Druck als farblose Flüssigkeit bei 170° über.

0,1458 g gaben 0,2096 g BaSO₄.

Berechnet für C ₉ H ₉ NS (M. = 163,19):		Gefunden:
S	19,68	19,74 %.

$d^{18^\circ} = 1,110$, $n_D^{18^\circ} = 1,58570$, $M_D = 49,33$.

o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinol (VII).

1 g mit Bromäthyl und Äther aktivierte Magnesiumspäne wurden mit einer Lösung von 7 g o-Bromphenyl-äthylsulfid in 30 ccm absolutem Äther auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mäßig erwärmt. Nach einiger Zeit beginnt die Reaktion und nach etwa einer Stunde ist das gesamte Magnesium in Lösung gegangen. Die Reaktion gelingt aber nur mit einem völlig reinen und trockenen Bromphenyl-äthylsulfid. Die mit Eis gekühlte o-Äthylmercapto-phenyl-magnesiumbromidlösung wurde tropfenweise mit einer Lösung von 7 g Benzophenon in 20 ccm Äther versetzt. Das braune Reaktionsprodukt erstarrte bei 12 stündigem Stehen in Eis zu einer zähen Masse, die mit Eis zerlegt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf hinterblieb eine klebrige, zähe Masse, die beim Verreiben mit Alkohol zu kleinen Kryställchen gestand. Sie wurden abgesaugt und aus heißem Alkohol in schönen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 94° erhalten. In Wasser ist das Carbinol unlöslich, seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ähnelt der des o-Methylmercapto-triphenyl-carbinols. Die Lösung in Eisessig nimmt auf Zusatz von konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure satt gelbgrüne Farbe an.

0,1312 g gaben 0,0966 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₁ H ₂₀ OS:		Gefunden:
S	10	10,1 %.

o-Äthylmercapto-triphenyl-methan (VIII, OH=H).

In die siedende Lösung von 5 g Äthylmercapto-triphenyl-carbinol in 30 ccm Eisessig wurde nach und nach Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen, bis eine Probe der Lösung von konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr grün gefärbt wurde. Es wurde vom Zinkstaub abfiltriert, dieser noch einmal mit Eisessig ausgekocht, und das zweite Filtrat mit dem ersten vereinigt. Beim Erkalten schieden sich mit Zinkacetat vermischte Krystalle des o-Äthylmercapto-triphenyl-methans ab. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser vom Zinkacetat befreit und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. So wurden farblose feine Nadeln vom Schmp. 52° mit den Eigenschaften der entsprechenden Methylmercaptoverbindungen erhalten.

0,1642 g gaben 0,1268 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₁H₂₀S:
S 10,53

Gefunden:
10,6 %.

o-Äthylmercapto-triphenyl-chlormethan (VIII, OH=Cl).

In die Lösung von 2 g o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinol in 20 ccm absolutem Äther wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die zunächst nur an der Gaseintrittsstelle auftretende satte, grüne Farbe teilte sich bald der ganzen Flüssigkeit mit und nach kurzer Zeit setzte sich der Chlorwasserstoffester in farblosen Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther zeigte die Verbindung den Schmp. 117°.

0,1192 g gaben 0,0493 g AgCl.

Berechnet für C₂₁H₁₉ClS:
Cl 10,5

Gefunden:
10,23 %.

o,o'-Diäthylmercapto-triphenyl-carbinol (IX).

Die aus 7 g o-Bromphenyl-äthylsulfid, 1 g Magnesium und Äther erhaltene Lösung wurde unter guter Kühlung mit Eis tropfenweise mit einer Lösung von 3 g Benzoesäureäthylester in 10 ccm Äther versetzt. Jeder einfallende Estertropfen erzeugte einen weißen Niederschlag, der sich aber im Äther sofort wieder löste. Nach 12 stündigem Stehen hatte die Reaktionsflüssigkeit eine sirupartige Masse abgeschieden, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrte. Sie wurde mit Eis

zerlegt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt. Das im Kolben verbliebene zähflüssige Öl erstarrte nach dem Abgießen des Wassers und Verreiben mit Alkohol zu einer feinen Krystallmasse. Sie wurde abgesaugt und, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 124° erhalten. Das Diäthyl-dimercapto-triphenyl-carbinol zeigt ähnliche Eigenschaften wie die entsprechende Methylmercaptoverbindung.

0,134 g gaben 0,164 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₂H₂₄OS₂:
S 16,85

Gefunden:
16,8 %.

o,o'-Diäthyl-dimercapto-triphenyl-methan (IX, OH=H).

Die Verbindung wurde nach den Angaben von Kauffmann und Pannwitz (s. o.) durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 5 g Diäthyl-dimercapto-triphenyl-carbinol in 50 ccm Alkohol dargestellt. Die Reaktionsflüssigkeit nahm hierbei eine rote Farbe an und schied beim Erkalten die gesuchte Verbindung in farblosen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 98° schmolzen.

0,1148 g gaben 0,1476 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₂H₂₄S₂:
S 17,6

Gefunden:
17,66 %.

o,o',o''-Triäthyl-trimercapto-triphenyl-carbinol (X).

Der für die Darstellung dieses Carbinols nötige *o*-Äthylmercapto-benzoesäureester wurde aus technischer Thio-salicylsäure nach den in der Literatur vorliegenden Angaben¹⁾ bereitet.

20 g Thiosalicylsäure wurden mit 50 ccm Alkohol und einer Lösung von 6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol übergossen und die entstandene Lösung nach Zusatz von 25 g Äthylbromid eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die aus der erkalteten Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von Wasser mit Salzsäure ausgefällte Äthylmercapto-benzoesäure

¹⁾ P. Friedländer, Ann. Chem. 351, 390—420 (1906); L. Gattermann, Ber. 32, 1150 (1899); Höchstler Farbwerke, D.R.P. 197520; Chem. Zentralbl. 1908, I, 1748.

wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser in den bei 134° schmelzenden Blättchen erhalten.

Zur Herstellung des o-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylesters wurde die rohe Säure trocken gesaugt, in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure 3—4 Stunden lang gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keinen festen Niederschlag mehr gab. Die erkaltete und mit Wasser stark verdünnte Flüssigkeit setzte den Ester als dunkelbraunes Öl ab, das mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers im Vakuum rektifiziert wurde. Der o-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylester ging gemäß den Angaben der Höchster Farbwerke (s. o.) unter 10 mm Druck bei 152° als ganz schwach gelbstichiges Öl über, das beim Abkühlen mit Eis allmählich erstarrte und bei 28° wieder schmolz.

0,181 g gaben 0,1468 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (M. = 210,23): Gefunden:

S 15,24 15,4 %.

$d^{30}_{20} = 1,118$, $n^{30}_{\text{D}} = 1,56809$, $M_{\text{D}} = 61,06$.

3,5 g dieses Esters wurden nach dem Mischen mit 10 ccm absolutem Äther tropfenweise zu der aus 1 g Magnesium, 7 g o-Bromphenyl-äthylsulfid und Äther erhaltenen Grignard'schen Lösung, welche stark mit Eis gekühlt wurde, gegeben. Nach eintägigem Stehen in Eis hatte die Reaktionsmischung eine braune Masse abgeschieden, die nach dem Zerlegen mit Eis und Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Der im Kolben verbliebene Rückstand schied bei Zusatz von Äther das o,o',o''-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol in schönen farblosen Kryställchen aus, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bei 96° schmolzen. Es zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die anderen Carbinole, seine Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure grün, doch verschwindet diese Farbe schon nach kürzester Frist.

0,1284 g gaben 0,1968 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{OS}_3$:

S 21,83

Gefunden:

21,9 %.

28 K. Brand u. H. Stein: o-Äthylmercapto- usw.

Bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub oder mit Alkohol und Chlorwasserstoff lieferte das Carbinol bisher nur eine feste, spröde Masse, die noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

o,o',o''-Triäthyltrimercapto-triphenyl-chlormethan
(X, OH=Cl).

Die durch eine Kältemischung gut gekühlte Lösung von 2 g o,o',o''-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol in wenig Chloroform wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die anfangs grüne Farbe der Lösung schlug später in Rot um. Nach zweistündigem Einleiten wurde die Reaktionsflüssigkeit mit absolutem Äther überschichtet, und nach längerem Stehen im Exsiccator krystallisierte aus ihr der Chlorwasserstoffester aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig Chloroform mit viel Äther schmolz das o,o',o''-Triäthyltrimercapto-triphenyl-chlormethan bei 134°.

0,1124 g gaben 0,0338 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{27}ClS_3$:
Cl 7,73

Gefunden:
7,44 %.

Gießen, Chem. Labor. der Hessischen Landes-Universität.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
II. Universität Moskau.

3. Über die Nitrofenchone und einige ihrer
Umwandlungen.

Von
S. Nametkin.

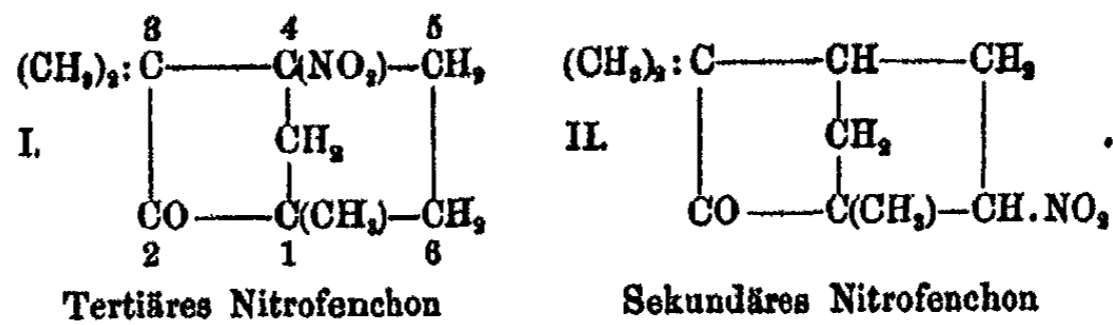
(Eingegangen am 8. November 1923.)

M. Konowaloff¹⁾ zeigte, daß man bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf einige alicyclische Ketone, wie Menthon, Fenchon u. a., neben den Oxydationsprodukten auch die entsprechenden Nitroverbindungen, die Nitroketone, erhält. Da die Verbindungen dieser letzteren Reihe bisher noch wenig untersucht sind, versuchten wir an dem Beispiel der Nitrofenchone dieses Kapitel zu ergänzen. Die Anwendung von M. Konowaloffs Methode auf Fenchon mußte zugleich neue Tatsachen für die Charakterisierung dieses wichtigen bicyclischen Systems ergeben.

Die wichtigsten Produkte der Umsetzung von Fenchon mit verdünnter Salpetersäure sind zwei Nitroketone — ein sekundäres und ein tertiäres —, die schon von M. Konowaloff früher erhalten worden sind, und zwei dreibasische Säuren: Isocamphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure; die letztere kann als das Produkt der fortschreitenden Oxydation der ersteren angesehen werden. Wenn man für Fenchon die Formel von Semmler annimmt und die schon früher von M. Konowaloff gemachte Voraussetzung in Betracht zieht, wonach die beim Nitrieren und Oxydieren mit Salpetersäure erhaltenen Reaktionsprodukte in genetischer Beziehung zu-

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 953 (1903); Chem. Zentralbl. 1904, I, 282.

einander stehen, so gelangt man für die Nitrofenchone zu den folgenden Strukturformeln:



Die nähere Untersuchung der Nitrofenchone lieferte in der Tat reichliches neues Material zur Charakterisierung des Systems des Fenchons und gab Gelegenheit, zwei neue interessante Fälle der Aufspaltung dieses bicyclischen Systems unter milden Reaktionsbedingungen festzustellen.

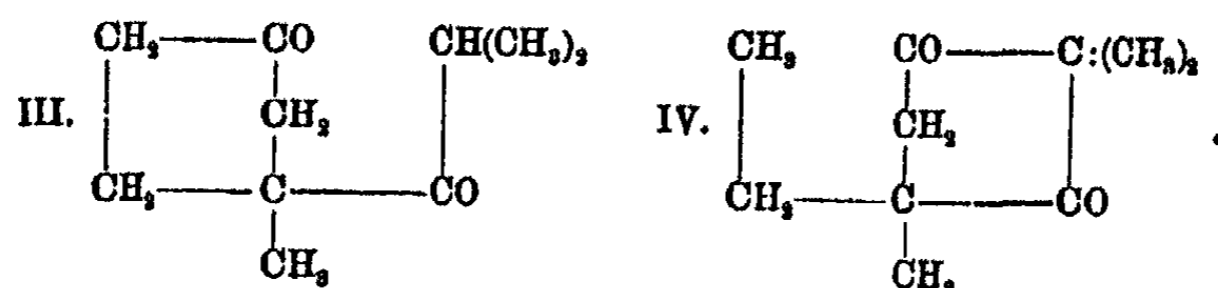
Tertiäres Nitrofenchon (I). Die Bildung des tertiären Nitrofenchons bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Fenchon ist insofern von Interesse, als die Nitrogruppe hier dasselbe Wasserstoffatom des Fenchons ersetzt, das bei bicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen (auch bei Fenchon) gegen das gleiche Reagens vollständig indifferent bleibt.¹⁾ Noch interessanter als die tertiäre Nitroverbindung selbst ist ihr Reduktionsprodukt, das keinen Stickstoff mehr enthält und das von M. Konowaloff als Oxyfenchon bezeichnet wurde.

Es gelang uns nachzuweisen, daß diese Verbindung kein Oxyketon, wie es M. Konowaloff angenommen hatte, sondern ein Diketon von der gleichen Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ist. Diese unsere Behauptung wird durch die folgenden Tatsachen bewiesen:

1. Die Molekularrefraktion des sog. Oxyfenchons nähert sich mehr der eines Diketons als eines Oxyketons.
2. Das „Oxyfenchon“ zeigte sich unfähig zur Esterbildung.
3. Mit Semicarbazid gibt „Oxyfenchon“ ein Disemicarbazon, mit Hydroxylamin Dioxim.
4. Bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung addiert Oxyfenchon vier Wasserstoffatome und gibt das entsprechende Glykol von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$, das sich leicht in das zugehörige Oxyd verwandeln läßt.

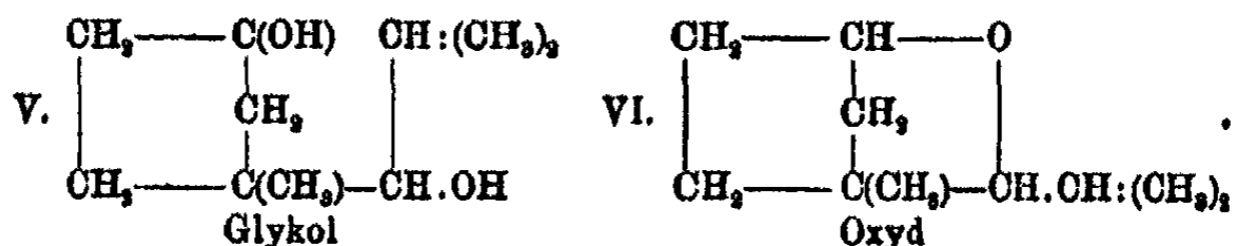
¹⁾ S. Nametkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 405, 409, 414, 425, 1590 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 884; II, 253.

Bei der Beantwortung der Frage nach der Konstitution des „Oxyfenchons“ muß berücksichtigt werden, daß man sich seine Entstehung aus tertiärem Nitrofenchon nur so vorstellen kann, daß das bicyclische System sich aufspaltet, und dabei in ein monocyclisches übergeht. Da sich das Oxyfenchon als optisch aktiv erwies, muß man annehmen, daß sich die Spaltung des Fenchonsystems an der Stelle 3—4 oder 4—5 vollzieht. Daher muß dem „Oxyfenchon“ eine der folgenden Strukturformeln zukommen:



Zur endgültigen Entscheidung der Frage der Struktur des „Oxyfenchons“ erscheint das Studium des Verlaufes der Oxydation am zweckdienlichsten. Einige Vorversuche in dieser Richtung lieferten uns jedoch keine entscheidenden Resultate; weitere Untersuchungen waren wir aber genötigt, bis auf bessere Zeiten zu verschieben, da das Ausgangsmaterial gegenwärtig zu schwer zugänglich war.

Es kann aber die Frage nach der Struktur des „Oxyfenchons“ auch von einem anderen Standpunkte aus behandelt werden. Der zweiwertige Alkohol, der bei der Reduktion des Oxyfenchons entsteht, muß laut der ersten Formel (III) ein γ - δ -, laut der zweiten (IV) ein β - γ -Glykol sein. Aus theoretischen Gründen ist es zu erwarten, daß diese beiden Alkohole verschiedene Neigung zur Bildung der betreffenden Oxyde zeigen; daher kann die Frage nach der gegenseitigen Lage der beiden Hydroxylgruppen im Glykol und damit zugleich nach der Struktur des „Oxyfenchons“ mit großer Wahrscheinlichkeit entschieden werden. Das Glykol zeigte sehr große Neigung zur Oxydbildung. Demgemäß muß man diejenige Stellung der beiden Hydroxylgruppen vorziehen, die die Oxydbildung am meisten begünstigt, also die γ - δ -Lage (III). Es müssen also dem dem „Oxyfenchon“ entsprechenden Glykol und seinem Oxyd folgende Strukturformeln zugeschrieben werden:



Unberührt von der endgültigen Entscheidung der Frage über die Konstitution dieser Verbindungen bleibt folgendes Hauptergebnis unserer Untersuchung des „Oxyfenchons“: das beständige System des Fenchons wird durch den Ersatz seines einzigen tertiären Wasserstoffs durch eine NO_2 -Gruppe in eine sehr unbeständige Verbindung verwandelt; schon bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur wird es durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure teilweise aufgespalten und in ein monocyclisches System verwandelt. Somit liegt hier ein neuer Fall einer Aufspaltung dieses bicyclischen Systems vor, analog der Spaltung der Systeme des Fenchons und des Camphenilons durch die Einwirkung von Natriumamid. Es erscheint bemerkenswert, daß die Richtungen der Spaltung eine gewisse Analogie besitzen; in beiden Fällen erfolgt die Spaltung in nächster Nähe der Gruppe $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, wodurch die besondere Unbeständigkeit des bicyclischen Systems an diesem Orte — unter den gegebenen Bedingungen — erwiesen wird.

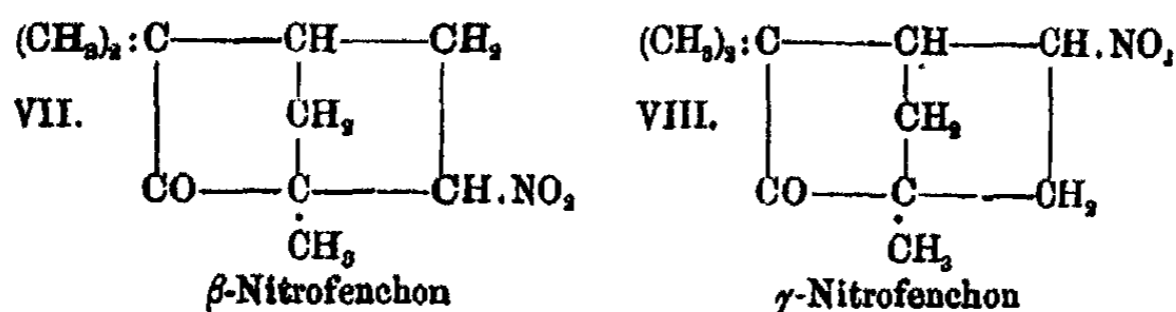
Sekundäres Nitrofenchon (II). Dieses Nitroketon war bislang nur sehr mangelhaft untersucht; es fehlte sogar eine vollständige Analyse der Verbindung. Durch unsere Untersuchungen ist diese Lücke in weitem Maße ausgefüllt worden. Das sekundäre Nitrofenchon wurde analysiert, seine physikalischen Konstanten festgestellt und eine Reihe von chemischen Umwandlungen dieser Verbindung studiert.

Seinen Eigenschaften nach erwies es sich als eine typische sekundäre Nitroverbindung. Es löst sich vollständig in Alkalien, die alkalische Lösung gibt die charakteristische rote Färbung mit Eisenchlorid (Reaktion von M. Konowaloff), sowie die Reaktion von V. Meyer auf Pseudonitrole; mit Brom behandelt, gab dieselbe Lösung ein sehr beständiges Bromnitrofenchon; Permanganat wurde durch die alkalische Lösung der Nitroverbindung momentan entfärbt. Das sekundäre Nitrofenchon scheidet sich aus seiner alkalischen Lösung schon in der Kälte bei Zusatz der theoretischen Menge Salzsäure wieder aus. Alle

diese Eigenschaften verdienen besonders betont zu werden, da hierdurch gezeigt wird, daß sich in diesem Falle die Nitroverbindung als beständig erweist, und nicht die Isonitroverbindung, wie es für die erstbekannten, allerdings wohl primären Nitroketone gezeigt wurde (A. Lukas¹⁾, Hantzsch und Veit²⁾).

Als besonders interessant erwies sich das Verhalten des sekundären Nitrofenchons gegenüber Reduktionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, Zink und Essigsäure, Zinnchlorür. Auch hier war das einzige Reduktionsprodukt, unabhängig von den Reduktionsbedingungen, eine Verbindung, die keinen Stickstoff mehr enthält; und zwar erwies sie sich in diesem Falle als eine Ketonensäure, $C_9H_{15}OCO_2H$, deren Bildung man sich nicht anders vorstellen kann, denn als Resultat einer Spaltung des bicyclischen Systems, unter Übergang in eine monocyclische Verbindung. Die Frage bezüglich des Ortes, an dem die Spaltung stattfindet, ist in erster Linie mit der Frage nach der Konstitution des sekundären Nitrofenchons eng verknüpft.

Von den drei möglichen Formeln für ein sekundäres Nitrofenchon erscheinen folgende zwei als die wahrscheinlichsten:



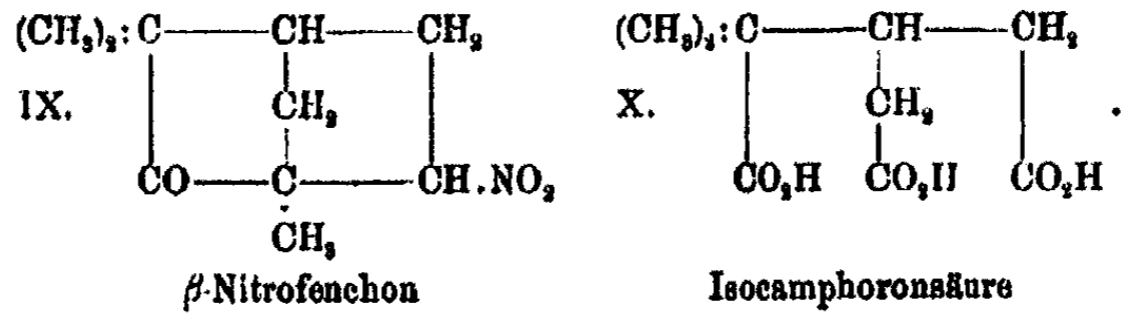
Berücksichtigt man aber, daß die Nitrierung von organischen Verbindungen mit der nachfolgenden Entstehung von deren Oxydationsprodukten verbunden ist, so kann man leicht beweisen, daß die zweite der angeführten Formeln unmöglich ist. Tatsächlich zeigten auch schon Gardner und Cockburn³⁾, daß man durch dauerndes Kochen von Fenchon mit konzentrierter Salpetersäure unter anderen Reaktionsprodukten die Isocamphoronsäure erhält. Dieselbe Säure wird, wie schon oben erwähnt, auch durch Behandlung von Fenchon mit verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es ist klar, daß die Bildung

¹⁾ Ber. 32, 600, 8179 (1899).

²⁾ Ber. 32, 607 (1899).

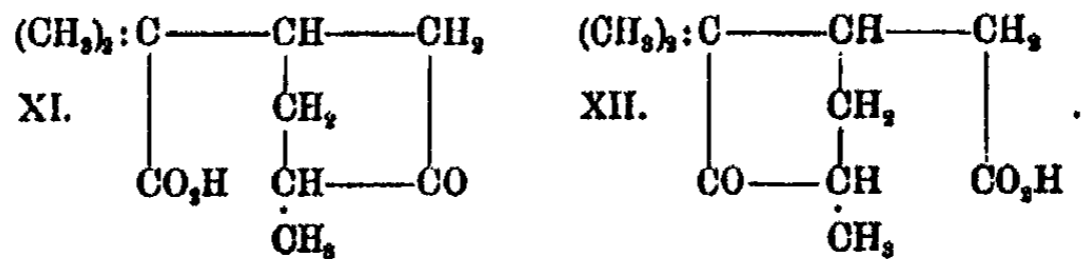
³⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 708 (1898).

von Isocamphoronsäure nur mit der ersten der beiden oben angeführten Formeln des Nitrofenchons im Einklange steht, keineswegs aber mit der zweiten.



Die Frage nach der Konstitution der Ketonsäure, die durch Reduktion des β -Nitrofenchons gebildet wird, erweist sich als viel komplizierter. Hierüber können vorläufig bloß einige Vermutungen ausgesprochen werden.

Da die Oxydation des Fenchons durch Salpetersäure einerseits, und die Reduktion des β -Nitrofenchons andererseits in saurer Lösung verlaufen, so könnte man annehmen, daß die Spaltung des bicyclischen Systems des Fenchons in diesen beiden Fällen anfänglich sich analog vollzieht. Wäre dies aber der Fall, so ist es klar, daß die Ketonsäure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OCO}_2\text{H}$ in genetisch naher Beziehung zu der Isocamphoronsäure stehen muß. Demgemäß kann unserer Ketonsäure nur eine der beiden folgenden Strukturformeln zugeschrieben werden:



Die Carbonylgruppe steht zur Carboxylgruppe in beiden Formeln in derselben Ortsbeziehung (δ - ϵ). Um so größere Schwierigkeiten bietet die endgültige Entscheidung der Frage, welche von diesen beiden Formeln (XI oder XII) der durch Reduktion des β -Nitrofenchons sich bildenden Ketonsäure entspricht. Hierfür fehlen vorläufig die experimentellen Unterlagen. Aber alle unsere Kenntnisse über den Übergang des bicyclischen Systems des Fenchons in ein monocyclisches System nötigen uns, die erstere Formel (XI) vorzuziehen. Alle bisher erworbenen Erfahrungen weisen nämlich darauf hin, daß gerade die Hälfte des bicyclischen Fenchonsystems, die

neben der Carbonyl- die $C(CH_3)_2$ -Gruppe enthält, zur Spaltung besonders geneigt ist: hier findet, wie schon längst von Semmler¹⁾ gezeigt worden ist, die Spaltung des Fenchons unter Einwirkung von Natriumamid statt; hier erfolgt anscheinend die Aufspaltung des Fenchonsystems bei der Bildung des Oxyfenchons aus dem tertiären Nitrofenchon (vgl. oben); man darf also wohl annehmen, daß an dieser Stelle auch der Übergang des bicyclischen β -Nitrofenchonsystems in eine monocyclische Ketonsäure sich vollzieht. Weitere Versuche müssen zeigen, inwieweit diese Vermutungen der Wirklichkeit entsprechen.

Experimenteller Teil.

I. Über das tertiäre Nitrofenchon und sein Reduktionsprodukt „Oxyfenchon“.

Mitbearbeitet von Fr. W. Chochrjakoff.

Die Nitrierung des Fenchons und die Trennung der beiden Nitrofenchone — des sekundären vom tertiären — ist von M. Konowaloff ausführlich beschrieben worden (a. a. O.). Ihren Angaben gemäß unterwarfen wir eine größere Menge von Fenchon der Nitrierung bei 130—135°, und zwar erhitzen wir mehr als 250 Einschmelzröhren, die je 10 ccm Fenchon und 40 ccm Salpetersäure (D. 1,1) enthielten. Die Menge des Fenchons, das nicht in Reaktion tritt und wieder zurückgewonnen wird, hängt von der Temperatur und vom Drucke (also auch von der Länge der Röhre) ab und ist sehr veränderlich. Wir erhielten bei einem unserer erfolgreichsten Versuche aus 78 Röhren 50 g des tert. und 23 g des sek. Nitrofenchons; außerdem wurden 460 g Fenchon wiedergewonnen. Bei anderen Versuchen erreichte die Ausbeute an Nitroverbindungen kaum die Hälfte jener Mengen.

Tertiäres Nitrofenchon, $C_{10}H_{16}O.NO_2$ (I).

Das nach Abtrennung des sek. Nitrofenchons auf Ton getrocknete rohe tert. Nitrofenchon schmolz bei 95—96°. Nach

¹⁾ Ber. 39, 2578 (1906).

dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol (1 Teil) und Petroleumäther (4 Teile) schmolz es genau bei $96,5^\circ$.

Das tertiäre Nitrofenchon löst sich beim Kochen auf dem Wasserbade in alkoholischem Kali, wird aber durch Wasser restlos und mit demselben Schmelzpunkt wieder abgeschieden. Eine Alkoholatlösung wirkt ebenso.

„Oxyfenchon“, $C_{10}H_{16}O_2$ (III).

Durch Reduktion des tert. Nitrofenchons mit Zinn und Salzsäure wird als Hauptprodukt „Oxyfenchon“ gewonnen. Es wurde mit Wasserdämpfen abdestilliert, durch Kaliumcarbonat ausgeschieden und hernach im Vakuum destilliert. Es wurde ein farbloses, ziemlich schweres, angenehm riechendes Öl erhalten. Bei längerem Stehen färbt es sich allmählich dunkel. Seine physikalischen Konstanten:

Sdp. $126,5-127^\circ$ (11 mm); $d_4^{20} = 1,0028$; $n_{20} = 1,4641$.

Mol.-Refr. Ber. für Diketone $C_{10}H_{16}O_2$: Gefunden:
46,20 46,27.

Ber. für Ketonalkohol $C_{10}H_{16}O_2$:
45,52 (F. Eisenlohr).

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung ($p = 10,51\%$):
 $\alpha = -3,97^\circ$ ($l = 1$ dm); $[\alpha]_D = -46,59^\circ$.

0,1216 g gaben 0,3169 g CO_2 und 0,1040 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	71,37	71,08 %
H	9,59	9,57 „

Zur näheren Charakterisierung dieser Verbindung mußte vor allem die Frage wegen der Anwesenheit der Hydroxylgruppe klargelegt werden. Zu diesem Zwecke wurde „Oxyfenchon“ mit Essigsäureanhydrid in der Wärme behandelt; dabei wurde aber das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

0,1262 g gaben 0,3300 g CO_2 und 0,1094 g H_2O .
Gefunden: C 71,30; H 9,70 %.

Ebenso erfolglos erwies sich der Versuch, durch Erwärmen von „Oxyfenchon“ mit Phtalsäureanhydrid ein Phtalsäurederivat zu erhalten. Auch hierbei blieb das „Oxyfenchon“

unverändert. Somit ist festgestellt, daß das „Oxyfenchon“ keine Hydroxylgruppe enthält.

Disemicarbazon, $C_{10}H_{16}(N.NHCONH)_2$.

Beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von Oxyfenchon (1 Mol.) und essigsauerm Semicarbazid (2 Mol.) entsteht ziemlich rasch ein farbloser, feinkrystallinischer, sogar in heißem Methylalkohol sehr schwer löslicher Niederschlag. Die aus viel siedendem Alkohol umkrystallisierte Substanz zersetzte sich bei 220° ohne zu schmelzen. Ihre Analyse zeigte, daß sie ihrem Gehalt an Stickstoff nach dem Disemicarbazon viel näher steht als dem Monosemicarbazon:

0,0974 g gaben 24,8 ccm N bei 18° und 740,7 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}(N.NHCONH)_2$:	Gefunden:
N 29,78	28,49 %.

(Berechnet für $C_{10}H_{16}O(N.NHCONH)_2$: N 18,69 %.)

Als wir den Versuch mit der $1\frac{1}{3}$ fachen Menge Semicarbazid wiederholten, lag der Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes dem des Disemicarbazons noch näher.

I. 0,0978 g gaben 25,4 ccm N bei 21° und 747,4 mm.

II. 0,0995 g „ 25,8 ccm N bei 22° „ 754 mm.

Gefunden: N I. 29,07; II. 29,02 %.

Der Unterschied von 0,7 % ist wohl durch einen geringen Gehalt an Monosemicarbazon zu erklären.

Dioxim, $C_{10}H_{16}(NOH)_2$.

Ganz analoge Resultate wurden auch durch die Behandlung des „Oxyfenchons“ mit Hydroxylamin erhalten. Auch hierbei entstand das Dioxim statt des Monoxims. Die Reaktion verlief in einer Methylalkohollösung unter den üblichen Bedingungen. Nach sechsständigem Erwärmen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt; es schied sich hierbei eine feste Substanz aus, die in Methylalkohol leicht löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol wurden feine Nadelchen vom Schmp. $123\text{--}124^\circ$ erhalten.

0,0782 g gaben 10,1 ccm N bei $22,5^\circ$ und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}(NOH)_2$:	Gefunden:
N 14,14	14,85 %.

Glykol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$.

8 g Oxyfenchon wurden in absolutem Alkohol durch einen Überschuß von metallischem Natrium reduziert. Während des Reaktionsverlaufes färbte sich die Lösung gelb, darauf rot, dunkel violett und schließlich wieder gelb. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Salzsäure neutralisiert, und Alkohol und Wasser teilweise unter vermindertem Druck abdestilliert. Das ausgeschiedene klebrige Öl wurde in Äther aufgenommen, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum destilliert. Bis 100° ging in geringer Menge eine bewegliche, leicht flüchtige, nach einem Oxyd riechende Substanz über; darauf wurden 6 g einer farblosen, dicklichen Flüssigkeit aufgefangen. Siedepunkt des Glykols unter 11 mm Druck $151\text{--}152^\circ$.

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung ($p = 11,24^\circ/0$):
 $\alpha = +4,19^\circ$ ($l = 1$ dm); $\alpha_D = +44,54^\circ$.

0,1864 g gaben 0,4746 g CO_2 und 0,1928 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	69,77	69,44 %
H	11,68	11,56 „

Hieraus erhellt, daß der Übergang des „Oxyfenchons“ in das entsprechende Glykol mit der Aufnahme von vier Wasserstoffatomen begleitet ist. Wenn das „Oxyfenchon“ ein Diketon ist, und nicht ein Ketonalkohol, wie es von M. Konowaloff angenommen wurde, so ist diese Wasserstoffaufnahme auch vorauszusehen.

Acetylderivat des Glykols, $(CH_3CO_2)_2C_{10}H_{18}$.

1 g Glykol wurde bei Zimmertemperatur mit Acetylchlorid behandelt. Nach zwölf Stunden wurden Essigsäure und überschüssiges Acetylchlorid im Vakuum abdestilliert. Das Acetylderivat erwies sich als farblose, bewegliche und fast geruchlose Flüssigkeit.

Sdp.₁₁ $152\text{--}153^\circ$; $d_4^{20} = 1,0189$; $n_{20} = 1,4530$.

Mol.-Refr. Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$:		Gefunden:
	67,96	67,91.

0,1042 g gaben 0,2516 g CO_2 und 0,0872 g H_2O .

Berechnet für $C_{14}H_{24}O_4$:		Gefunden:
C	65,62	65,85 %
H	9,38	9,87 „

Das Oxyd $C_{10}H_{18}O$.

Wie oben erwähnt, entsteht das Oxyd in geringer Menge schon bei der Vakuumdestillation des Rohglykols, und zwar besonders, wenn das Glykol durch Natriumsulfat getrocknet worden ist. Das Oxyd bildet sich noch leichter aus dem Glykol durch mäßig verdünnte Schwefelsäure.

Erwärmt man das Glykol auf dem Wasserbade mit der dreifachen Menge 50 prozent. Schwefelsäure, so löst es sich rasch, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit dunkler färbt. Wir ließen die Temperatur des Gemisches nicht über $50-60^{\circ}$ steigen, und zwar 10 Minuten lang. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und das mit Wasserdampf übertriebene Öl fraktioniert.

Bei der ersten Destillation siedete die Hauptmenge bei $169-180^{\circ}$ und war merklich uneinheitlich, was leicht zu erklären ist, da die Abspaltung von Wasser in verschiedenen Richtungen verlaufen kann, kann sie doch zur Bildung des Oxyds, von ungesättigten Alkoholen und von Kohlenwasserstoffen führen. Infolgedessen wurde die Fraktion $169-180^{\circ}$ in der Kälte mit einprozentigem Kaliumpermanganat oxydiert, wobei die Mengen so gewählt wurden, als sollte die Hälfte der Substanz in Reaktion treten. Bei 0° verlief die Oxydation sehr langsam. Nach einer Stunde wurde das unveränderte Permanganat reduziert, das Oxyd mit Wasserdampf abdestilliert, fraktioniert und nochmals der gleichen Behandlung mit Kaliumpermanganat unterworfen.

Bei jeder neuen Fraktionierung war immer noch eine höher siedende, mit Alkalimetallen reagierende Beimengung wahrnehmbar. Infolgedessen wurde die Substanz längere Zeit mit Kalium gekocht, destilliert und die Behandlung wiederholt. Diesmal lag die Siedetemperatur in sehr engen Grenzen. Es wurde 1 g Oxyd erhalten.

Sdp.₇₄₀ $171-172^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8985$; $n_{20} = 1,4478$.

Mol.-Refr.	Ber. für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
	45,82	45,90.

0,1517 g gaben 0,4346 g CO_2 und 0,1618 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C	77,85
H	11,76
	78,18 %
	11,90 „

Das Oxyd ist eine farblose Flüssigkeit, die in der Kälte gegen Permanganat beständig ist und einen angenehmen, an Cineol erinnernden Geruch hat.

Wie schon erwähnt, werden bei der Behandlung des Glykols mit Schwefelsäure außer dem Oxyd auch andere Reaktionsprodukte erhalten. So war ein ungesättigter Alkohol in der Fraktion, die höher wie 180° siedet, zu erwarten. Faktisch wurde bei der Fraktionierung dieses Teils eine Substanz vom Sdp₇₇₀ etwa 190—195° gefunden. Mangel an Material verhinderte aber ihre nähere Untersuchung.

II. Über das sekundäre Nitrofenchon und einige seiner Derivate.

Mitbearbeitet von Fr. K. Lübowzoff.

Sekundäres Nitrofenchon, C₁₀H₁₅ONO₂.

Die Nitroverbindung wurde nach der Vorschrift von M. Konowaloff erhalten (a. a. O.). Bei langsamer Krystallisation aus Petroleumäther scheidet sich das Nitrofenchon in einige Zentimeter langen, farblosen Nadeln aus, bei rascher Abkühlung der Lösung in feinsten Nadelchen vom Schmp. 88°.

0,1213 g gaben 0,2701 g CO₂ und 0,0840 g H₂O.
0,2048 g „ 14 ccm N bei 23° und 742 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ :		Gefunden:
C	60,87	60,78 %
H	7,67	7,75 „
N	7,11	7,48 „

Optisches Drehungsvermögen in Benzollösung (p = 9,14%):

$$\alpha = -8,49 \text{ (l = 1 dm); } [\alpha]_D = -42,88.$$

Das sekundäre Nitrofenchon ist leicht in Äther, Alkohol, Aceton löslich, schwerer in Petroleumäther, besonders in der Kälte. Es löst sich vollständig in Alkali. Die theoretische Menge Salzsäure scheidet aus solcher Lösung, sogar bei guter Kühlung, das gleiche Nitrofenchon vom Schmp. 88° aus. Alkalische Lösungen des sekundären Nitrofenchons geben mit Eisenchlorid eine charakteristische Rotfärbung (M. Konowaloffs Reaktion), ebenso die Reaktion von V. Meyer auf Pseudonitrole. Dagegen gibt die Nitroverbindung selbst keine Färbung in Äther-

lösung mit Eisenchlorid und entfärbt nur sehr langsam eine Acetonlösung von Kaliumpermanganat. In Bezug auf die erwähnten beiden Reaktionen muß die Nitroverbindung als eine typische Nitro-, nicht aber Isonitro-Verbindung betrachtet werden. Ähnliche Verhältnisse liegen bei einem anderen, schon lange bekannten Nitroketon — dem α -Nitrocampher¹⁾ — vor.

Brom-nitrofenchon, $C_{10}H_{14}OBrNO_2$.

Zu der alkalischen Lösung von 1 g sekundärem Nitrofenchon wurde die theoretische Menge Brom (0,84 ccm) hinzugegeben. Sofort schied sich die Bromnitroverbindung als flockiger Niederschlag aus. Farblose Tafelchen aus Alkohol; Schmp. 53°.

Brombestimmung: 0,1640 g gaben 0,1119 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_{10}H_{14}BrNO_2$:	Gefunden:
Br 28,95	29,04 %.

W. Wislicenus und H. Göz²⁾ haben gezeigt, daß einige Bromnitroverbindungen beim Erwärmen Stickoxyd und Brom abgeben und sich in die entsprechenden Ketone umwandeln. Unser Bromnitrofenchon wurde dabei nicht verändert und zwar weder nach einstündigem Erwärmen in Toluollösung bis auf 110°, noch im Kohlensäurestrom bei Temperaturen bis 150°; es konnte nur eine geringe Verharzung beobachtet werden.

Reduktion des sekundären Nitrofenchons.

Wir reduzierten das sek. Nitrofenchon mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung, mit Zinn in salzsaurer Lösung und mit Zinnchlorür. Das Resultat war immer das gleiche: der Stickstoff schied sich annähernd vollständig als Ammoniak ab; das Hauptprodukt konnte nur aus der sauren Lösung beim Ausschütteln mit Äther erhalten werden. Nach Abdestillieren des

¹⁾ Vgl. besonders Lowry, Journ. Chem. Soc. 73, 986. In späteren Aufsätzen kommt der Verfasser zu der Ansicht, daß in Lösungen (z. B. Benzol) ein Gleichgewicht der beiden Formen des α -Nitrocamphers vorliege, der Nitro- und der Isonitroverbindung. In freiem Zustande wurde jedoch die letztere Modifikation nicht erhalten. Vgl. Journ. Chem. Soc. 83, 953 (1903).

²⁾ Ber. 44, 8491 (1911).

Lösungsmittels hinterbleibt eine sirupartige, nicht krystallisierbare Masse.

Die Ketonsäure, $C_9H_{15}OCO_2H$.

Beim Destillieren des Rohproduktes der Reduktion des sek. Nitrofenchons hinterbleibt der größte Teil als feste, harzartige, dunkelgelbe Masse. Ein geringer Teil geht über. Der Siedepunkt dieses Anteils ist 187° bei 17 mm. Das Destillat erstarrt im Vorstoß zu einer farblosen Krystallmasse.

Ein Gemisch von trockenem Äther und Petroleumäther (1:2) extrahiert beim Erwärmen aus dem Rohprodukt dieselbe krystallinische Verbindung. Aus Petroleumäther mit geringem Zusatz von Äther umkrystallisiert, begann die Substanz bei 73° zu schmelzen, bei 76° verwandelt sie sich in eine trübe Flüssigkeit, die sich bei $79-80^\circ$ klärte.

Durch Titration und Analyse konnte festgestellt werden, daß der Körper eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$, ist; die Möglichkeit aus ihr ein Semicarbazon zu erhalten deutet auf die Existenz einer Carbonylgruppe hin. Somit erscheint die Ketonsäure von der Formel $C_9H_{15}OCO_2H$ als eins der Reduktionsprodukte des sek. Nitrofenchons. Wahrscheinlich wird sie in zwei Stereoisomeren erhalten, was auch durch den unscharfen Schmelzpunkt bestätigt wird.

Titration der Säure: 0,1035 g; Alkalititer: 0,0010552.

Berechnet für $C_9H_{15}OCO_2H$:	Gefunden:
NaOH 21,31 ccm	21,20 ccm.

0,1006 g gaben 0,2387 g CO_2 und 0,0781 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C 65,19	64,71 %
H 8,76	8,69 „

Das Semicarbazon der Ketonsäure,
 $NH_2CONHN=C_9H_{15}CO_2H$.

Es wurden konzentrierte wäßrige Lösungen der Säure, von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat vermischt. Nach drei Tagen fiel das Semicarbazon aus; es wurde aus wäßrigem Weingeist umkrystallisiert. Bei etwa 188° zersetzt sich das Semicarbazon ohne zu schmelzen.

Nitrofenchone und ihre Umwandlungen. 43

0,1023 g gaben 16,2 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_8N_3$:	Gefunden:
N 17,46	17,59 %.

Die Säureschicht.

Beim Verdampfen der bei der Nitrierung des Fenchons erhaltenen Säureschicht auf dem Wasserbade, scheidet sich nach Abkühlen der Lösung, eine krystallinische Masse aus, die hauptsächlich aus α, α -Dimethyltricarballylsäure besteht. Diese Säure wurde bereits früher unter den Oxydationsprodukten des Fenchons mittels konzentrierter Salpetersäure von Gardner und Cockburn¹⁾ gefunden.

I. 0,1244 g gaben 0,2140 g CO_2 und 0,0690 g H_2O .
 II. 0,1442 g „ 0,2495 g CO_2 „ 0,0790 g H_2O .

Berechnet für	Gefunden:
$C_8H_{15}O_6$:	I. II.
C 47,03	46,92 47,19 %
H 5,98	6,21 6,13 „

Titration mittels Ätznatron:

0,1 g; Alkalititer 0,1/n.

Berechnet für $C_8H_{15}O_6$:	Gefunden:
14,7 ccm	14,5 ccm.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure wurde das Anhydrid erhalten, das nach Krystallisation aus Chloroform bei 143—144° schmolz. Ungefähr denselben Schmelzpunkt für das α, α -Dimethyltricarballylsäure-Anhydrid geben Tiemann und Semmler²⁾ (142,5°), wie auch A. v. Baeyer³⁾ (145—146°).

Nach Abscheidung der Dimethyltricarballylsäure durch längeres Stehenlassen der sauren Mutterlauge erhält man eine Portion von Krystallen, die sich leicht in Wasser und Äther lösen. Diese Säure schmolz nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton unscharf mit reichlicher Abscheidung von Gasen. Sie wurde mit trockenem Äther behandelt und der Ätherauszug mit Benzin gefällt. Der Niederschlag wurde aus Essigester umkrystallisiert, zur Entfernung der Anhydride in

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 708 (1898).

²⁾ Ber. 28, 1349 (1895).

³⁾ Ber. 29, 2792 (1896).

Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Darnach schmolz die Säure bei 164—165°. Denselben Schmelzpunkt zeigte ein Gemisch der Säure mit reiner Isocamphoronsäure. Die Säure wurde mit Ätzalkali titriert:

0,1 g; Alkalititer 0,1/n.

Berechnet für $C_9H_{14}O_6$:
NaOH 13,76 ccm

Gefunden:
13,66 ccm.

Somit kann an der Identität der einen Säure, die beim Nitrieren von Fenchon mittels schwacher Salpetersäure entsteht, mit der Isocamphoronsäure nicht gezweifelt werden.

Anhang.

Die Resultate der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Fenchon veranlaßten mich, in Gemeinschaft mit Fr. E. Grekoff und Fr. A. Chuchrikoff die Einwirkung desselben Reagens auf das niedere Homologe des Fenchons, das leider viel schwerer zugängliche Camphenilon, zu erproben.

Der Strukturformel des Camphenilons gemäß muß man in diesem Falle die Möglichkeit der Bildung von zwei tertiären Nitroverbindungen voraussehen. Auch fanden wir in Wirklichkeit unter den neutralen und in Alkalien unlöslichen Reaktionsprodukten zwei Substanzen — eine flüssige und eine krystallinische (Schmp. 90—92°): scheinbar sind es zwei isomere Nitrocamphenilone. Wegen Mangel an Substanz war aber ihr näheres Studium unmöglich.

Die Untersuchung der sauren Reaktionsschicht ergab bestimmtere Resultate. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis auf $\frac{1}{10}$ ihres Volums, schieden sich beim Abkühlen große Krystalle aus, gut löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Umkrystallisiert aus einem Gemisch von Essigester und Chloroform schmolz die Substanz bei 166—167°. Analyse und Titration lassen außer Zweifel, daß es Isocamphoronsäure ist, für die gewöhnlich eben dieser Schmelzpunkt angegeben wird.

I. 0,1876 g gaben 0,2485 g CO_2 und 0,0814 g H_2O .

II. 0,1899 g „ 0,2541 g CO_2 „ 0,0828 g H_2O .

Berechnet für

$C_9H_{14}O_6$:

C 49,52
H 6,47

Gefunden:

	I.	II.
	49,25	49,53 %
	6,62	6,62 „

Titration mittels Ätznatron:

0,1692 g; Alkalititer 0,0040045.

Berechnet für $C_9H_{14}O_6$:
NaOH 23,25 ccm

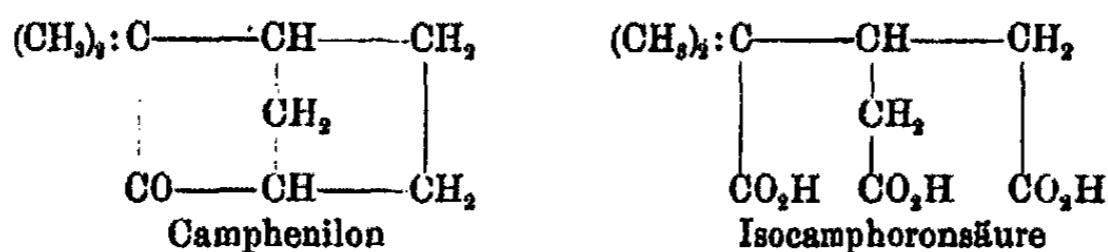
Gefunden:
23,80 ccm.

Wie zu erwarten, ist die Säure optisch inaktiv. Ihre Silber-, Kupfer- und Blei-Salze sind schwer löslich.

Die von Tiemann und Semmler¹⁾ für Isocamphoronsäure vorgeschlagene Formel kann nach der Synthese von Perkin jun. und Thorpe²⁾ als endgültig bewiesen gelten.

Andererseits muß nach der Darstellung des Camphenilons durch trockene Destillation des Bleisalzes der von P. Lipp³⁾ synthetisierten Camphencamphersäure (Komppa und Hintikka)⁴⁾ die Frage nach der Struktur dieses bicyclischen Ketons als völlig geklärt betrachtet werden.

Die von uns beschriebene Darstellung von Isocamphoronsäure aus Camphenilon steht in vollem Einklange mit beiden heutzutage allgemein angenommenen Formeln für diese Verbindungen:



Es bildet sich hier wahrscheinlich in erster Phase das tertiäre α -Nitroketon, das dann hydrolysiert wird und darauf weitere Oxydation erfährt.

Zum Schluß ist zu bemerken, daß vor dieser unserer Untersuchung nur Oxalsäure als Oxydationsprodukt des Camphenilons gefaßt worden war⁵⁾.

¹⁾ Ber. 28, 1352 (1895).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 897 (1899).

³⁾ Ber. 47, 871 (1914).

⁴⁾ Ber. 47, 1550 (1914).

⁵⁾ G. Wagner, Journ. russ. chem. Ges. 29, 126 (1897). Vgl. auch Jagelki, Ber. 32, 1498 (1899); Moycho und Zienkowsky, Ann. Chem. 340, 55 (1905).

4. Über den Mechanismus der Chamäleonwirkung auf ungesättigte Verbindungen.

Von

S. Nametkin.

(Eingegangen am 8. November 1923.)

Nach der Anschauung von A. Eltekoff lagern sich bei der Oxydation der ungesättigten Verbindungen entweder ein oder zwei Sauerstoffatome an die Doppelbindung an.¹⁾ Im ersten Falle bildet sich zunächst ein Oxyd, das bei der nacheinander folgenden Hydratation und Dehydratation einen Aldehyd oder ein Keton liefert. Im zweiten Falle zerfällt das Molekül an der Stelle der Doppelbindung; und zwar ist dies die Hauptrichtung der Reaktion. Eltekoffs Ansicht über den Oxydationsprozeß schloß sich A. Saytzeff auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen über die Oxydation der ungesättigten Säuren an.²⁾

Dies Reaktionsschema wurde durch spätere Untersuchungen nicht bestätigt. Die von G. Wagner³⁾ angestellten Versuche zur Oxydation von Äthylen, Isopropyläthylen und Diallyl mittels einprozentiger Permanganatlösung zeigten, daß dabei keine Oxydbildung stattfindet. Dieses Resultat konnte nicht auf die darauffolgende Hydratation zurückgeführt werden, denn die Oxyde dieser Kohlenwasserstoffe lassen sich durchweg nur schwer hydratisieren; somit können die Oxyde nicht als primäre Oxydationsprodukte betrachtet werden. Es muß ferner als ein großes Verdienst von G. Wagner erachtet werden,

¹⁾ Die Angaben über Molekularumlagerungen. Russ. Charkow 1884. Die früheren Ansichten über diese Frage: O. u. F. Zeidler, Ann. Chem. 197, 248 (1879); A. Butleroff, Journ. russ. chem. Ges. 9, 58 (1877); 14, 199 (1882); Tiemann, Ber. 11, 665 (1878).

²⁾ Dies. Journ. [2] 31, 541 (1885); 33, 300 (1886); 35, 369 (1887); 37, 282 (1888); 39, 65, 334, 339; 40, 243 (1889).

³⁾ Ber. 21, 1230, 3343, 3347, 3356 (1888).

daß er folgende Tatsachen feststellte: 1. α -Glykole sind die primären Produkte der Permanganatwirkung auf ungesättigte Verbindungen, und 2. der Zerfall der ungesättigten Verbindungen an Stelle der Doppelbindung ist ein Resultat der weiteren Oxydation der entstandenen Glykole.

So überzeugend die von G. Wagner bei Einwirkung von Permanganat auf Äthylen, seine Homologe und andere kompliziertere Verbindungen (Terpene usw.) gewonnenen Resultate auch sind, so kann doch nach Meinung anderer Autoren die Frage der Oxydbildung bei dieser Reaktion noch nicht in vereinendem Sinne entschieden werden.¹⁾ Jedoch verfügen wir jetzt über ein großes experimentelles Material, das die Frage gründlich und endgültig zu entscheiden erlaubt. Ich spreche von den α -Glykolen, die man aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen nach zwei verschiedenen Methoden gewinnen kann, nämlich 1. bei der Hydratation der entsprechenden α -Oxyde, und 2. unmittelbar bei der Oxydation mittels Permanganatlösung.

Bildet sich bei dieser Oxydation als Zwischenprodukt ein α -Oxyd, so ist es klar, daß dabei dasselbe Glykol wie bei Hydratation des α -Oxyds gewonnen werden muß. Die Tabelle (S. 48) zeigt, daß tatsächlich bei diesen Reaktionen zwei verschiedene Glykole entstehen. Daraus ist ersichtlich, daß sich die Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe oder überhaupt der ungesättigten Verbindungen mittels Permanganat ohne Bildung des α -Oxyds als Zwischenprodukt vollzieht.

Unter I. sind in dieser Tabelle die Schmelzpunkte der aus den entsprechenden α -Oxyden erhaltenen Glykole angegeben; der Bildungsart nach sind dies offenbar die cis-Glykole.

Unter II. sind die Schmelzpunkte der bei der Einwirkung von Permanganat auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe unmittelbar erhaltenen Glykole angeführt. In denjenigen Fällen (Nummer 1—4), wo nur zwei stereoisomere Glykole von der

¹⁾ Vgl. z. B.: Kondakoff, *diss. Journ.* [2] 59, 287 (1899); A. Werner, *Lehrbuch der Stereochemie* S. 204; P. Pfeiffer, *Ph. Ch.* 48, 54 (1904); N. Prileschajeff, *Organische Peroxyde und ihre Anwendung zur Oxydation der ungesättigten Verbindungen.* Russ. Warschau 1912, S. 64 bis 66 usw.

Schmelzpunkte der stereoisomeren Glykole.

Nomenklatur der Glykole		I.	II.	Autoren
1	1,2-Cyclohexandiole . .	104°	99-100°	Brunel ¹⁾
2	1,1,2-Methyl-cyclohexandiole	84°	67°	S. Nametkin u. A. Jarzeff ²⁾
3	1,1,2,2-Dimethyl-cyclohexandiole	92-92,5°	88-89°	O. Wallach ³⁾ , N. Prileschajeff ⁴⁾ , O. Wallach ⁵⁾
4	1,1,2-Phenyl-cyclohexandiole	95°	fl.	S. Nametkin u. N. Iwanoff ⁶⁾
5	1,4,5-Methyl-cyclohexandiole	68-64°	35-37°	S. Nametkin u. L. Brüssoff ⁷⁾
6	1,4,4,5-Dimethyl-cyclohexandiole	88-89°	77°	S. Nametkin u. L. Brüssoff ⁸⁾ , O. Wallach ⁹⁾
7	1,4,4,5-Methyl-äthyl-cyclohexandiole	82°	76-77°	S. Nametkin u. L. Brüssoff ¹⁰⁾ , O. Wallach ¹¹⁾

betreffenden Struktur (cis- und trans-) theoretisch möglich sind, muß dann offenbar das stereoisomere Glykol der Kolumne II als trans-Glykol betrachtet werden. In den komplizierter liegenden Fällen (5—7) kann man sich für jede cis- und trans-Konfiguration nicht nur eine, sondern zwei stereoisomere Formen vorstellen. In diesen Fällen kann die Frage nach der Konfiguration der Glykole, die bei der Behandlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Permanganat erhalten werden, nur nach Analogie mit den einfacheren Fällen (1—4) entschieden werden. Wir nehmen also an, daß alle Glykole, deren Schmelzpunkte unter II angegeben sind, trans-Glykole sind.¹²⁾

Aber dieselbe Angabe der Kolumne II werfen einiges Licht auf eine andere Seite der in Frage stehenden Reaktion,

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 6, 245 282 (1905).

²⁾ Ber. 56, 1803 (1923).

³⁾ Ann. Chem. 359, 299 (1908).

⁴⁾ Journ. russ. chem. Ges. 42, 1411 (1910).

⁵⁾ Ann. Chem. 396, 264 (1913).

⁶⁾ Ber. 56, 1805 (1923). ⁷⁾ Ber. 56, 1807 (1923).

⁸⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen.

⁹⁾ Ann. Chem. 396, 265 (1913).

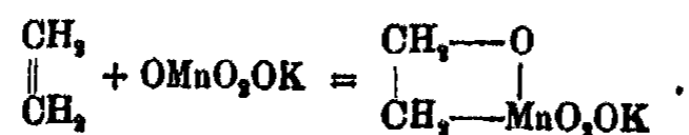
¹⁰⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen.

¹¹⁾ Ann. Chem. 396, 281 (1913).

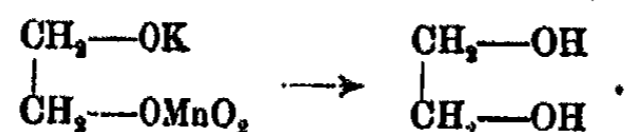
¹²⁾ Vgl. aber J. Böseken, Ber. 56, 2409 (1923).

nämlich auf die ersten Stadien der Chamäleonwirkung auf ungesättigte Verbindungen, die sich bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse nach der Lösung durch das Experiment entziehen.

Lwoff¹⁾ war der erste, der auf diese wichtige Frage aufmerksam machte und ein Schema der Permanganatwirkung auf ungesättigte Verbindungen vorschlug. Dieses Schema wurde bald darauf von G. Wagner²⁾ wesentlich verbessert. Ohne auf Einzelheiten genauer einzugehen, begnügen wir uns damit zu betonen, daß diese beiden Schemata auf die ganz richtige Voraussetzung gegründet sind, daß als erste Stufe der erwähnten Reaktion die Bildung einer additionellen Verbindung des Oxydationsmittels (KMnO₄) mit dem ungesättigten Stoffe (z. B. Äthylen usw.) anzunehmen ist. Diese erste Phase der Reaktion verläuft nach G. Wagner entsprechend der Gleichung:



Das Additionsprodukt wandelt sich nachher in ein Glykolat um, welches letzteres mit Wasser ein Glykol gibt:

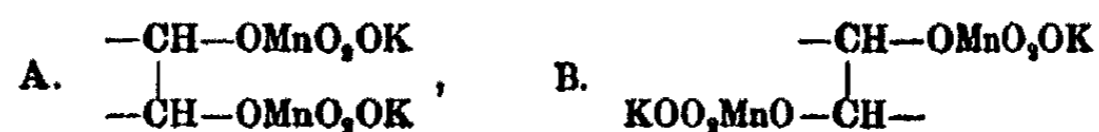


Aber auch dieses Schema der oxydierenden Wirkung des Permanganats auf ungesättigte Verbindungen kann heutzutage nicht mehr aufrecht erhalten werden. Nehmen wir auch die unwahrscheinliche Bildung des zusammengesetzten heterocyclischen Systems nach G. Wagner in Kauf, so fällt uns doch eine Eigenheit dieses Schemas auf: es ist klar, daß infolge der weiteren, oben formulierten Umwandlungen hierbei nur ein plansymmetrisches oder cis-Glykol erhalten werden könnte. Wir beobachten aber, daß bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffes mit einer alicyclischen Doppelbindung mittels Permanganat ein trans- und nicht ein cis-Glykol gewonnen wird; das Schema dieser Reaktion muß also abgeändert werden.

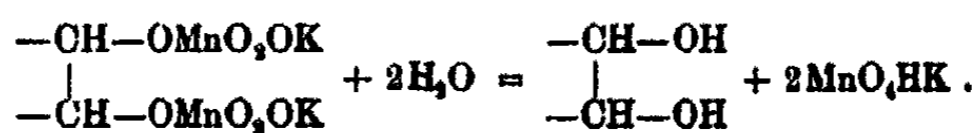
¹⁾ Journ. russ. Chem. Ges. 21, 350 (1889).

²⁾ Journ. russ. Chem. Ges. 27, 219 (1895).

Nehmen wir an, daß auf ein Molekül der ungesättigten Verbindung gleichzeitig nicht ein, sondern zwei Moleküle KMnO_4 wirken. Ohne die Frage nach dem sterischen Mechanismus dieser Reaktion zu berühren, ist es leicht einzusehen, daß nunmehr die Moleküle des Oxydationsmittels entweder die cis-(A) oder die trans-(B)-Lage einnehmen können und wir erhalten etwa folgende additionelle Verbindungen:



Durch die Einwirkung von Wasser spaltet sich jedes dieser Produkte in saures Kaliummanganat und Glykol; zum Beispiel:



Aus der Farbenveränderung der wäßrigen Lösung kann man schließen, daß in der Tat bei der Oxydation organischer Verbindungen in alkalischer Lösung ein Salz der Mangansäure entsteht. Dank der großen Unbeständigkeit der Lösungen dieses Salzes erfolgt jedoch bald ein sekundärer Prozeß, der zur Abscheidung von Mangandioxyd führt:



Dies von uns vorgeschlagene Schema des Mechanismus der Chamäleonwirkung kann ebensogut zur Erklärung der cis-, wie der trans-Anlagerungen der Hydroxyle angewendet werden. Darin liegt der wesentliche Unterschied und der Vorzug vor dem Wagnerschen Schema; beweisen doch die Tatsachen, daß die Anlagerung an die Doppelbindung bei dieser Reaktion in beiden Richtungen stattfinden kann, d. h. sowohl in cis-Richtung (bei dem klassischen Beispiel der Fumar- und Maleinsäureoxydation), wie auch in trans-Richtung (der obenerwähnten Oxydation der Naphtylene mittels Permanganatlösung).

Es erübrigt nur noch einige Worte zur Aufklärung der Frage vom Standpunkte der Stereochemie aus hinzuzufügen.

Sieht man davon ab, wie die einzelnen Phasen der Oxydation der ungesättigten Verbindungen mittels Permanganat verlaufen, so kann als festgestellt gelten, daß die erste faß-

bare Phase dieser Reaktion — die Bildung der α -Glykole — als ein Resultat der Anlagerung zweier Hydroxyle an die Doppelbindung zu betrachten ist. Bei den ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffen führt diese Anlagerung, wie wir wissen, zur trans-Glykolbildung und muß darum nach dem Typus der trans-Anlagerungen verlaufen. Wir haben also eine neue Gruppe der Anlagerungsreaktionen, die in die klassische Stereochemie von van't Hoff und J. Wislicenus nicht hineinpassen, worauf schon vor 35 Jahren A. Michael aufmerksam gemacht hat.¹⁾

Unser Beispiel der trans-Anlagerung ist deshalb von so großem Interesse, weil die Reaktion hier unter solchen Bedingungen verläuft, die jede sekundäre Umlagerung ausschließen; sie kann daher nur erklärt werden, wenn man die Grundlagen der klassischen Stereochemie aufgibt. Die einfachste Erklärung des stereochemischen Mechanismus dieser Reaktion, wie auch anderer Fälle von trans-Anlagerung, gibt das stereochemische System von A. Werner.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 1 (1888); 40, 29 (1889); 46, 209, 381 (1892); 52, 289 (1895); 75, 112 (1907).

**Untersuchungen
über die Darstellung des Nickelkatalysators und
seine reduktionskatalytische Wirksamkeit.**

Von

Ulrich Lietz.

(Eingegangen am 4. Februar 1924.)

Darstellung des Nickelkatalysators.¹⁾ Die Darstellung des Nickelkatalysators erfolgt in drei Stufen: 1. Fällung einer Nickelsulfatlösung mit Sodalösung, 2. Trocknen des Niederschlages, 3. Reduktion des basischen Nickelcarbonats zu Nickelmetall.

1. Fällung. Für die Beschaffenheit des erhaltenen Niederschlages sind die Konzentrationen der Lösungen und die Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wird, von Bedeutung. Der Einfluß der Konzentration tritt gegenüber dem der Temperatur vollständig zurück. Die Fällung wurde in 3—5 Prozent Nickelsulfatlösung ausgeführt und zwar 1. bei Zimmertemperatur und 2. mit siedenden Lösungen. Die erhaltenen Niederschläge wurden abgesaugt und sorgfältig ausgewaschen, bis Bariumchlorid keinen Niederschlag mehr gab.

2. Das Trocknen. Das Trocknen des erhaltenen Niederschlages kann a) im Trockenschrank, b) an der Luft und c) im Vakuum erfolgen. Gleichartig gefällte Niederschläge besitzen nach verschiedener Art der Trocknung einen verschiedenen Gehalt an Hydratwasser.

Die Tabelle I zeigt, daß der aus Versuch 1 erhaltene Niederschlag den höchsten Gehalt an Nickel besitzt und der aus Versuch 2 den geringsten. Ein Nickelcarbonat von der Formel NiCO_3 enthält 49,4% Nickel. Diese Zahl ist in Versuch 1 um 4,6% überschritten. Es liegt hier also bereits ein

¹⁾ Vgl. Kelber, Ber. 49, 55 (1916); Ergänzung durch private Mitteilung.

Gemisch aus Nickelcarbonat und Nickelhydroxyd vor. Die feinste Verteilung besitzt der in Versuch 4 hergestellte Niederschlag. Er ist in einem Vakuum von 0,1 mm Quecksilber getrocknet. Der nach der Fällung abgesaugte Niederschlag hängt fest zusammen. Im Vakuum bläht er sich auf. Berührt man ihn, so zerfällt er zu feinem Staub. Dieser Niederschlag besitzt die größte Oberfläche.

Tabelle I.

Laufende Nr.	Fällungstemp.	Art der Trocknung	% Ni im erhaltenen bas. Ni-Carbonat	Bezeichnung d. Katalysators, welcher durch Reduktion aus dem bas. Ni-Carbonat erhalten wurde
1	~110°	an der Luft	54	I
2	~ 18°	an der Luft	89	II
3	~ 18°	von Zeit zu Zeit aus der Ölpumpe ausgepumpt . . .	42	III
4	~ 18°	bei ständig laufender Ölpumpe (0,1 mm Hg). . .	41,5	IV
5	~ 35°	an der Luft	48,5	V
6	~ 18°	im Trockenschrank (80°) . .	47,5	VI

3. Reduktion. a) Reduktion im Rohr. Die Reduktion des basischen Nickelcarbonats wurde im Rohr bei einer Temperatur von etwa 300° ausgeführt. Es wurde im Kohlendioxidstrom auf 300° erwärmt, dann Wasserstoff durchgeleitet. Es traten zu Beginn der Reduktion verschiedene Färbungen der Substanz auf. Die gelblichbraune Masse wurde schwarz, ganz kurz darauf wieder gelblichbraun und dann endgültig schwarz. Diese Erscheinung konnte nicht bei jedem Versuch beobachtet werden. Ob es sich hier um die Bildung verschiedener Oxyde des Nickels handelt, oder um eine Reaktion zwischen Kohlendioxid, Wasserstoff und bereits reduziertem Nickel, ist nicht festgestellt. Nach beendeter Reduktion ließ ich im Wasserstoffstrom erkalten und leitete eine halbe Stunde Kohlendioxid aus einer Bombe über den Katalysator.

b) Reduktion in der Ente selbst: Um die Einwirkung von Kohlendioxid und Luft auf den Katalysator zu vermeiden,

wurden die Reduktionen des basischen Nickelcarbonats in der Ente selbst ausgeführt. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 30 Prozent. Natronlauge an Nickelelektroden hergestellt. Zur vollständigen Beseitigung des Sauerstoffs war ein Rohr mit Pd-Asbest vorgeschaltet. Die Wirksamkeit der Katalysatoren ergab sich aus der Wasserstoffaufnahme durch zimtsaures Natrium in wäßriger Lösung von 5 zu 5 Minuten.

Einfluß der Art der Fällung und Trocknung auf die Aktivität des Katalysators.

Tabelle II.

Lfd. Nr.	g Ni	Katalysator	Reduktionsdauer in Minuten	Reduktionstemperatur	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten				
1	0,5	I	35	195—230°	26,8	24,8	20,4	23,8	17,2
2	0,5	IV	30	290°	60,0	38,0	27,6	2,0	1,0
3	0,1	I	35	260°	3,6	3,6	4,6	3,8	2,8
4	0,1	IV	25	210—300°	6,6	7,2	7,2	7,5	7,4
5	0,5	II	180	305—315°	21,6	25,0	21,8	20,6	17,2
6	0,5	III	180	310—325°	22,0	25,0	27,0	29,4	27,8

In der Tabelle II sind immer zwei zu vergleichende Versuche zusammengestellt, die mit gleichen Nickelmengen, ungefähr gleicher Reduktionsdauer und Reduktionstemperatur durchgeführt sind. Die römischen Zahlen in der Spalte unter Katalysator bezeichnen die Art der Fällung und Trocknung, welche aus Tabelle I zu ersehen ist.

Die Zahlen für die Wasserstoffaufnahme sind bei Katalysator IV weitaus am größten. Er ist etwa doppelt so wirksam wie Katalysator I. Die Katalysatoren II und III sind in ihrer Wirksamkeit für die ersten 10 Minuten gleich. Später zeigt sich Katalysator III überlegen. Die Oberflächenbeschaffenheit eines Katalysators ist also von größter Bedeutung für seine Wirksamkeit. Es kommt darauf an, einen Katalysator mit möglichst großer Oberfläche herzustellen. Dieses ist bei reinen Nickelkatalysatoren durch Trocknung im Vakuum möglich, ein Verfahren, das bisher in der Literatur noch nicht an-

geführt ist. Katalysator I und IV unterscheiden sich nach der Hydrierung schon durch ihr Aussehen. Katalysator I ist während des Schüttelns in der ganzen Flüssigkeit sehr fein verteilt. Die Farbe der Flüssigkeit erscheint dunkel. Trotzdem hat er eine geringe Wirksamkeit, weil jedes einzelne Teilchen eine kompakte Masse darstellt, deren Oberfläche natürlich nur klein ist. Katalysator IV ist zu dicken Flocken zusammengeballt, welche aber eine sehr große Oberfläche besitzen und deshalb auch eine hohe Wirksamkeit.

Reduktionsdauer und katalytische Wirksamkeit des Nickels.

Tabelle III.

Lfd. Nr.	Katalysator	Reduktionsdauer in Minuten	Reduktions-temperatur	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten							
				1	2	3	4	5	6	7	8
1	II	180	310°	21,6	25,0	21,8	20,6	17,2	13,0	10,2	2,0
2	II	20	310°	26,5	25,0	23,6	24,8	20,0	12,4		
3	IV	180	300°	42,4	40,0	33,8	3,8	0,6			
4	IV	70	290°	46,0	37,1	21,0					
5	IV	30	290°	60,0	38,0	27,6	2,0	1,0			

Je länger das gebildete Nickelmetall einer Temperatur von etwa 300° ausgesetzt ist, um so mehr sintert die Oberfläche des Metalls zusammen, um so geringer ist die Aktivität des gebildeten Katalysators. Es muß sich empirisch die Reduktionsdauer finden lassen, die für eine bestimmte Menge basischen Nickelcarbonats bei einer Temperatur von etwa 300° den aktivsten Katalysator ergibt. Die ermittelte Reduktionsdauer hängt von der gebrauchten Apparatur ab.

Nickelcarbonylbildung.

Um nachzuweisen, daß bei der Reduktion Nickelmetall entsteht, und zwar nicht nur in Spuren, sind Reduktionen von basischem Nickelcarbonat, in der Ente, ganz analog denen, die zur Herstellung der verwandten Katalysatoren dienen, durchgeführt. Der Wasserstoff in der Ente wurde durch reines Kohlenoxyd verdrängt. Selbst bei einer Temperatur von 24,5° C

trat nach etwa 3 Minuten im vorgeschalteten Glührohr ein starker Nickelspiegel auf.

Beuteln des Katalysators vor dem Gebrauch.

Kelber stellt seine Katalysatoren im allgemeinen so her, daß er nach der Reduktion 20 Minuten Kohlendioxyd darüber leitet und so die pyrophoren Eigenschaften des Katalysators beseitigt. Diese Art der Herstellung hat gegenüber der Reduktion des basischen Nickelcarbonats in der Ente selbst den großen Vorteil, daß man den Katalysator vor seinem Gebrauch beuteln und damit die Wirkung auf das Dreifache erhöhen kann, wie folgende Tabelle IV zeigt.

Tabelle IV.

Lfd. Nr.	g Ni	Reduktionsdauer in Minuten	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten							
			14,9	14,9	18,4	18,2	11,8	11,4	7,2	6,4
1	0,5	180	14,9	14,9	18,4	18,2	11,8	11,4	7,2	6,4
2	0,5	180	46,4	43,6	40,0	17,6	8,0			

Versuch 1: Basisches Nickelcarbonat, welches 0,5 g Nickel enthält (Katalysator III), ist 3 Stunden bei 310° in der Ente reduziert. Versuch 2: Dieselbe Menge basischen Nickelcarbonats wurde 3 Stunden im Rohr bei 310° reduziert, erkaltete im Wasserstoffstrom. Dann wurde 30 Minuten lang Kohlendioxyd darüber geleitet. Vor dem Gebrauch wurde der Katalysator durch feinste Seidengaze gebeutelt. Trotz mancher Versuche ist es nicht gelungen, den Versuch 2 zu wiederholen. Durch die Einwirkung der Luft beim Beuteln des Katalysators wird er unwirksam. Beuteln in Kohlendioxydatmosphäre wäre vielleicht eine Lösung.

Die Giftwirkung von unreinem Kohlendioxyd.

Tabelle V.

Lfd. Nr.	g Ni	Reduktionsdauer in Minuten	Reduktions-temperatur	Wasserstoffaufnahme von 5 zu 5 Minuten			
				31,6	27,8	25,2	—
1	0,5	25	275°	31,6	27,8	25,2	—
2	0,5	25	280°	16,0	16,6	15,6	10,8

Tabelle V, Versuch I: Basisches Nickelcarbonat, welches 0,5 g Nickel enthält (Katalysator IV) wurde 25 Minuten bei 275° in der Ente reduziert. Versuch 2: Die gleiche Menge desselben Ausgangsmaterials wurde unter denselben Verhältnissen reduziert, nur wurde nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom 30 Minuten Kohlendioxyd darüber geleitet. Das Kohlendioxyd wurde wieder durch Wasserstoff verdrängt. Die Wirksamkeit des Katalysators wird durch das unreine Kohlendioxyd fast auf die Hälfte herabgesetzt.

Tabelle VI.

Lfd. Nr.	g Ni	Wasserstoffaufnahme von Minute zu Minute								H ₂ -Aufnahme in 6 Min.	Absorbiertes Gas
1a	0,2	2,9	3,6	2,9	3,7	3,4	3,4	—	—	19,9	—
1b	0,2	2,7	3,3	3,2	3,2	3,0	3,2	—	—	18,6	—
2a	0,1	2,0	1,8	2,0	2,2	2,0	1,8	2,2	2,0	11,8	—
2b	0,1	2,3	2,1	2,0	2,4	2,6	2,2	2,2	2,3	13,6	—
3	0,1	1,6	1,8	1,8	1,4	1,8	1,4	1,4	1,6	(18,0) 9,6	—
4	0,096	2,0	1,8	1,8	1,8	1,6	1,8	1,8	1,6	(9,2) 10,0	CO
5	0,096	1,9	1,8	2,0	2,0	1,8	2,0	—	—	11,5	O ₂
6	0,096	1,4	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2	2,0	2,0	12,2	CO + O ₂

• Tabelle VI. Für die Durchführung der weiteren Versuchsreihen sind zunächst Normalversuche 1 und 2 durchgeführt worden mit 0,1 und 0,2 g Nickel (Katalysator IV). Die für die weiteren Versuche benutzten Katalysatoren sind in analoger Weise dargestellt, so daß die erhaltenen Wasserstoffaufnahmen miteinander verglichen werden können. Die Ablesung des Wasserstoffvolumens erfolgte für diese Versuche jede Minute. Die beseitigten Verunreinigungen sind in der letzten Spalte angegeben. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß reines Kohlendioxyd keine Giftwirkung ausübt.

Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Veränderung der angewandten Nickelmenge.

Es sind 3 Versuchsreihen angeführt: 1—5 mit Katalysator I, 6—9 mit Katalysator IV und 10—11 mit Trägerkatalysatoren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der angewandten Nickelmenge. Am wenigsten deutlich ist das

Ergebnis aus der Versuchsreihe mit Katalysator IV zu ersehen, da dieser sehr wirksame Katalysator gegen Giftwirkungen und Temperatureinflüsse sehr empfindlich ist.

Tabelle VII.

Lfd. Nr.	g Ni	Reduktionsdauer	Reduktions-temperatur	Wasserstoffaufnahme von Minute zu Minute								Katalysator
				1	2	3	4	5	6	7	8	
1	0,1	35	260°	3,6	3,6	4,6	3,8	2,8	3,2	3,2	I	
2	0,2	35	265°	6,8	6,6	9,6	11,1	8,0	7,8	8,2		
3	0,3	35	300°	13,2	11,6	12,6	10,8	11,0	13,2			
4	0,4	35	200—287°	16,0	13,8	13,2	13,0	11,6	12,8			
5	0,5	35	195—280°	26,8	24,8	20,4	23,8	17,2				
6	0,1	20	300°	5,8	9,0	7,6	7,2	8,4		IV		
7	0,2	25	320°	18,4	21,8	21,8	20,8	16,1				
8	0,3	25	320°	25,6	28,4	26,6	22,6	18,0				
9	0,4	20	300°	40,0	40,0	31,0						
10	0,5	180	415°	26,8	25,8	24,2	23,0			Nickel auf Träger		
11	1,0	180	450°	49,6	51,2	13,4	41,0					

Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Schüttelgeschwindigkeit.

Tabelle VIII.

Lfd. Nr.	Wasserstoffaufnahmen							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	27,8	27,6	27,4	26,0	31,0	29,0	25,8	17,0
	240/Min.	216	210	194	330	242	230	216
2	35,0	34,6	33,4	40,0	35,2	28,0	18,2	
	208/Min.	200	200	324	234	238	226	
3	6,0	6,2	6,0	8,6	8,8	8,6		
	140/Min.	140	140	280	280	280		
4	24,6	20,6	22,4	27,8	6,6	0,4		
	200/Min.	162	174	240	230			
5	21,0	46,0	37,4					

In der Tabelle VIII sind für 5 Versuche die Wasserstoffaufnahmen und darunter die Schüttelgeschwindigkeit pro Mi-

Darst. u. Eigensch. des Nickelkatalysators. 59

nute angegeben. Versuch 5 zeigt nur qualitativ, wie stark sich die Wasserstoffaufnahme mit der Schüttelgeschwindigkeit steigern läßt. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verdoppelung der Schüttelgeschwindigkeit beträgt etwa das 1,48fache des ursprünglichen Wertes. Wir haben es also bei dieser heterogenen Katalyse eines Systems aus 3 Phasen mit einem Diffusionsvorgang zu tun. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird demnach durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs oder des zimtsauren Natriums zum Katalysator bestimmt.

Einwirkung der Änderung der Konzentration des zimtsauren Natriums auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle IX.

Lfd. Nr.	n	Wasserstoffaufnahme von Minute zu Minute, bzw. von 5 zu 5 Minuten							
1a	0,2	29,4 234/Min.	33,0 286	32,8 240	27,4	30,8 240	27,4 228	21,6 234	
1b	0,2	25,4 234/Min.	25,2 236	25,8	26,6 224	25,6 222	23,8 224	23,2 222	20,0 200
2a	0,2	29,0 250/Min.	36,2	37,6 246	32,4 282	39,6 236			
2b	0,1	32,6 240/Min.	32,0 228	28,8 224					
3a	0,1	25,6	28,4	26,6	22,6	18,0			
3b	0,1	28,2	28,0	26,0	22,5	10,9			
3c	0,2	21,6	22,6	23,0	21,8	20,8	20,0		
4a	0,1	25,6 250/Min.	29,0 210	26,2 200	22,8 240				
4b	0,2	27,2 214/Min.	23,2	23,6 184	32,8 198	32,2 186	34,2 192	34,6 238	
4c	0,1	38,6 250/Min.	36,8 222	34,0 256					
5a	0,1	43,2 284/Min.	44,5 270	27,6 264					
5b	0,2	49,8 272/Min.	49,0 264	48,5 260	45,0 216				
5c	0,1	44,0 254/Min.	42,4 246	33,6 246					

In Tabelle IX Spalte 2 unter „n“ ist die Zahl der Gramm-äquivalente des zimtsauren Natriums, welche in einem Liter

60 U. Lietz: Darst. u. Eigensch. des Nickelkatalysators.

Wasser gelöst sind, angegeben. Unter den Wasserstoffaufnahmen von 5 zu 5 Minuten ist bei fast allen Versuchen die Schüttelgeschwindigkeit pro Minute angegeben, da mit ihr auch die Wasserstoffaufnahme schwankt. Die einzelnen Versuchsreihen sind so durchgeführt, daß, nachdem die erste Lösung fertig hydriert ist, die Flüssigkeit ohne Luftzutritt vorsichtig abgegossen wurde, und dann neue Lösung eingefüllt wurde. Man ersieht aus der Tabelle, daß der Einfluß der Konzentration des zimtsauren Natriums gering ist, daß also die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zum Katalysator bedingt wird.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind kurz zusammengefaßt die folgenden:

1. Die Fällung der Nickelsulfatlösung mit Sodalösung ist mit Lösungen von Zimmertemperatur auszuführen.
2. Die Trocknung des Niederschlages hat in möglichst hohem Vakuum zu erfolgen.
3. Die Reduktionsdauer bei etwa 300° darf, wenn basisches Nickelcarbonat, welches nicht mehr als 0,5 g Nickel enthält, reduziert werden soll, 30 Minuten nicht überschreiten.
4. Die Annahme, daß das Nickelmetall das katalytisch wirksame bei dieser Wasserstoffanlagerung ist, wird durch die Bildung von Nickelcarbonyl bei nur 24,5° C sehr wahrscheinlich.
5. Reines Kohlendioxyd übt keine Giftwirkung aus.
6. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der angewandten Katalysatormenge.
7. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Schüttelgeschwindigkeit ergab, daß die vorliegende Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Diffusionsvorgang zu erklären ist.
8. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffanlagerung an zimtsaures Natrium durch Nickel ist der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zum Katalysator proportional, da die Änderung der Konzentration der Lösung von zimtsaurem Natrium keinen Einfluß auf Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Herrn Prof. Dr. Meigen möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für die erteilten Ratschläge beim Durchsehen dieser Arbeit sagen.

Gießen, August 1923, Physikalisch-Chemisches Institut.

Über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in
kohlensäurehaltigem Wasser unter höheren Kohlen-
dioxyddrucken und über die Eigenschaften solcher
Magnesiumbicarbonatlösungen.

Von

Otto Haehnel.

(Eingegangen am 11. Februar 1924.)

In Übereinstimmung mit den kürzlich bekannt gegebenen Versuchen¹⁾ zur Feststellung der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kohlensäurehaltigem Wasser unter höheren CO_2 -Drucken sind in der vorliegenden Arbeit Löslichkeitsbestimmungen mit Magnesiumcarbonat ausgeführt worden. Die ältere Literatur weist zwar zahlreiche diesbezügliche Angaben auf, sie beschränken sich aber ebenso wie die älteren, die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes betreffenden Zahlen auf verhältnismäßig niedrige Druckgebiete und weichen in der Größe untereinander nicht unerheblich ab.

Nach Merkel²⁾, dessen Feststellungen im Jahre 1867 gemacht worden sind, lösen sich z. B. unter 5 Atm. CO_2 -Druck bei 5° in einem Liter Wasser nur 9,091 g MgCO_3 , während Beckurts³⁾ in der unter demselben Druck bei 20° hergestellten gesättigten Lösung 28,820 g MgCO_3 gefunden hat. Engel und Ville⁴⁾, welche ihre Versuche über den Druckbereich von 1—9 Atmosphären bei einer Temperatur von $19,5^\circ$ ausgedehnt haben, geben für die unter 4,7 Atm. CO_2 -Druck hergestellte gesättigte Lösung einhalbmal so viel an wie Beckurts, nämlich 43,5 g im Liter.

Die auf Prozente umgerechneten Angaben der genannten Forscher sind in der Tabelle I zusammengestellt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 107, 165 (1924).

²⁾ Wagners Jahresbericht der Chemie 13, 213 (1867).

³⁾ Arch. Pharm. 18, 429 (1881).

⁴⁾ Ann. chim. phys. 13, 349 (1888); Compt. rend. 93, 340 (1881).

Tabelle I.

Druck in Atm.	Merkel	Beckurts	Engel und Ville
1	0,181 ‰	0,842 ‰	2,579 ‰
1,5	—	—	—
2	0,184 „	1,999 „	—
2,1	—	—	3,311 „
3	0,746 „	2,346 „	—
3,2	—	—	3,73 „
4	0,903 „	—	—
4,7	—	—	4,35 „
5	0,909 „	2,882 „	—
5,6	—	—	4,62 „
6	1,315 „	—	—
6,2	—	—	4,85 „
7,5	—	—	5,12 „
9	—	—	5,66 „

Löslichkeitsversuche unter 1—56 Atmosphären
CO₂-Druck bei 18° C.

Die zu den vorliegenden Löslichkeitsversuchen benutzte Apparatur ist dieselbe wie die in der Arbeit¹⁾ über die Löslichkeit des Calciumcarbonats unter Versuchsanordnung II beschriebene. In einem Autoklaven von 20 cm Höhe und 8 cm Innendurchmesser, der einen platinenen Einsatz hat, wurde mittels eines innerhalb des Autoklaven angebrachten, kleinen elektrisch betriebenen platinenen Rührers das Ausgangsmaterial in wässriger Aufschlämmung eine Stunde lang in lebhafter Bewegung erhalten. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Absitzen der Flüssigkeit wurde durch das bis fast auf den Boden des Autoklaven hinabreichende platinene Steigerrohr ein Teilbetrag der Lösung zur quantitativen Bestimmung entnommen. Diese einfache Methode konnte angewendet werden, weil die unter hohem Druck hergestellte gesättigte Lösung sich nicht sofort zersetzt, wenn sie durch das Steigerrohr ins Freie gelangt, sondern ihre Konzentration und ihr klares Aussehen noch geraume Zeit unverändert beibehält. Voraussetzung ist hierbei

¹⁾ A. a. O.

allerdings, daß die unter starker Schaumbildung (wie Seifenschaum) hervorsprudelnde Flüssigkeit nur ganz langsam aus dem Autoklaven herausgelassen wird.

Genau ebenso, wie in der genannten früheren Arbeit, wurde mit der Bestimmung bei dem höchsten, überhaupt zu erreichenden CO_2 -Druck begonnen (56 Atm. bei 18°C) und die Werte für die geringeren Drucke ermittelt, indem die unter 56 Atm. hergestellte gesättigte Lösung durch Abströmenlassen eines Teiles Kohlendioxyd einem etwas geringeren Druck ausgesetzt und dann erneut 15 Minuten lang geführt wurde. Die quantitativen Analysen wurden mit entnommenen Teilbeträgen von je 25—30 ccm ausgeführt und erfolgten durch Eindampfen und Glühen im Platintiegel als MgO . Die so erhaltenen und in der Tabelle II zusammengestellten Werte für die Löslich-

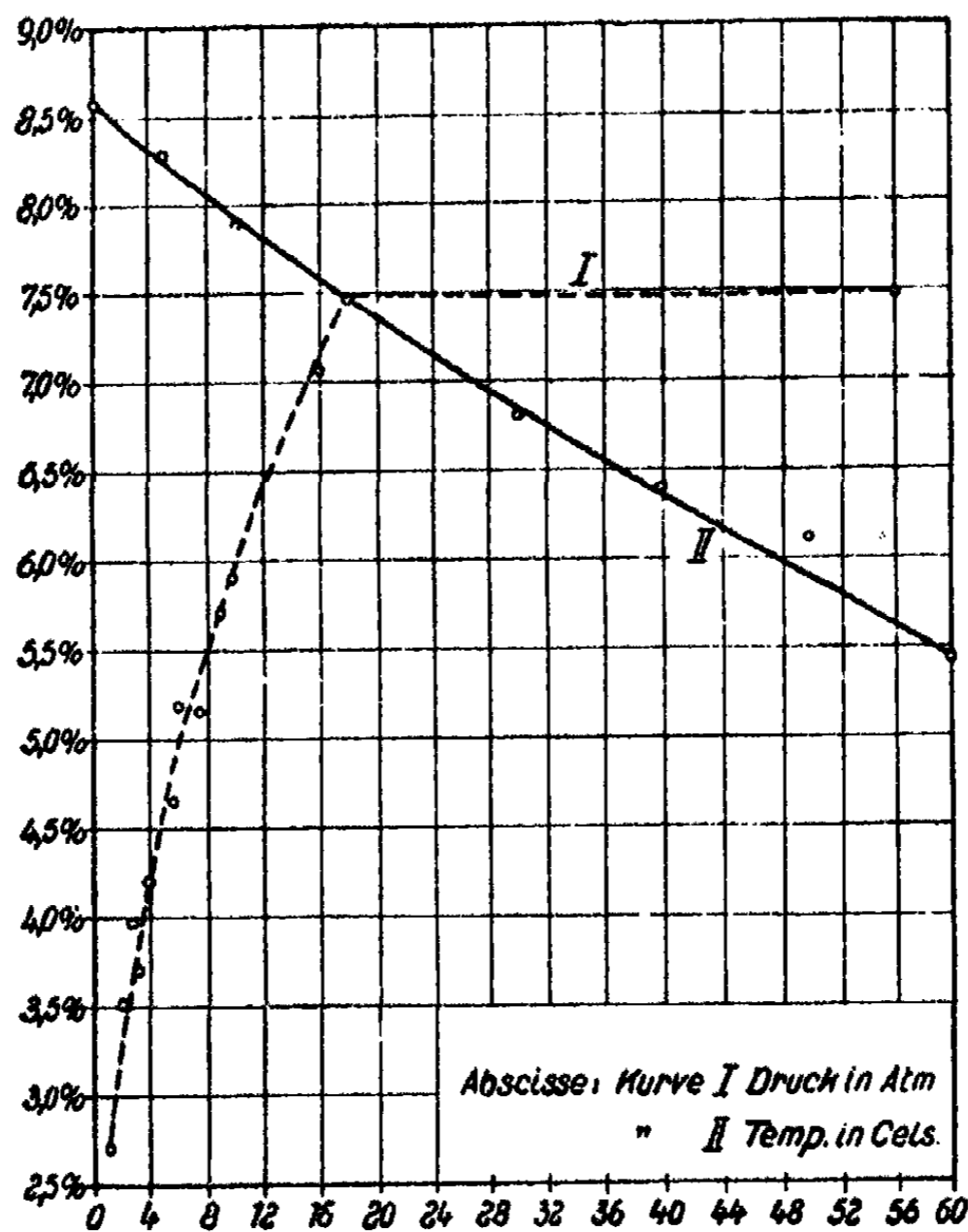
Tabelle II.

Lfd. Nr.	Druck in Atm.	MgCO_3 -Gehalt in % ^{*)}	Temperatur in $^\circ\text{C}$	Bemerkungen
1	56	7,49	18	
2	35	7,49	18	
3	18	7,49	18	
4	16	7,05	18	
5	10	5,90	18	
6	9	5,66	18,7	Engel u. Ville
7	7,5	5,12	19,5	" "
8	5,6	4,62	19,2	" "
9	4	4,28	18	
10	3,2	3,73	19,7	Engel u. Ville
11	2,5	3,74	18	
12	2	3,50	18	
13	1,5	3,20	19,5	Engel u. Ville
14	1	2,58	19,5	" "

^{*)} angegeben auf Hundert

keit des Magnesiumcarbonats in Wasser unter CO_2 -Drucken, von 10—56 Atm. bei 18°C , passen sich den von Engel und Ville für Drucke zwischen 1 und 9 Atm. ermittelten gut an und bilden mit ihnen zusammen eine Reihe, die graphisch dargestellt eine zunächst ziemlich stark ansteigende, oberhalb von 18 Atm. an aber horizontal verlaufende Kurve ergibt (vgl. Kurve I

der Abbild.). Hiernach wird das Maximum der Löslichkeit unter 18 Atm. erreicht, mit anderen Worten, bei 18° C ist die gesättigte Magnesiumbicarbonatlösung nur beständig, wenn sie sich mindestens unter einem CO₂-Druck von 18 Atm. befindet. Die von Merkel und Beckurts angegebenen Werte sind zu niedrig und aus der Literatur zu streichen.



Nach Engel¹⁾ soll sich die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in Wasser unter den verschiedensten Drucken berechnen lassen nach der Formel:

$$x^{0,363} = 0,0898 \cdot y,$$

worin x den Druck und y die vorhandene Menge Magnesiumcarbonat bezeichnet. In Worten ausgedrückt, besagt die Formel,

¹⁾ Compt. rend. 100, 353, 444 (1885).

daß die bei einer bestimmten Temperatur von kohlensäurehaltigem Wasser gelöste Menge der Kubikwurzel aus dem CO_2 -Druck proportional ist. Die Abweichung der experimentell ermittelten, nicht mit dieser Formel übereinstimmenden Werte früherer Forscher führte Engel darauf zurück, daß von basischem Carbonat anstatt von normalem Carbonat oder Magnesiumoxyd ausgegangen worden war. Die Aufnahmefähigkeit des basischen Carbonats für CO_2 ist, wie Engel¹⁾ gezeigt hat, eine erheblich langsamere als die der anderen Ausgangsmaterialien.

In der vorliegenden Arbeit sind Löslichkeitsversuche mit den verschiedensten Ausgangsmaterialien, mit Magnesit von Snarum, künstlichem Magnesiumcarbonat und Magnesiumoxyd ausgeführt worden. Es hat sich dabei ergeben, daß zwar entsprechend der Angabe Engels die zur Sättigung nötige Zeitdauer verschieden ist, aber ein grundsätzlicher Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Ausgangsmaterialien unter hohen CO_2 -Drucken nicht besteht. Die Engelsche Formel ergibt bis 18 Atmosphären leidlich gute Näherungswerte, für höhere Drucke gilt sie natürlich nicht.

Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur.

Beckurts²⁾ sowohl wie Engel und Ville³⁾ haben bereits festgestellt, daß die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in mit CO_2 gesättigtem Wasser bei höherer Temperatur geringer ist als bei niedriger. Die letzteren haben ihre Ermittlungen unter einem CO_2 -Druck von 1 Atm., Beckurts die seinigen unter einem solchen von 5 Atm. ausgeführt, d. h. also unter Verhältnissen, bei denen die Löslichkeit sehr stark vom Partialdruck des Kohlendioxyds beeinflußt wird. Die oben beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats bei 18°C unter CO_2 -Drucken von mehr als 18 Atm. vom Druck unabhängig ist. Es ist daher für erforderlich gehalten worden, die neu auszuführenden Versuche zur Ermittlung der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur unter einem möglichst weit über 18 Atm. liegenden konstanten CO_2 -Druck vorzunehmen. Da die Bestimmungen

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

³⁾ A. a. O.

bei verschiedenen Temperaturen von 0° angefangen bis zu 60° C ausgeführt werden sollten, konnte als konstanter Druck nur ein solcher von höchstens 34,25 Atm. in Frage kommen; es ist dies der höchste Druck, der mit Kohlendioxyd bei 0° erzielt werden kann.¹⁾ Die gewonnenen Ergebnisse sind zusammen mit den von Beckurts und von Engel und Ville angegebenen Werten in der Tabelle III zusammengestellt. Die graphische Darstellung zeigt die Kurve II auf der beigefügten Abbildung. Wie die Tabelle zeigt, verringert sich unter einem konstanten Druck von 34 Atmosphären mit einer Temperatursteigerung von 10 auf 40° C die gelöste Menge von 7,93 auf 6,44 g (auf 100 g Wasser), d. h. um 18,6%, während Beckurts unter 55 Atmosphären Druck bei derselben Temperatursteigerung eine Abnahme der Löslichkeit von 3,54 auf 1,37 g (in 100 g Lösung) festgestellt hat, d. s. 61%. Die mit steigender Temperatur verbundene Abnahme der Löslichkeit des Magnesiumcarbonats unter hohen CO₂-Drucken ist also beträchtlich geringer, als nach den Versuchsergebnissen der älteren Forscher angenommen werden konnte. Die bei 0° C gesättigte Magnesiumcarbonatlösung enthält 8,58, die bei 60° C gesättigte 5,56% auf 100 g Wasser.

Tabelle III.

Temperatur in ° C	MgCO ₂ -Gehalt in %		
	1 Atm. CO ₂ -Druck (Engel u. Ville)	5 Atm. CO ₂ -Druck (Beckurts)	34 Atm. CO ₂ -Druck
0	—	—	8,58
3,5	3,56	—	—
5	—	—	8,32
10	—	3,57	7,93
12	2,65	—	—
15	—	3,28	—
18	2,21	—	7,49
30	1,58	—	6,88
40	1,18	1,37	6,44
50	0,95	—	6,18
60	—	—	5,56

¹⁾ Ann. chim. phys. 10, 394 (1897).

Das zur Ermittlung der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur angewendete Verfahren bestand darin, daß zunächst im Autoklaven bei 0° eine gesättigte Lösung hergestellt und darauf die gesamte Apparatur im Thermostaten langsam erwärmt wurde. Die Temperatur der Lösung wurde unmittelbar nach ihrer Entnahme durch Hineinhalten eines Thermometers ermittelt. Es fiel auf, daß auch die 60° C warme Lösung aus dem Autoklaven klar hervorsprudelte und sich unter Atmosphärendruck noch etwa 10 Sek. lang unzersetzt hielt. Erst nach Ablauf dieser Zeit wurde, nun allerdings sehr stark, krystallwasserhaltiges Magnesiumcarbonat abgeschieden.

Eigenschaften der gesättigten Magnesiumcarbonat- bzw. -bicarbonatlösung.

Bereits von Bineau¹⁾ und später von Soubeiran ist festgestellt worden, daß eine Lösung von Magnesiumcarbonat stets doppelt so viel CO₂ enthält, wie der Formel MgCO₃ entspricht.

Monhaupt²⁾ hat versucht, festes Bicarbonat aus der Lösung durch Ausfällen mit Alkohol zu isolieren, er erhielt aber stets nur wasserhaltiges Monocarbonat von der Zusammensetzung MgCO₃, 3H₂O. Ähnliche Erfahrungen sind auch im Verlauf der vorliegenden Arbeit gemacht worden. Festes Magnesiumbicarbonat konnte aus der Lösung nicht abgeschieden werden, es sind aber analytische Belege beigebracht worden, daß der Bodenkörper, über dem sich die konzentrierte Magnesiumlösung unter den hohen Drucken bildet, aus festem Magnesiumbicarbonat besteht.

Bei den am häufigsten zur Anwendung gelangten Versuchstemperaturen (18° C und darüber) trat allerdings nach Beendigung des Versuches im Augenblick des Ausströmens des Überdruckes aus der Apparatur bzw. beim Öffnen des Autoklaven eine deutlich erkennbare Zersetzung des Bodenkörpers ein, so daß bei seiner Analyse nur die Zusammensetzung MgCO₃, 3H₂O festgestellt werden konnte. Dadurch, daß ein Versuch bei starkem Frostwetter im Freien ausgeführt und

¹⁾ Ann. chim. phys. 51, 301 (1857).

²⁾ Chem.-Ztg. 28, 868 (1904).

die Öffnung des Autoklaven sowie das Abfiltrieren der Lösung vom Bodenkörper bei -5°C vorgenommen wurde, gelang es, eine Substanz von der Zusammensetzung $2,1\text{MgO}$, 3CO_2 zu isolieren. Die nach dem Schema der Elementaranalyse ausgeführte Bestimmung ergab die Werte: $0,8494\text{MgO}$, $1,3262\text{CO}_2$. Eine Feststellung des Wassergehaltes war nicht möglich, da die Substanz wohl durch Pressen zwischen Fließpapier schnell getrocknet, aber nicht im Exsiccator gewichtskonstant gemacht werden konnte. Auch bei -5°C zersetzt sich das feste Magnesiumbicarbonat unter Atmosphärendruck noch ziemlich schnell, wie an dem Blasenwerfen der auf dem Filter befindlichen Substanz zu erkennen war. Wenn auch die mitgeteilte Analyse keinen quantitativen Wert besitzt, so erweist sie jedenfalls das tatsächliche Vorhandensein von festem Magnesiumbicarbonat.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß eine unter höherem Druck hergestellte, konzentrierte Magnesiumbicarbonatlösung ihren Titer nur langsam verändert, wenn sie plötzlich unter Atmosphärendruck gelangt. Da diese Tatsache für zahlreiche geologische Vorgänge eine große Bedeutung hat, ist versucht worden, die Zersetzungsgeschwindigkeit zahlenmäßig festzulegen. Zu diesem Zweck wurden 200ccm einer $7,5\%$ MgCO_3 -Lösung, wie sie bei 18° unter 56Atm. CO_2 -Druck gewonnen worden war, im offenen Becherglas (400ccm) an der Luft stehen gelassen und von Zeit zu Zeit auf ihre Konzentration geprüft. Nach einer Stunde betrug ihr Gehalt an MgCO_3 7% , nach 24 Stunden 5% , und nach Verlauf von drei Wochen $1,13\%$. Mäßiges Schütteln und geringes Erwärmen führten keinen erheblich schnelleren Zerfall herbei. Eine wesentlich längere Haltbarkeit zeigte die Magnesiumbicarbonatlösung unter 1Atm. Druck , wenn die Flüssigkeit nicht mit Luft, sondern mit reinem Kohlendioxyd in Berührung blieb, wie es innerhalb des Autoklaven nach Abströmenlassen des Überdruckes der Fall war. Unter diesen Verhältnissen behielt eine $3,68\%$ MgCO_3 -Lösung ihre Konzentration acht Tage lang unverändert bei.

Es wurden dann noch mit Magnesiumbicarbonatlösungen verschiedenster Konzentration bei 18°C spezifische Gewichtsbestimmungen und elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen, be-

zogen auf die Einheit $\text{cm}^{-1} \text{Ohm}^{-1}$, vorgenommen. Die Kenntnis der Leitfähigkeit solcher Lösungen ist, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, für die Erklärung gewisser elektrischer Vorgänge innerhalb der Erdrinde von Wichtigkeit. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes diente das Aräometer, zur Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen die Wheatstone'sche Brücke mit dem Telephon. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes betrug $0,4242 \text{ cm}^{-1}$. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Lfd. Nr.	MgCO ₃ -Gehalt in %	Mg(HCO ₃) ₂ -Gehalt in %	Spez. Gewicht bei 18° C.	Ohm-Widerstand bei 18°	Leitfähigkeit $\lambda_{18} \cdot 10^6$
1	7,40	13,00	1,104	17	24948
2	6,32	11,58	1,088	17,5	24240
3	4,81	8,34	1,066	18,5	22875
4	3,49	6,05	1,048	21,4	19820
5	2,68	4,65	1,037	23,5	18125
6	2,02	3,51	1,029	27,4	15475
7	1,61	2,79	1,023	31,6	13422
8	1,31	2,28	1,019	37,3	11370
9	1,01	1,76	—	44,7	9487
10	0,80	1,39	—	52,2	8125
11	0,53	0,93	—	75,3	5632
12	0,35	0,61	—	105,9	4005
13	0,26	0,46	—	131,8	3218
14	0,10	0,18	—	232,6	1501
15	0,08	0,14	—	360,2	1178
16	0,04	0,07	—	674,9	628
17	0,016	0,028	—	1475	288
18	0,008	0,014	—	2635	161

Wie die Tabelle zeigt, ist die elektrolytische Leitfähigkeit der Magnesiumbicarbonatlösung eine recht große. Sie gleicht etwa der einer Cadmiumchloridlösung, welche in einer Konzentration von 1:10 nach Grotrian¹⁾ die Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^6 = 24100$ besitzt. Es bestätigt sich hiermit die Annahme

¹⁾ Wied. Ann. 18, 177 (1838).

Gjaldbaeks¹⁾, daß das Magnesiumbicarbonat in seiner Lösung weitgehend dissoziiert ist.

Die verschiedenen Formen des Magnesiumcarbonats.

Das in der Natur vorkommende Magnesiumcarbonat ist meistens wasserfrei. Als solches führt es den Namen Magnesit. Seltener findet es sich mit 3 Molekülen Krystallwasser als Nesquehonit und in wenigen seltenen Fällen als Pentahydrat, dessen Identität mit dem Lansfordit Leitmeier²⁾ nachgewiesen hat. Basische Carbonate verschiedener Zusammensetzung sind bekannt unter den Namen Hydromagnesit, Giorgiosit, Hydrogiobertit, Artinit und Brugnatellit.³⁾ Auf künstlichem Wege sind den Literaturangaben zufolge⁴⁾ hergestellt worden: wasserfreies Magnesiumcarbonat, Hydrate mit 1, 2, 3, $3\frac{3}{4}$, 4 und 5 Mol. Wasser und basische Carbonate sehr verschiedener Zusammensetzung.

Die Existenz einiger dieser künstlichen Carbonate, besonders der mit 4 und $3\frac{3}{4}$ Mol. Wasser, ist umstritten. Es ist daher die günstige Gelegenheit, welche die vorhandene Apparatur bot, benutzt worden, um die Bedingungen, unter denen sich die einzelnen Modifikationen bilden, einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Nach Gjaldbaek⁵⁾, der in einer umfangreichen Arbeit neuerdings die Herstellung verschiedener Magnesiumcarbonate und ihre Umwandlung in einander studiert hat, zeigen die beiden Formen, unter denen das Pentahydrat vorkommt⁴⁾, das tafelförmige und das säulenförmige, dieselbe Löslichkeit und dieselbe Reaktion, sind also wohl als identisch anzusehen. In der vorliegenden Arbeit wurden große Mengen des Pentahydrats dargestellt, indem ein Liter einer konzentrierten Bicarbonatlösung (7,5 % $MgCO_3$) längere Zeit bei 0° an der Luft stehen gelassen wurde. Die mikroskopische Untersuchung (vergr. 1 : 68) des so gewonnenen Pentahydrats ließ große, tafelförmige und säulenförmige Krystalle nebeneinander erkennen, die beide dem monoklinen System

¹⁾ Den Kgl. Vet. og Landbohøjskole, Aarskrift 1921, S. 245.

²⁾ Ztschr. f. Kryst. 47, 114 (1909).

³⁾ Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I, 220 (1912).

⁴⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., Bd. II, Abt. 2, 459 (1900).

⁵⁾ A. a. O.

anzugehören schienen. Die quantitative Untersuchung der im Exsiccator bei 0° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab genau die Zusammensetzung $\text{MgCO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$.

Bei Zimmertemperatur ist das Pentahydrat nicht beständig.

Gjaldbaek gibt an, daß sich das Pentahydrat bei 5,7° in das Trihydrat umlagert, Leitmeier¹⁾ vermutet die Grenze der beiden Entstehungstemperaturen zwischen 6 und 10° und Engel²⁾ endlich hat festgestellt, daß unterhalb 16° das Pentahydrat die beständige Form ist, zwischen 16 und 22° aus der wäßrigen Lösung sich ein Gemisch von Pentahydrat und Trihydrat abscheidet und oberhalb 22° ausschließlich Trihydrat entsteht. Um diese Unstimmigkeit der verschiedenen Angaben aufzuklären, wurden gleiche konzentrierte Bicarbonatlösungen bei 8°, 18° und 25° C im Becherglas zwecks Eindunstung an der Luft stehen gelassen. Die bei 8° abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop sowohl wie bei der quantitativen Analyse als reines Pentahydrat. Dagegen wurden bei 25° C ausschließlich lange Nadeln und sechsseitige Prismen erhalten, welche dem rhombischen System angehörten. Ihre quantitative Zusammensetzung war: $\text{MgCO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. Bei 18° wurde ein unter dem Mikroskop deutlich erkennbares Gemisch von Pentahydrat und Trihydrat erhalten, in welchem die Krystalle des Pentahydrats stark zurücktraten. Die quantitative Analyse ergab die Zusammensetzung: $\text{MgCO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3,8$.

Nach diesen Versuchsergebnissen hat die Engelsche Angabe entschieden mehr Wahrscheinlichkeit für sich als die von Leitmeier und von Gjaldbaek. In Übereinstimmung mit Gjaldbaek wird aber die Existenz krystallographisch definierter Hydrate mit 4 und $3\frac{3}{4}$ Mol. Wasser für sehr zweifelhaft angesehen. Beim Erwärmen der konzentrierten Magnesiumbicarbonatlösung an der Luft erfolgte bei allen Temperaturen zwischen 20 und 90° C die Abscheidung von reinem Trihydrat. Diese Wahrnehmung scheint in Widerspruch mit den Angaben Leitmeiers³⁾ zu stehen, nach denen oberhalb von 60—65° aus der Lösung basisches Carbonat niedergeschlagen wird.

¹⁾ Ztschr. f. Kryst. 47, 114 (1909).

²⁾ Compt. rend. 100, 911 (1885).

³⁾ Neues Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 50, 669 (1916).

Wurde jedoch eine 90° heiße Lösung an der Luft noch weiter erhitzt, so schieden sich basische Carbonate nicht immer gleicher Zusammensetzung aus. Unter dem Mikroskop konnten in den untersuchten Fällen keine deutlichen Krystalle erkannt werden. Schüttet man festes Trihydrat oder Pentahydrat in mindestens 90° heißes Wasser, so gehen beide Carbonate unter Entweichen von Kohlendioxyd in eine der basischen Formen über. Findet jedoch die Erhitzung der Magnesiumbicarbonatlösung oder des festen Trihydrates auf Temperaturen über 90° C, unter einem CO₂-Überdruck statt, so geht, wie die folgenden Versuche gezeigt haben, weder das normale Carbonat in basisches Carbonat über, noch entstehen beständige, der Analyse zugängliche Hydrate des Carbonats mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser.

Festes Trihydrat wurde in größerer Menge (25 g) im Autoklaven unter 30 Atm. CO₂-Druck gesetzt und auf 100° C erwärmt. Nach etwa 1/2 stündigem Erwärmen wurde die Apparatur schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt und das Magnesiumsalz untersucht. Es erwies sich mikroskopisch sowohl wie analytisch als reines Trihydrat. Wollte man annehmen, daß sich vorübergehend basisches Salz gebildet hat, welches beim Abkühlen durch den Kohlensäureüberschuß wieder in normales Carbonat zurückverwandelt worden ist, so hätten sich mindestens noch geringe Mengen des basischen Salzes nachweisen lassen müssen. Dies war aber nicht der Fall. Die Analyse ergab vielmehr genau die Zusammensetzung: MgCO₃, 3H₂O.

Es ist noch zu bemerken, daß beim Erwärmen der konzentrierten Magnesiumbicarbonatlösung an der Luft bei ungefähr 65° stets ein lebhaftes Aufschäumen und Entweichen von CO₂ unter gleichzeitiger Ausscheidung von MgCO₃, 3H₂O einsetzte.

Um die Entstehungsbedingungen für das wasserfreie Magnesiumcarbonat zu ermitteln, wurde lufttrockenes Trihydrat im Autoklaven unter 30 Atm. CO₂-Druck gesetzt und auf verschiedene Temperaturen über 100° erhitzt. Nach Erwärmung auf 130° und nachfolgender schneller Abkühlung des Autoklaven mit Hilfe einer Kältemischung wurde beim Öffnen ein feuchtes Salz vorgefunden, welches die Feuchtigkeit sehr schnell in sich aufnahm und hernach als Trihydrat erkannt wurde. Offenbar

hatte sich vorübergehend das Engelsche¹⁾ reaktionsfähige, wasserfreie Magnesiumcarbonat gebildet. Die Gegenwart von Monohydrat, welches A. Nörsgaard²⁾ beschrieben hat, konnte nicht nachgewiesen werden. Wurde festes Trihydrat im Autoklaven auf 170° erhitzt und wie oben behandelt, so resultierten kleine Rhomboeder des wasserfreien Carbonats, d. h. Magnesit. Auf ganz ähnlichem Wege ist auch Gjaldbaek zu Magnesit gelangt, nachdem es bereits Sénarmont³⁾ vor 70 Jahren gelungen war, Magnesit durch Erhitzen von Natriumcarbonat- und Magnesiumsulfatlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 160–175° darzustellen.

Zusammenfassung.

1. Versuche zur Feststellung der Löslichkeit von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen CO₂-Drucken bei 18° haben ergeben, daß die Löslichkeit mit steigendem Druck zunimmt bis etwa 18 Atm. Oberhalb dieses Druckes bleibt die Löslichkeit konstant. Die gesättigte Lösung enthält 7,49% Magnesiumcarbonat oder 13,00% Magnesiumbicarbonat (auf 100 g Wasser).

2. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Unter einem konstanten CO₂-Druck von 34 Atmosphären verringert eine gesättigte Lösung ihren MgCO₃-Gehalt von 8,58% bei 0° auf 5,56% bei 60° C.

3. In der konzentrierten Lösung ist das Magnesium quantitativ als Bicarbonat enthalten. Eine unter höherem Druck hergestellte, konzentrierte Magnesiumbicarbonatlösung hält sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange. Wird sie auf höhere Temperatur erwärmt, so tritt bei etwa 65° starkes Aufschäumen und Entweichen von Kohlendioxyd ein unter gleichzeitiger Abscheidung von Magnesiumcarbonat-Trihydrat-Krystallen.

4. Festes Magnesiumbicarbonat, welches unter Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig ist,

¹⁾ Compt. rend. 101, 814 (1886); Jahresbericht üb. d. Fortschr. d. Chemie 1, 466 (1885).

²⁾ D. Kgl. danske Vidensk. Selsk. Skr. 2, 67 (1851).

³⁾ Compt. rend. 28, 693 (1849).

besitzt bei -5° eine genügend verlangsamte Zerfallsgeschwindigkeit, um qualitativ nachgewiesen werden zu können.

5. Die Magnesiumbicarbonatlösungen besitzen eine große elektrolytische Leitfähigkeit. Eine 18,00 prozentige Lösung zeigt etwa die gleiche Leitfähigkeit wie eine 10 prozentige Cadmiumchloridlösung. Das Magnesiumbicarbonat ist also in der Lösung weitgehend dissoziiert.

6. Bei den Versuchen, aus der konzentrierten Magnesiumbicarbonatlösung die verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Magnesiumcarbonate abzuscheiden, ist nur die Darstellung des kristallisierten wasserfreien Carbonats, des Trihydrats und des Pentahydrats gelungen. Kristallisiertes Tetrahydrat, Dihydrat und Monohydrat konnten auf dem eingeschlagenen Wege nicht gewonnen werden.

7. Der Umwandlungspunkt zwischen dem Trihydrat und dem Pentahydrat liegt wahrscheinlich, wie Engel angegeben hat, zwischen 16 und 22° , die neueren Literaturangaben, nach denen er bei $5,7^{\circ}$ bzw. zwischen 8 und 10° zu suchen ist, konnten nicht bestätigt werden. Die Umwandlung des Trihydrats in das wasserfreie Carbonat erfolgt nur unter CO_2 -Überdrücken und beginnt bereits bei Temperaturen wenig über 100°C . Aber nur oberhalb von etwa 150°C entsteht Magnesit. Das zwischen 100 und 150°C sich bildende wasserfreie Salz besitzt eine ausgesprochene Neigung, sich in Trihydrat zurückzuverwandeln (Engels reaktionsfähiges Magnesiumcarbonat).

Berlin-Lichterfelde, den 5. Februar 1924.

Über Abkömmlinge des 2,6-Dinitrophenols.

Von

Emil Fromm und Ralf Ebert.

(Eingegangen am 12. März 1924.)

Als Ausgangsmaterial vorliegender Arbeit wurde für Reduktionen und Salzbildungen das rohe, von den Elberfelder Farbenfabriken zur Verfügung gestellte 2,6-Dinitrophenol verwendet. Für die übrigen Versuche wurde das Produkt durch Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei in die siedende Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, gereinigt. Schmp. 63–64°.

Benzoyl-2,6-dinitrophenol,



2 g Dinitrophenol werden in 2 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade gelöst und allmählich mit 5 g Pyridin versetzt. Nach dem Erkalten wird mit Soda und verdünnter Salzsäure gewaschen. Aus Alkohol farblose flache Nadeln. Schmp. 112°.

0,1292 g gaben 0,2575 g CO_2 und 0,0352 g H_2O .

0,1604 g „ 13,8 ccm N bei 19° und 738 mm.

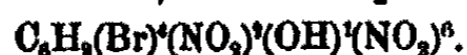
Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_4$:

C	54,2
H	2,8
N	9,7

Gefunden:

54,36%
3,05 „
9,55 „

4-Brom-2,6-dinitrophenol,



Zu 10 g in 100 ccm Alkohol fein verteiltem Dinitrophenol (erhalten durch rasches Abkühlen einer heißen Lösung) tropft man langsam 2,9 ccm Brom ein, erwärmt und fällt mit Wasser. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 78°.

Benzoyl-4-brom-2,6-dinitrophenol,
 $C_6H_3(Br)(NO_2)_2(OCOC_6H_5)^1$.

Aus dem eben genannten Stoff durch Benzoylieren in Pyridin, wie oben beschrieben. Aus Alkohol weiße, gezackte Nadeln. Schmp. 154°.

0,1541 g gaben 0,2420 g CO_2 , 0,0287 g H_2O und 0,0330 g Br.

Berechnet für $C_{13}H_7O_6N_2Br$:		Gefunden:
C	42,5	42,8 %
H	1,9	2,1 „
Br	21,8	21,4 „

4-Brom-2,6-dinitroanisol,
 $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2(Br)(NO_2)^6$.

4 g Silbersalz des 4-Brom-2,6-dinitrophenols werden mit 25—30 ccm Jodmethyl übergossen; der Überschuß an Jodmethyl wird abdestilliert und der Rückstand aus 30 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 88°.

0,1496 g gaben 0,0480 g Br.

Berechnet für $C_7H_5O_3N_2Br$:		Gefunden:
Br	28,88	28,74 %

2,6-Diaminophenol.

15 g Dinitrophenol und 30—33 g granuliertes Zinn werden mit 210 g konzentrierter Salzsäure übergossen, heiß filtriert, im Filtrat das Diaminophenol mit der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure ausgefällt und durch Lösen in wenig warmem Wasser und Fällen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt. Ausbeute 95% der Theorie.

Stuckenberg¹⁾ will durch Zusammenschmelzen des salzsauren 2,6-Diaminophenols mit der berechneten Menge Benzoylchlorid drei verschiedene Benzoylverbindungen erhalten haben, nämlich ein Dibenzoyldiorthodiaminophenol, $C_6H_3NH(COC_6H_5)_2OH$, Schmp. 213°, ein Tribenzoyldiorthodiamidophenol, $C_6H_3NH(COC_6H_5)_2OH.N(COC_6H_5)_2$, Schm. 183 bis 184°, und ein Tetrabenzoyldiorthodiamidophenol, $C_6H_3N(COC_6H_5)_4$, Schmp. 182°; im Widerspruch damit wurde durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid ein Benz-

¹⁾ Ann. Chem. 205, 82—83 (1880).

Abkömmlinge des 2,6-Dinitrophenols. 77

oxazol gewonnen, durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann ein Tribenzoat.

o-Benzoylamino- μ -phenylbenzoxazol,



5 g salzsaures Diaminophenol werden mit 12 g Benzoylchlorid eine halbe Stunde auf 195° erwärmt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Die feste Masse wird mit verdünnter Natronlauge behandelt. (In der Lösung etwa 0,7 g des Dibenzoylamidophenols, Schmp. 181°.) Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, sehr kleine, zu Büscheln vereinigte weiße Nadelchen. Schmp. 222°.

0,1074 g gaben 0,3039 g CO₂ und 0,0490 g H₂O.
0,1376 g „ 11,2 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	76,4	77,17 %
H	4,5	5,1 „
N	8,9	8,9 „

Tribenzoyldiamidophenol,
C₆H₅(OCOC₆H₅)₂(NHCOC₆H₅)₂(NHCOC₆H₅)₂.

Aus salzsaurem Diaminophenol nach Schotten-Baumann.
Aus Alkohol feine, verfilzte weiße Nadeln. Schmp. 220°, unlöslich in Säuren und Alkalien.

0,1193 g gaben 0,3259 g CO₂ und 0,0556 g H₂O.
0,1105 g „ 7,0 ccm N bei 29° und 737 mm.

Berechnet für C ₂₇ H ₂₀ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
C	74,3	74,5 %
H	4,6	5,2 „
N	6,4	6,7 „

Dibenzoylamidophenol,
C₆H₅(OH)(NHCOC₆H₅)₂(NHCOC₆H₅)₂.

Aus dem eben beschriebenen Stoff durch Abspaltung eines Benzoyls mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Kälte und Fällen mit Kohlendioxyd. Aus Alkohol feine gelbliche Nadeln. Schmp. 181°. In Alkali mit gelblicher Farbe leicht löslich.

0,1065 g gaben 0,2828 g CO₂ und 0,0490 g H₂O.
0,1252 g „ 9,8 ccm N bei 24° und 744 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
C	72,3	72,4 %
H	4,8	5,1 „
N	8,4	8,5 „

Pentaacetyldiamidophenol,
C₆H₃(OCOCH₃)₅[N(COCH₃)₂]₂

5 g salzsaures Diaminophenol werden mit 7,5 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fügt man Wasser bis zur Lösung hinzu und fällt durch Abstumpfen mit 10 Prozent Sodalösung den Stoff aus. Aus Benzol rhombische Tafeln. Schmp. 167°.

0,1300 g gaben 0,2724 g CO₂ und 0,0668 g H₂O.
0,1507 g „ 11,9 ccm N bei 22° und 736 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ O ₆ N ₂ :		Gefunden:
C	57,48	57,15 %
H	5,4	5,75 „
N	8,4	8,61 „

Triacetyldiamidophenol,
C₆H₃(OCOCH₃)₃(NHCOCH₃)₂

1. 5 g salzsaures Diaminophenol werden mit 5 g Kaliumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid einmal kurz aufgekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit 100 ccm Wasser versetzt und erwärmt, bis alles Essigsäureanhydrid in Lösung gegangen ist; der Stoff scheidet sich beim Erkalten aus, wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert und mit Benzol gewaschen. Feines, weißes Pulver. Schmp. 224°.

2. Man löst einen Teil salzsaures Diaminophenol in einer konzentrierten Lösung von 3 Teilen Natriumacetat in Wasser, fügt einen Überschuß von Essigsäureanhydrid hinzu und läßt 2 Stunden stehen. Aus Wasser weiße, seidenglanzende Nadeln. Schmp. 224°.

0,1285 g gaben 12,9 ccm N bei 20° und 739 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
N	11,2	11,11 %

Diacetylamidophenol,
 $C_8H_9(OH)(NHC_2H_5)(NHC_2H_5)^0$.

Der eben beschriebene Stoff wird in möglichst wenig Natronlauge gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Aus Wasser lange dünne Nadeln. Schmp. 165°.

0,1416 g gaben 17,1 ccm N bei 20° und 741 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	13,4	13,4 %.

o-Acetylamido- μ -methylbenzoxazol,



Man erhitzt das Triacetyldiaminophenol in einem Ölbad ungefähr 5 Minuten auf 230–235° und wäscht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus. Aus Benzol feine farblose Nadeln. Schmp. 148°.

0,1293 g gaben 0,2999 g CO_2 und 0,0660 g H_2O .

0,1948 g „ 26,1 ccm N bei 20° und 736 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
C	63,2	63,26 %
H	5,2	5,71 „
N	14,7	14,76 „

Monotoluolsulfonyldiaminophenol,
 $C_8H_9(OSO_2C_6H_5)(NH_2)(NH_2)^0$.

Eine Lösung von 35 g p-Toluolsulfochlorid in möglichst wenig Benzol wird mit 5 g salzsaurem Diaminophenol und $\frac{1}{3}$ -n. Natronlauge im Überschuß ungefähr 20 Stunden geschüttelt. Ausbeute 30% der Theorie. Aus Alkohol durchsichtige farblose Nadeln. Schmp. 141°. In Alkali unlöslich.

0,1268 g gaben 0,2647 g CO_2 und 0,0626 g H_2O .

0,1891 g „ 18,3 ccm N bei 26° und 733 mm.

0,1848 g „ 0,1160 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2S$:		Gefunden:
C	56,1	56,9 %
H	5,0	5,5 „
N	10,1	10,3 „
S	11,5	11,8 „

Dibenzoylamidotoluolsulfonylphenol,



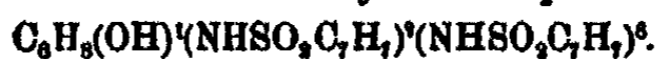
2 g des eben beschriebenen Stoffes werden mit 2,5 g Benzoylchlorid und 5—7 ccm Pyridin vermischt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Sodalösung gewaschen. Aus Benzol farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 191°. In verdünnten Säuren unlöslich.

0,1188 g gaben 0,2887 g CO_2 und 0,0497 g H_2O .

0,1531 g „ 8,1 ccm N bei 18° und 737 mm.

Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$:		Gefunden:
C	66,66	66,56 %
H	4,53	4,7 „
N	5,76	5,89 „

Di-o-toluolsulfonylamidophenol,



1 Teil salzsaures Diaminophenol wird mit einem Gemisch von 3 Teilen p-Toluolsulfochlorid in 3—4 Teilen Pyridin übergossen, nach dem Erkalten mit 5—7 Teilen Alkohol versetzt und unter Rühren langsam verdünnte Salzsäure hinzugegeben. Aus Benzol feine weiße Nadeln. Schmp. 190°. In Alkali leicht löslich, in verdünnten Säuren unlöslich.

0,1293 g gaben 0,2648 g CO_2 und 0,0544 g H_2O .

0,1616 g „ 9,7 ccm N bei 20° und 742 mm.

0,1331 g „ 0,1424 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$:		Gefunden:
C	55,56	55,85 %
H	4,63	4,71 „
N	6,48	6,67 „
S	14,81	14,70 „

Di-o-aminoanisol,



5 g Dinitroanisol werden mit 12 g granuliertem Zinn und 60 ccm konzentrierter Salzsäure auf 50—60° erwärmt und nach Eintritt der Reaktion durch Kühlung bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung wird mit etwas Wasser verdünnt und im Vakuum im Kohlendioxidstrom auf dem Wasserbade bis zur reichlichen Krystallabscheidung eingedampft; der Rückstand wird in 600—700 ccm Wasser gelöst, das Zinn mit

Abkömmlinge des 2,6-Dinitrophenols. 81

Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit Alkohol Äther aufgenommen. Ausbeute 60% der Theorie.

0,1414 g gaben 0,2088 g CO₂, 0,0793 g H₂O und 0,0469 g Cl.

Berechnet für C ₇ H ₁₀ ON ₂ Cl ₂ :		Gefunden:
C	89,81	40,17 %
H	5,68	6,27 "
Cl	33,65	33,17 " .

Di-o-benzoylamidoanisol,
C₆H₃(OCH₃)²(NHCOC₆H₅)²

Aus dem salzsauren Salz des eben beschriebenen Stoffes durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann. Aus kalter Eisessiglösung mit Ligroin gefällt, kleine Nadelchen. Schmp. 157°.

0,1405 g gaben 0,8726 g CO₂ und 0,0676 g H₂O.

0,1865 g „ 13,5 ccm N bei 24° und 747 mm.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ O ₃ N ₂ :		Gefunden:
C	72,8	72,82 %
H	5,2	5,88 "
N	8,1	7,93 " .

Di-o-acetylamidoanisol,
C₆H₃(OCH₃)²(NHCOCH₃)²

2 g salzsaures Diaminoanisol werden mit 7 g kristallisiertem Natriumacetat in 7 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 5 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt. Nach längerem Stehen wird der Stoff mit Kaliumcarbonat ausgefällt. Aus Xylol weiße glänzende Blättchen. Schmp. 222°.

0,1864 g gaben 0,2968 g CO₂ und 0,0782 g H₂O.

0,1325 g „ 15,1 ccm N bei 22° und 745 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	59,4	59,8 %
H	6,3	6,4 "
N	12,6	12,6 " .

Di-o-toluolsulfonylamidoanisol,
C₆H₃(OCH₃)²(NHSO₂C₇H₇)²

In ein erkaltetes Gemisch von 3 Teilen p-Toluolsulfochlorid in 3—4 Teilen Pyridin wird ein Teil salzsaures Di-

aminoanisol eingetragen und das sich stark erwärmende Gemisch abgekühlt. Nach einiger Zeit setzt man 15 Teile Alkohol zu und tropft langsam $\frac{1}{2}$ n- bis n-Salzsäure bis zur schwach-sauren Reaktion hinzu. Aus Benzol. Schmp. 185°.

0,2199 g gaben beim Erhitzen auf 120° während einer Stunde 0,0819 g Benzol ab.

0,1808 g gaben 0,2984 g CO₂ und 0,0660 g H₂O.

0,1579 g „ 8,4 ccm N bei 22° und 746 mm.

0,1405 g „ 0,1209 g BaSO₄.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₂ O ₂ N ₂ S ₂ + C ₆ H ₆ :		Gefunden:
C ₆ H ₆	14,88	14,5 %
C	61,83	62,2 „
H	5,88	5,64 „
N	5,84	5,88 „
S	12,28	11,82 „

0,1388 g gaben 0,2879 g CO₂ und 0,0630 g H₂O.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₂ O ₂ N ₂ S ₂ :		Gefunden:
C	56,5	56,56 %
H	4,93	5,08 „

Di-o-aminophenetol,
C₆H₃(OC₂H₅)₂(NH₂HCl)₂(NH₂HCl)₂.

5 g Dinitrophenetol werden mit 15 g granuliertem Zinn und 60 ccm konzentrierter Salzsäure bei höchstens 50—55° reduziert. Die noch warme Lösung wird durch Glaswolle filtriert und das salzsaure Diaminophenetol durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in das eiskalte Filtrat als Zinnchlorürdoppelsalz ausgefällt. Dieses wird in 500 ccm Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das salzsaure Salz krystallisiert in breiten, farblosen Nadeln. Ausbeute 75 % der Theorie.

0,1157 g gaben 0,1825 g CO₂ und 0,0656 g H₂O.

0,1320 g „ 0,0407 g Cl.

Berechnet für C ₈ H ₁₄ ON ₂ Cl ₂ :		Gefunden:
C	42,67	43,02 %
H	6,22	6,34 „
Cl	31,52	30,84 „

Das salzsaure Salz verliert im Exsiccator über Kali langsam etwas Salzsäure.

Di-o-acetylamidophenetol,
 $C_6H_3(OC_2H_5)(NHCOCH_3)(NHCOCH_3)^e$.

Darstellung analog dem Diacetylamidoanisol. Aus Alkohol. Schmp. 240°.

0,1446 g gaben 15,4 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5N_2$:		Gefunden:
N	11,9	11,86 %.

Di-o-amino-p-kresol,
 $C_6H_3(OH)(NH_2HCl)(CH_3)(NH_2HCl)^e$.

2,6-Dinitro-p-kresol vom Schmp. 81° wird mit 2,2 Teilen Zinn und 14 Teilen konzentrierter Salzsäure unter Kühlung reduziert. Es wird filtriert, im Vakuum in Kohlendioxidstrom eingeengt, der Rückstand in viel Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vakuum eingedampft, wobei das salzsaure Salz in derben Nadeln zurückbleibt.

0,1489 g gaben 0,0480 g Cl.

Berechnet für $C_7H_9ON_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	33,65	33,36 %.

Triacetyl-o-diamido-p-kresol,
 $C_6H_3(OCOCH_3)(NHCOCH_3)(CH_3)(NHCOCH_3)^e$.

5 g salzsaures Diaminokresol werden mit 8 g kristallisiertem Natriumacetat und 8 g Essigsäureanhydrid vorsichtig erwärmt. Die entstandene feste Masse wird pulverisiert und mit Wasser gewaschen. Aus Alkohol seidenglänzende weiße Nadeln, Schmp. 228°.

0,1187 g gaben 11,8 ccm N bei 25° und 734 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
N	10,6	10,65 %.

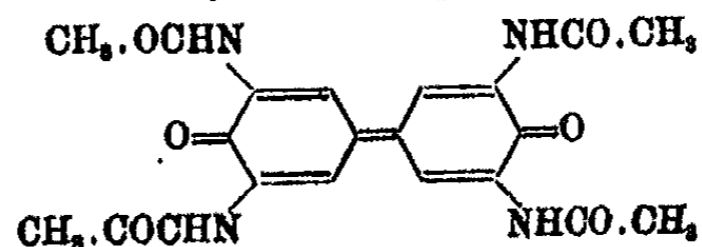
Di-o-acetylamido-p-kresol,
 $C_6H_3(OH)(NHCOCH_3)(CH_3)(NHCOCH_3)^e$.

Eine filtrierte lauwarme Lösung des eben beschriebenen Stoffes in 2 n-Natronlauge wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Aus Alkohol mit Wasser gefällt. Schmp. 225—227°.

0,1009 g gaben 0,2195 g CO₂ und 0,0594 g H₂O.
0,1275 g „ 15,5 ccm N. bei 30° und 794 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	59,4	59,3 %
H	6,3	6,6 „
N	12,6	12,66 „

Tetraacetylamidodiphenochinon.

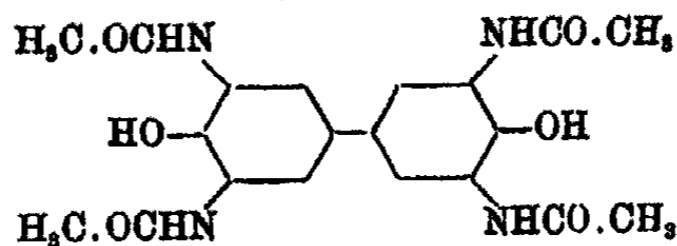


Eine Lösung von N,N'-Diacetyl-2,6-diamidophenol in kalter, sehr verdünnter Natronlauge wird mit sehr verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, mit Eisenchlorid versetzt, bis zum Sieden erhitzt, filtriert, mit heißer, verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Zur Analyse aus Anilin umkrystallisiert. Dunkelblauer krystallinischer Niederschlag.

0,1082 g gaben 0,2306 g CO₂ und 0,0500 g H₂O.
0,1245 g „ 16,2 ccm N bei 30° und 747 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ O ₆ N ₄ :		Gefunden:
C	58,2	58,02 %
H	4,8	5,17 „
N	13,6	13,8 „

Tetra-acetylamidodiphenol,



Tetraacetylamidodiphenochinon wird durch kurzes Aufkochen in viel Wasser möglichst fein suspendiert und die Flüssigkeit nach dem Erkalten schwach alkalisch gemacht. Dann wird langsam so viel verdünnte Hydrosulfitlösung hinzugefügt, daß sich alles mit dunkelbrauner Farbe löst. Nach dem Filtrieren wird aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure das Tetraacetylamidodiphenol als weißer krystallinischer Niederschlag gefällt. Dieser wird unter mög-

lichstem Luftabschluß aus ungefähr 70 Prozent Alkohol umkrystallisiert, aus dem er sich je nach der Krystallisationstemperatur wasserfrei oder wasserhaltig abscheidet.

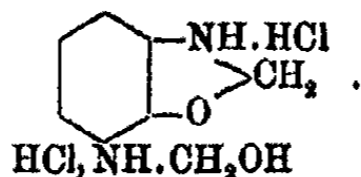
- I. 0,1266 g gaben 0,2699 g CO₂ und 0,0680 g H₂O.
 0,1227 g „ 0,2614 g CO₂ „ 0,0602 g H₂O.
 II. 0,1838 g „ 16,4 ccm N bei 24° und 745 mm.
 0,1215 g „ 15,4 ccm N bei 30° „ 746 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₂₀ H ₂₃ O ₆ N ₄ :		I.	II.
C	58,0	58,15	58,10 %
H	5,3	5,57	5,50 „
N	13,5	13,45	13,42 „

- 0,0442 g gaben nach 1 1/2 stünd. Erhitzen auf 120° 0,0046 H₂O.
 0,1246 g „ 0,2367 g CO₂ und 0,0610 g H₂O.
 0,1400 g „ 15,4 ccm N bei 23° und 741 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₃ O ₆ N ₄ + 3H ₂ O:		Gefunden:	
H ₂ O	11,8	10,4	%
C	51,3	51,81	„
H	6,0	5,47	„
N	12,0	12,02	„

Verbindung des Diaminophenols mit Formaldehyd,



5 g salzsaures Diaminophenol werden mit einer Lösung von 4,2 g Pyridin in 100 ccm 4 Prozent wäßriger Formaldehydlösung übergossen. Nach 3 Stunden wird scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das salzsaure Salz wird durch Lösen in konzentrierter Salzsäure und Fällen mit alkoholischer Salzsäure gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

- 0,1265 g gaben 0,1896 g CO₂ und 0,0530 g H₂O.
 0,1448 g „ 16,4 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für C ₈ H ₁₃ O ₂ N ₂ Cl ₂ :		Gefunden:	
C	40,17	40,88	%
H	5,02	5,57	„
N	11,7	12,38	„

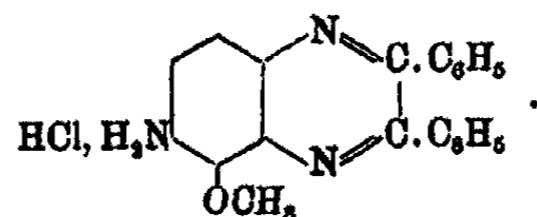
Tribenzoylamidoanisol,
 $C_6H_3(OCH_3)(NHCOC_6H_5)_3$

Eine Lösung von 3,5 g salzsaurem Diaminoanisol in 50 ccm Wasser wird mit Sulfanilsäurediazochlorid (aus 3,8 g Sulfanilsäure) gekuppelt und schwach alkalisch gemacht. Nach 2 Stunden wird mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert und eine Lösung von 13 g Zinnchlorür in 70 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugefügt. Man erwärmt die Lösung langsam auf 60° und läßt einige Stunden unter Luftabschluß stehen. Dann wird unter guter Kühlung mit konzentrierter Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das Benzoat wird aus Benzol umkrystallisiert und zur vollständigen Reinigung aus Alkohol mit Wasser gefällt. Feine weiße Nadelchen. Schmp. 225—226°.

0,1242 g gaben 0,3287 g CO₂ und 0,0568 g H₂O.
 0,1538 g „ 12,7 ccm N bei 22° und 747 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{23}O_4N_3$:	Gefunden:
C 72,26	72,18 %
H 4,95	5,11 „
N 9,03	9,17 „

Chinoxalinderivat des Triaminoanisols,



Eine, wie oben angegeben, dargestellte stark salzsaure Lösung des Triaminoanisols wird im Vakuum bis zur reichlichen Krystallabscheidung eingedampft, die zurückbleibende Krystallmasse in sehr viel Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die vom Zinnsulfid abfiltrierte Lösung wird dann im Vakuum fast zur Trockne eingedampft. Zu dem Salzrückstand fügt man so viel feinpulverisiertes Natriumcarbonat, daß der größte Teil der noch vorhandenen freien Salzsäure neutralisiert wird und gibt dann die berechnete Menge Benzil, in 50° warmen Alkohol gelöst, hinzu. Das Reaktionsgemisch wird unter öfterem Umschütteln während 5—6 Stunden auf 50° gehalten und die entstandene rote

Abkömmlinge des 2,6-Dinitrophenols. 87

Lösung vom ungelösten Salz abfiltriert. Aus der roten Lösung scheidet sich auf Zusatz von nicht zu viel Wasser beim Erkalten das salzsaure Salz des Chinoxalinderivats in hellroten Nadeln zusammen mit dem unveränderten Benzil ab. Letzteres wird durch Ausziehen mit Äther entfernt und das salzsaure Salz unter Zusatz von etwas Wasser aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1847 g gaben 0,8422 g CO₂ und 0,0622 g H₂O.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₈ ON ₂ Cl:		Gefunden:
C	69,42	69,27 %
H	4,95	5,17 „

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität.

Über ein neues Darstellungsverfahren
von Methylmagnesiumchlorid für Grignardierungen.

Von

Hans Schmalfuß.

(Eingegangen am 25. April 1924.)

Im Schrifttum sind bisher Verfahren mitgeteilt worden, bei denen zur Darstellung von Methylmagnesiumchlorid mit flüssigem Methylchlorid¹⁾ in Druckflaschen oder in locker verschlossenen Gefäßen unter starker Kühlung gearbeitet wurde. Bei Verwendung von Methylbromid und Äthylchlorid sind die Schwierigkeiten wegen der wesentlich höheren Siedepunkte verhältnismäßig gering, zumal auch die bisweilen erwünschte Vergasung leicht durch geeignete Kühlung geregelt werden kann. Eine derartige Anordnung bei Versuchen mit Methylchlorid pflegt bei unbequemer Handhabung schlechte Ausbeuten an Grignards Reagens zu liefern, da das Methylchlorid nicht in dem Maße, wie es verbraucht wird, sondern auf einmal in größeren Mengen zugegeben werden muß.²⁾ Hierbei hat man außerdem unter starker Kühlung zu arbeiten, wodurch die Ausbeuten noch weiter sinken.³⁾ Da das Methylchlorid äußerst reaktionsträge ist, konnte es bisher nicht mit Erfolg in Gasform angewendet werden. Ich fand nun, daß gasförmiges Methylchlorid bei Gegenwart siedenden Äthers und geeigneter Katalysatoren das Magnesium leicht und vollständig unter Bildung von Methylmagnesiumchlorid aufzehrt. Hierbei wird das eingeleitete Gas nahezu vollständig absorbiert.

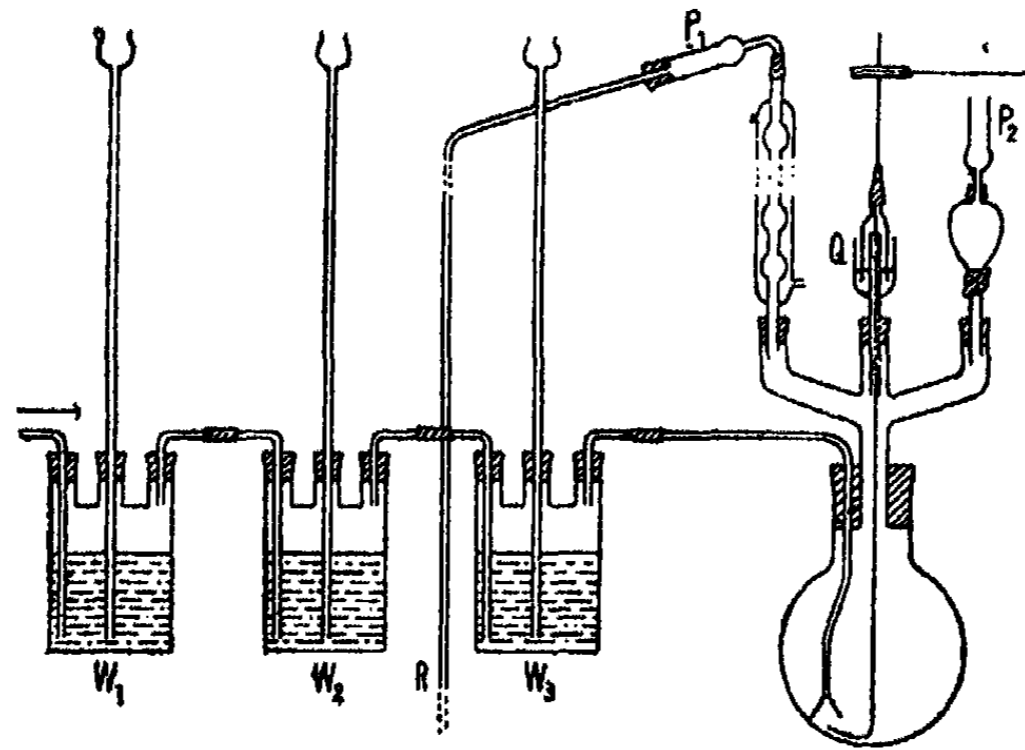
¹⁾ J. Houben, Ber. 39, 1746—1748 (1906).

²⁾ P. Jolibois, Compt. rend. 155, 213—215 (1912).

³⁾ H. Gilman u. C. Meyers, Chem. Zentralbl. 1923, III, 735.

Darstellung von Methylmagnesiumchlorid. 89

Die Bedeutung dieser Reaktion liegt darin, daß Methylmagnesiumchlorid auch noch andere Wirkungen entfalten kann als Methylmagnesiumjodid oder -bromid. Infolgedessen ist es möglich, auf billige und bequeme Weise auch gewisse Körper darzustellen, die bisher durch Grignardierung nicht erhalten werden konnten, worüber später berichtet werden wird. Durch die verwandte Methode wird störender Luftsauerstoff¹⁾ ohne weiteres ferngehalten, da über der Flüssigkeit eine Äther-Methylchloridatmosphäre steht.



Apparatur für die Grignardierung mit Methylmagnesiumchlorid.

Das Methylchlorid wird durch drei Waschflaschen W_1 , W_2 , W_3 mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Die Apparatur wird abgeschlossen durch die Phosphorpenoxydröhren P_1 und P_2 und den Quecksilber-rührverschluß Q . Das Rohr R leitet überschüssiges Methylchlorid ab. Bei Verwendung von nassem Äther sind zwei Waschflaschen und die Phosphorpenoxydröhren überflüssig.

Als Beispiel beschreibe ich die Darstellung des Diphenylmethyl-carbinols, wobei für die Übertragung auf andere Fälle die Versuchsbedingungen ausführlich wiedergegeben sind (vgl. Figur). 10 g Magnesium versetzte ich mit etwas Äthylbromid, einigen Kryställchen Jod und sehr wenig Äther. Augen-

¹⁾ Th. Weyl, Die Methoden der organischen Chemie. Bes. Teil, 1026 (1911).

blicklich begann die Reaktion, und es bildete sich der gewünschte Katalysator. Zwei Minuten später überschichtete ich das Magnesium mit trockenem Äther, erhitze auf dem Wasserbade und leitete Methylchlorid durch ein unten trichterförmig erweitertes Rohr in so lebhaftem Strome ein, daß das Gas noch fast quantitativ absorbiert wurde. Anfangs sah die Lösung infolge des Jodgehalts rotbraun aus, bald entfärbte sie sich, dann entstand ein flockiger, weißer Niederschlag. Schließlich wurde das Reagens schwarzgrau. Nach dreistündigem Rühren war das Magnesium bis auf einen kleinen Rest verzehrt. Nun ließ ich 20 g Benzophenon, in etwa 80 ccm trockenem Äthers gelöst, so langsam zufließen, daß der Äther aus dem Kühler noch tropfenweise abfloß. Hierbei färbte sich die Lösung an der Einfallstelle gelb. Die Lösung selbst wurde zunächst violett, dann violettgrau. In etwa 10 Minuten war die Reaktion beendet. Ich erwärme noch eine halbe Stunde unter Rühren auf dem Wasserbade. Dann setzte ich ungefähr 100 ccm Wasser und etwa 50 ccm ca. 10 prozentiger Essigsäure hinzu. In äußerst heftiger Reaktion bildete sich das gewünschte Diphenyl-methyl-carbinol, das durch zweimaliges Ausäthern und Abtreiben des Äthers, zuletzt im Vakuum, mit einer Ausbeute von 21,6 g = 98% (Schmp. 80°) erhalten wurde. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus einem Äther-Ligroingemisch war die Substanz leicht rein zu erhalten (Schmp. 81°).

Auffällig war es, daß keinerlei Schmierungen auftraten, und auch die ätherische Lösung kaum gefärbt war.

Dem Verfahren kommt auch technische Bedeutung¹⁾ zu. Denn es ist bequem und billig.

¹⁾ H. Schmalfuß, Chem. Zentralbl. 1923, IV, 721.

Über das 2-Methyl-4-benzylchinolin.

Von

Erich Rosenhauer.

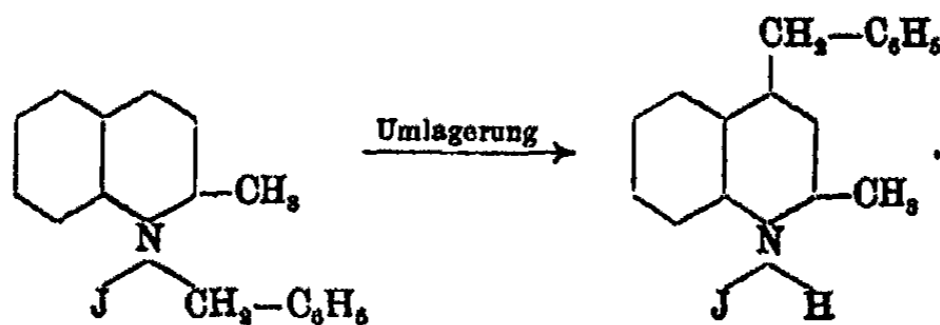
(Unter Mitwirkung von Th. Grafenberger.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. September 1923.)

Es wurde versucht, das schon von W. König dargestellte α -Benzylchinaldin durch Umlagerung von Chinaldinjodbenzylat zu erhalten. Eine Umlagerung vollzog sich auch glatt; beim kurzen Erhitzen im Bombenrohr auf 228° bildet sich ein bräunlich krystallinischer Körper (jodwasserstoffsäures Salz), aus dem durch Ammoniak eine gut krystallisierende farblose Base gewonnen wurde.

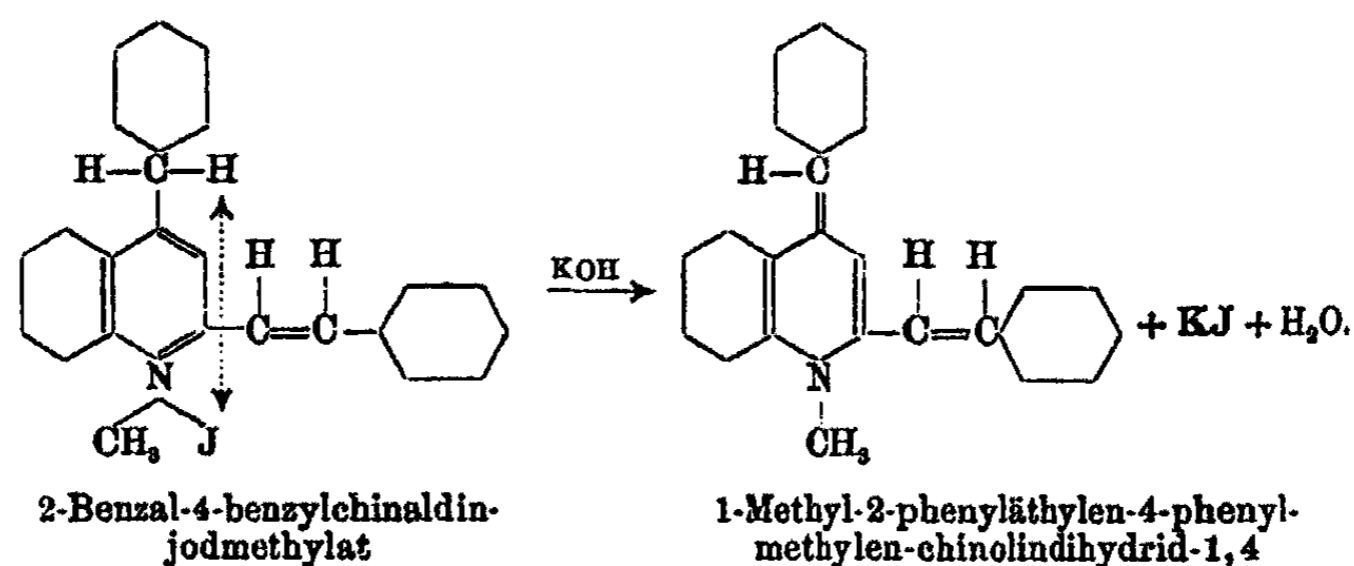
Die Analyse zeigte zwar einwandfrei den Eintritt der Benzylgruppe ins Molekül; doch führten weitere Versuche mit dem Umlagerungsprodukt zu dem sicheren Schluß, daß bei besetzter 2-Stellung der Benzylrest verhältnismäßig leicht in die 4-Stellung des Chinolinkerns wandert, daß also aus Chinaldinjodbenzylat durch Umlagerung das jodwasserstoffsäure Salz des 2-Methyl-4-benzylchinolins entsteht:



Es konnte leicht nachgewiesen werden, daß die 2-Methylgruppe des Chinaldins unversehrt geblieben war. Zu diesem

Zweck führten wir eine Reihe von Kondensationen der neuen Verbindung mit aromatischen Aldehyden, wie Benzaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und Phtalsäureanhydrid aus. Die Kondensationsprodukte zeigen sämtlich die charakteristischen Merkmale der entsprechenden Chinaldinverbindungen; sie unterscheiden sich von diesen nur durch die schwächere Basizität und die schwerere Löslichkeit. Es entstanden so das 2-Benzal-4-benzylchinaldin, das 2-Dimethylaminobenzal-4-benzylchinaldin, das 2-m-Nitrobenzal-4-benzylchinaldin und das 4-Benzylchinophtalon.

Ebenso leicht gelang der Nachweis eines labilen Wasserstoffatoms in der 4-Stellung des Chinolinkerns — das nur durch die dort sitzende Benzylgruppe geliefert werden konnte — durch das 2-Benzal-4-benzylchinaldinjodmethylat (die 2-Stellung kommt nicht in Betracht, da ja die zwei beweglichen Wasserstoffatome der 2-Methylgruppe durch die Kondensation mit Benzaldehyd ausgeschaltet sind). Man erhält nämlich aus dem erwähnten Jodmethylat mittels alkoholischer Kalilauge durch Jodwasserstoffabspaltung einen in prächtigen gelbroten Nadeln krystallisierenden Körper, der halogenfrei ist. (Benzalchinaldinjodmethylat dagegen wird durch alkoholische Kalilauge glatt in Benzaldehyd und die gelbe Chinaldinisobase gespalten.)



Erwähnt sei noch die Bildung eines violetten Farbstoffs bei der Kondensation von 2-Methyl-4-benzylchinolinjodmethylat mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, der aus Chloroform in metallisch grün glänzenden Prismen erhalten wurde.

Über die Konstitution dieses Farbstoffs, wie überhaupt die allgemeine Anwendbarkeit der in diesem kurzen Bericht beschriebenen Umlagerung wird seinerzeit berichtet werden.

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. Otto Fischer, in dessen Institut diese Arbeit ausgeführt wurde, auch an dieser Stelle für wertvolle Ratschläge und die Überlassung des kostbaren Ausgangsmaterials ergebenst zu danken.

Versuchsteil.

2-Methyl-4-benzylchinolin.

Chinaldinjodbenzylat wurde fein gepulvert und ungefähr 5 Minuten im kurzen Bombenrohr im Ölbad auf 230° erhitzt. Durch längeres Behandeln der rotbraunen Schmelze mit kaltem Aceton entsteht ein bräunlicher Krystallbrei, der nochmals am Rückflußkühler mit Aceton ausgekocht wurde. Nach dem Abnutschen hinterbleiben schwach gelb gefärbte Nadeln, jodwasserstoffsäures 2-Methyl-4-benzylchinolin.

Ausbeute: Aus 20 g Chinaldinjodbenzylat erhielt man 10 g jodwasserstoffsäures Salz.

Das Salz wurde im Scheidetrichter in wenig Wasser suspendiert, mit Ammoniak im Überschuß versetzt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Pottasche und Abdampfen des Äthers bleibt ein bräunliches Öl zurück, das beim Erkalten erstarrt. Feine, lange, farblose Nadeln aus Petroläther. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. Schmp. 63° . Mit Wasserdampf schwer flüchtig.

War die Base noch stark verunreinigt, so wurde der Ätherrückstand durch Lösen in wenig Alkohol und Einleiten von trockener Salzsäure ins salzsaure Salz verwandelt, und daraus die reine Base gewonnen.

0,1074 g gaben 5,86 ccm N bei 18° und 735 mm.

0,11 g „ 5,81 ccm N bei 18° und 735 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N$:

N 6,01

Gefunden:

6,19 6,14 %.

Salze.

Pikrat: Die Base wurde in heißem Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Pikrinsäurelösung im Überschuß versetzt. Gelbe grobe Nadeln vom Zers.-P. 185°.

0,1249 g gaben 0,2709 g CO₂ und 0,0457 g H₂O.
0,1039 g „ 9,45 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₇ :		Gefunden:
C	59,78	59,59 %
H	3,89	4,1 „
N	12,12	12,42 „

Salzsaures Salz: In die heiße alkoholische Lösung der Base wird trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Farblose, schuppige Krystalle vom Zers.-P. 216°.

0,1521 g gaben 0,0804 g AgCl.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ N.HCl:		Gefunden:
Cl	18,15	18,07 %

Jodwasserstoffsäures Salz: Die heiße alkoholische Lösung der Base wird mit Jodwasserstoffsäure im Überschuß versetzt. Gelbe, verfilzte Nadeln vom Zers.-P. 234°.

0,142 g gaben 0,0934 g AgJ.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ N.HJ:		Gefunden:
J	85,14	84,76 %

Jodmethylat: Die Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl 2 Stunden im Bombenrohr auf etwa 100° erhitzt. Aus Methylalkohol gelbe Schuppen vom Zers.-P. 194°. Ausbeute nahezu quantitativ.

0,127 g gaben 0,0801 g AgJ.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ N ₂ :		Gefunden:
J	83,88	84,07 %

2-Benzal-4-Benzylchinaldin.

1 g Base wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd etwa 4 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt. Der harzige Rückstand wird in heißem Alkohol gelöst und mit Salzsäure im Überschuß versetzt. Nach dem Erkalten fällt das salzsaure Salz in Form von intensiv gelben, groben Krystallen aus vom Zers.-P. 231°. Das Salz wird in Aceton

Über 2-Methyl-4-benzylchinolin. 95

suspendiert und durch Zusatz von wenig Ammoniak die Base freigemacht, die nach Einengen und längerem Stehen in farblosen, prismatischen Nadeln krystallisiert. In Alkohol, Äther, Aceton, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Schmp. 99°.

0,0391 g gaben 1,56 ccm N bei 20° und 725 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N$:		Gefunden:
N	4,86	4,58 %.

Salze.

Pikrat: Die heiße alkoholische Lösung der Base wird mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Gelbe, verfilzte Nadeln vom Zers.-P. 237°.

0,1127 g gaben 0,2699 g CO_2 und 0,0424 g H_2O .
 0,1039 g „ 9,45 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{15}N_2O_7$:		Gefunden:
N	10,18	10,88 %
C	65,44	65,81 „
H	4,03	4,18 „

Salzsaures Salz: Die Base wird in heißem, absolutem Alkohol gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet. Feine, hellgelbe Nadeln vom Zers.-P. 231°.

0,1182 g gaben 0,0446 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N.HCl$:		Gefunden:
Cl	9,91	9,75 %.

Jodmethylat: 0,25 g Base werden mit Jodmethyl im Überschuß etwa 8 Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr erhitzt. Die hellbraune Krystallmasse ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol; daraus gelbe Krystalle vom Zers.-P. 224°. Bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung tritt teilweise Zersetzung ein.

Reiner wurde das Jodmethylat erhalten, indem man das 2-Methyl-4-benzylchinolinmethyljodid in überschüssigem Benzaldehyd löst und einige Sekunden bis zum Aufschäumen erhitzt. Beim Erkalten intensiv gelbe Krystalle, die nach dem Behandeln mit kaltem Aceton den Zer.-P. 224° zeigen.

N-Bestimmung nach Pregl¹⁾.

9,15 mg gaben 0,267 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für C ₂₅ H ₂₃ NJ:		Gefunden:
N	3,01	3,29 %.

1-Methyl-2-phenyläthylen-4-phenylmethylen-
chinolindihydrid-1,4.

2-Benzal-4-benzylchinaldinjodmethylat (nach der ersten Methode dargestellt) wurde fein gepulvert, in heißem Methyl-Äthylalkohol gelöst und vorsichtig mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Die gelbe Farbe der Lösung schlägt nach rot um, beim Erkalten scheiden sich goldig schimmernde ziegelfarbene Nadeln ab vom Schmp. 140°.

Die krystallisierte Form des gelbroten Körpers ist nur sehr schwer zu erhalten, meist scheidet sich ein amorphes oder fein krystallinisches Pulver aus. Nimmt man dagegen das nach der zweiten Art gewonnene Jodmethylat, so erhält man die jodwasserstofffreie Verbindung ohne jede Schwierigkeit sofort in prächtigen ziegelroten Nadeln vom Schmp. 140°. Leicht löslich in Pyridin, schwerer in Äthylalkohol und Methylalkohol, Äther. Die ursprünglich schön orangeroten Lösungen schlagen beim Kochen in braun um, wobei der unangenehme Geruch von Ammoniumbasen auftritt.

5,8 mg gaben 17,32 mg CO₂ und 3,12 mg H₂O.

8,7 mg „ 0,325 ccm N bei 26° und 748 mm.

Berechnet für C ₂₅ H ₂₁ N:		Gefunden:
N	4,17	4,28 %
C	89,51	89,10 „
H	6,81	6,54 „ .

2-p-Dimethylaminobenzal-4-benzylchinaldin.

Äquimolekulare Mengen von 2-Methyl-4-benzylchinolin und p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden unter Zusatz von etwas Chlorzink im Ölbad etwa 4 Stunden auf 140° erhitzt. Man erhält eine metallisch glänzende, harzige Masse, die sich in heißem Aceton mit weinroter Farbe löst. Beim Versetzen der Acetonlösung mit wenig Salzsäure fällt ein braunrotes HCl-Salz aus; aus Alkohol metallisch grün glänzende Prismen.

¹⁾ Es wurden immer die üblichen 2 % vom N-Volumen abgezogen.

Man suspendiert in Aceton und versetzt im starken Überschuß mit Ammoniak. Nach Einengen braungelbe Krystalle, aus Aceton hellgelbe Prismen vom Schmp. 158°. Leicht löslich in Pyridin, Aceton, schwerer in Alkohol. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast¹⁾ ergab 364 (Theor. 364,34).

4,522 mg gaben 0,323 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2$:		Gefunden:
N	7,692	7,99 %.

Die halogenwasserstoffsauren Salze sind prächtig violett bis grün krystallisierende Körper. Die Analysen führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen, da anscheinend immer Gemenge von Mono- und Di-Salzen vorliegen.

Pikrat: Zu der heißen Lösung der Base in Aceton gibt man überschüssige Pikrinsäure in Aceton gelöst: braunrote Nadeln vom Zers.-P. 239°. Die Analyse ergab einwandfrei die Addition von 1 Mol. Pikrinsäure an 1 Mol. Base.

3,5 mg gaben 0,375 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_5O_7$:		Gefunden:
N	11,8	12,0 %.

Jodmethylat: Durch 5 stündiges Erhitzen der gelben Base mit Jodmethyl im Überschuß auf 100° im Bombenrohr bildet sich eine dunkelrote Krystallmasse. Aus Methylalkohol metallisch grün glänzende Prismen vom Zers.-P. 261°, in Alkohol mit intensiv roter Farbe löslich. Jodwasserstoffabspaltung mittels alkoholischer Kalilauge gelang nicht; es trat vielmehr unter Zersetzung Gelbfärbung ein.

6,418 mg gaben 0,31 ccm bei 24° N und 744 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2J$:		Gefunden:
N	5,53	5,48 %.

2-m-Nitrobenzal-4-benzylchinaldin.

γ -Benzylchinaldin wurde mit m-Nitrobenzaldehyd im Überschuß im Ölbad etwa 5 Stunden auf 150° erhitzt: es hinterbleibt eine braune krystalline Masse. Aus Aceton schöne,

¹⁾ Ber. 55, 1051 (1922).

98 E. Rosenhauer: Über 2-Methyl-4-benzylchinolin.

gelbe Krystalle vom Schmp. 182°. Löslich in Pyridin, Aceton, schwerer in Alkohol.

4,88 mg gaben 0,958 ccm N bei 24° und 744 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{28}N_2O_2$:	Gefunden:
N 7,65	7,96 %.

Pikrat: Die gelbe Base wurde mit viel Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure in der Hitze versetzt. Nach Einengen gelbe Nadeln vom Zers.-P. 217°.

1,4 mg gaben 0,1499 ccm N bei 24° und 740 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}N_5O_9$:	Gefunden:
N 11,76	11,98 %.

4-Benzylchinophtalon.

γ -Benzylchinaldin wurde mit feingepulvertem Phtalsäureanhydrid im Überschuß bei 160° während 8 Stunden im Ölbad erhitzt; es entsteht ein bräunlicher Krystallkuchen. Aus Alkohol gelbe verfilzte Nadeln, die sich ganz ähnlich wie Chinolin gelb verhalten. Schmp. 236°.

4,86 mg gaben 0,166 ccm N bei 24° und 744 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{17}NO_2$:	Gefunden:
N 3,85	4,04 %.

Zur Kenntnis des o-Oxy-diphenyls.



Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

Zur Kenntnis des o-Oxy-diphenyls.

Von

K. v. Auwers und **G. Wittig**.

(Eingegangen am 6. Mai 1924.)

Übereinstimmend ist in neuerer Zeit auf verschiedenen Wegen gezeigt worden, daß Phenyl und andere aromatische Radikale erheblich mehr Valenz beanspruchen als Alkyle, und diese Verschiedenheit den Verlauf von Reaktionen entscheidend beeinflussen kann. Es schien daher nicht zwecklos, zu prüfen, ob ein Phenol, das an Stelle aliphatischer Seitenketten einen aromatischen Rest enthält, sich etwa in seinen Umsetzungen charakteristisch von den gewöhnlichen Phenolen unterscheiden werde. Aus diesem Grunde haben wir eine Reihe typischer Phenolreaktionen mit dem noch wenig untersuchten o-Oxy-diphenyl ausgeführt und berichten im folgenden darüber.

Im wesentlichen haben sich keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen dem o-Phenyl-phenol und beispielsweise dem o-Methyl-phenol herausgestellt, denn daß die einzelnen Reaktionen bei dem Diphenyl-derivat regelmäßig träger verlaufen als beim Kresol, ist eine Erscheinung, die in bekannter Weise mit dem höheren Molekulargewicht der Verbindung zusammenhängt. Im übrigen spielen sich die Lederer-Manassesche und die Friedel-Craftssche Reaktion, die Friessche Verschiebung bei Phenol-estern und die Claisensche Umlagerung von Phenol-allyläthern, der Kuppelungsprozeß und anderes mehr beim o-Oxy-diphenyl genau nach bekannten Mustern ab. Insbesondere übt das Phenyl keinen merklichen Einfluß auf die Ortswahl der eintretenden Substituenten aus, denn bei all

den genannten Reaktionen entstehen ortho- oder para-Derivate oder beide nebeneinander nach denselben Regeln, wie aus einkernigen Phenolen.

Die Konstitution der einzelnen Verbindungen ergab sich meist ohne weiteres aus ihren Eigenschaften, wie aus den Angaben im experimentellen Teil zu ersehen ist. Nur der Nachweis, daß bei der Claisenschen Umlagerung auch in diesem Fall eine ortho-Verbindung entsteht, verursachte einige Schwierigkeit. Man hatte beabsichtigt, einerseits dieses Allyl-oxy-diphenyl, andererseits das seiner Struktur nach bekannte para-Propionyl-derivat des Oxy-diphenyls zu den entsprechenden Säuren zu oxydieren, aus deren Identität oder Nichtidentität sich die Konstitution der fraglichen Allyl-Verbindung ergeben mußte. Die Oxydation gelang aber nur beim Allyl-derivat. Es wurde daher schließlich der umgekehrte Weg eingeschlagen: man reduzierte beide Substanzen zu Propyl-oxy-diphenylen und stellte deren Verschiedenheit fest; daraus folgte, daß das allylierte Phenol, wie erwartet, ein ortho-Derivat ist.

Nur bei den Brom-derivaten des Oxy-diphenyls wurden auffallende Beobachtungen gemacht. Die Bromierung selber verlief allerdings nach dem üblichen Schema, aber die erhaltenen Körper: ein Mono-, ein Di- und ein Tri-substitutionsprodukt erwiesen sich merkwürdig empfindlich gegen Alkali, denn alle diese Substanzen lösen sich zwar in dünner Lauge unverändert auf, werden aber durch 2n-Natronlauge schon in der Kälte rasch in alkaliumlösliche, zum Teil rot gefärbte amorphe Produkte verwandelt. Bei dem Tribrom-derivat wird dabei ungefähr der dritte Teil seines Broms herausgenommen. Dieses Verhalten erinnert an Erscheinungen, die sonst nur bei gewissen Phenolen mit Halogen in der Seitenkette auftreten¹⁾, und läßt auf eine ungewöhnliche Lockerung von kernständigem Brom in diesen Oxydiphenyl-derivaten schließen. Die schwierige Reinigung und anscheinend leichte Veränderlichkeit dieser Substanzen hat vorläufig ihre genaue Untersuchung verhindert, doch soll diese noch nachgeholt werden.

Von einigen Allyl- und Propenyl-derivaten sowie dem o-Propyl-o-kresol wurden die physikalischen Kon-

¹⁾ Vgl. z. B. Auwers, Ber. 32, 3588 (1899); 34, 4256 (1901).

Nr.	Formel	Siedep. ₁₅	d_{20}^{20}	$n_{D,20}^{20}$	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
1	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \end{array}$	167—168°	1,061	1,597	+0,89	+0,96	+35%	—
2	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \end{array}$	176—178°	1,072	1,601	+0,77	+0,83	+32%	+35%
3	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	169—172°	1,047	1,579	+0,63	+0,67	+29%	—
4	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	185—187°	1,086	1,627	+1,39	+1,49	+59%	+66%
5	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_2 \\ \\ \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	174—175°	1,052	1,608	+1,48	+1,59	+59%	—

59 高 清 部 總 辦 理 研 究 所 研 究 員 吳 德 麟 氏 所 製 成 之 各 種 試 劑 均 經 精 確 檢 驗 其 質 量 均 極 純 潔 且 價 格 亦 極 廉 宜 凡 欲 購 者 請 向 本 所 接 洽 可 也

stanten bestimmt. Wir geben hier die spezifischen Exaltationen dieser Verbindungen und einige andere Daten wieder (vgl. vorstehende Tabelle).

Die drei ersten Verbindungen haben etwas niedrigere Exaltationen als die Stammsubstanz, das Diphenyl¹⁾, was, wie in ähnlichen Fällen, auf die Nachbarstellung der Substituenten zurückzuführen ist. Der Zutritt einer aktiven Konjugation in den beiden letzten Substanzen verstärkt in bekannter Weise die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen und erhöht gleichzeitig Siedepunkt, Dichte und Index, wie ein Vergleich von Nr. 2 und 4 zeigt.

Experimenteller Teil.

Das von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich bezogene o-Oxy-diphenyl schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Schwerbenzin bei 55—57° und war damit genügend rein.

1. Bromierung.

Zur Gewinnung eines Monobrom-derivats ließ man äquimolekulare Mengen Oxy-diphenyl und Brom in kaltem Eisessig aufeinander einwirken; zur Herstellung des zwei- und dreifach gebromten Körpers erwärmte man die mit den nötigen Mengen Brom versetzten essigsäuren Lösungen auf dem Wasserbad.

Das Monobrom-substitutionsprodukt blieb ölig und stellte vermutlich ein Gemisch von Isomeren dar; auf die Trennung wurde verzichtet.

3,5-Dibrom-2-oxy-diphenyl. Blieb nach dem Verdampfen des Eisessigs als Öl zurück, das im Exsiccator erstarrte. Farblose Nadeln aus Petroläther. Schmp.: 56—57°. Leicht löslich.

0,1849 g verbrauchten 11,28 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₁ H ₈ OBr ₂ :		Gefunden:
Br	48,7	48,7 %.

Als der Körper in wäßrigem Aceton mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde, entstand Benzoesäure; die beiden Bromatome befinden sich also in dem hydroxylhaltigem Kern.

¹⁾ Auwers u. Frühling, Ann. Chem. 422, 226 (1921).

3,5,4'-Tribrom-2-oxy-diphenyl. Schied sich schon in der Wärme aus der Lösung ab und wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 151—152°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther.

0,2027 g verbrauchten 14,84 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₃ H ₇ OBr ₃ :	Gefunden:
Br 58,9	58,5 %.

Bei der Oxydation mit Permanganat erhielt man p-Brombenzoesäure vom Schmp. 250°, woraus sich die Konstitution des Körpers ergibt.

In kalter n-Natronlauge löst sich das Phenol glatt auf und kommt beim Ansäuern unverändert wieder heraus. 2 n-Lauge verwandelt ihn dagegen sofort in eine amorphe rote Substanz, über die später berichtet werden soll.

Der Methyläther des dreifach gebromten Phenols läßt sich in dünner Lauge mit Dimethylsulfat ohne Schwierigkeit gewinnen. Derbe Prismen aus Alkohol. Schmp.: 98—98,5°. Leicht löslich.

0,1120 g verbrauchten 8,00 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₃ H ₉ OBr:	Gefunden:
Br 57,0	57,1 %.

Das Benzoyl-derivat wurde nach Schotten-Baumann gewonnen. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 132—133°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1042 g verbrauchten 6,09 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₁ O ₂ Br ₂ :	Gefunden:
Br 46,9	46,7 %.

2. Lederer-Manassesche Reaktion.

3,5-Di-[oxymethyl]-2-oxy-diphenyl. Es wurden zahlreiche Versuche zur Kondensation von Oxy-diphenyl mit Formaldehyd angestellt, wobei Mengenverhältnis, Konzentration, Temperatur und Kondensationsmittel — Natronlauge oder Calciumhydroxyd — geändert wurden, jedoch entstanden fast stets Öle oder Harze. Bei folgender Arbeitsweise erhielt man dagegen ein gut definiertes Produkt: Zu 10 g Oxy-diphenyl in 100 ccm 5 prozent. Natronlauge gab man 20 g Formaldehyd-

lösung — etwa 4 Mol. Aldehyd — und ließ die Mischung eine Woche bei Zimmertemperatur stehen. Fügt man dann unter Umrühren tropfenweise verdünnte Essigsäure zu, so fielen zunächst harzige Klumpen aus, die man beseitigte. Dann folgte ein gut aussehender Niederschlag, der aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden konnte. Ausbeute: 5 g. Erwärmen auf dem Wasserbade oder längeres Stehenlassen setzte die Ausbeute herab.

Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 124,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, mäßig in heißem Wasser, schwer in Benzol. Gibt mit Eisenchlorid eine Blaufärbung.

0,1656 g gaben 0,4438 g CO₂ und 0,0935 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
C	73,0	73,1 %
H	6,1	6,3 „

3,5-Di-[brommethyl]-2-oxy-diphenyl. Leitet man in eine Lösung des beschriebenen zweiwertigen Alkohols in Eisessig unter Wasserkühlung Bromwasserstoff ein, so scheidet sich das entsprechende Dibromid in Nadeln ab, die nach Waschen mit Eisessig den reinen Körper darstellen. Ausbeute quantitativ. Schmp.: 100,5—101°. Im allgemeinen leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in Petroläther.

0,1525 g verbrauchten 8,57 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ OBr ₂ :		Gefunden:
Br	44,9	44,9 %

Da die Verbindung in ortho- und in para-Stellung zum Hydroxyl eine CH₂Br-Gruppe enthält, sind ihre Bromatome außerordentlich leicht beweglich. Durch Methylalkohol wird sie schon in der Kälte in den öligen Dimethyläther des Dicarbinols übergeführt; mit Anilin liefert sie ein festes Dianilido-derivat. Untersucht wurden diese Körper nicht. Von Laugen wird das Dibromid, wie analoge Phenolbromide, nicht aufgenommen.

3. Friedel-Craftssche Reaktion.

Der bereits von Hönigschmidt¹⁾ dargestellte Methyläther des Oxy-diphenyls wurde durch Schütteln der alkalischen

¹⁾ Monatsh. 22, 570 (1901).

Lösung des Phenols in guter Ausbeute gewonnen. Schmp.: 29°, wie angegeben.

5-Aceto-2-oxy-diphenyl-methyläther. Zu einer Lösung von 5 g des Methyläthers und 2 g Acetylchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gab man 4 g Aluminiumchlorid, erwärmte 1½ Stdn. auf dem Wasserbade, verjagte den Schwefelwasserstoff, zersetzte den Rückstand mit Eis und Salzsäure und trieb mit Wasserdampf unverändertes Ausgangsmaterial ab. Der Rückstand erstarrte und ließ sich, nach dem Verreiben mit wenig eiskaltem Äther, aus Schwerbenzin umkrystallisieren. Die Ausbeute betrug nur etwa 50% der Theorie. Wendete man einen Überschuß von Acetylchlorid an, so erhielt man schwer zu reinigende Produkte, und die Ausbeuten waren noch unbefriedigender.

Schwach gelblich gefärbte Prismen vom Schmp. 91,5–92°. Leicht löslich in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Petroläther.

0,1244 g gaben 0,8628 g CO₂ und 0,0712 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
C	79,6	79,5 %
H	6,2	6,4 „

Denselben Körper erhielt man, als man das auf andere Weise gewonnene (s. unten) 5-Aceto-2-oxy-diphenyl in Natronlauge mit Dimethylsulfat methylierte.

Das Semicarbazon dieses Ketons bildete sich in wenigen Minuten und ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren. Kleine Nadeln vom Schmp. 209–210°.

0,1586 g gaben 20,7 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N ₃ :		Gefunden:
N	14,8	14,6 %

4. Friessche Verschiebung.

o-Oxy-diphenyl-acetat. Wurde in bekannter Weise aus Oxy-diphenyl, Eisessig und Phosphoroxychlorid gewonnen. Schmp.: 62,5–63°. Sdp.₁₅: 164–165°. Hönigschmidt¹⁾, der den Körper mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat darstellte, gibt keine Konstanten für sein Präparat an.

5-Aceto-2-oxy-diphenyl. 5 g dieses Esters erhitzte man mit 10 g Aluminiumchlorid 3 Stunden im Ölbad auf 180° und

¹⁾ A. a. O., S. 569.

arbeitete in der üblichen Weise auf. Das Rohprodukt, eine hellgrüne, bröckelige Masse, zog man im Soxhlet-Apparat 4—5 Stunden mit Petroläther aus, wobei das ortho-Aceto-derivat in Lösung ging. Als man den ungelösten Rückstand unter einem Druck von 35 mm mit überhitztem Wasserdampf behandelte, ging die para-Verbindung rasch in nahezu reinem Zustand über und war nach einmaligem Umkrystallisieren aus 50 Prozent Alkohol völlig rein. Ausbeute: 3 g.

Gelbliche Nadeln vom Schmp. 172—173°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, kaum in Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,0968 g gaben 0,2814 g CO₂ und 0,0518 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₂ :		Gefunden:
C	79,2	79,3 %
H	5,7	6,0 „

Das Semicarbazon des Ketons schmilzt bei 213° unter vorhergehendem Erweichen und ist schwer löslich. Es entstand im Laufe einiger Stunden.

0,1830 g gaben 25,7 ccm N bei 25° und 751 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
N	15,6	15,4 %

3-Aceto-2-oxy-diphenyl. Das bei der Extraktion mit Petroläther in Lösung gegangene Öl führte man zur Reinigung in sein Semicarbazon über, das sich im Laufe von 2 Tagen bildete. Bei der Spaltung durch 30 Prozent Schwefelsäure erhielt man ein Öl, das unter 14 mm Druck bei 194—196° übergang und über Schwefelsäure nach einigen Tagen erstarrte. Zum Schluß wurde der Körper aus Petroläther umkrystallisiert.

Kleine, glasglänzende Prismen vom Schmp. 60—61°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Petroläther. Löst sich in Laugen mit tiefgelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

0,1518 g gaben 0,4606 g CO₂ und 0,0839 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₂ :		Gefunden:
C	79,2	79,5 %
H	5,7	5,9 „

Das Semicarbazon, das durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde, schmilzt bei 214—215°.

Zur Kenntnis des o-Oxy-diphenyls. 107

0,1475 g gaben 19,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	15,6	15,2 %.

Das Oxim stellte man in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur dar, fällte es nach einigen Stunden mit Essigsäure aus und krystallisierte es aus 75 prozent. Alkohol um. Farblose Rhomboeder vom Schmp. 165—166°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0,0627 g gaben 3,5 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N$:		Gefunden:
N	6,2	6,4 %.

Als man das Oxim 1 Stunde mit Salzsäure 1:1 kochte, wurde es in der Hauptsache hydrolytisch gespalten; ein kleiner Teil erlitt jedoch die Beckmannsche Umlagerung. Das hierbei entstandene Amino-phenol wurde in Gestalt seines Dibenzoyl-derivats isoliert, jedoch konnte dieses der geringen Menge wegen nicht völlig gereinigt werden.

5-Äthyl-2-oxy-diphenyl. Wurde durch achtstündiges Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure 1:1 erhalten. Schwach gelbliches Öl vom Sdp.₁₈ 171—172°.

0,1242 g gaben 0,8863 g CO₂ und 0,0821 g H₂O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O$:		Gefunden:
C	84,8	84,8 %
H	7,1	7,4 „

Phenylurethan: Weiße, verfilzte Nadeln aus Schwerbenzin. Schmp.: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Benzin.

0,1052 g gaben 4,4 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,4	4,7 %.

5. Claisensche Umlagerung.

o-Oxy-diphenyl-allyläther. Wurde in üblicher Weise aus dem Phenol, Natriumäthylat und Allylbromid gewonnen. Ausbeute: 13 g aus 15 g Phenol. Farbloses Öl. Sdp.₁₂₋₅: 166° bis 167°.

0,1527 g gaben 0,4802 g CO₂ und 0,0959 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ O:		Gefunden:
C	85,7	85,8 %
H	6,7	7,0 „

$d_4^{20.0} = 1,0601$. — $n_D = 1,58910$, $n_{H_2O} = 1,59614$, $n_\beta = 1,61359$
bei 20,0°.

	M _a	M _D	M _β - M _a
Ber. für C ₁₅ H ₁₄ O ₇ (210,11)	64,93	65,44	1,67
Gef.	66,79	67,45	2,25
EM	+1,86	+2,01	+0,58

3-Allyl-2-oxy-diphenyl. Als der Allyläther bis auf ungefähr 250° erhitzt worden war, zeigte ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer den Beginn der Umlagerung an und stieg im Laufe von 5—10 Minuten bis auf 300°. Längeres Erhitzen ist schädlich. Das Rohprodukt ging unter 12 mm Druck zwischen 175° und 187° über. Beim Schütteln mit 2 n-Natronlauge löste es sich bis auf ein paar Tropfen, die man mit Petroläther wegnahm, auf. Die Lösung war grün gefärbt mit blauer Fluorescenz. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Phenol wieder ab. Es ist ein grünlich gefärbtes Öl vom Sdp.₁₃ 176—178°.

0,1454 g gaben 0,4575 g CO₂ und 0,0915 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ O:		Gefunden:
C	85,7	85,8 %
H	6,7	7,0 „

$d_4^{18.7} = 1,0735$. — $n_D = 1,59411$, $n_{H_2O} = 1,60107$, $n_\beta = 1,61850$,
 $n_\gamma = 1,63439$ bei 18,7°.

	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _a
Ber. für C ₁₅ H ₁₄ O ₇ (210,11)	64,81	65,32	1,66	2,67
Gef.	66,42	67,06	2,19	3,60
EM	+1,61	+1,74	+0,53	+0,93

Phenylurethan: Weiße Nadeln aus Benzol. Löslichkeit ähnlich wie die des Äthylderivates. Schmp. 124,5—125,5°.

0,1939 g gaben 5,05 ccm N bei 16° und 751 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ O ₄ N:		Gefunden:
N	4,8	4,8 %

3-Propenyl-2-oxy-diphenyl. Zur Umlagerung des Allylderivates erhitzte man 1,5 g mit 5 g Ätzkali in Methyl-

Zur Kenntnis des o-Oxy-diphenyls. 109

alkohol unter Rückfluß etwa 1½ Stde. im Ölbad auf 180—190° und arbeitete dann auf. Bis auf einen kleinen Vorlauf ging unter 13 mm Druck alles bei 185—187° über. Ausbeute: 7 g aus 10 g Allyl-derivat. Farbloses, dickflüssiges Öl, das gleichfalls auch beim Abkühlen nicht fest wird und sich in Natronlauge leicht löst.

0,1816 g gaben 0,5719 g CO₂ und 0,1071 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ O:		Gefunden:
C	85,7	85,9 %
H	6,7	6,6 „

$d_4^{16,3} = 1,0897$. — $n_D = 1,61994$, $n_{H_0} = 1,62839$, $n_B = 1,65033$, $n_V = 1,67135$ bei 16,3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C ₁₅ H ₁₄ O (210,11)	64,81	65,32	1,66	2,67
Gef.	67,72	68,46	2,64	4,42
EM	+2,91	+3,14	+0,98	+1,75

Phenylurethan: Nadeln aus Benzol. Schmp.: 166—167,5°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

0,1662 g gaben 5,95 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₀ O ₂ N:		Gefunden:
N	4,3	4,4 %

3-Propenyl-2-oxy-diphenyl-methyläther. Wurde aus der Stammsubstanz mit Natronlauge und Dimethylsulfat dargestellt. Wasserhelles Öl vom Sdp.₁₂ 173—174°.

0,1638 g gaben 0,5138 g CO₂ und 0,1060 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O:		Gefunden:
C	85,7	85,6 %
H	7,2	7,2 „

$d_4^{16,7} = 1,0554$. — $n_D = 1,60192$, $n_{H_0} = 1,60987$, $n_B = 1,63089$ bei 16,7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für C ₁₆ H ₁₆ O (224,13)	69,52	70,06	1,74
Gef.	72,84	73,62	2,76
EM	+3,32	+3,56	+1,02

3-Propyl-2-oxy-diphenyl. Als man das Propenyl-derivat in siedendem Alkohol mit dem Fünffachen der theoretischen Menge Natrium zu reduzieren versuchte, blieb, wie

die optische Untersuchung zeigte, die Reduktion unvollständig. Eine Wiederholung mit ungefähr der siebenfachen Menge — 20 g Natrium auf 15 g des Phenols in 250 ccm Alkohol — lieferte dagegen ein Produkt, das unter 13 mm Druck fast vollständig bei 169—172° übergang; ein sehr geringer Nachlauf folgte von 173—178°. Ausbeute: 10 g. Fast farbloses Öl, das von 2n-Natronlauge schwer aufgenommen wird.

0,1851 g gaben 0,5741 g CO₂ und 0,1808 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O:		Gefunden:
C	84,9	84,6 %
H	7,6	7,9 „

$d_{16,0}^{20} = 1,0512$. — $n_D = 1,57462$, $n_{H_0} = 1,58063$, $n_\beta = 1,59606$ bei 16,0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für C ₁₆ H ₁₆ O (212,19)	65,31	65,79	1,57
Gef.	66,65	67,22	2,02
EM	+1,34	+1,43	+0,45

Phenylurethan: Weiße, verfilzte Nadelchen aus Benzol + Schwerbenzin. Schmp. 126,5—127,5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0,1151 g gaben 4,5 ccm N bei 14° und 748 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₁ O ₂ N:		Gefunden:
N	4,2	4,5 %

2-Methoxy-diphenyl-3-carbonsäure. Zu einer Lösung von 2 g des Propenyl-oxy-diphenyl-methyläthers in wäßrigem Aceton gab man im Laufe einiger Stunden 8 g feingepulvertes Kaliumpermanganat, wobei man anfangs die Flüssigkeit mit Eiswasser kühlte, zum Schluß dagegen auf dem Wasserbad erwärmte. Das Filtrat vom Braunstein engte man auf dem Wasserbad ein, filtrierte von ausgeschiedenen Schmierem ab und fällte fraktioniert mit Essigsäure. Zuerst fiel ein Öl aus, dann kamen farblose Flocken, durch die auch das Öl zum Erstarren gebracht wurde. Schließlich krystallisierte man die Säure aus Schwerbenzin um.

Farblose Warzen aus Schwerbenzin oder glänzende Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 119—120°; die Mischprobe mit Benzoesäure gab eine Erniedrigung von 15°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

Die Säure wurde in Form ihres Silbersalzes analysiert.

0,1195 g gaben 0,0379 g Ag.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Ag$:

Ag 82,2

Gefunden:

81,7 %.

2-Oxy-diphenyl-propionat. 60 g Oxy-diphenyl und 45 g Propionylchlorid wurden im Ölbad einige Stunden auf 130° erhitzt. Nach der üblichen Reinigung ging das farblose Öl unter 12 mm Druck bei $168-169^\circ$ über. Ausbeute: 61 g.

0,1819 g gaben 0,5285 g CO_2 und 0,0967 g H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3$:

C 79,6

H 6,2

Gefunden:

79,2 %

5,9 „.

5-Propionyl-2-oxy-diphenyl. 55 g des Propionsäureesters erhitzte man mit der doppelten Gewichtsmenge Aluminiumchlorid 5 Stdn. im Ölbad auf 120° und zog nach der Aufarbeitung das Reaktionsprodukt 5 Stdn. im Soxhlet-Apparat mit Petroläther aus. In Lösung ging das o-Oxy-keton, jedoch auch ein Teil des para-Derivates; die ortho-Verbindung konnte daher trotz mehrfacher Versuche nicht in reinem Zustand erhalten werden. Den ungelösten Rückstand kochte man in Alkohol mit Tierkohle und krystallisierte dann die Substanz aus 50 prozent. Alkohol um.

Das 5-Propionyl-derivat bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 148° . Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther.

0,1664 g gaben 0,4864 g CO_2 und 0,0908 g H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3$:

C 79,6

H 6,2

Gefunden:

79,7 %

6,1 „.

5-Propyl-2-oxy-diphenyl. Wurde nach Clemmensen dargestellt; Kochzeit: 8 Stdn. Das mit Wasserdampf übertriebene Reduktionsprodukt ging unter 12 mm Druck ohne Vor- und Nachlauf bei $178-179^\circ$ über. Farbloses Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrt und nur schwer in Natronlauge geht.

0,2149 g gaben 0,6654 g CO_2 und 0,1436 g H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{18}O$:

C 84,9

H 7,6

Gefunden:

84,5 %

7,5 „.

Phenylurethan: Weiße, verfilzte Nadeln aus Schwerbenzin + Benzol. Schmp. 132—132,5°. Löslichkeitsverhältnisse wie üblich.

0,1807 g gaben 7,8 ccm N bei 18° und 735 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
N	4,2	4,5 %.

6. Kuppelungsprozeß.

5-[Benzol-azo]-2-oxy-diphenyl. Zu einer Lösung von 5,7 g Oxy-diphenyl und 4 g Ätznatron in 75 ccm Wasser gab man eine aus 3,1 g Anilin in der gebräuchlichen Weise dargestellte Lösung von Diazobenzolchlorid, ließ über Nacht stehen, filtrierte den ausgeschiedenen Dis-azokörper ab und säuerte das Filtrat mit Essigsäure an. Der anfangs harzige Niederschlag wurde beim Verreiben mit Petroläther pulverförmig und wurde darauf zweimal aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Ausbeute: 3,5 g.

Gelbe Kryställchen vom Schmp. 95—96°. Im allgemeinen leicht löslich, jedoch schwer in Benzin. Die Lösung in Natronlauge ist orangefarbig.

0,1581 g gaben 14,5 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
N	10,2	10,3 %.

3,5-Dis-[benzol-azo]-2-oxy-diphenyl. Der vorige Versuch wurde mit der doppelten Menge Diazobenzolchlorid wiederholt. Die ausgefallene braune, schwammige Substanz wurde mit heißer Natronlauge und Wasser gewaschen und dann einige Male aus Benzol + Schwerbenzin umkrystallisiert. Ausbeute: nahezu theoretisch.

Dunkelbraune Nadeln mit metallischem Glanz. Leicht löslich in Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe. Schmp. 157°.

0,1328 g gaben 17,7 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{18}ON_4$:		Gefunden:
N	14,8	15,0 %.

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des
chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Zur Kenntnis der Nitrocellulose.

Von

Berthold Rasso^w und Eduard Dörr.

(Eingegangen am 15. November 1923.)

Das Problem, die Baumwollcellulose durch die Cellulose anderer Pflanzen zu ersetzen, wurde trotz zahlreicher Arbeiten der verschiedensten Forscher und Techniker erst während des Weltkrieges ganz gelöst. So konnte Deutschland während der letzten Kriegsjahre den gesamten Bedarf an Nitrocellulose durch Nitrieren von Holzzellstoff decken. Die Sprengstofftechnik machte mit aus Holzzellstoff hergestellten Nitrocellulosen bisher durchaus gute Erfahrungen, während die Industriezweige, die die Nitrocellulose gelatiniert oder in gelöstem Zustande weiter verarbeiten, sich vielfach ablehnend verhalten. Es wurde beobachtet, daß Filme oder Lacke aus Holzzellstoffnitrocellulosen oft matt oder getrübt sind; auch läßt ihre Festigkeit und Elastizität zu wünschen übrig. Darum ist es nicht nur rein wissenschaftlich, sondern auch technologisch von größtem Interesse, nach der Ursache dieses verschiedenen Verhaltens der Nitrocellulose aus Holzzellstoff im Gegensatz zur Nitrocellulose aus Baumwolle zu forschen. Hierzu beizutragen ist das Ziel vorliegender Untersuchungen.

Die Literatur über die Cellulose und ihre Derivate ist außerordentlich umfangreich. In einigen Lehrbüchern, wie in den von Cross und Bevan¹⁾, von Schwalbe²⁾ und von Heuser³⁾, ist ein Teil des enormen Tatsachenmaterials zu-

¹⁾ Cross u. Bevan, Cellulose.

²⁾ Schwalbe, Die Chemie der Cellulose.

³⁾ Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie.

sammengestellt, für alle näheren Studien ist man auf die in den Fachzeitschriften weit zerstreuten Arbeiten der einzelnen Forscher angewiesen. Trotz der vielen Untersuchungen sind wir über das Wesen der Cellulose verhältnismäßig wenig unterrichtet, da wir über ihre Konstitution noch durchaus im Unklaren sind. Erst Karrer¹⁾, Pringsheim²⁾, Herzog³⁾ und Hess⁴⁾ scheinen mit ihren neuesten Arbeiten auf dem Wege zu sein, diese Frage zu klären.

In der Natur kommt die Cellulose mehr oder weniger mit Fremdstoffen durchsetzt vor. Die reinste Form, die Baumwolle, enthält über 90% reine Cellulose, außerdem 7—8% Wasser, einige Zehntel Prozent Wachs- und Fettstoffe, mineralische Bestandteile und Rohpektin. Nach Ehrlich⁵⁾ besteht das Rohpektin aus Araban, einem polymeren Arabinoseanhydrid, und Pektinsäure.

Die am meisten benutzten Rohmaterialien zur Herstellung von „Zellstoffen“, d. h. auf technischem Wege aus anderen Pflanzen isolierter Cellulose, sind das Holz und das Stroh.

Im Holz wie auch im Stroh ist die Cellulose stark durchsetzt mit „inkrustierenden Substanzen“. Die wichtigsten neben den mineralischen Bestandteilen und Harzstoffen sind das Lignin, ein Stoff, über dessen Konstitution wir noch wenig orientiert sind, und die sogenannten Hemicellulosen, die auch als Holzgummi bezeichnet werden. Unter „Hemicellulosen“ verstehen wir den Anteil, der beim Behandeln der Cellulose mit starker Natronlauge in Lösung geht. Sie bestehen zum größten Teil aus Pentosanen, vorwiegend Xylan⁶⁾, einem polymeren Xyloseanhydrid.

Da die aus Holz oder Stroh hergestellte Cellulose ein anderes chemisches Verhalten zeigte als Baumwollcellulose, nahm man bisher an, daß die Cellulose des Holzes oder des Strohes anderer Art sei, als die der Baumwolle. In neuester

¹⁾ Karrer, *Helv. chim. acta* 1920, 620; 1921, 700, 811; 1922, 124.

²⁾ Pringsheim, *Cellulosechemie* 2, 57 (1921).

³⁾ Herzog, *Z. f. angew. Chem.* 34, 885 (1921).

⁴⁾ Hess, *Ber.* 54, 2857, 3232 (1921); *Z. f. angew. Chem.* 36, 502; *Ann. Chem.* 435, 1 (1924).

⁵⁾ Ehrlich, *Chem.-Ztg.* 28, 197 (1917).

⁶⁾ Koch, *Ber.* 20 Ref., 145 (1887).

Zeit haben jedoch Heuser und Boedecke¹⁾ nachgewiesen, daß Cellulose aus Baumwolle und Cellulose aus Strohzellstoff, sofern diese nur in genügendem Reinheitsgrad isoliert wurde, durchaus gleicher Natur sind. Sie haben damit die Cellulose, gleichgültig welcher Herkunft, als chemisches Individuum charakterisiert. „Verunreinigungen haben also eine besondere Art der Cellulose nur vorgetäuscht.“

Holz und Stroh werden in den Zellstoffabriken durch die Einwirkung starker Agenzien von den inkrustierenden Substanzen zum größten Teile befreit, die verhältnismäßig schwer angreifbare Cellulose bleibt zurück und stellt den sogenannten Zellstoff dar. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß auch die Cellulose bei dieser energischen Behandlung nicht unangegriffen bleibt.

Harzstoffe und Lignin werden bei diesem Verfahren fast restlos entfernt, die Pentosane aber sind auch in den bestgereinigten Zellstoffen nachweisbar, ja darin oft noch zu 10 bis 20% enthalten. In gereinigter Baumwolle dagegen läßt sich nur ein sehr geringer Pentosengehalt feststellen, der auf den Arabingehalt der Pektinstoffe zurückzuführen ist. Der wesentliche chemische Unterschied zwischen Baumwollcellulose und Holzzellstoffen besteht also einmal darin, daß die Cellulose der Holzzellstoffe durch das Aufschließungsverfahren meist stärker angegriffen worden ist, andererseits, daß die „Zellstoffe“ im Gegensatz zur Baumwolle größere Mengen Pentosane enthalten.

Da die Pentosane nitrierfähig sind²⁾, so müßten sie auch in den Nitrocellulosen enthalten sein. Das erste Ziel der vorliegenden Untersuchungen war die Lösung einer von der Technik gestellten Frage; es handelte sich darum, festzustellen, ob es möglich sei, die Nitropentosane in Nitrocellulosen nachzuweisen und sie quantitativ zu bestimmen. Die Frage war von besonderer Bedeutung, da sie zugleich eine Möglichkeit bot, Nitrocellulosen aus Baumwolle und Nitrocellulosen aus Holzzellstoff, auch wenn sie in gelöstem Zustande vorliegen, auf Grund ihres Gehaltes an Nitropentosanen zu unterscheiden.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 34, 461 (1921).

²⁾ Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie S. 91.

Allgemeiner Teil.

I. Untersuchung der Zellstoffe und der aus diesen hergestellten Nitrocellulosen.

Zu diesen Untersuchungen standen die folgenden Zellstoffe zur Verfügung:

1. Baumwolle I, ägyptische, bestens gereinigt.
2. Baumwolle II, Garn.
3. Edelcellulose, Fabrik A.
4. Holzzellstoff, gebleicht, aus der Celluloidfabrik B.
5. Holzzellstoff, ungebleicht, aus derselben Fabrik.
6. Holzzellstoff, Fabrik C, gebleicht, weiche Faser.
7. Holzzellstoff, Fabrik C, gebleicht, harte Faser.
8. Strohcellstoff, Fabrik D, gebleicht.

Diese Zellstoffe wurden zunächst den üblichen analytischen Bestimmungen unterworfen.

Auf die Ausführung der einzelnen Bestimmungen werden wir im Versuchsteil dieser Arbeit näher eingehen, und geben hier in der folgenden Tabelle die Ergebnisse.

	Feuchtig- keit %	Asche *) %	Cellu- lose *) %	Extrakt- stoffe *) %	Holz- gummi *) %	Pento- san *) %
1. Baumwolle I	6,88	0,12	—	0,05	0,5	0,62
2. „ II	7,66	0,18	—	—	—	0,72
3. Holzzellstoff	6,80	0,40	—	0,28	2,5	1,55
4. „ , gebleicht	6,80	0,57	—	0,41	9,8	3,24
5. „ , ungebl. .	9,25	—	97,78	—	—	—
6. „ , hart . .	8,12	0,48	—	0,45	10,2	3,16
7. „ , weich . .	6,45	0,68	—	0,32	16,8	5,45
8. Strohcellstoff	5,79	1,24	—	0,28	21,9	21,11

*) Auf absolut trockene Substanz bezogen.

Nach diesen Voruntersuchungen wurden die Zellstoffe mit einem Nitriergemisch aus 19,88 % Salpetersäure, 63,63 % Schwefelsäure und 16,51 % Wasser nitriert; die Nitrocellulosen durch tagelanges Auskochen stabilisiert, sodann getrocknet und die Ausbeuten bestimmt.

Mit diesen Nitrocellulosen wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

- a) Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes,
- b) Bestimmung des Aschegehaltes,
- c) Bestimmung des Stickstoffgehaltes,
- d) Bestimmung der „nicht nitrierten Bestandteile“,
- e) Bestimmung der Löslichkeit in Äther-Alkohol.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nitrocellulose aus:	Ausbeute %	Feuchtig- keit %	Asche*) %	Stick- stoff*) %	Nicht nitr. Bestand- teile*) %	Löslichkeit in Äther- Alkohol
1. Baumwolle I .	150,8	4,06	0,16	10,86	0,02	restlos
2. „ II .	155,2	3,21	—	11,14	0,39	
3. Holzzellstoff . .	150,2	4,29	0,42	10,84	0,07	löslich
4. „ . .	138,4	4,87	0,56	9,46	0,27	
6. „ . .	140,8	4,96	0,53	9,67	0,22	Lösung getrübt
7. „ . .	181,7	4,08	0,59	8,90	2,04	
8. Strohcellstoff .	109,2	3,98	0,68	8,60	5,54	

*) Auf über Schwefelsäure getrocknete Substanz berechnet.

Die Untersuchungen der Zellstoffe wie der aus ihnen hergestellten Nitrocellulosen brachten keine besonders zu erwähnenden Ergebnisse. Es ist aber bemerkenswert, daß die Zellstoffe mit hohem Pentosangehalt die höchsten Werte für nicht nitrierte Bestandteile geben.

Um nicht nitrierte Pentosane kann es sich nicht handeln, da diese, auch wenn sie nicht nitriert worden wären, bei dieser Bestimmungsmethode zerstört würden (vgl. Experimentellen Teil). Es scheint vielmehr, als ob die Pentosane eine schützende Wirkung auf die Cellulosefaser bei der Nitrierung ausüben. Man könnte sich dies dadurch erklären, daß die Pentosane die Faser fest, hornartig verkleben; solche Massen setzen aber allen chemischen Einwirkungen großen Widerstand entgegen.

II. Über die Bestimmung des Pentosangehaltes der Nitrocellulose.

Zur Bestimmung des Pentosangehaltes dient jetzt allgemein die Methode nach Tollens.¹⁾

Die zu untersuchende Substanz wird mit Salzsäure destilliert. Dabei werden die Pentosane hydrolytisch zu Pentosen abgebaut, die dann unter Wasserabspaltung quantitativ Furfurol geben. Dieses wird mit Phloroglucin als Furfurolphloroglucid gefällt und so zur Wägung gebracht. Aus der gefundenen Furfurolphloroglucidmenge wird der Pentosangehalt errechnet.

Für Nitrocellulose ist diese Methode nicht direkt anwendbar. Wir unterwarfen verschiedene Nitrocellulosen der Pentosanbestimmung. Nach dem Versetzen des Destillates mit Phloroglucinlösung konnte jedoch auch nach längerem Stehen keine Ausfällung beobachtet werden, das Destillat färbte sich nur blutrot. Das gleiche Ergebnis wurde beobachtet, wenn bei der Pentosanbestimmung von Zellstoffen der zur Destillation verwendeten Salzsäure 1 cm konzentrierter Salpetersäure zugesetzt worden war.

Es ist anzunehmen, daß die bei der Destillation mit Salzsäure durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Salpetersäure der Nitrocellulosen etwa gebildetes Furfurol vollständig zerstört. Die intensive Rotfärbung des Destillats ist aus der Bildung von Nitrophloroglucin²⁾ zu erklären: Es ist also notwendig, die Salpetersäure vor der Pentosanbestimmung zu entfernen, d. h. die Nitrocellulose vorher zu denitrieren.

a) Über die Denitrierung der Nitrocellulosen.

Eine glatte Verseifung, wie sie bei den einfachen Alkoholestern bekannt ist, läßt sich bei den Cellulosenitratn nicht durchführen. Bei den üblichen Verseifungsmethoden durch Alkalien oder Säuren werden die Salpetersäurereste nur unvollkommen abgespaltet. Erhöht man die Konzentration der Alkalilauge oder Säure, oder die Temperatur, so erleidet die Cellulose weitgehende Zersetzung.

¹⁾ Tollens u. Böddener, Journ. f. Landw. 58, 282 (1910).

²⁾ Hlasiwetz, Ann. Chem. 119, 200 (1860).

Für die Kunstseidefabrikation ist die Denitrierung der gewonnenen Nitrocellulosefäden von größter Bedeutung. Eine große Zahl von Patenten¹⁾ ist auf die Durchführung dieses Prozesses genommen worden, jedoch findet man in der wissenschaftlichen Literatur nur wenig exakte Angaben.²⁾ Die Denitrierverfahren werden geheim gehalten, die Angaben in den Patentschriften sind oft stark verschleiert. Stets handelt es sich jedoch um Reaktionen, bei denen durch Reduktionsmittel die Salpetersäurereste reduziert und abgespaltet werden. Es werden dafür die Lösungen der Alkali- und Erdalkalisulfide oder Salzlösungen von Metallen niedriger Wertigkeitsstufe, die sich leicht zur höheren oxydieren, verwendet. Aber auch bei diesen Verfahren bleibt der Celluloserest nicht unangegriffen.

Piest³⁾ berichtet, daß er in vier Tagen mit starker Schwefelammoniumlösung allen Stickstoff aus Cellulosenitrat abspaltete.

In der gleichen Weise wie Piest denitrierten wir verschiedene Nitrocellulosen, nur daß wir während der Denitrierung durch ein Rührwerk die Nitrocellulosefasern dauernd in Bewegung hielten. Bereits nach zwei Tagen spalteten die regenerierten Cellulosen im Lunge-Nitrometer kein Stickoxyd mehr ab; entzündet brannten sie ruhig ab; im polarisierten Licht zeigten die Fasern das typische Irisieren⁴⁾ reiner Cellulose. Die Nitrocellulosen waren weitgehend denitriert worden.

In der nachstehenden Tabelle sind die gefundenen und die theoretischen Ausbeuten angegeben:

	Nitrocellulose aus		
	Baumwolle	Holzzellstoff 4	Strohzellstoff
Gefundene Ausbeute . .	56,1 %	56,5 %	57,3 %
Theoretische „ . .	65,1 „	68,9 „	72,4 „

¹⁾ Vgl. Süvern, Die künstliche Seide (1912).

²⁾ Piest, Z. f. angew. Chem. 23, 1009 (1910); Dulitz, Chem.-Ztg. 34, 989 (1910); Häussermann, Chem.-Ztg. 29, 421 (1905).

³⁾ Piest, Z. f. angew. Chem. 23, 1009 (1910).

⁴⁾ Ambronn, Kolloid-Ztschr. 13, 200 (1913); v. Mosenthal, Z. f. angew. Chem. 20, 1970 (1907); Lunge-Weintraub, Z. f. angew. Chem. 12, 472 (1899).

Zur Berechnung der prozentualen theoretischen Ausbeute bezogen auf Nitrocellulose stellten wir folgende einfache mathematische Beziehung zwischen dem prozentualen Stickstoffgehalt und der prozentualen theoretischen Ausbeute auf:

$$A = 100 - n \cdot F,$$

A = prozent.-theor. Ausbeute,

n = Stickstoffgehalt der Nitrocellulose in Prozenten,

$$F = \frac{\text{NO}_2\text{-H}}{\text{N}} = \frac{45,002}{14} = 3,2144.$$

$$\text{Prozent.-theor. Ausbeute} = 100 - N \% \cdot 3,2144.$$

b) Die Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen.

Die denitrierten Nitrocellulosen wurden der Pentosanbestimmung nach Tollens unterworfen. Es zeigte sich, daß in den regenerierten Holz- oder Strohzeilstoffen tatsächlich ein beträchtlich höherer Pentosangehalt nachweisbar war als in den regenerierten Baumwollcellulosen.

	Baumwolle	Holzzellstoff 4	Strohzeilstoff
Pentosangehalt der regenerierten Zeilstoffe.	0,62 %	2,08 %	3,19 %

Daß jedoch der in den regenerierten Zeilstoffen gefundene Pentosangehalt mit dem Pentosangehalt der Nitrocellulosen übereinstimmte, war kaum zu erwarten. Die Behandlung der Nitrocellulose mit der Schwefelammoniumlösung zur Denitrierung war zweifellos zu energisch, als daß dabei nicht ein Abbau der Cellulose und der beigemengten Pentosane stattgefunden hätte. Die große Differenz zwischen der gefundenen und der theoretischen Ausbeute deutete schon darauf hin. Da die Pentosane in Alkalien leicht löslich sind, so ist anzunehmen, daß ein beträchtlicher Teil gerade der in der Nitrocellulose enthaltenen Pentosane bei der Denitrierung mit der stark alkalischen Schwefelammoniumlösung in Lösung geht und so der darauffolgenden Pentosanbestimmung entzogen wird.

Auch wurde beobachtet, daß bei der Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen das salzsaure Destillat nach der Fällung des Furfurolphloroglucids gelblichrot gefärbt war,

während normalerweise das Destillat nach der Fällung olivgrün erscheint, da Furfurolphloroglucid in Salzsäure etwas löslich ist. Wir stellten durch Vergleichsversuche fest, daß Salpetersäure eine blutrote, salpetrige Säure eine gelbe Färbung verursacht. Der Gedanke lag nahe, die abnorme Färbung des Destillats bei der Bestimmung der Pentosane in den denitrierten Nitrocellulosen auf Spuren von Salpeter- bzw. salpetriger Säure zurückzuführen. Die denitrierten Nitrocellulosen zeigten denn auch bei einer Prüfung mit Diphenylaminschwefelsäure intensive Blaufärbung, ein Zeichen, daß die Vermutung berechtigt war.

Wollte man erreichen, daß der Pentosengehalt der denitrierten Nitrocellulosen dem der Nitrocellulose entspräche, so mußten einmal auch die letzten Spuren der Salpetersäure entfernt werden, andererseits aber durfte weder der Cellulose- rest angegriffen noch die in ihm enthaltenen Pentosane herausgelöst werden. Von diesen Gesichtspunkten aus, wurden darum die wichtigsten, durch die Patentliteratur bekannten Denitrier- verfahren einer Prüfung unterworfen.

III. Über die Denitrierung mit verschiedenen Reduktionsmitteln.

Es wurden zunächst Denitrierungen ausgeführt mit:

Kaliumsulfhydrat	}	in wäßriger Lösung,
Natriumsulfhydrat		
Ammoniumsulfhydrat		
Kupferchlorür in salzsaurer Lösung,		
Kupferchlorür in ammoniakalischer Lösung,		
Kupferchlorür in Chlorammoniumlösung.		

Da die Angaben der Patentliteratur meist nur sehr unvollkommen sind, wurde versucht durch Variation von Konzentration, Temperatur und Zeitdauer das Optimum der Denitrierbedingungen festzustellen. Es stellt sich dabei heraus, daß es nicht möglich ist, eine feste, scharf umrissene Vorschrift für die Denitrierbedingungen zu geben, da die verschiedenen Nitrocellulosen sich außerordentlich unterschiedlich verhalten. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß keines der angewandten Denitrierungsmittel den Salpetersäurerest vollständig abspaltet, ohne die Cellulose wesentlich anzugreifen.

Die besten Werte lieferte noch die Denitrierung mit Ammoniumsulfhydratlösung.

Es wurden daher neue Wege zur Denitrierung eingeschlagen.

So wurde versucht, Nitrocellulose mit Wasserstoff in statu nascendi zu reduzieren. Um diese Einwirkung des Wasserstoffs im durchaus indifferenten Mittel durchzuführen, wurde die Reduktionsmethode von Hans Wislicenus¹⁾ mit aktiviertem Aluminium gewählt. Eine Lösung von Nitrocellulose in Äther-Alkohol oder Amylacetat wurde mit aktiviertem Aluminiumgrieß versetzt. Die in dem Lösungsmittel enthaltenen geringen Mengen Wasser verursachten bald eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung, und im Laufe mehrerer Tage flockte ein feines, graues Pulver aus. Ammoniak konnte im entweichenden Wasserstoff nachgewiesen werden. Das auf diese Weise erhaltene graue Pulver zeigte nach sorgfältigem Auswaschen mit Äther-Alkohol keine Diphenylaminschwefelsäurereaktion, es bestand aus Aluminiumhydroxyd und fein verteilter Cellulose. Eine Trennung des Aluminiumhydroxyds von der Cellulose durch verdünnte Säuren oder Laugen gelang jedoch nicht, ohne daß die Cellulose weitgehend abgebaut wurde. Aus diesem Grunde konnte diese Methode der Denitrierung für die folgende Pentosanbestimmung nicht verwendet werden.

Sodann wurde versucht, eine elektrolytische Reduktion des Salpetersäurerestes durchzuführen. Der Grundgedanke war dabei, durch verdünnte Schwefelsäure eine, wenn auch geringe Verseifung des Cellulosenitrats zu bewirken, die so gebildete Salpetersäure an einer schwammigen Kupferkathode zu reduzieren, dadurch das Estergleichgewicht zu stören, so daß allmählich eine vollständige Abspaltung des Salpetersäurerestes bewirkt würde. Die Versuche zeigten, daß dieser Prozeß mit 5- oder 10 Prozent Schwefelsäure nicht oder nur außerordentlich langsam verläuft. Eine stärkere Säure aber hätte den Celluloserest zu stark angegriffen.

Ferner versuchten wir durch Reduzieren von in Natronlauge gelöster Nitrocellulose mit Devardascher Legierung

¹⁾ H. Wislicenus, Ber. 28, 1828 (1895).

die Salpetersäurereste zu zerstören. Diese Reduktion ließ sich glatt durchführen; war keine Salpetersäure mehr in der Lösung nachweisbar, so wurde vom Rest der Legierung abfiltriert, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und nunmehr diese Lösung der Pentosanbestimmung unterworfen. Es konnten auf diese Weise sehr wohl Pentosane in den Nitrocellulosen nachgewiesen werden, jedoch fielen die Werte niedriger aus, als bei der Denitrierung mit Schwefelammoniumlösung (nach Piest). Die Pentosane scheinen bei der Behandlung mit Natronlauge und wohl insbesondere durch die zum Lösen der Nitrocellulose notwendige geringe Erwärmung zum Teil in anderer Richtung verändert zu werden, so daß dieser Teil kein Furfurol mehr bildet.

Nunmehr versuchten wir die Denitrierung von Nitrocellulose mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung. Diese Methode wendete schon Hadow¹⁾ mit gutem Erfolg an. Die Denitrierung verlief in bedeutend kürzerer Zeit als bei der wäßrigen Lösung, die Cellulosefaser blieb durchaus erhalten, die Salpetersäurereste waren vollständig abgespaltet worden, denn die erhaltene Faser zeigte keine Blaufärbung mehr mit Diphenylaminschwefelsäure. Jedoch gelang es nicht bei allen Nitrocellulosen, die Denitrierung so weit durchzuführen. Eine, allerdings nur blasse Blaufärbung der Faser konnte auch bei bestgeleiteter Denitrierung bei einigen Nitrocellulosen nicht vermieden werden.

Die gleich guten Erfahrungen wurden mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung gemacht. Auch hier wurde schließlich, selbst mit der hochempfindlichen Diphenylaminreaktion, keine oder höchstens eine blasse Blaufärbung der denitrierten Faser beobachtet. Die erhaltenen Ausbeuten waren noch besser als bei der Denitrierung mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung. Sie lagen den theoretischen Werten nahe. Die Pentosanbestimmung ergab die höchsten überhaupt bei Nitrocellulosen erhaltenen Werte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle (S. 124) zusammengestellt.

Nach diesen Untersuchungen entsprach die Denitrierung mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung am ehesten den oben aufgestellten Forderungen an eine Denitrierung für eine

¹⁾ Jahresber. d. Chemie 1854, 626.

Nitrocellulose aus	1	2	3	4	6	7	8
	Baum- wolle I %	Baum- wolle II %	Holz- zellstoff %	Holz- zellstoff %	Holzzell- stoff I %	Holzzell- stoff II %	Stroh- zellstoff %
Stickstoffgehalt . .	10,56	11,14	10,84	9,77	10,08	9,86	9,48
Theor. Ausb. b. d. Denitr.	66,1	64,2	65,2	68,6	67,8	69,9	69,5
Denitr. mit alkohol. KHS-Lösung . .	—	—	—	67,8	66,8	69,0	67,7
Denitr. mit alkohol. NH ₄ HS-Lösung .	65,9	62,9	65,5	68,8	67,2	69,4	68,7
Pentosengehalt der mit alkoholischer Ammonium- sulfhydratlösung denitrierten Nitrocellulosen.							
	0,66	—	1,44	2,82	2,83	3,03	6,97

folgende Pentosanbestimmung. In der alkoholischen Lösung konnten nach der Denitrierung keine Pentosanabbauprodukte festgestellt werden, es war also nicht damit zu rechnen, daß die Pentosane bei dieser Art der Denitrierung herausgelöst wurden.

Somit war ein Weg gefunden, den Pentosengehalt der Nitrocellulosen quantitativ zu bestimmen. Er gab die Möglichkeit, das Verhalten der Pentosane bei der Nitrierung und den Einfluß des Pentosengehaltes auf die Lösungen der Nitrocellulosen eingehender zu untersuchen.

IV. Über die Bestimmung des Pentosengehaltes der Nitrocellulosen als Unterscheidungsmethode für Nitrocellulosen aus Baumwolle oder Holzzellstoff.

Es ist in der Technik oft von Bedeutung die Frage zu entscheiden, ob eine von anderer Seite gelieferte Nitrocellulose aus Baumwolle oder aus Holzzellstoff hergestellt worden ist. Diese Entscheidung läßt sich in den meisten Fällen durch die Bestimmung des Pentosengehaltes der betreffenden Nitrocellulose leicht und sicher treffen.

Nitrocellulosen, die in gelöstem Zustande vorliegen, werden entweder mittels Wasserdampfes von dem Lösungsmittel befreit

und dadurch in eine feinporige, schwammartige Form übergeführt, oder man trägt die Nitrocelluloselösung direkt in das Denitriergemisch ein. Mit fortschreitender Denitrierung wird schließlich die Cellulose fast quantitativ als feines lockeres Pulver regeneriert. Aus den oben mitgeteilten Befunden geht hervor, daß Nitrocellulosen aus Baumwolle nicht über 1% Pentosane enthalten. Nitrocellulosen, auch aus den bestgereinigten Holzzellstoffen, zeigten dagegen stets einen Pentosangehalt über 1%.

Man kann also sagen: enthält eine Nitrocellulose unter 1% Pentosane (bezogen auf denitriertes Produkt), so wird sie aus Baumwolle, enthält sie über 1%, so wird sie aus Holzzellstoff hergestellt worden sein. Wir haben verschiedene Nitrocellulosen der Industrie untersucht; es war in jedem Falle sicher zu entscheiden, ob eine Nitrocellulose aus Baumwolle oder Holzzellstoff vorlag.

Pentosangehalt verschiedener Nitrocellulosen der Industrie
(bezogen auf regenerierte Cellulose).

Nitrocell. d. Fabrik E				Nitrocell. d. Fabrik F		Kollodiumpasten einer Lacklederfabr.	
1	2	3	4	5	6	7	8
%	%	%	%	%	%	%	%
0,92	2,68	3,00	0,69	2,16	2,80	0,58	0,87

Die Nitrocellulosen 1, 4, 7 und 8 sind demnach aus Baumwolle, die Muster 2, 3, 5 und 6 aus Holzzellstoff hergestellt worden.

V. Über das Verhalten der Pentosane bei der Nitrierung.

Vergleicht man die Pentosangehalte der Zellstoffe vor der Nitrierung mit denen, die nach der Nitrierung und darauffolgenden Denitrierung bestimmt wurden, so sieht man, daß Zellstoffe mit wenig Pentosan auch nach der Nitrierung einen Pentosangehalt von entsprechender Größenordnung aufweisen. Die Zellstoffe dagegen, die einen hohen Pentosangehalt haben, zeigen nach der Nitrierung und Denitrierung erheblich niedrigere Werte.

	Baum- wolle I %	Baum- wolle II %	Holzzellstoff				Stroh- zellstoff %
			3 %	4 %	6 %	7 %	
Pentosangeh. vor d. Nitrierung . . .	0,62	0,72	1,55	3,24	3,16	5,45	21,11
Pentosangeh. nach d. Nitrierung . . .	0,66	—	1,44	2,82	2,83	3,03	6,97

Daß ein so bedeutender Abbau der Pentosane während der Denitrierung stattgefunden haben könnte, ist bei der benutzten Denitrierungsmethode nicht wahrscheinlich. Wohl aber ist es möglich, daß bei der Nitrierung Pentosane abgebaut werden, darauf deuten ja schon die schlechten Ausbeuten bei der Nitrierung pentosanreicher Zellstoffe hin.

Um diese Frage zu klären, wurden Zellstoffe mit unterschiedlichem Pentosangehalt gleichzeitig unter den gleichen Bedingungen nitriert. Es wurde in dieser Weise eine ganze Reihe von Nitrierungen unter Veränderung des Nitriergemisches, der Nitriertemperatur und der Nitrierzeit ausgeführt. Von den so erhaltenen, zahlreichen Nitrocellulosen wurden die Ausbeuten und der Stickstoffgehalt bestimmt. Sodann wurden die Nitrocellulosen denitriert, und die regenerierten Cellulosen der Pentosanbestimmung unterworfen. Durch Vergleich der verschiedenen Pentosangehalte einmal mit dem Pentosangehalt der ursprünglichen Cellulose, andererseits durch Vergleich der einzelnen Pentosanwerte bei den verschiedenen Nitrierbedingungen hofften wir Aufschluß über das Verhalten der Pentosane unter diesen Umständen zu erhalten.

a) Die Nitrierung.

Die Nitrierung wurde mit Nitriersäuren der folgenden Zusammensetzung ausgeführt:

Säure A . . .	18,78 %	HNO ₃
	60,31 "	H ₂ SO ₄
	20,91 "	H ₂ O
Säure B . . .	19,88 "	HNO ₃
	63,66 "	H ₂ SO ₄
	16,51 "	H ₂ O
Säure C . . .	25,10 "	HNO ₃
	66,85 "	H ₂ SO ₄
	8,05 "	H ₂ O

Diese Nitriergemische ließen wir bei verschiedener Temperatur verschieden lange auf die Zellstoffe einwirken. Die Nitrierungen wurden jedesmal nebeneinander in einem Wasserthermostaten ausgeführt. In der folgenden Tabelle¹⁾ sind Ausbeuten und Stickstoffgehalt der Produkte zusammengestellt.

Ein rechtes Urteil über das verschiedene Verhalten der einzelnen Zellstoffe ist jedoch erst möglich, wenn man die ge-

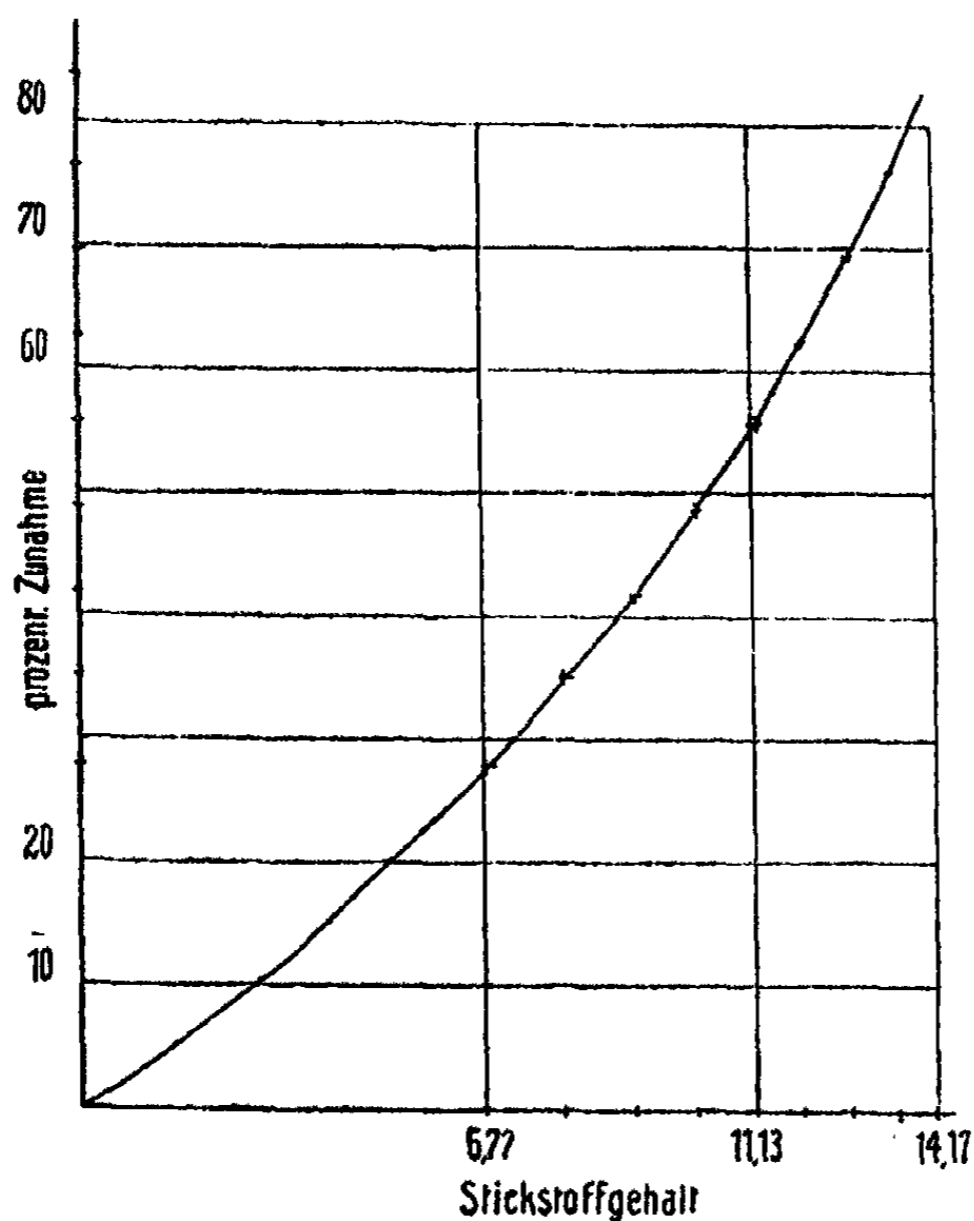


Fig. 1.

fundenen Ausbeuten mit den theoretischen vergleicht. Wir haben darum die mathematischen Beziehungen zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrocellulose und der theoretischen Ausbeute festgestellt.

In dem vorstehenden Koordinatensystem (Fig. 1) haben wir auf der Abszisse den Stickstoffgehalt in Prozenten, bezogen

¹⁾ Tabelle s. S. 128.

Nitrierung	Baumwolle I		3		4		5		7		Strohzeilstoff	
	Aus- beute	N %	Aus- beute	N %	Aus- beute	N %	Aus- beute	N %	Aus- beute	N %	Aus- beute	N %
I. Nitriersäure A 2 Stunden 20° . . .	146,6	10,73	146,1	10,62	139,3	9,68	140,1	9,91	132,5	9,20	108,3	8,83
II. Nitriersäure A 2 Stunden 40° . . .	144,1	10,56	143,5	10,43	137,1	9,70	137,0	9,54	132,5	9,45	104,3	8,67
III. Nitriersäure A 2 Stunden 60° . . .	140,3	10,33	—	—	137,2	9,87	—	—	—	—	103,1	8,58
IV. Nitriersäure A 48 Stunden 20° . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	68,9	8,93
V. Nitriersäure B 3 Stunden 20° . . .	165,0	12,43	—	—	152,3	11,26	152,9	11,48	147,1	10,85	122,8	10,21
VI. Nitriersäure B 2 Stunden 40° . . .	163,2	12,58	—	—	153,2	11,47	152,9	11,36	145,1	11,02	118,0	10,18
VII. Nitriersäure C 2 Stunden 10° . . .	176,5	13,56	—	—	—	—	166,6	12,61	165,4	12,57	158,1	12,49
VIII. Nitriersäure C 2 Stunden 10° . . .	173,5	13,31	—	—	166,7	12,59	168,5	12,87	169,9	13,12	155,1	12,36
IX. Nitriersäure C 1/2 Stunde 30° . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	159,8	12,65	151,6	12,31

auf Nitrocellulose, auf der Ordinate die prozentuale Zunahme der Cellulose bei der Nitrierung, bezogen auf absolute trockene Cellulose, aufgetragen. Die Schnittpunkte der durch die zugehörigen Punkte gezogenen Parallelen ergeben die eingezeichnete Kurve. Aus diesem Koordinatensystem ist nun schon ohne weiteres die zum Stickstoffgehalt einer Nitrocellulose gehörige theoretische, prozentuale Zunahme, die die angewandte Cellulose aufweisen müßten, ablesbar.

Um den exakten mathematischen Ausdruck zu finden, haben wir die Parametergleichung der Kurve aufgestellt.

$$y = \frac{x \cdot b \cdot 100}{a}, \quad x = \frac{x \cdot c \cdot 100}{a + b \cdot x},$$

$$z = \frac{a y}{100 \cdot b}, \quad z = \frac{a \cdot x}{100 c - b x}.$$

$$\frac{a y}{100 \cdot b} = \frac{a x}{100 c - b x},$$

$$y = \frac{100 b x}{100 x - b x}, \quad x = \frac{100 c y}{100 b + y}.$$

a = Molekulargewicht der Cellulose,
 b = " " der Zunahme,
 c = Atomgewicht des Stickstoffes,
 x = Stickstoffgehalt in %, bezogen auf Nitrocellulose,
 y = Prozentuale Zunahme der angew. Cellulose, bezogen auf Cellulose.

Setzt man die Konstanten a , b und c , bezogen auf das Cellulosemolekül $C_6H_7O_2(OH)_3$, ein, so ergeben sich folgende einfache Ausdrücke:

$$y = \frac{4500 x}{1400 - 45 x}, \quad x = \frac{1400 y}{4500 + 45 y}.$$

Mit Hilfe dieses mathematischen Ausdruckes ist es möglich, aus dem Stickstoffgehalt einer Nitrocellulose ihre prozentuale theoretische Ausbeute zu errechnen.

$$\text{Prozent. theor. Ausbeute} = 100 + y.$$

Die folgenden graphischen Darstellungen (Fig. 2) gestatten einen guten Vergleich der gefundenen mit den theoretischen Ausbeuten.

Auf der Ordinate wurden die prozentualen Gewichtszunahmen der Cellulose, bezogen auf absolut trockene Cellulose eingetragen, auf der Abszisse die Zellstoffe (B = Baum-

wolle I; 3, 4, 6, 7 = Holzzellstoffe, vgl. S. 116; St = Strohzellstoff) geordnet nach steigendem Pentosangehalt.

Graphische Darstellung.

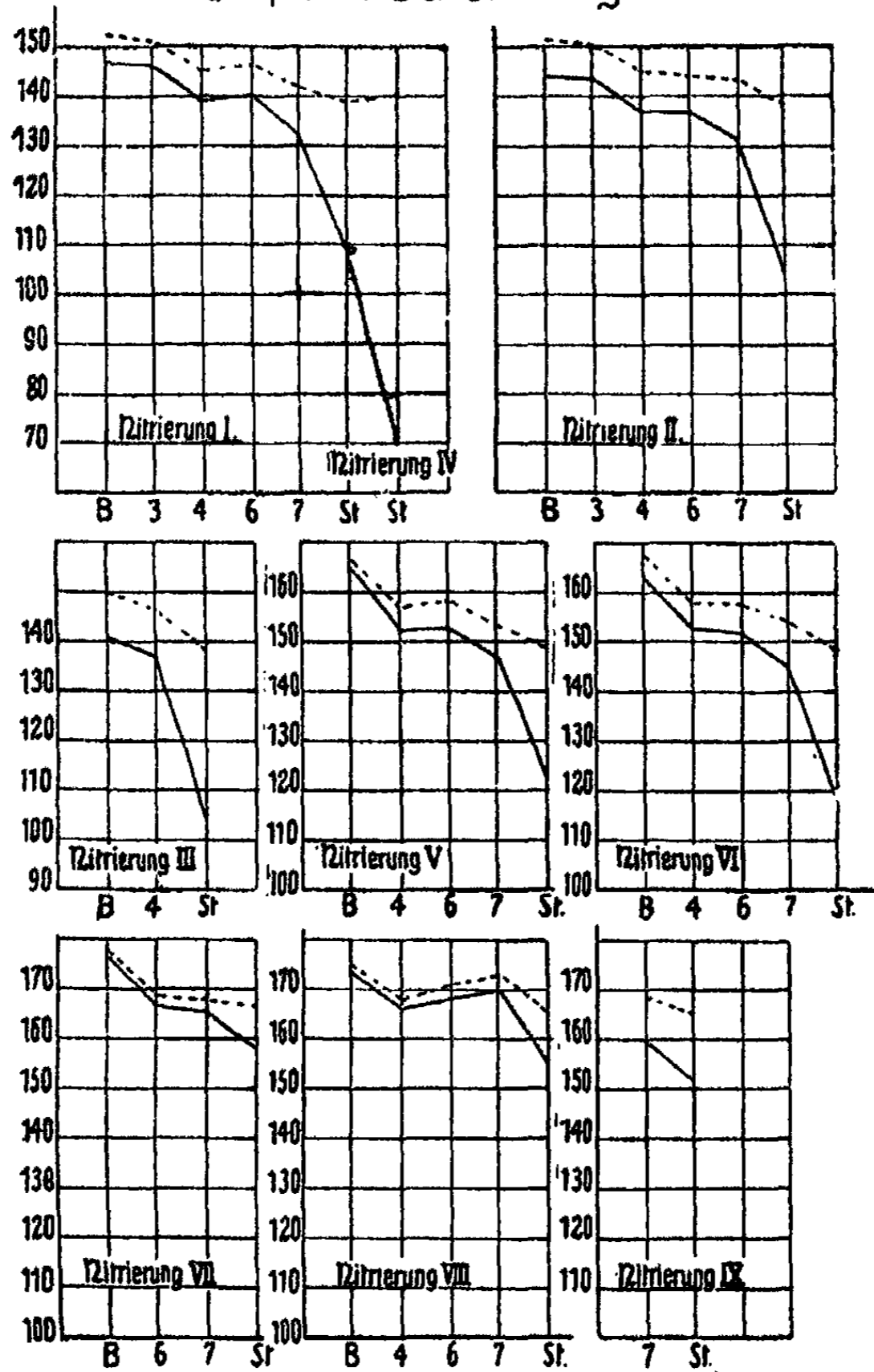


Fig. 2.

Aus der fallenden Linie der theoretischen Ausbeuten (gestrichelte Linie) ist ersichtlich, daß bei gleichen Nitrier-

bedingungen bei Baumwolle ein höherer Stickstoffgehalt erzielt wird, als bei Holzzellstoffen¹⁾, denn die theoretische Ausbeute ist nach der oben ausgeführten Ableitung eine Funktion des Stickstoffgehaltes. Andererseits ersieht man deutlich, daß bei allen Nitrierbedingungen mit steigendem Pentosangehalt der Zellstoffe die Ausbeuten schlechter werden, die Linie der gefundenen Ausbeuten (ausgezogene Linie) ist von der Linie der theoretischen Ausbeute am weitesten entfernt bei den Zellstoffen mit hohem Pentosangehalt.

Vergleicht man die einzelnen graphischen Darstellungen miteinander, so beobachtet man, daß die Linie der theore-

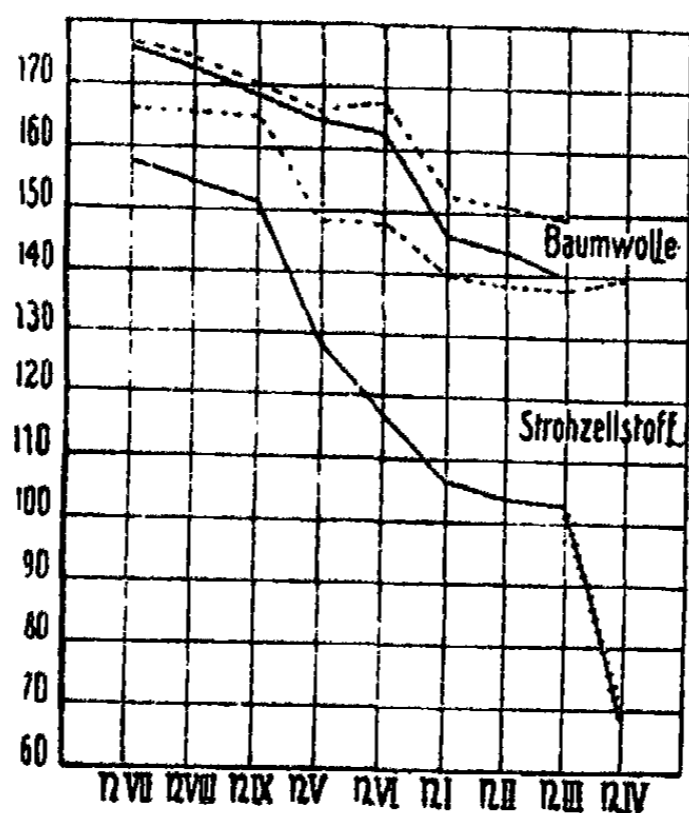


Fig. 3.

tischen Ausbeute von der Linie der gefundenen Ausbeute weiter entfernt ist bei den Nitriersäuren mit hohem Wassergehalt (z. B. Säure A), daß beide Linien dagegen nahe aneinander liegen bei der Nitriersäure mit geringem Wassergehalt (Säure C).

Der Einfluß der Nitrierbedingungen auf die Ausbeuten aus den verschiedenen Zellstoffen geht noch deutlicher aus der vorstehenden graphischen Darstellung hervor (Fig. 3).

¹⁾ Wir bestätigen damit die gleiche Beobachtung von Schrimppf, Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen, S. 121 u. 150 (1919).

Hier sind auf der Ordinate wieder die prozentualen Gewichtszunahmen der Cellulose, auf der Abszisse die verschiedenen Nitrierbedingungen nach ihrem stärksten Einfluß auf die Ausbeute geordnet.

Es sind die theoretischen und die gefundenen Ausbeuten der Baumwolle und des Strohzellstoffes eingetragen.

Die Linien der gefundenen Werte für Baumwolle (ausgezogene Linie) liegt der Linie der theoretischen Werte (gestrichelte Linie) bei der Nitriersäure C sehr nahe; mit steigendem Wassergehalt und steigender Temperatur der Nitrierung sinkt sie aber mehr und mehr. Weitaus stärker weicht die Linie der gefundenen Werte für Strohzellstoff von der Linie der theoretischen Werte ab. Mit steigendem Wassergehalt der Säure tritt eine rapide Verschlechterung der Ausbeute ein. Außerordentlich groß ist der Verlust beim Behandeln des Strohzellstoffes 48 Stunden lang mit Nitriersäure A (Nitrierung IV).

Die Tatsache, daß die Ausbeuten sich mit steigendem Wassergehalt der Nitriersäuren verschlechtern, ist bereits allgemein bekannt. Es liegen hierüber Arbeiten von Vieille, Will, Lunge und Weintraub¹⁾ u. a. vor. Man erklärt diese Beobachtung damit, daß wasserhaltige Säuren stärkeren hydrolytischen Abbau des Cellulosemoleküls bewirken, als die wasserarmen Nitriersäuren.

Daß Holzzellstoffe bei der Nitrierung stärker angegriffen werden als Baumwolle, haben schon Nitzelnadel²⁾ und Schrimppf³⁾ berichtet. Nitzelnadel bekam bei der Nitrierung von Strohzellstoff mit einem 0,5% Wasser enthaltenden Nitriergemisch nach 24 stündiger Nitrierung eine Ausbeute von nur 91,4% (bezogen auf absolut trockene Cellulose). Er hat den Pentosengehalt des Strohzellstoffes nicht bestimmt, doch ist anzunehmen, daß er wie immer bei diesem Stoff ein hoher war. Schrimppf bestätigt auch die allgemeine Tendenz, daß Holzzellstoffe schlechtere Ausbeuten ergeben als Baumwolle. Er schreibt dies dem Umstande zu, daß „infolge der langen Kochdauer beim Aufschließungsprozeß ein weitgehender Ein-

¹⁾ Vgl. Escales, Die Schießbaumwolle S. 161.

²⁾ Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7, 257 (1912).

³⁾ Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoff S. 147.

griff in das Cellulosemolekül stattgefunden hat“. Insbesondere berichtet er auch, daß er bei einem Mitscherlich- und Aspe-Zellstoff mit hohem Pentosengehalt auffällig kleine Ausbeuten erhielt. Nach seiner Meinung ist der Pentosengehalt der Zellstoffe jedoch nicht die Ursache, da er bei einem Natronzellstoff mit ähnlich hohem Pentosengehalt verhältnismäßig hohe Ausbeuten erhielt.

Dadurch wird jedoch die von uns beobachtete Tatsache, daß gerade die Zellstoffe mit hohem Pentosengehalt durchaus regelmäßig die schlechtesten Ausbeuten ergeben, nicht erklärt.

Wir stellten daher die folgenden Untersuchungen über den Pentosengehalt der nach den verschiedenen Nitrierbedingungen hergestellten Nitrocellulosen an.

b) Die Denitrierung.

Die unter den verschiedenen Nitrierbedingungen erhaltenen Nitrocellulosen wurden mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung, wie im ersten Teil dieser Arbeit berichtet wurde, denitriert. Die fortschreitende Denitrierung wurde durch die Prüfung weniger Fasern mit Diphenylaminschwefelsäure überwacht. Zeigte die Faser keine oder nur eine blasse Blaufärbung, so wurde die Denitrierung abgebrochen. Da sich das Gewicht der entnommenen Proben nicht kontrollieren ließ, konnten die Ausbeuten an regenerierter Cellulose nicht bestimmt werden. Es wurde aber beobachtet, daß stickstoffarme Nitrocellulosen, also die mit Nitriersäure A oder B hergestellten, den Salpetersäurerest viel leichter abspalteten, als die durch Nitrieren mit Säure C erhaltenen Produkte.

c) Die Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen.

Die Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen wurde nach Tollens durchgeführt.

Dabei machten wir die zunächst überraschende Beobachtung, daß regenerierte Baumwolle und regenerierter Holz Zellstoff 3, also die Zellstoffe mit ursprünglich sehr niedrigem Pentosengehalt, einen höheren Pentosengehalt aufwiesen als die gleichen Zellstoffe vor der Nitrierung. So enthielt die Baumwolle 0,62% Pentosane, nach der Nitrierung mit Nitriersäure A jedoch 1,25%. Erst nachdem der Furfurolphloro-

glucidniederschlag nach der von Tollens und Ellet¹⁾ vorgeschlagenen Methode mit Alkohol extrahiert worden war, zeigten beide Pentosanwerte, vor und nach der Nitrierung, gute Übereinstimmung. Die denitrierte Cellulose bildete also bei der Pentosanbestimmung einen größeren Anteil von in Alkohol löslichem Phloroglucid. Dieser Anteil war nach der Nitrierung mit viel Wasser enthaltendem Nitriergemisch, A oder B, größer, als nach der Nitrierung mit dem wenig Wasser enthaltenden Nitriergemisch C.

In der Literatur werden als in Alkohol löslich Methyl- und Oxymethylfurfurolphloroglucid bezeichnet. Über ihre Entstehung wird noch diskutiert.

Lenze, Pleus und Müller²⁾ berichten, daß Oxycellulose bei der Furfuroldestillation ein „in kaltem Alkohol von 80% spielend restlos lösliches Phloroglucid (wahrscheinlich verunreinigtes Methylfurfurolphloroglucid)“ ergibt. Sie benutzen diese Beobachtung als Kriterium für die Reinheit der Oxycellulose.

Unsere Beobachtung fände durch die in der Literatur schon öfter erwähnte Annahme, daß bei der Nitrierung mit wasserhaltigen Nitriersäuren immer Oxycellulosen entstehen, eine genügende Erklärung, wenn nicht Heuser und Stöckigt³⁾ zu ganz anderen Ergebnissen als Lenze und seine Mitarbeiter gekommen wären. Sie stellten fest, daß Oxycellulose nicht Methylfurfurol abspaltet, sondern Furfurol, also ein alkoholunlösliches Phloroglucid liefert. Die Bildung von Methylfurfurol sei nicht anzunehmen, da dieses von Tollens und Ellet lediglich als Spaltprodukt des Methylpentosans festgestellt sei. Wohl aber sei es möglich, daß Oxymethylfurfurol, das bei der Destillation von Hexosen mit Salzsäure entsteht, gebildet würde. Sie nehmen als Quelle für die Bildung von Oxymethylfurfurol Hydrocellulose, dextrinartige Substanzen und Glucose an. Die Bildung dieser Stoffe sei nach der von Lenze, Pleus und Müller angewandten Methode zur Bestimmung der Oxycellulose offenbar eher gegeben.

¹⁾ Journ. f. Landw. 53, 13 (1905).

²⁾ Dies. Journ. [2] 101, 213 (1920—1921).

³⁾ Heuser u. Stöckigt, Cellulosechemie 3, 61 (1922).

Wir können also die Tatsache der erhöhten Bildung eines in Alkohol löslichen Phloroglucids bei der Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen damit erklären, daß bei der Nitrierung mit wasserhaltigen Säuren, ganz allgemein gesagt,

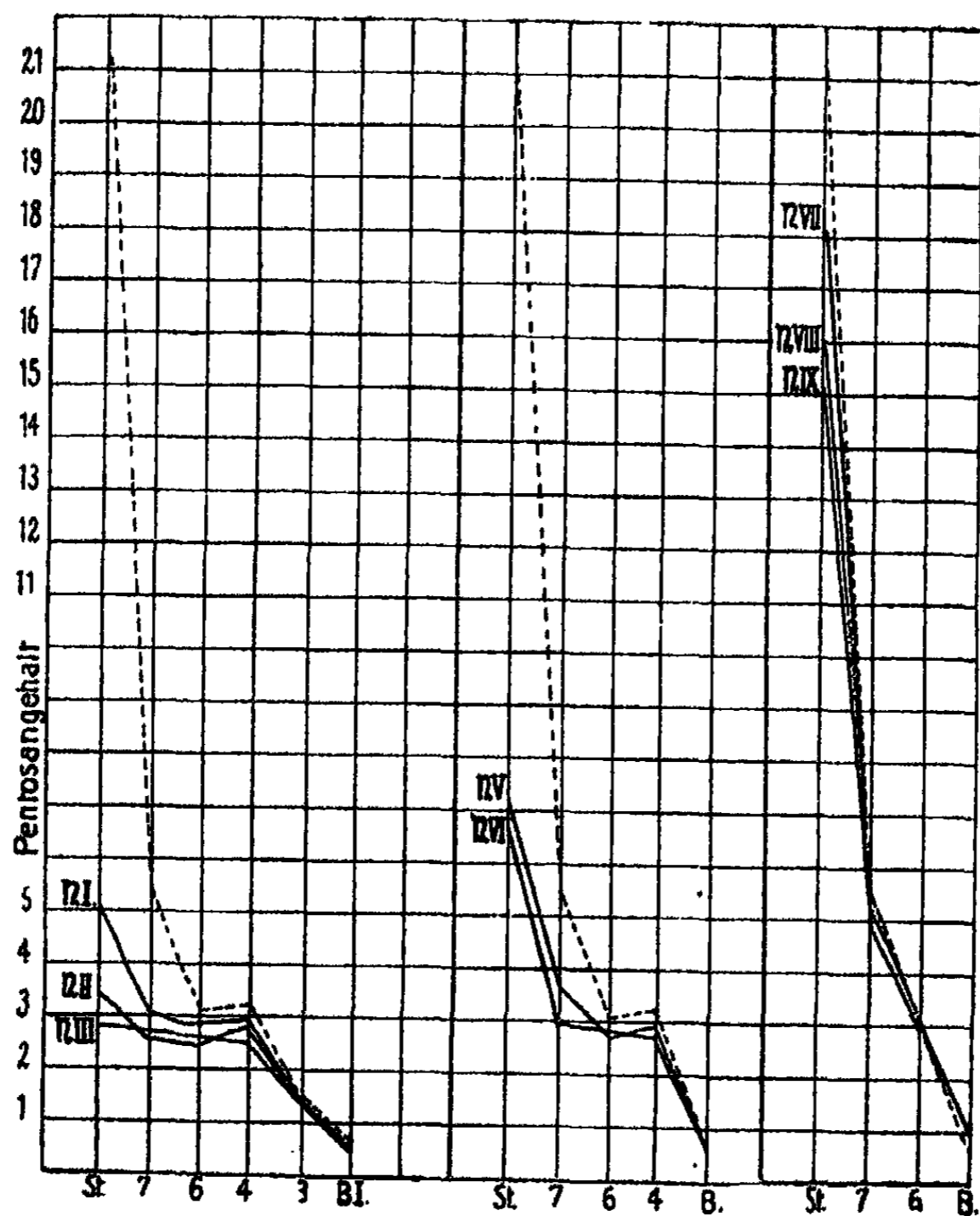


Fig. 4.

Abbauprodukte der Cellulose entstanden sind, die Methylfurfurol liefern und dadurch einen erhöhten Pentosengehalt vortäuschen. Zu den genaueren Resultaten gelangt man erst, nachdem der in Alkohol lösliche Teil des Phloroglucids extrahiert worden ist. Die Pentosanwerte der regenerierten Cellu-

losen sind in der folgenden Tabelle und in der graphischen Darstellung (Fig. 4) zusammengestellt.

Nitrierung	Baumwolle I	Holzzellstoff				Stroh-zellstoff
		3	4	6	7	
		%	%	%	%	
I	0,61	1,51	2,97	2,90	2,94	5,17
II	0,56	1,61	2,82	2,54	2,65	3,58
III	0,63	—	2,52	—	—	2,81
IV	—	—	—	—	—	1,94
V	0,69	—	2,90	2,75	3,67	7,30
VI	0,62	—	2,88	2,81	2,98	6,86
VII	0,72	—	—	3,18	5,28	18,62
VIII	0,63	—	—	2,97	5,18	15,91
IX	—	—	—	—	4,84	15,17

In den graphischen Darstellungen ist auf der Ordinate der Pentosengehalt, bezogen auf denitrierte Nitrocellulose, auf der Abszisse sind die verschiedenen Zellstoffe eingetragen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen den Pentosengehalt der Zellstoffe vor der Nitrierung, die ausgezogenen Linien den Pentosengehalt nach der Nitrierung unter den verschiedenen Nitrierbedingungen.

Aus diesen Darstellungen ist deutlich ersichtlich, daß die Werte für pentosanarme Zellstoffe fast die gleichen geblieben sind, außerordentlich groß ist dagegen der Verlust bei den pentosanreichen Zellstoffen. Der Verlust ist um so größer, je reicher an Wasser das Nitriergemisch und je höher die Temperatur ist. Dies geht aus der folgenden graphischen Darstellung hervor (Fig. 5).

Auf der Ordinate ist hier wiederum der Pentosengehalt, auf der Abszisse sind jedoch die verschiedenen Nitrierbedingungen eingetragen. Es sind die Linien für Stroh-zellstoff, Holzzellstoffe 7 und 6 sowie für Baumwolle eingezeichnet. Die Linie des Stroh-zellstoffes gibt deutlich den enormen Verlust an Pentosanen unter den verschiedenen Nitrierbedingungen wieder, ferner das sprunghafte Abnehmen bei Änderung der Zusammensetzung des Nitriergemisches. Weitans geringer ist

dagegen der Abbau der Pentosane beim Holzzellstoff 7; Holzzellstoff 6 und Baumwolle enthalten nach allen Nitrierungen fast die gleichen Mengen Pentosane, wie aus der fast horizontal verlaufenden Linie hervorgeht. Warum ist nun gerade bei

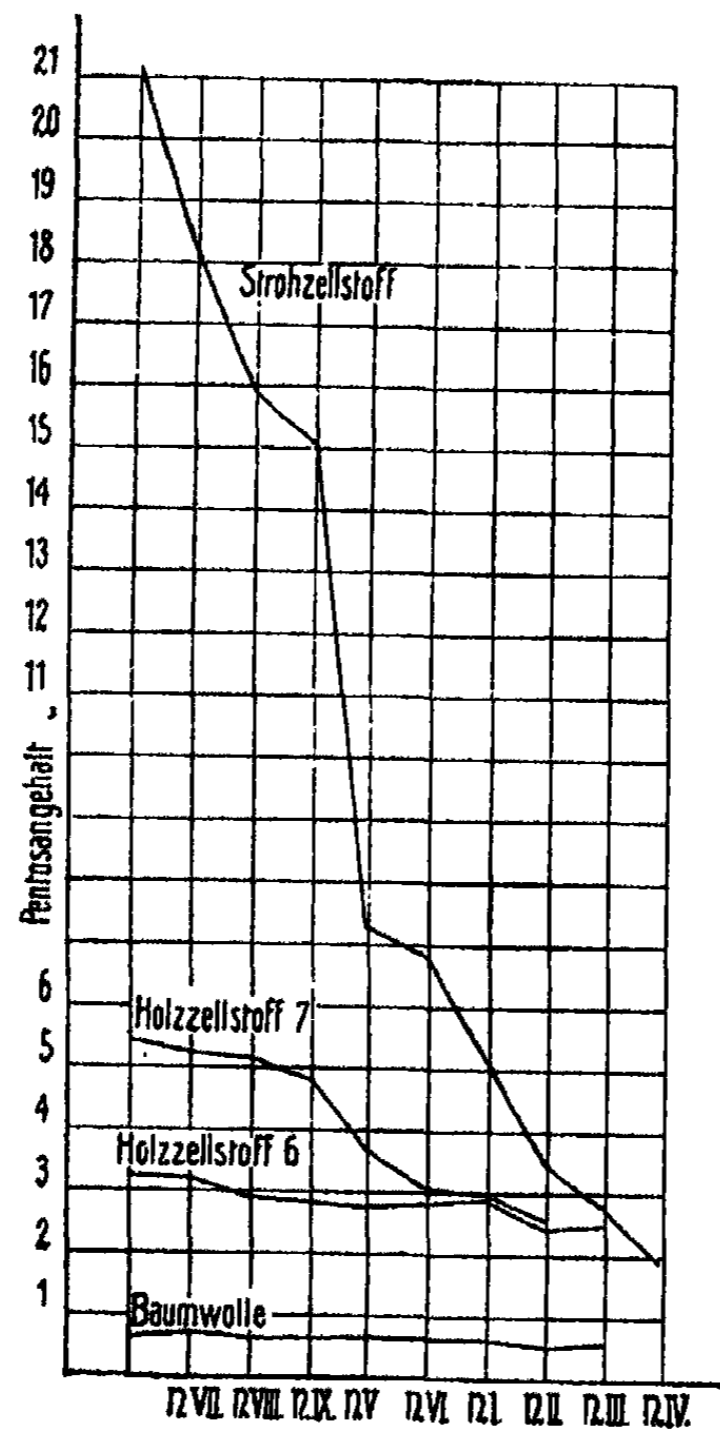


Fig. 5.

den Zellstoffen mit wenig Pentosangehalt die Nitriersäure ohne Einfluß auf den Pentosangehalt? Es scheint uns das entsprechende Verhalten der Nitriersäure, wie das der Natronlauge pentosanhaltigen Zellstoffen gegenüber vorzuliegen. Schwalbe¹⁾,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 100, 19 (1920).

Heuser¹⁾ und auch Lenze²⁾ und ihre Mitarbeiter berichten nämlich, daß es nicht möglich ist, die Pentosane mit Natronlauge quantitativ aus den Zellstoffen herauszulösen. Es verbleibt stets ein wenn auch geringer Rest, der von Schwalbe als „Orthopentosan“ bezeichnet wurde.

Heuser und Boedecke³⁾ schreiben: „Besonders die letzten Reste von Pentosan setzen dem Bestreben, sie aus dem Zellstoff herauszuholen, den größten Widerstand entgegen.“ Ganz das Analoge ist beim Behandeln mit Nitriersäure der Fall. Die letzten Reste von Pentosanen setzen dem Abbau durch die Nitriersäure den größten Widerstand entgegen. Ist nur wenig Pentosan im Zellstoff enthalten, so wird dieser geringe Anteil überhaupt nicht angegriffen.

Wir haben Strohzellstoff 48 Stunden lang mit Nitriersäure A behandelt. Obgleich die Ausbeute nach dieser extrem langen Zeit nur 68,9 % (theoretisch 140,3 %) betrug, enthielt der regenerierte Strohzellstoff immer noch 1,94 % Pentosane. Eher wird also ein großer Teil der Cellulose abgebaut, als daß die Pentosane restlos zerstört werden.

Diese Beobachtung ist wichtig für die Auswertung der Pentosanbestimmung der Nitrocellulosen als Unterscheidungsmethode dafür, ob eine Nitrocellulose aus Baumwolle oder Holzzellstoff hergestellt war.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Pentosane durch das Nitriergemisch hydrolytisch abgebaut werden und zwar um so stärker, je wasserhaltiger das Nitriergemisch, je höher die Nitriertemperatur und je länger die Einwirkungs-dauer ist. Jedoch erfolgt der Abbau nicht restlos; etwa 2 %, bezogen auf denitrierte Nitrocellulose, verbleiben stets in der Cellulose. Berücksichtigt man gleichzeitig, daß die Zellstoffe aus den bereits angeführten Gründen leichter hydrolytisch spaltbar sind als die Baumwolle, so scheint uns mit diesen beiden Faktoren eine ausreichende Erklärung für die verhältnismäßig geringen Ausbeuten der Holz- und insbesondere der Strohzellstoffe bei der Nitrierung gegeben.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 31, 99 (1918).

²⁾ Dies. Journ. [2] 101, 213 (1921—1922).

³⁾ Z. f. angew. Chem. 34, 461 (1921).

VI. Über Trübungserscheinungen der Nitrocelluloselösungen.

Allgemeines über die Löslichkeit der Nitrocellulose.

Wir unterscheiden technisch zwei Formen der Nitrocellulose, eine in Äther-Alkohol unlösliche Form, die Sprengwolle, und eine andere in diesem Gemisch lösliche Form, die Kollodiumwolle. In anderen Lösungsmitteln, z. B. Amylacetat, Essigester, Aceton, sind beide Formen löslich. Die Lösungen sind durchweg Pseudo- oder kolloide Lösungen.

Die Sprengwolle wird erhalten durch Nitrieren der Cellulose mit einem Nitriergemisch von 5—10 % Wassergehalt bei niedriger Temperatur. Sie besteht zum größten Teil aus Trinitrocellulose und hat einen Stickstoffgehalt bis zu 13,91 %.

Durch Nitriersäuren mit 12—20 % Wassergehalt und bei höherer Nitriertemperatur werden die sogenannten Kollodiumwollen erhalten. Sie enthalten nur 9—11 % Stickstoff und bestehen aus einem Gemisch von Mono- und Dinitrat der Cellulose. Jedoch ist, wie schon von anderen Forschern hervorgehoben worden ist, nicht lediglich der Stickstoffgehalt der Nitrocellulosen maßgebend für die Löslichkeit in Äther-Alkohol, obgleich das noch heute in so manchem Lehrbuch der Chemie zu lesen ist. Wir kennen auch in Äther-Alkohol lösliche Trinitrate der Cellulose. Doch handelt es sich bei diesen scheinbar stets um angegriffene, zum Teil wohl auch schon stark abgebaute Cellulosen. Eine ausreichende Theorie für die Erklärung der Löslichkeit der Nitrocellulosen, insbesondere in Äther-Alkohol haben wir noch nicht. Es scheint, als ob die Zahl der vorhandenen O_2NO -Gruppen, vielleicht in Verbindung mit erhalten gebliebenen oder durch hydrolytische Aufspaltung neu geschaffenen Hydroxylgruppen ausschlaggebend für die Löslichkeit in Äther-Alkohol ist.¹⁾

Technisch sind für die Gewinnung löslicher Produkte die Zusammensetzung des Nitriergemisches, die Nitriertemperatur und die Vorbehandlung der Cellulose von Bedeutung. Je stärker der Abbau der Cellulose vor und während der Nitrierung, desto eher entstehen lösliche Nitrocellulosen. Durch

¹⁾ Sproxton, Kolloidtschr. 28, 225 (1921).

die gleichen Faktoren wird die Viscosität der Lösungen erniedrigt.¹⁾

1. Dispersitätsgrad der Nitrocellulose.

Fragen wir zunächst: welche Ursachen können Trübungen in Nitrocelluloselösungen hervorrufen? Von vornherein ist daran festzuhalten, daß jede Nitrocelluloselösung „trübe“ ist; sie ist eine kolloide Lösung, also inhomogen; sie zeigt das Tyndallphänomen. Je größer die Teilchen, desto auffälliger wird das Tyndallphänomen wahrnehmbar. Überschreiten die Teilchen die kolloide Größenordnung (1μ), so machen sie sich schon im auffallenden Licht als Trübung bemerkbar. Derartige Trübungen werden also lediglich durch den Dispersitätsgrad verursacht.

2. Alkaligehalt der Nitrocelluloselösung.

Versetzt man eine Lösung von Nitrocellulose mit einer Spur von Säure, so bleibt die Lösung klar. Wir haben zu Nitrocelluloselösungen ganz wenig Alkalilauge zugesetzt. Die Lösung trübte sich rasch und flockte schließlich zum Teil aus.

Spuren von Alkali können also die Trübung von Nitrocelluloselösungen bewirken.

3. Fremd Beimengungen.

Daß Fremd beimengungen, insbesondere in dem betreffenden Lösungsmittel unlösliche Bestandteile, wenn sie in feiner Verteilung in der Lösung enthalten sind, Trübungen ergeben, liegt auf der Hand. So können getrübe Lösungen durch mineralische Bestandteile, durch nicht nitrierte Cellulose, sowie durch hochnitrierte, in Äther-Alkohol unlösliche Nitrocellulose u. a. m. verursacht sein.

Es versteht sich von selbst, daß diese getrüben Lösungen auch trübe Filme oder Lacke ergeben. Oft aber wurde beobachtet, daß durchaus klare Lösungen getrübe Lacke bildeten.

¹⁾ Leysieffer, Kolloidchem. Beihefte 10, 174; Piest, Z. f. angew. Chem. 24, 965 (1911); Berl und Klay, Z. f. das ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907).

4. Wassergehalt der Lösungen.

Die Ursache kann einmal ein gewisser Wassergehalt der Nitrocelluloselösungen sein. Wir haben zu einer äther-alkoholischen Kollodiumlösung aus einer Bürette tropfenweise Wasser zufließen lassen. Nach jeder Wasserzugabe haben wir wenige Tropfen der Lösung auf einer Glasplatte eintrocknen lassen. Wir konnten so eine durchaus kontinuierliche Zunahme der Trübung der entstandenen Lackhäutchen feststellen. Zunächst waren die Filme klar, die folgenden zeigten einen leichten bläulichen Schleier. Aus wasserreichen Lösungen schied sich die Nitrocellulose schließlich als undurchsichtige, weiße Masse ab.

Die gleiche Beobachtung machten wir mit Alkohol-Aceton-Nitrocelluloselösungen.

Ganz anders verhielten sich jedoch in Amylacetat gelöste Nitrocellulose. Hier konnte der Wasserzusatz so hoch sein, daß die Lösung eine milchig-weiße Emulsion bildete, stets waren die Filme nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ganz klar.

Das unterschiedliche Verhalten ist aus der Dampfspannung der verschiedenen Lösungsmittel zu erklären. Bei Äther-Alkohol, Aceton-Alkohol ist sie größer als beim Wasser. Zunächst wird also das Lösungsmittel verdunsten, die Konzentration des Wassers wird immer größer, bis sie schließlich die Ausflockung der Nitrocellulose und damit die Trübung verursacht. Amylacetat hat jedoch eine kleinere Dampfspannung als Wasser. Zunächst wird also in diesem Falle das Wasser verdunsten, die Lösung klärt sich; ist das Lösungsmittel verdunstet, so verbleibt ein klares Kollodiumhäutchen.

Die bisher genannten Ursachen für Trübungserscheinungen kommen sowohl für Baumwolle- wie für Holzzellstoffnitrocellulosen in Betracht. Sie erklären also nicht, warum gerade die Holzzellstoffe so leicht Trübungserscheinungen zeigen. Wir hatten bereits festgestellt, daß sich die Baumwolle vom Holzzellstoff im wesentlichen dadurch unterscheidet, daß die Holzzellstoffe durch das Aufschließungsverfahren stärker angegriffen worden sind, und daß sie einen höheren Pentosengehalt aufweisen als die Baumwolle.

Es sollte nun der Einfluß dieser beiden Faktoren auf die Trübung der Nitrocelluloselösungen und Filme untersucht werden.

5. „Angegriffene Cellulose.“

Wir nitrierten eine Baumwollcellulose, die 4 Stunden lang mit einer 10 prozentigen Natriumsulfatlösung gekocht und sodann 3 Stunden in einer geschlossenen Flasche auf 150° erhitzt war, mit der Nitriersäure B bei 40°. Die Nitrocellulose hatte 9,23% Stickstoff; sie war in Äther-Alkohol, auch in Amylacetat leicht und klar löslich. Die Lösung zeigte nur geringe Viscosität; auf eine Glasplatte gegeben ergaben sowohl die äther-alkoholische, als auch die Lösung in Amylacetat matte, sehr spröde Filme. Durch diese Vorbehandlung stark angegriffene Cellulosen liefern also schlechte Filme.

6. Der Pentosengehalt der Nitrocellulose.

Nunmehr sollte festgestellt werden, ob auch der Pentosengehalt der Nitrocellulosen von Einfluß auf die Trübungen der Lösungen und Filme sei. Auf Grund des Literaturstudiums schien diese Frage bejaht werden zu müssen. Will und Lenze¹⁾ nitrierten Holzgummi, der ja nach Koch zum größten Teil aus Pentosanen besteht, und stellten fest, daß Nitroholzgummi in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose unlöslich ist. Ja sie gehen sogar so weit, dieses Verhalten als eine Trennungsmethode von Nitropentosanen und Nitrocellulose vorzuschlagen.

Die Feststellung, daß Nitropentosane in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich seien, erschien recht überraschend. Nach Analogie zu den Abbauprodukten der Cellulose sollte man vielmehr erwarten, daß die Nitropentosane recht leicht und dünnflüssig löslich sein würden.

Wir stellten mit den oben beschriebenen, verschieden pentosanhaltigen Nitrocellulosen gleichprozentige Lösungen in Amylacetat her. Von diesen Lösungen gaben wir wenige Tropfen auf eine Glasplatte und verglichen die entstandenen Filme. Die mit Nitriersäure A und B hergestellten Nitrocellulosen aus Baumwolle, Holzzellstoff 3, 4 und 6 zeigten

¹⁾ Will und Lenze, Ber. 31, 68 (1898).

klare Lösungen und ergaben gute Filme. Wenn auch die Filme aus Baumwolle fester und glänzender erschienen als die der Holzzellstoffe, so konnten doch Trübungen bei den letzteren nicht beobachtet werden.

Die unter gleichen Nitrierbedingungen hergestellten Nitrocellulosen aus Holzzellstoff 7 und Strohcellstoff zeigten trübe Lösungen und getrübe Filme.

Mikroskopische Untersuchung der Filme.

Nachdem die Lösungen mit wenig in Alkohol gelöstem Fuchsin angefärbt worden waren, konnte festgestellt werden, daß die Filme aus Nitrocellulosen der Baumwolle und Holzzellstoff 3, 4 und 6 auch bei mikroskopischer Betrachtung durchaus klar erschienen. In den Filmen aus Holzzellstoff 7 und Strohcellstoff konnten jedoch deutlich einzelne Cellulosefasern, die zum Teil quer zur Faserlängsachse aufgespaltet waren, festgestellt werden. Außerdem war das ganze Gesichtsfeld mit außerordentlich feinen, dunklen Teilchen übersät. Daß die Lösungen der letztgenannten Nitrocellulosen noch ungelöste Cellulosefasern enthalten, läßt sich unter Berücksichtigung der bereits mitgeteilten Wahrnehmung bei der Bestimmung der „nicht nitrierten Bestandteile“ leicht erklären.

Wir erwarteten nunmehr, daß die oben beschriebene, durch Nitriersäure C hergestellte Strohcellstoffnitrocellulose mit 18,62% Pentosengehalt (bezogen auf denitrierte Cellulose) ganz besonders trübe Lösungen in Amylacetat oder Essigester geben würde. Dies trat jedoch nicht ein. Die Lösungen waren leicht getrübt, doch stand die Trübung durchaus in keinem proportionalen Verhältnis zu dem abnorm hohen Pentosengehalt. Aus dieser verhältnismäßig klaren Lösung hergestellte Filme waren jedoch milchig undurchsichtig.

Mit der Annahme, daß die Nitropentosane in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind, war die Beobachtung der klaren Löslichkeit einer etwa 18% Pentosane enthaltenden Nitrocellulose nicht in Einklang zu bringen. Wir schritten darum zur Herstellung reiner Nitropentosane, um diese Verhältnisse bei der reinen Substanz zu untersuchen.

VII. Über Nitroholzgummi und Nitroxylan.**1. Darstellung des Holzgummis.**

Zur Darstellung des Holzgummis wurde gebleichter Stroh-
zellstoff mit 15 Prozent. Natronlauge $\frac{3}{4}$ Stunden lang erwärmt,
vom Strohzellstoff abfiltriert, das braune Filtrat mit Salzsäure
neutralisiert und der Holzgummi mit Alkohol ausgefällt. Das
erhaltene Produkt war ein lockeres, gelblich-weißes Pulver.
Die Ausbeute betrug 26% des angewandten Strohzellstoffes,
der Aschegehalt 0,62%.

2. Nitrierung des Holzgummis.

Über die Nitrierung von Holzgummi ist in der Literatur
nur wenig bekannt. Es liegen eine Mitteilung von R. Bader¹⁾
und eine weitere, die schon erwähnt wurde, von Will und
Lenze²⁾ vor.

In beiden Fällen wurde jedoch der Holzgummi zuerst in
konzentrierte Salpetersäure eingetragen und dann entweder
direkt oder nach Vermischen mit Schwefelsäure in Wasser
gegossen.

Da es uns in erster Linie darauf ankam, festzustellen, wie
die Pentosane sich bei einer in der Technik üblichen Nitrie-
rung verhalten, kamen diese beiden Arbeitsweisen zunächst
nicht in Betracht. Wir versuchten vielmehr eine Nitrierung
mit den erwähnten drei Nitriergemischen durchzuführen. Das
zarte, lockere Holzgummipulver wurde in der Nitriersäure
unter gutem Rühren suspendiert und die Säure bei verschie-
dener Temperatur eine halbe Stunde lang einwirken gelassen.
Durch Filtration ließ sich die feine Suspension von der Nitrie-
säure nicht trennen; sie wurde darum in Eiswasser eingetragen.
Das sich ausscheidende Nitroprodukt wurde auf einem Filter
gesammelt, es trocknete auf einem Tonteller zu einer festen
hornartigen Masse zusammen. Solche hornartige Massen aber
reagieren in jeder Beziehung außerordentlich träge. Es wurde
darum versucht, das Nitroprodukt in lockerem Zustand zu
erhalten. Wir erreichten dies dadurch, daß wir bei Wieder-

¹⁾ Chem.-Ztg. 19, 56 (1895).

²⁾ Ber. 31, 68 (1898).

holung der Nitrierung nach der Filtration aus dem Produkt mit Alkohol das Wasser verdrängen und, nachdem der Alkohol verdunstet war, das Produkt in absolutem Äther suspendieren. Auf diese Weise erhielten wir das Nitrierprodukt als lockeres, zartes Pulver.

Die Ausbeuten waren ganz schlecht. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nitrierzeit	Nitrier-temperatur	Nitrier-gemisch A	Nitrier-gemisch B	Nitrier-gemisch C
1/2 Stde.	20°	5,75 %	8,5 %	50,75 %
	40°	0,0 "	0,0 "	21,5 "
	60°	0,0 "	0,0 "	0,0 "

Bei der Nitrierung mit Nitriergemisch A und B wurde bei 40° überhaupt kein Nitroprodukt erhalten, bei 60° trat in allen Fällen vollständige Zersetzung unter Bildung roter Stickoxyd-dämpfe ein. Der Holzgummi wird in jedem Fall stark abgebaut. Diese Beobachtung steht in gutem Einklange mit dem starken Abbau der Pentosane bei der Nitrierung pentosanreicher Zellstoffe.

Der Stickstoffgehalt des bei 20° mit Nitriersäure B erhaltenen Produktes betrug nur 5,79 %, des mit Nitriersäure C erhaltenen Produktes 7,24 %. Nunmehr wurde eine Nitrierung mit Nitriersäure C bei minus 10° und 0° ausgeführt:

	Nitriersäure C 1/2 Stde. - 10°	Nitriersäure C 1/2 Stde. 0°
Ausbeute	107,5 %	118,2 %

Die Ausbeute war bedeutend besser, doch hat auch in diesem Falle Abbau stattgefunden. Der Stickstoffgehalt betrug 8,80 % und 8,80 %.

3. Lösungsversuche.

Zu diesen Versuchen wurden nur Holzgumminitroprodukte verwendet, die als lockere Pulver erhalten worden waren. Es zeigte sich, daß durch Nitriersäure A oder B hergestellte Produkte in Äther-Alkohol oder Amylacetat nur wenig löslich

waren. Der von den Lösungen abfiltrierte Rest enthielt nur wenig Stickstoff.

Wir extrahierten darum eine durch Nitrieren bei 0° mit Nitriersäure B erhaltene größere Menge (etwa 3 g) von Nitroholzgummi mit einem Stickstoffgehalt von 6,18% mit Amylacetat. Sodann wurde sorgfältig mit Äther-Alkohol, zuletzt mit reinem Alkohol ausgewaschen. Das zurückbleibende Produkt zeigte nur 1,39% Stickstoff; die Ausbeute betrug 43,6%.

Da diese niedrigen Stickstoffwerte in keinerlei theoretischem Zusammenhang mit etwa gebildeten Nitroprodukten stehen, nehmen wir an, daß ein großer Teil des bei der Nitrierung mit wasserhaltigen Säuren hergestellten Produktes aus unverändertem Holzgummi besteht und nur ein kleiner Teil nitriert wurde. Daß das bei der Extraktion erhaltene Produkt nicht völlig frei von Stickstoff war, ist bei der kolloiden Natur des Holzgummis durch Adsorptionserscheinung leicht erklärlich. Die durch Nitrieren mit Nitriersäure C erhaltenen Produkte waren dagegen schon in Äther-Alkohol zum großen Teil löslich, der verbleibende Rückstand löste sich fast restlos in Amylacetat oder Essigester. Die Lösungen waren durchaus klar und sehr dünnflüssig. Bei dem Versuche, aus diesen Lösungen Filme herzustellen, wurde auf der Glasplatte aus der ätheralkoholischen Lösung nur ein weißer, schuppiger Beschlag, kein zusammenhängender Film erhalten. Aus Essigester oder Amylacetat wurden sehr trübe, matte, ganz spröde Filme erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß im Gegensatz zu der Beobachtung von Will und Lenze Nitroholzgummi sehr wohl in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose löslich ist. Wie erklären sich nun die widersprechenden Versuchsergebnisse?

Will und Lenze haben den Nitroholzgummi als feste, hornartige Masse erhalten. Hornartige Produkte sind aber, wie schon betont wurde, allen äußeren Einflüssen gegenüber sehr indifferent. Dies mag wohl die Ursache sein, warum Will und Lenze eine Löslichkeit des Holzgummis nicht feststellen konnten.

Holzgummi ist ein verhältnismäßig unreines Produkt. Es enthält zum größten Teil Xylan, daneben aber auch noch Ab-

bauprodukte der Cellulose. Die oben erwähnten Untersuchungen mit Holzgummi wurden darum auch mit reinem Xylan durchgeführt.

4. Darstellung des Xylans.

Das Xylan wurde nach der von Heuser¹⁾ modifizierten Methode von Salkowski hergestellt. Die Ausbeute aus gebleichtem Strohzeilstoff betrug 18,2%, der Aschegehalt 0,29%, der Pentosengehalt [nach Heuser²⁾ berechnet] 90,82%.

5. Nitrierung des Xylans.

Eine Nitrierung des Xylans ist in der Literatur nicht beschrieben. Wir verfahren in der gleichen Weise, wie bei der Nitrierung des Holzgummis. Das feine, rein weiße, lockere Xylanpulver wurde unter gutem Rühren bei 0° in die zehnfache Menge Nitriersäure eingetragen. Nachdem die Säure eine halbe Stunde eingewirkt hatte, wurde auf Eis gegossen, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, das Wasser mit absolutem Alkohol verdrängt und die Substanz in Äther suspendiert. So wurde das Nitroxylan als ein lockeres, weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute betrug 115,7%, der Stickstoffgehalt 8,76%.

6. Lösungsversuche mit Nitroxylan.

Mit dem Nitroxylan wurden durchaus die gleichen Erfahrungen wie mit dem Nitroholzgummi gemacht. Zu 61% war es schon in Äther-Alkohol, der Rest in Amylacetat oder Essigester löslich. Die gelösten Anteile wurden durch Eintragen der Lösung in Wasser gewonnen und Stickstoffbestimmungen durchgeführt. Der in Äther-Alkohol gelöste Teil zeigte einen Stickstoffgehalt von 7,13%, der in Essigester gelöste Teil 9,22%. Die Lösungen waren sehr dünnflüssig. Aus ihnen hergestellte Filme waren sehr spröde und bröckelig.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß für Pentosane die Nitrierbedingungen durchaus andere sind als für Cellulose.

¹⁾ Heuser u. Maria Braden, dies. Journ. [2] 103, 91 (1922).

²⁾ Schwalbe, Die chemischen Untersuchungen pflanzlicher Rohstoffe S. 68 (1920).

Eine wasserreiche Nitriersäure bewirkt in erster Linie starken hydrolytischen Abbau, ihre nitrierende Wirkung ist nur gering; wasserarme Nitriersäuren dagegen wirken weniger stark abbauend. Die Nitropentosane sind in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose löslich.

Aus diesen Versuchsergebnissen läßt sich das merkwürdige Verhalten pentosanreicher Nitrocellulosen sehr wohl erklären. Hoher Pentosengehalt der Zellstoffe schützte die Cellulosefaser vor der Nitrierung, wie aus den Bestimmungen der nicht nitrierten Cellulose hervorgeht; eine wasserhaltige Nitriersäure wirkt stark hydrolytisch abbauend auf die in der Cellulose enthaltenen Pentosane ein; zum Teil bleiben sie als nicht nitrierte Pentosane in der Nitrocellulose. Diese lösen sich dann nicht in den Lösungsmitteln für Nitrocellulose, sondern bilden feine, trübe Schleier. Bei der sogenannten „Bestimmung der nicht nitrierten Bestandteile“ aber werden die „nicht nitrierten Pentosane“ nicht mit erfaßt, da sie in der stark alkalischen kochenden Lösung leicht löslich sind.

Die Trübungen der Filme sind also teils auf nicht nitrierte Cellulose, teils auf nicht nitrierte Pentosane zurückzuführen. Die mit wasserarmen Nitriersäuren hergestellten Nitrocellulosen enthalten die Pentosane als Nitropentosane. Diese sind in Lösungsmitteln für Nitrocellulose gut löslich, darum sind die Lösungen verhältnismäßig klar. Die Filme dagegen sind stark getrübt und spröde, da die Nitropentosane, ebenso wie die Abbauprodukte der Cellulose, trübe, spröde Filme liefern.

In jedem Falle ist also ein Pentosengehalt über 2—3% (bezogen auf die denitrierte Nitrocellulose) für die Bildung klarer, fester Filme oder Lacke von Nachteil.

Für die Technik halten wir den Einfluß der „angegriffenen Cellulose“ auf die Trübung der Filme oder Lacke für am bedeutungsvollsten, denn nur selten werden so pentosanreiche Nitrocellulosen, wie wir sie aus Holzzellstoff 7 und Strohcellstoff bereitet haben, zur Verarbeitung kommen.

Je größer der Nitrocellulosemolekülkomplex ist, d. h. je weniger die Cellulose, sei es durch das Aufschließungsverfahren, sei es durch die Nitrierung angegriffen worden ist, und je weniger Pentosane die Nitrocellulose enthält, desto bessere Filme oder Lacke werden erhalten.

Wir stellten darum aus Strohzellstoff, dessen Cellulose durch das Natronverfahren weniger angegriffen erscheint als die Cellulose der Sulfitzellstoffe, sogenannte α -Cellulose¹⁾ durch Ausziehen mit 17prozent. Natronlauge her. Der Pentosengehalt dieses Produktes betrug 2,12%. Diese „ α -Strohzellstoffcellulose“ nitrierten wir mit Nitriergemisch B 2 Stunden bei 10°. Die erhaltene Nitrocellulose hatte einen Stickstoffgehalt von 11,21%, sie war in Amylacetat restlos klar löslich. Aus einer 10prozent. Amylacetatlösung hergestellte Filme waren ziemlich fest, elastisch und klar.

Das unterschiedliche Verhalten der Nitrocellulose aus Baumwolle im Gegensatz zu den Nitrocellulosen aus Holzcellulosestoffen findet durch diese Untersuchungen seine Erklärung; es ist zurückzuführen einerseits auf die Verkleinerung des Cellulosemolekülkomplexes durch das Aufschließungsverfahren, andererseits auf den Pentosengehalt der Holzcellulosestoffe.

Holzcellulosestoffe, deren Cellulose nur wenig angegriffen wurde und die einen nur geringen Pentosengehalt oder sonstige Verunreinigungen aufweisen, werden auch der Baumwolle durchaus gleichwertige, gute Filme oder Lacke liefern.

Versuchstell.

Bei allen Cellulosebestimmungen ist es unbedingt erforderlich, durchaus gleichmäßig zu arbeiten. Fast alle Methoden sind konventionell. Die genaue Einhaltung der Bedingungen nach Vorschrift der einzelnen Verfasser ist notwendig, um vergleichbare Werte zu bekommen. Insbesondere sind Konzentrationen der angewandten Lösungen, Temperatur, Zeitdauer und Apparaturen streng inne zu halten, da anderenfalls die Ergebnisse in weiten Grenzen schwanken. Aber selbst bei straffster Durchführung dieser Angaben bildet die individuelle

¹⁾ Cross und Bevan bezeichnen den von Natronlauge nicht angegriffenen Anteil der Cellulose als α -Cellulose, den gelösten Anteil als β - und γ -Cellulose. β -Cellulose ist aus der Lösung durch Säure fällbar, während die γ -Cellulose gelöst bleibt. Researches on Cellulosis III, 23 (1912).

Arbeitsweise jedes einzelnen einen bedeutsamen Faktor. Oft erreicht man bei gewissen Bestimmungsmethoden erst nach monatelanger Einarbeitung gut übereinstimmende Werte.

I. Untersuchung der Zellstoffe und der aus diesen hergestellten Nitrocellulosen.

1. Allgemeine Untersuchungsmethoden der Zellstoffe.

Zur Untersuchung standen die folgenden Zellstoffe zur Verfügung:

1. Baumwolle I, ägyptische; Kardenband, bestens gereinigt.
2. Baumwolle II, als Garn.
3. Holzcellulose, Fabrik A.
4. Holzzellstoff aus einer Celluloidfabrik B, gebleicht.
5. Holzzellstoff aus derselben Celluloidfabrik, ungebleicht.
6. Holzzellstoff, Fabrik C, weiche Faser, gebleicht.
7. Holzzellstoff, Fabrik C, harte Faser, gebleicht.
8. Strohcellstoff, gebleicht.

Die Holzcellulose 3 lag in Papierform, die Zellstoffe 4, 5, 6, 7 und 8 lagen in Pappenform vor. Die Holzzellstoffe sind aus Fichtenholz nach dem Ritter-Kellner-Verfahren, der Strohcellstoff nach dem Natronverfahren hergestellt worden.

a) Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.

Etwa 2 g Cellulose wurden in einem Wägegläschen in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten evakuierten Exsiccator mit elektrischer Heizplatte bei einer Temperatur von 90° 2—3 Stunden lang getrocknet und dann erneut zur Wägung gebracht.

Nach dieser Zeit wurde stets eine gute Konstanz der erhaltenen Werte beobachtet. Die so getrockneten Cellulosen werden in dieser Arbeit als „absolut trockene Cellulose“ bezeichnet. Zu den übrigen Bestimmungen wurden stets luft-trockene Cellulosen verwendet. Der Wert für „absolut trockene Cellulose“ wurde, nachdem bei einer besonderen Zellstoffprobe der Feuchtigkeitsgehalt festgestellt worden war, errechnet.

Zellstoff	Einwage	Verlust	Feuchtigkeit %	Mittelwert
1. Baumwolle I	1,9982	0,1864	6,88 }	6,88
	2,0868	0,1448	6,92 }	
2. Baumwolle II	2,6430	0,2030	7,68 }	7,66
	2,9961	0,2286	7,63 }	
3. Holzzellstoff	1,7672	0,1123	6,35 }	6,30
	1,4734	0,0922	6,24 }	
4. "	2,0082	0,1324	6,60 }	6,60
	1,9627	0,1296	6,60 }	
5. "	1,7700	0,1640	9,25 }	9,25
	2,4209	0,2247	9,28 }	
	2,8379	0,2617	9,22 }	
6. "	1,7829	0,1891	8,07 }	8,12
	2,0902	0,1708	8,17 }	
7. "	2,0431	0,1316	6,44 }	6,45
	1,8972	0,1226	6,46 }	
8. Strohcellstoff	2,0300	0,1171	5,76 }	5,79
	2,1278	0,1236	5,81 }	

b) Bestimmung des Aschegehalts.

Die Ausführung der Bestimmung geschah mit je 10 g in der üblichen Weise; die Durchschnittsergebnisse sind bereits S. 116 mitgeteilt.

c) Bestimmung des Cellulosegehalts nach Cross und Bevan.

Die Methode beruht darauf, daß Lignin und andere Fremdstoffe der Cellulose durch Chlorgas so verändert werden, daß sie sich leicht mit 1 Prozent. Natronlauge ausziehen lassen.

Wir wendeten diese Methode nur an, um festzustellen, ob die benutzten Zellstoffe noch Lignin enthielten. Der Lignin-gehalt gibt sich durch eine deutliche Gelbfärbung der Cellulose bei der Chlorierung zu erkennen. Es zeigte sich, daß nur der Zellstoff 5 ligninhaltig war. Alle anderen Zellstoffe blieben bei der Chlorierung rein weiß, von einer quantitativen Bestimmung wurde bei ihnen abgesehen. Der Zellstoff 5 wurde zu den folgenden Untersuchungen nicht mehr verwendet.

d) Bestimmung des Gehalts an Extraktstoffen.

Da Fett- und Wachsstoffe der Cellulose bei der Nitrierung von Nachteil sind, wurden diese Stoffe durch Extraktion der

Cellulose mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol 1:1 bestimmt. Die Durchschnittsergebnisse sind bereits auf S. 116 angegeben.

e) Bestimmung des Holzgummigehalts nach Robinoff.¹⁾

Etwa 2 g Cellulose wurden in einer Porzellanschale mit 200 ccm Natriumsulfidlösung (5 in 20 Wasser übergossen und die Lösung genau 15 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten. Sodann wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, die Fasermasse mit einem kleinen Büchnertrichter mit Leinenfilter gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Cellulose wurde aufgelockert, in einem Wägegläschen getrocknet und der Gewichtsverlust als Holzgummi in Rechnung gesetzt. Die Ergebnisse vgl. S. 116.

f) Bestimmung des Pentosangehalts nach Tollens und Böddener.²⁾

Apparatur. Ein 300 ccm fassender Destillierkolben ist durch einen guten Kautschukstopfen, durch den ein Tropftrichter geführt ist, verschlossen. Das Destillierkolbenansatzrohr führt in einen 75 cm langen Liebigkühler. Das Destillat wird in einem Meßzylinder aufgefangen. Die Erhitzung des Kolbens wurde in einem Chlorcalciumbad vorgenommen und zwar wurden stets zwei Destillationen gleichzeitig ausgeführt. Die Kolbeneintauchtiefe wurde so gewählt, daß das Niveau des Bades mit dem Niveau der Salzsäure gleich war, wenn der Kolben 100 ccm Salzsäure enthielt. Mit dem Chlorcalciumbad wurden sehr gute Erfahrungen gemacht. Die Temperatur von 150° ließ sich leicht durch Zugabe von wenig Wasser konstant halten, Überhitzungserscheinungen, wie sie beim Ölbad oft vorkamen, wurden nicht beobachtet, auch war die Reinigung der Kolben nach der Bestimmung leichter durchzuführen. Das Anwärmen des Chlorcalciumbades hat mit Vorsicht, am besten von mehreren Seiten vom Rande aus zu erfolgen, da sonst leicht der Inhalt des Bades explosionsartig ausgeschleudert wird.

¹⁾ Über die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollcellulosen. Diss., Darmstadt 1910.

²⁾ Journ. f. Landw. 58, 232 (1910).

Ausführung der Bestimmung: Etwa 2 g Cellulose werden bei genau 150° mit 100 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 destilliert. Nachdem 30 ccm überdestilliert sind, läßt man ebensoviel Salzsäure aus dem Tropftrichter in den Destillierkolben fließen und setzt dies fort, bis 270 ccm überdestilliert sind. Das Destillat gibt man in ein 600 ccm fassendes Becherglas und setzt die doppelte Menge, als dem zu erwartenden Furfurol entsprechen würde, und noch weitere 0,15 g Phloroglucin in etwa 20 ccm Salzsäure, D. 1,06, gelöst zu. Sodann füllt man auf 400 ccm auf und erwärmt auf 80°. Das gebildete Kondensationsprodukt ballt sich zusammen und setzt sich am Boden des Becherglases ab. Nach etwa 6 Stunden wird es in einem mit Asbest beschickten Goochtiiegel gesammelt (wobei zu beachten ist, daß das Furfurolphloroglucid nicht trocken gesaugt wird) und mit 150 ccm Wasser ausgewaschen. Der Goochtiiegel mit dem Furfurolphloroglucid wird, da dieses hygroskopisch ist, in einem Wägegglas bei 95° getrocknet und zur Wägung gebracht.

Extraktion des Furfurolphloroglucids mit Alkohol. Neben Furfurol bilden sich bei der Pentosanbestimmung auch Methyl- und Oxymethylfurfurol; es wird daher der Furfurolphloroglucidniederschlag nach dem Vorschlag von Tollens und Ellet¹⁾ mit 80 Prozent Alkohol ausgezogen, da Methyl- und Oxymethylfurfurolphloroglucid darin löslich sind. Wir verwendeten jedoch nicht die von Tollens und Ellet angegebene Apparatur und Arbeitsweise, sondern extrahierten im Bessonkölbchen mit 80 Prozent Alkohol so lange, bis dieser farblos abtropfte. Dies Verfahren hat sich als recht praktisch erwiesen, denn meistens war nach 10—15 Minuten die Extraktion beendet. Vergleichsuntersuchungen zeigten, daß beide Arbeitsweisen ausreichend gut übereinstimmende Werte ergeben.²⁾ Sodann wurde wieder bei 95° im Wägegläschen getrocknet und gewogen. Aus diesem Werte wurde der Furfurol- und Pentosengehalt nach der oben genannten Formel berechnet.

¹⁾ Journ. f. Landw. 53, 18 (1905).

²⁾ Nachträglich stellten wir fest, daß auch Schwalbe in „Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie“ 1922 S. 88 diese Arbeitsweise vorschlägt.

Die Pentosanbestimmungsmethode von Tollens ist mit mancherlei Fehlerquellen behaftet. Nicht allein, daß schon durch die Löslichkeitsfaktoren Ungenauigkeit eintritt, auch zahlreiche andere Stoffe, die bei der Destillation Aldehyde abspalten können, geben mit Phloroglucin Kondensationsprodukte.¹⁾ Sodann hat Votocek²⁾ festgestellt, daß auch reines Furfurol-phloroglucid nicht ganz unlöslich in Alkohol ist. Wir konnten durch Versuche mit reinem Furfurol diese Beobachtung bestätigen. Auch bezüglich der Apparatur ist die Methode sehr empfindlich. Nur bei sorgfältigster, ganz gleichmäßiger Arbeit ist es möglich, gut übereinstimmende Werte zu erhalten.

Aus der nachstehenden Tabelle ersieht man, welchen Genauigkeitsgrad man schließlich zu erreichen vermag.

Zellstoff	Abs. trock. Cellulose g	Phloro- glucid g	Furfurol %	Nach Extrahieren:		Mittelwert %	Pentosan- gehalt %
				Phloro- glucid g	Furfurol %		
1. Baumwoll- stoff	1,8618	0,0208	0,65	0,0147	0,48}	0,45	0,62
	2,0529	0,0196	0,57	0,0141	0,42}		
2. Baumwoll- stoff	2,039	0,0172	0,51	0,0158	0,47}	0,52	0,72
	1,8615	0,0196	0,68	0,0179	0,58}		
3. Holzzell- stoff	2,1206	0,0447	1,28	0,0422	1,16}	1,13	1,55
	2,0741	0,0419	1,18	0,0385	1,06}		
4. „	1,8783	0,0834	2,57	0,0763	2,36}	2,33	3,24
	2,0245	0,0857	2,45	0,0304	2,29}		
6. „	2,1696	0,0936	2,49	0,0854	2,27}	2,30	3,16
	1,9636	0,0372	2,57	0,0789	2,33}		
7. „	1,8428	0,1309	4,09	0,1281	4,00}	3,96	5,45
	1,9341	0,1372	4,08	0,1316	3,92}		
8. Strohzell- stoff	2,1090	0,5863	15,90	0,5698	15,45}	15,35	21,11
	1,6521	0,4526	15,68	0,4899	15,24}		

¹⁾ Vgl. Zeisel und Webel, Wiener Monatsh. 16, 283 (1895); Wenzel, Wiener Monatsh. 34, 1951 (1912); Jäger u. Unger, Ber. 35, 4440 (1902).

²⁾ Chem.-Ztg. 1899, I, 642.

2. Nitrierung der Zellstoffe.

Als Materialien dienten:

Salpetersäure I vom spez. Gewicht 1,373; HNO₃-Gehalt 59,47 %.
 Salpetersäure II vom spez. Gewicht 1,478; HNO₃-Gehalt 83,70 %.
 Konzentrierte Schwefelsäure; H₂SO₄-Gehalt 95,49 %.

Herstellung der Nitriergemische:

Nitriersäure A: 30 Gewichtsteile Salpetersäure I,
 60 „ Schwefelsäure,
 5 „ Wasser.

Prozentuale Zusammensetzung: 18,78 % HNO₃,
 60,31 „ H₂SO₄,
 20,91 „ H₂O.

Nitriersäure B: 50 Gewichtsteile Salpetersäure I,
 100 „ Schwefelsäure.

Prozentuale Zusammensetzung: 19,83 % HNO₃,
 63,66 „ H₂SO₄,
 16,51 „ H₂O.

Nitriersäure C: 120 Gewichtsteile Salpetersäure II,
 280 „ Schwefelsäure.

Prozentuale Zusammensetzung: 25,10 % HNO₃,
 66,85 „ H₂SO₄,
 8,05 „ H₂O.

Aufbereiten der Zellstoffe zur Nitrierung.

Die Baumwolle I lag als Kardenband, Baumwolle II als Garn, Holzzellstoff 3 als Papier vor. Diese Zellstoffe konnten direkt zur Nitrierung verwendet werden. Die übrigen Zellstoffe lagen als Pappe vor. Um sie in eine zur Nitrierung geeignete Form zu bringen, wurden sie mit einer flachen Handreibe aufgerissen. Sie bildeten dann eine feine wollige Masse. Die feinsten Bestandteile wurden abgeseiht, die gröberen Teilchen sorgfältig ausgelesen. Es wurde so eine ziemlich einheitliche Zellstoffwolle erhalten, die sich gut zur Nitrierung eignete.

Zellstoffe, die zur Nitrierung kommen, sollen höchstens 1 % Feuchtigkeit haben, um Überhitzungserscheinungen bei der Nitrierung innerhalb der Faser zu vermeiden. Die vorbereiteten Zellstoffe wurden darum 6 Stunden lang bei 100° getrocknet und bis zur Nitrierung über konzentrierte Schwefelsäure aufbewahrt.

Die Nitrierung wurde in glasierten Porzellantöpfen, die in einem Wasserthermostaten angeordnet waren, ausgeführt. Die getrockneten Zellstoffe wurden unter gutem Rühren in die 30fache Menge der Nitriersäure II eingetragen. Die Temperatur wurde auf 20° konstant gehalten. Nach 5 Stunden wurden die Nitrocellulosen auf einem Büchnertrichter gesammelt, die Nitriersäure nochmals durch das Nitrocellulosepolster gegeben, um alle Fasern zu erfassen, scharf abgesaugt und abgepreßt, und die säurefeuchten Nitrocellulosen rasch in etwa 5 Liter kaltes Wasser eingetragen. Durch öfteres Erneuern des Wassers wurden die Nitrocellulosen ausgewaschen und, wenn die Waschwässer keine saure Reaktion mehr zeigten, 2—3 Tage lang zuerst in 5 Liter 1 prozent. Natriumcarbonatlösung, sodann in reinem Wasser zur Stabilisierung ausgekocht. Schließlich wurden die Nitrocellulosefasern auf einem Büchnertrichter gesammelt, bei 50° bis zu Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Aufbewahrt wurden die Nitrocellulosen in feuchtem Zustand in großen Pulvergläsern.

3. Allgemeine Untersuchungsmethoden der Nitrocellulosen.

a) Bestimmung der Ausbeute.

	Baumwolle	Baumwolle	Holzzellstoff				Stroh-zellstoff
	I	II	3	4	6	7	
Angew. Menge Zellstoff in g	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Erhaltene Ausbeute in g	45,24	46,56	45,06	41,52	42,24	39,51	32,76
Prozentuale Ausbeute	150,8	155,2	150,2	138,4	140,8	131,7	109,2

Nitriersäure B, Säureverhältnis 1:30, Nitrier-
temperatur 20°, Nitrierzeit 5 Stunden.

b) Bestimmung der Feuchtigkeit.

Etwa 2 g Nitrocellulose wurden in einem Wäagegläschen bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Trocknungs-

dauer war bei den einzelnen Nitrocellulosen sehr verschieden. Die Ergebnisse siehe S. 117.

Zu den folgenden Bestimmungen wurden getrocknete und über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrte Nitrocellulosen verwendet.

e) Bestimmung des Aschegehaltes.

Etwa 5 g trockene Nitrocellulose wurden in einer Platinschale vorsichtig mit etwa 10 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, unter gelindem Erwärmen die Salpetersäure abgeraucht und der Rückstand vorsichtig eingedampft und verascht. Die Asche wurde nach dem Erkalten mit wenig Tropfen Wasser befeuchtet, abgedampft und der Rückstand schwach mit einem Bunsenbrenner geglüht. Die Resultate sind auf S. 117 mitgeteilt.

d) Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

Die Stickstoffbestimmungen wurden teils nach der Methode Schlösing-Schultze-Tiemann, teils nach der Methode von Lunge ausgeführt.

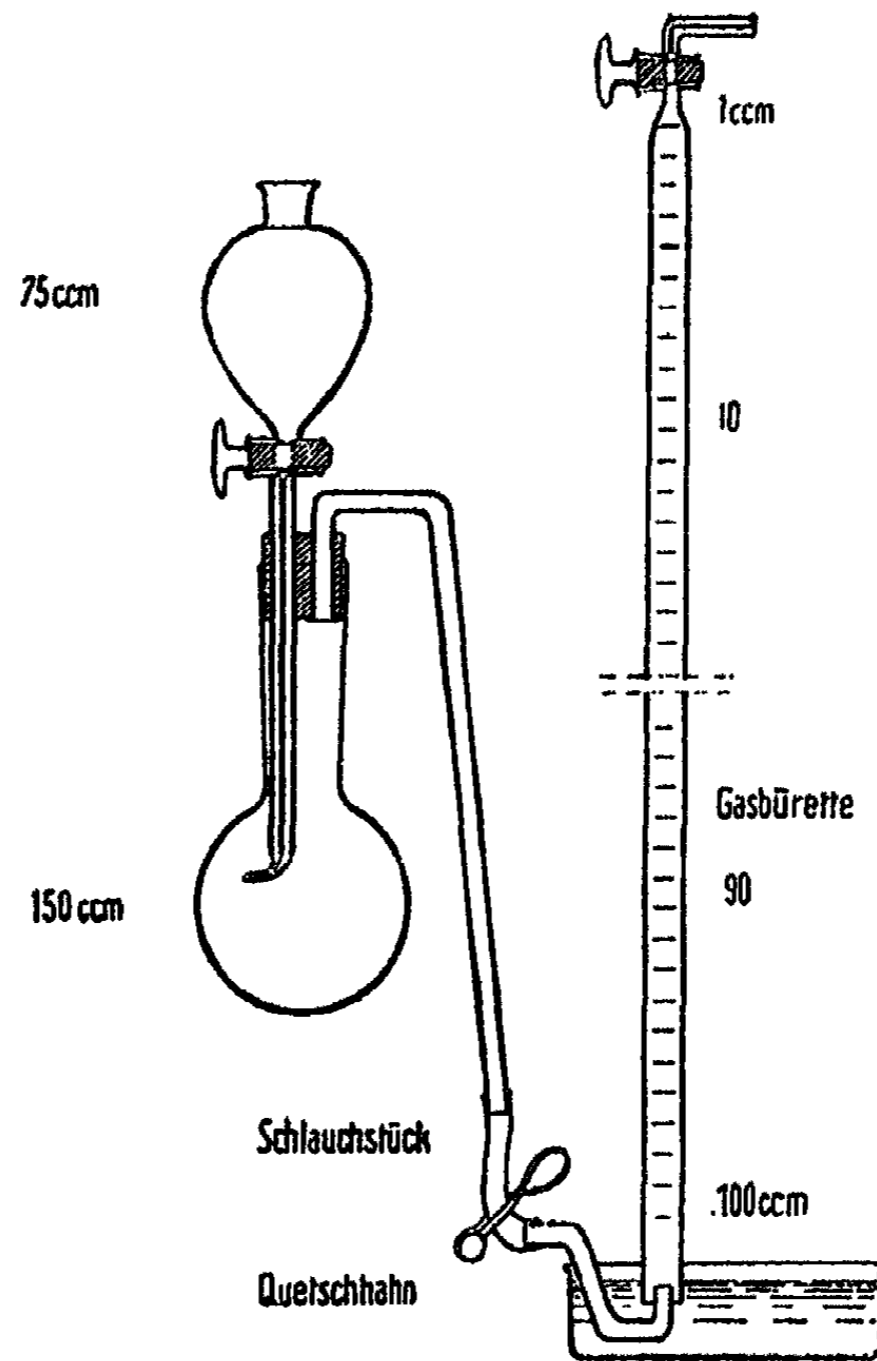
Die Stickstoffbestimmung nach Schlösing-Schultze-Tiemann beruht auf der Reduktion des in der Nitrocellulose enthaltenden Salpetersäurerestes durch Eisenchlorür zu Stickoxyd. Dieses wird über konzentrierter Natronlauge aufgefangen und gasvolumetrisch gemessen. Eine Beschreibung der von Schlösing angewandten Apparatur und Arbeitsweise ist in Escales „Die Schießbaumwolle“ angegeben. Wir führten die Bestimmung in einer etwas abgeänderten Apparatur aus (Fig. 6).

Die Eisenchlorürlösung wird hier durch einen Tropftrichter, dessen Trichterrohr eine Capillare ist, eingesaugt. Die Capillare wird vor der Bestimmung mit Wasser gefüllt, so hat man nur die im Kolben und Gasableitungsrohr befindliche Luft zu verdrängen. Diese Apparatur hat den Vorteil, daß sie einfacher zu bedienen ist als die von Schlösing-Schultze-Tiemann, auch sind die Fehlerquellen, da nur ein Schlauchstück vorhanden ist, geringer. Leuchs¹⁾ hat eine Apparatur

¹⁾ Ztschr. f. das ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, 1918, S. 333.

ohne Schlauchverbindungen konstruiert. Sie ist aber wesentlich teurer.

Die Ausführung der Bestimmung erfolgt sinngemäß wie bei Schrimpf, „Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzcell-



Stickstoffbestimmungsapparatur.

Fig. 6.

stoffen“ angegeben ist. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach der Methode von Lunge.

Nitro-cellulose aus	Ein-wage	b - f	t°	Vt	N %	Mittel-wert
Baumwolle I	0,2229	733,7	18	42,6	10,85}	10,86
	0,2613	733,7	18	50,0	10,86}	
Baumwolle II	0,2801	735,5	21	55,42	11,14}	11,14
	0,2372	734,4	22	47,1	11,14}	
3 Holzzellstoff	0,2096	745,1	17	39,3	10,85}	10,84
	0,2018	745,1	17	37,9	10,82}	
4. "	0,2885	737,0	19	47,1	9,44}	9,46
	0,2409	738,9	17	39,7	9,49}	
6. "	0,8592	733,4	18	61,2	9,67}	9,67
	0,8478	733,4	18	59,2	9,66}	
7. "	0,2003	740,9	20	31,2	8,87}	8,90
	0,2082	740,9	20	32,6	8,92}	
Strohzellstoff	0,2532	741,3	16	37,6	8,58}	8,60
	0,2507	741,3	16	37,4	8,62}	

Die Stickstoffbestimmungen nach Lunge wurden im Gasvolumeter ausgeführt (vgl. Lunge-Berl, „Chem.-technische Untersuchungsmethoden“).

Nitrocellulose aus	Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert
Baumwolle I	0,2537	44,0	10,85}	10,88
	0,2308	40,2	10,90}	
3. Holzzellstoff	0,2066	35,8	10,85}	10,84
4. "	0,2509	37,9	9,45}	9,45
	0,2497	37,7	9,45}	
6. "	0,2508	38,6	9,63}	9,64
	0,2530	39,0	9,65}	
7. "	0,2108	29,8	8,87}	8,87
	—	—	—}	
Strohzellstoff	0,2276	31,1	8,55}	8,55
	0,2184	29,8	8,54}	

e) Bestimmung der nicht nitrierten Bestandteile.

Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß Nitrocellulose von einer kochenden Lösung von 25 Gewichtsteilen

Natriumsulfid in 100 Gewichtsteilen Wasser restlos gelöst wird, reine Cellulose dagegen nicht.

Hier ist zu bemerken, daß die Hemicellulosen, also Holzgummi, Pentosane, Oxycellulose sehr wohl mit in Lösung gehen, auch im nicht nitrierten Zustand. Sodann wird zweifellos die Cellulose bei dieser energischen Behandlung angegriffen. Strenge Innehaltung der Konzentration und Kochdauer ist nötig, um vergleichbare Werte zu erhalten.

Die Ausführung erfolgte ganz in der gleichen Weise wie die Holzgummibestimmung nach Robinoff.

Etwa 8 g trockene Nitrocellulose wurden in einer Porzellanschale mit 200 ccm Natriumsulfidlösung obengenannter Konzentration übergossen, und die Lösung genau 15 Minuten gekocht. Dann wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und durch einen mit einem Leinenfilterchen beschickten Goochtiiegel filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Wurden größere Mengen Rückstand erhalten, so wurde dieser verascht. Der Prozentgehalt der nicht nitrierten Cellulose wurde aus dem Gewicht des Rückstandes, vermindert um das Gewicht der Asche berechnet.

Nitrocellulose aus	Einwage	Rückstand	Rückstand	Mittelwert	Verascht	
		g	%		Rück- stand	Mittel- wert
					%	
Baumwolle I	2,8603	0,0006	0,02}	0,02	—	—
	2,8057	0,0008	0,01}			
Baumwolle II	3,0144	0,0126	0,42}	0,39	—	—
	3,0878	0,0112	0,36}			
3. Holzzellstoff	3,2053	0,0021	0,07}	0,07	—	—
	3,0461	0,0017	0,06}			
4. „	3,2816	0,0107	0,32}	0,27	—	—
	3,2704	0,0069	0,21}			
6. „	3,0079	0,0051	0,17}	0,22	—	—
	3,2181	0,0088	0,27}			
7. „	2,5234	0,0492	1,95}	2,04	1,39}	1,45
	2,6517	0,0564	2,18}		1,51}	
Strohcellstoff	3,1655	0,1776	5,61}	5,54	4,93}	4,90
	3,2021	0,1748	5,46}		4,87}	

II. Über die Bestimmung des Pentosangehaltes in Nitrocellulosen.

1. Pentosanbestimmung von Nitrocellulosen.

Etwa 2 g trockene Nitrocellulose aus Zellstoff 4 und 7 wurden der Pentosanbestimmung nach Tollens unterworfen. Beim Versetzen des Destillates mit Phloroglucinlösung färbte sich das Destillat blutrot, die Ausfällung eines Kondensationsproduktes konnte in beiden Fällen auch nach längerem Stehen nicht beobachtet werden.

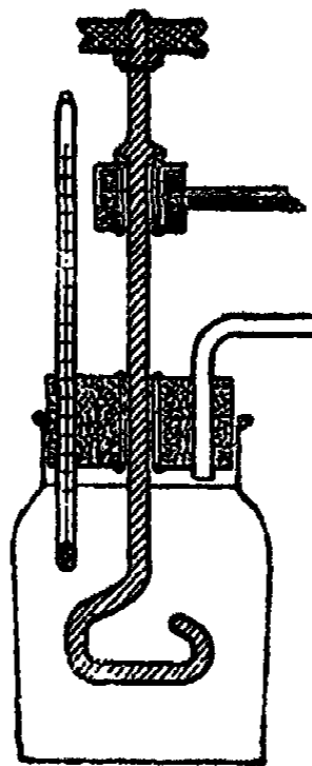
2. Pentosanbestimmung von Zellstoffen unter Zusatz von konzentrierter Salpetersäure.

Etwa 2 g Holzzellstoff 7 und Strohcellstoff wurden der Pentosanbestimmung unterworfen, doch wurde der zur Destillation bestimmten Salzsäure 1 ccm konzentrierte Salpetersäure zugesetzt. Auch in diesem Falle färbte sich das Destillat mit Phloroglucin nur tiefrot; Ausfällung eines Kondensationsproduktes trat nicht ein.

3. Denitrierung der Nitrocellulosen nach Piest.

In 1 Liter gekühlte konzentrierte Ammoniaklösung wurde 2 Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Die so erhaltene Schwefelammoniumlösung war farblos. Die Denitrierung wurde in einem weithalsigen, 500 ccm fassenden Gefäß, wie in nebenstehender Abbildung (Fig. 7), unter dauerndem Rühren durchgeführt. Zur Einhaltung bestimmter Temperaturen befand sich das Denitriergefäß in einem Wasserthermostaten.

Ausführung der Denitrierung. Etwa 5 g Nitrocellulose wurden in dem Denitriergefäß in 300 ccm der Denitrierlösung suspendiert und zwei Tage lang gerührt. Die Schwefelammoniumlösung färbte sich durch die Bildung von Polysulfiden tief gelb. Nun wurde die Faser-



Denitrierapparatur

Fig. 7.

masse auf einen Büchnertrichter ohne Filter gesammelt und mit kaltem und heißem Wasser ausgewaschen, bis keine alkalische Reaktion, auch keine Sulfidreaktion, mehr nachweisbar war. Die erhaltenen Cellulosen wurden bei 100° getrocknet. Nach dem Trocknen wurden sie mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, erneut heiß gewaschen und auf einem großen Uhrglas, möglichst aufgelockert, getrocknet und gewogen.

Die erhaltenen Cellulosen wurden auf Verpuffung, Stickstoffgehalt im Lunge-Nitrometer und durch Betrachtung im polarisierten Licht untersucht. Sie brannten ruhig wie reine Cellulose ab, Stickoxydentwicklung konnte im Lunge-Nitrometer nicht beobachtet werden. Im polarisierten Licht zeigten sie das typische Irisieren reiner Cellulose.

Nitrocellulose aus	Einwage	N %	Gefundene Ausbeute g	Ausbeute %	Theoret. Ausbeute %
Baumwolle I . .	5,6	10,86	3,14	56,1	65,1
Holzzellstoff 4 . .	5,85	9,67	3,02	56,5	68,9
Strohcellstoff . .	5,85	8,60	3,85	57,3	72,4

4. Pentosanbestimmung der denitrierten Cellulosen.

Mit etwa 1,5 g denitrierter Nitrocellulose wurde die Pentosanbestimmung nach Tollens ausgeführt. Der Phloroglucidniederschlag wurde getrocknet, gewogen und dann im Bessonkölbchen mit Alkohol extrahiert. Aus dem so erhaltenen Furfurolphloroglucidwert wurde der Pentosangehalt, bezogen auf denitrierte Nitrocellulose, berechnet.

Den. Nitrocellulose	Einwage	Feuchtigkeit %	Abs. trock. Cellulose	Phloroglucid g	Furfurol %	Extrahiert		Mittelwert	Pentosangehalt %
						Phloroglucid g	Furfurol %		
Baumwolle I	1,3217	8,86	2,2112	0,0178	0,81	0,0102	0,48}	0,45	0,62
	1,0118	8,86	0,9267	0,0125	0,77	0,0067	0,41}		
Holzzellstoff 4	1,1860	9,70	1,0710	0,0401	2,11	0,0280	1,48}	1,51	2,08
	1,2071	9,70	1,0900	0,0441	2,31	0,0292	1,53}		
Strohcellstoff	1,2102	6,91	1,1266	0,0619	3,12	0,0439	2,36}	2,32	3,19
	1,3087	6,91	1,2188	0,0614	2,87	0,0484	2,27}		

Es ist hier zu bemerken, daß das Destillat nach der Fällung des Phloroglucids gelbstichig gefärbt war, während das Destillat nach einer Zellstoffpentosanbestimmung olivgrün ist.

III. Über die Denitrierung mit verschiedenen Reduktionsmitteln.

1. Denitrierung mit Kaliumsulfhydrat.¹⁾

Herstellung der Denitrierlösung I. 50 g Kaliumhydroxyd wurden in 1 Liter Wasser gelöst. In diese Lösung wurde 2 Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet.

Die Denitrierung wurde in der gleichen Apparatur, wie oben beschrieben, vorgenommen. Etwa 4 g Nitrocellulose wurden in 300 ccm der frisch bereiteten Lösung eingetragen und unter dauerndem Rühren 6—12 Stunden der Einwirkung der Kaliumsulfhydratlösung ausgesetzt. Die Temperatur wurde durch den Wasserthermostaten auf 20° oder 40° gehalten. Beim Beginn der Denitrierung war ein Steigen der Temperatur um 3—4° zu beobachten.

Die Cellulosen zeigten nach der Denitrierung weichen Griff, sie brannten ruhig ab, zeigten im polarisierten Licht Irisieren der Faser. Im Lunge-Nitrometer konnte bei einigen Proben noch geringe Stickoxydentwicklung beobachtet werden, mit Diphenylaminschwefelsäure trat bei allen intensive Blaufärbung der Faser ein.

Denitrierlösung II wurde hergestellt durch Sättigen einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser mit Schwefelwasserstoff; auch hier war die Diphenylaminreaktion regelmäßig noch positiv; wenn bei 40° gearbeitet wurde, war die Faser deutlich angegriffen und die Ausbeute entsprechend verringert.

Denitrierlösung III, hergestellt durch Absättigen einer Lösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser mit Schwefelwasserstoff, griff die Faser der regenerierten Cellulose stark an, in manchen Fällen trat vollständige Auflösung der Nitrocellulose ein, so daß von näheren Bestimmungen abgesehen werden mußte.

¹⁾ De Chardonnet, D.R.P. 56655, Kl. 78. 28. 4. 1890.

2. Denitrirung mit Natriumsulphhydrat.¹⁾

Herstellung der Lösung. In 1 Liter Wasser wurden 100 g Natriumhydroxyd gelöst und in die Lösung 2—3 Stunden ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet.

Nitro- cellulose aus	N %	Ein- wage	Aus- beute g	Aus- beute %	Theor. Aus- beute	t°	Zeit
Baumwolle I	11,23	3,5	2,06	58,9	63,9	20	—
Holzzellstoff 4	9,67	3,5	2,20	62,9	68,9	20	—
	9,67	3,0	1,73	57,7	68,9	40	—
" 6	10,41	4,0	2,38	59,5	66,5	20	—
	10,41	4,0	2,21	55,8	66,5	40	—
" 7	9,32	4,0	2,56	64,0	70,1	20	6 Stdn.
	9,32	3,5	2,14	61,1	70,1	40	
Strohzellstoff	9,53	3,0	1,67	55,7	69,4	20	—
	9,53	3,0	1,42	47,3	69,4	40	—

Eine Denitrirlösung mit 150 g Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser gelöst führte wiederum zu teilweiser Auflösung der Faser.

3. Denitrirung mit Ammoniumsulfhydrat.²⁾

Die Herstellung der Denitrirlösung erfolgte in der von Piest³⁾ angegebenen Weise. Die Nitrocellulosen wurden kurz

Nitro- cellulose aus	N %	Ein- wage	Aus- beute g	Aus- beute %	Theor. Aus- beute	t°	Zeit
Baumwolle I	10,56	3,5	2,18	62,3	66,1	25	—
	10,56	3,0	1,61	53,9	66,1	60	—
Holzzellstoff 3	10,84	3,2	1,97	61,7	65,2	18	—
	10,84	3,0	1,78	59,3	65,2	40	—
" 4	9,77	3,0	1,90	63,5	68,6	20	—
" 6	10,08	4,5	2,92	64,9	67,8	20	8 Stdn.
" 7	9,36	4,0	2,66	66,5	69,9	30	
Strohzellstoff	9,48	4,0	2,48	62,1	69,5	30	—

¹⁾ De Chardonnet, D.R.P. 56 655, Kl. 78, 23. 4. 1890.

²⁾ De Chardonnet, D.R.P. 56 655, Kl. 78, 23. 4. 1890.

³⁾ Piest, Z. f. angew. Chem. 23, 1014 (1910).

vor dem Eintragen in die Denitrierlösung mit wenig, ganz schwach mit Essigsäure angesäuertem Alkohol durchfeuchtet, es wurde dadurch eine raschere Denitrierung erzielt.

4. Denitrierung mit Ammoniumsulfhydrat unter Zusatz von Magnesiumchlorid.¹⁾

1000 ccm einer in der oben ausgeführten Weise hergestellten Ammoniumsulfhydratlösung wurden mit 20 g Magnesiumchlorid, gelöst in 50 ccm Wasser, versetzt, um die Alkalität der Denitrierlösung zurückzudrängen. Mit dieser Lösung wurde keine vollständige Denitrierung erreicht; alle Nitrocellulosen spalteten nach 12 stündiger Behandlung bei 40° noch merkliche Mengen Stickoxyd im Lunge-Nitrometer ab. Von einer näheren Untersuchung wurde daher abgesehen.

5. Denitrierung mit Kupferchlorür.²⁾

Die Herstellung des Kupferchlorürs erfolgte nach Gattermann.³⁾ Es wurde als feinkristallinisches, rein weißes Produkt erhalten.

a) In salzsaurer Lösung. In 300 ccm verdünnte Salzsäure (1,06) wurden 5 g Kupferchlorür suspendiert und so viel einer konzentrierten Chlorammoniumlösung zugegeben, bis vollständige Lösung des Kupferchlorürs eingetreten war.

Die Denitrierung wurde in der bereits beschriebenen Apparatur bei 30° ausgeführt. Durch das Gasableitungsrohr wurden die entstehenden Stickoxyddämpfe abgesaugt und durch Einleiten in Natronlauge unschädlich gemacht. — 2 g Nitrocellulose wurden in 300 ccm der Denitrierlösung eingetragen. Die Denitrierung wurde 8 Stunden lang durchgeführt; eine vollständige Abspaltung des Salpetersäurerestes trat nicht ein, wohl aber eine Faserschwächung.

b) In ammoniakalischer Lösung.⁴⁾ 2 g Kupferchlorür wurden in 100 ccm Ammoniaklösung teilweise gelöst und so viel einer hochkonzentrierten Chlorammoniumlösung zugegeben,

¹⁾ Lehner, D.R.P. 82555, Kl. 29, 15. 9. 1894.

²⁾ Hugo Richter, D.R.P. 125892, Kl. 29b, 1. 2. 1901.

³⁾ Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 364.

⁴⁾ Hugo Richter, D.R.P. 139442, Kl. 29b, 7. 7. 1901.

bis vollständige Lösung eingetreten war. — 300 ccm der frisch bereiteten Lösung wurden auf 2 g Nitrocellulose verwendet und die Denitrierung in der bisher beschriebenen Weise durchgeführt. Auch in diesem Falle trat keine vollständige Denitrierung ein, wohl aber wurde die Cellulosefaser teilweise gelöst.

c) In neutraler Lösung.¹⁾ 20 g Chlorammonium wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 2 g Kupferchlorür zugesetzt. In die erhaltene Lösung wurden noch 2 g Kupferspäne gegeben. — 300 ccm dieser Lösung wurden auf 2 g Nitrocellulose verwendet. Auch hierbei wurde bald Auflösung der Cellulosefasern beobachtet.

6. Denitrierung mit Wasserstoff im statu nascendi im indifferenten Lösungsmittel.

2 g Aluminiumgrieß wurden nach der Angabe von H. Wislicenus²⁾ mit Mercurichlorid aktiviert.

1 g Nitrocellulose wurde in einem 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben in 60 ccm Äther-Alkohol vollständig gelöst. In die klare Lösung wurde etwa 1 g aktiviertes Aluminium eingetragen. Bald entwickelte sich ein lebhafter Wasserstoffstrom. Dieses Gemisch wurde nun sich selbst überlassen und nur von Zeit zu Zeit, wenn die Wasserstoffentwicklung nachließ, wenige Tropfen Wasser und ein wenig Aluminiumgrieß zugesetzt. Nach einigen Tagen hatte sich ein grauer Brei in der Lösung gebildet. Im entweichenden Wasserstoff konnte Ammoniak durch den Geruch, die alkalische Reaktion durch Nessler's Reagens nachgewiesen werden. Nach 8 Tagen wurde von der äther-alkoholischen Lösung, die keine Nitrocellulose mehr gelöst enthielt, abfiltriert, mit Äther-Alkohol gut ausgewaschen und der graue Brei auf einem Tonteller zu einem lockeren, grauen Pulver getrocknet. Der Brei bestand aus Aluminiumhydroxyd und fein verteilter Cellulose. Mit Diphenylaminschwefelsäure konnte nach 8 Tage langer Einwirkung des Wasserstoffs keine oder nur eine blasse Blaufärbung festgestellt werden. Eine Trennung des Aluminiumhydroxyds von der

¹⁾ Hugo Richter, D.R.P. 139899, Kl. 29b, 30. 7. 1901.

²⁾ H. Wislicenus, Ber. 28, 1323 (1895).

Cellulose gelang mit verdünnten Säuren oder Laugen nicht, ohne daß die Cellulose weitgehend angegriffen wurde.

7. Elektrolytische Reduktion an der schwammigen Kupferkathode.

An einer schwammigen Kupferkathode läßt sich in schwefelsaurer Lösung Salpetersäure bei größerer Stromdichte quantitativ zu Ammoniak reduzieren.

Apparatur: In einem 200 ccm-Becherglas war eine etwa 6 cm² große Kupfernetzelektrode als Kathode ringförmig befestigt. Als Anode diente ein starker Platindraht. In eine Lösung von 5 Prozent Schwefelsäure und 2 g Kupfersulfat wurde 1 g Nitrocellulose suspendiert, in das Elektrolysiergefäß gegeben und die Lösung mit 4 Volt bei 30° elektrolysiert. Das Kupfer schied sich schwammig an der Netzelektrode ab, eine Reduktion von durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzter Salpetersäure konnte nicht beobachtet werden. Eine Verseifung der Nitrocellulose erfolgt in der Weise nicht oder nur außerordentlich langsam. Die gleiche Erfahrung wurde mit 10 Prozent Schwefelsäure gemacht. Hierbei wurde die Faser schon merklich angegriffen.

8. Reduktion des Salpetersäurerestes der in Natronlauge gelösten Nitrocellulosen durch Devardasche Legierung.

Etwa 2 g Nitrocellulose wurden in 50 ccm 15 Prozentiger Natronlauge unter ganz gelindem Erwärmen in einem kleinen Erlenmeyerkolben gelöst. In die klare, noch warme Lösung wurden 0,5 g Devardasche Legierung eingetragen, und die bald eintretende stürmische Reaktion durch Kühlen gemäßigt. Nach etwa 3 Stunden konnte in der Lösung keine Salpeter- oder salpetrige Säure mehr nachgewiesen werden. Nun wurde von ungelösten Teilen der Devardaschen Legierung abfiltriert, das Filter mit wenig heißem Wasser ausgewaschen und das erhaltene Filtrat mit Salzsäure neutralisiert. Es wurde sodann vorsichtig auf dem Wasserbade auf etwa 50 ccm eingeengt. Diese 50 ccm wurden mit den ausgeschiedenen feinen Celluloseflocken quantitativ in den Destillierkolben der Pentosanbestimmungsapparatur gespült und mit dieser Lösung eine Pentosanbestimmung in der üblichen Weise durchgeführt.

Die hierbei erhaltenen Werte wurden auf die in der angewandten Nitrocellulosemenge theoretisch enthaltene Menge Cellulose berechnet, um Vergleichswerte zu den schon erhaltenen Werten aus denitrierten Cellulosen zu bekommen. Die so erhaltenen Werte fielen niedriger aus, als die der durch Denitrierung nach Piest gewonnenen regenerierten Cellulosen.

Nitrocellulose aus	Einwage	N %	Theor. Wert an Cellulose	Phloroglucid g	Furfurol %	Extrahiert		Mittelwert %	Phloroglucid %
						Phloroglucid g	Furfurol %		
Baumwolle I	2,8257	9,77	1,5954	0,0183	0,51	0,0126	0,49	0,48	0,67
	—	—	—	—	—	—	—		
Holzzellstoff 7	2,0114	9,36	1,4060	0,0466	1,98	0,0428	1,78	1,75	2,41
	2,2416	9,36	1,5669	0,0506	1,88	0,0458	1,71		
Strohcellstoff	2,1007	9,48	1,4600	0,0513	2,05	0,0497	1,98	2,18	2,92
	2,0868	9,48	1,4499	0,0598	2,89	0,0568	2,27		

9. Denitrierung mit alkoholischer Kalium-sulfhydratlösung.

40 g Kaliumhydroxyd wurden in 400 ccm Wasser gelöst und mit 600 ccm 96 prozent. Alkohol verdünnt. In diese Lösung wurde 2 Stunden lang ein lebhafter Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Etwa 6 g Nitrocellulose wurden in 400 ccm dieser Denitrierlösung in der bereits beschriebenen Apparatur bei 20° denitriert. Kurz vor dem Eintragen der Nitrocellulose wurde diese mit wenig Alkohol gut durchfeuchtet und mit wenigen Tropfen Essigsäure ganz schwach angesäuert. Bereits nach 3—4 Stunden zeigten die gut ausgewaschenen Fasern mit Diphenylaminschwefelsäure keine oder nur eine blasse Blaufärbung. Die Ausbeuten waren fast die theoretischen.

Nitrocellulose aus	N %	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute
Holzzellstoff 4	9,77	6,5	4,36	67,8	68,6
„ 6	10,03	5,0	3,34	66,8	67,8
„ 7	9,36	5,0	3,45	69,0	69,9
Strohcellstoff	9,48	5,7	3,86	67,7	69,5

10. Denitrierung mit alkoholischer Ammonium-sulphydratlösung.

400 ccm 27 Prozent. Ammoniaklösung wurden mit 600 ccm 96 Prozent. Alkohol verdünnt und in diese Lösung 2 Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Die Denitrierung wurde in der bekannten Weise durchgeführt. Nach 5—6 Stunden wurden vollständig denitrierte Cellulosen erhalten, die Faserstruktur war gut erhalten geblieben; die Ausbeuten kamen der Theorie sehr nahe.

Nitrocellulose aus	N %	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute	t °
Baumwolle I	10,56	6,8	4,15	65,9	66,1	22
Baumwolle II	11,14	5,8	3,65	62,9	64,2	20
Holzzellstoff 3	10,24	10,2	6,68	65,5	65,2	18
„ 4	9,77	9,8	6,85	68,8	68,6	20
„ 6	10,03	10,4	7,0	67,2	67,8	20
„ 7	9,86	9,5	6,60	69,4	69,9	20
Strohzellstoff	9,48	12,8	8,45	68,7	69,5	20

11. Untersuchung der gebrauchten Denitrierlösung auf Pentosane.

Etwa 200 ccm der gebrauchten Denitrierlösung wurden mit Salzsäure neutralisiert und die neutrale Lösung in einem Becherglas erwärmt, bis sich der ausgeschiedene Schwefel zusammengeballt hatte. Dann wurde vom Schwefel abfiltriert, dieser mit 10 Prozent. Natronlauge ausgezogen, um etwa ausgeflockte Pentosane herauszulösen und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade durch Abdampfen des Alkohols und Wassers auf etwa 50 ccm eingengt. Diese Lösung wurde der Pentosanbestimmung unterworfen. Es konnten weder Pentosane, noch Pentosen in der Lösung festgestellt werden.

12. Pentosanbestimmung der durch alkoholische Ammoniumsulphydratlösung denitrierten Nitrocellulosen.

Die regenerierten Cellulosen wurden auf ihren Pentosangehalt untersucht. Da sie in getrocknetem Zustand über kon-

zentrierter Schwefelsäure aufbewahrt worden waren, wurde von einer besonderen Feuchtigkeitsbestimmung abgesehen.

Denitr. Nitro- cellulose aus	Einwage	Phloro- glucid g	Furfurol %	Extrahiert		Mittelwert %	Pentosan- gehalt %
				Phloro- glucid g	Furfurol %		
Baumwolle I	1,8270	0,0879	1,22	0,0156	0,52	0,48	0,86
	1,8569	0,0809	1,10	0,0115	0,43		
Holzzellstoff 8	1,1311	0,0282	1,47	0,0189	1,01	1,05	1,44
	1,0094	0,0269	1,58	0,0179	1,09		
" 4	1,9345	0,0828	2,47	0,0702	2,10	2,05	2,82
	1,8768	0,0752	2,32	0,0644	1,99		
" 6	2,1046	0,0918	2,52	0,0759	2,09	2,06	2,83
	1,9118	0,0804	2,43	0,0669	2,03		
" 7	1,8417	0,0885	2,62	0,0697	2,19	2,20	3,03
	1,9607	0,0880	2,44	0,0748	2,21		
Strohzellstoff	2,0732	0,2080	5,62	0,1851	5,13	5,07	6,97
	2,0380	0,1951	5,51	0,1772	5,01		

IV. Die Bestimmung des Pentosangehaltes in der Technik entstammenden Nitrocellulosen.

Die Nitrocellulosen wurden mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung denitriert, und der Pentosangehalt der regenerierten Cellulosen bestimmt.

Nitro- cellulosen aus	Laufende Nr.	Einwage	Phloro- glucid g	Furfurol %	Extrahiert		Mittelwert %	Pentosan- gehalt %
					Phloro- glucid g	Furfurol %		
der Fabrik A	1	2,3401	0,0366	0,92	0,0248	0,63	0,67	0,92
		2,1436	0,0403	1,10	0,0254	0,70		
	2	2,0037	0,0736	2,13	0,0634	1,84	1,91	2,63
		2,1148	0,0864	2,36	0,0720	1,97		
	3	2,3162	0,0877	2,19	0,0845	2,11	2,18	3,00
		2,2818	0,0926	2,34	0,0885	2,24		
	4	2,0172	0,0271	0,80	0,0151	0,46	0,50	0,69
		2,0481	0,0328	0,94	0,0180	0,53		

Nitro- cellulosen aus	Laufende Nr.	Einwage	Phloro- glucid g	Furfurol %	Extrahiert		Mittelwert %	Pentosan- gehalt %
					Phloro- glucid g	Furfurol %		
der Fabrik B	5	1,8920	0,0974	2,97	0,0494	1,52	1,57	2,16
		2,2117	0,1092	2,85	0,0615	1,61		
	6	2,2435	0,0763	1,97	0,0728	1,88	1,89	2,60
		2,1753	0,0786	2,09	0,0710	1,90		
einer Lackleder- fabrik	7	2,1613	0,0296	0,81	0,0134	0,38	0,42	0,58
		2,3008	0,0306	0,78	0,0171	0,45		
	8	2,1097	0,0328	0,92	0,0202	0,57	0,63	0,87
		2,2354	0,0367	0,96	0,0255	0,68		

Nach unseren Beobachtungen sind die Nitrocellulosen 1, 4, 7 und 8 als solche anzusprechen, die aus Baumwolle hergestellt sind, während zur Bereitung der Muster 2, 3, 5, 6 Holzzellstoff gedient hat.

V. Über das Verhalten der Pentosane bei der Nitrierung.

1. Die verschiedenen Zellstoffe wurden unter Einhaltung der gleichen Nitrierbedingungen nitriert, die Ausbeuten und der Stickstoffgehalt der erhaltenen Nitrocellulosen wurden bestimmt.

Nitrierung I:	Nitriersäure	A,	2	Stunden	bei	20°
"	II:	"	A,	2	"	40°
"	III:	"	A,	2	"	60°
"	IV:	"	A,	48	"	20°
"	V:	"	B,	3	"	20°
"	IV:	"	B,	2	"	40°
"	VII:	"	C,	3	"	0°
"	VIII:	"	C,	2	"	10°
"	IX:	"	C,	1/2	"	30°

Das Verhältnis der Säure zur Cellulose war bei allen Nitrierungen 30:1.

Die Nitrierung wurde in glasierten Porzellantöpfen ausgeführt, die gemeinsam in einem großen Wasserthermostaten angeordnet waren. Die Nitrierung der verschiedenen Zellstoffe

erfolgte gleichzeitig. Die vorgetrockneten Cellulosen wurden in die 30fache Menge Nitriersäure eingetragen, die Nitriertemperatur durch den Wasserthermostaten geregelt; gemessen wurde die Temperatur der Nitriersäure. Nachdem das Säuregemisch auf die Cellulosen die angegebene Zeit eingewirkt hatte, wurden die Fasern auf einem Büchnertrichter ohne Filter gesammelt, die anhaftende Säure möglichst weit abgepreßt, und die Fasermasse rasch in sehr viel kaltes Wasser eingetragen. Es wurde ausgewaschen und die erhaltenen Nitrocellulosen in der schon beschriebenen Weise stabilisiert. Die Nitrocellulosen wurden bei 40° getrocknet und einige Tage über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Dann wurden die Ausbeuten bestimmt. Die Stickstoffbestimmungen erfolgten in der schon mitgeteilten Weise nach Schlösing-Schulze-Tiemann.

Bestimmung der Ausbeuten.

Zellstoff aus	Absolut trockene Cellulose	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute	N %
Nitrierung I:					
Baumwolle I	9,07	13,3	146,6	152,7	10,78
Holzzellstoff 3	8,17	13,4	146,1	151,8	10,62
„ 4	7,68	10,7	139,3	145,2	9,68
„ 6	8,97	12,6	140,5	146,7	9,91
„ 7	9,20	12,2	132,5	142,0	9,20
Strohzellstoff	11,0	11,9	108,2	139,6	8,83
Nitrierung II:					
Baumwolle I	9,08	13,1	144,1	151,4	10,56
Holzzellstoff 3	8,99	12,9	143,5	150,4	10,43
„ 4	7,22	9,9	137,1	145,3	9,70
„ 6	9,05	12,4	137,0	144,2	9,54
„ 7	11,02	14,6	132,5	143,6	9,45
Strohzellstoff	11,03	11,5	104,3	133,6	8,67
Nitrierung III:					
Baumwolle I	4,49	6,3	140,3	149,7	10,33
Holzzellstoff 4	4,52	6,2	137,2	146,5	9,87
Strohzellstoff	4,56	4,7	103,1	133,1	8,58
Nitrierung IV:					
Strohzellstoff	9,29	6,4	68,9	140,3	8,98

Zellstoff aus	Absolut trockene Cellulose	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute	N %
Nitrierung V:					
Baumwolle I	9,03	14,9	165,0	166,5	12,43
Holzzellstoff 4	7,09	10,8	152,3	156,9	11,28
„ 6	8,96	13,7	152,9	158,5	11,48
„ 7	9,04	13,3	147,1	153,6	10,85
Strohcellstoff	9,12	11,2	122,8	148,8	10,21
Nitrierung VI:					
Baumwolle I	4,51	7,36	163,2	167,9	12,58
Holzzellstoff 4	4,44	6,8	153,2	158,4	11,47
„ 6	4,48	6,85	152,9	157,5	11,36
„ 7	4,81	6,98	145,1	154,0	11,02
Strohcellstoff	4,62	5,45	118,0	148,6	10,18
Nitrierung VII:					
Baumwolle I	5,48	9,67	176,5	177,2	13,56
Holzzellstoff 6	4,47	7,45	166,6	168,2	12,61
„ 7	4,52	7,44	165,4	167,8	12,57
Strohcellstoff	5,44	8,60	158,1	167,1	12,49
Nitrierung VIII:					
Baumwolle I	5,42	9,40	173,5	174,8	13,31
Holzzellstoff 4	5,31	8,85	166,7	168,0	12,59
„ 6	4,56	7,75	169,9	172,9	13,12
„ 7	4,51	7,60	168,5	170,5	12,87
Strohcellstoff	4,59	7,12	155,1	165,9	12,36
Nitrierung IX:					
Holzzellstoff 7	3,19	5,10	159,8	163,5	12,65
Strohcellstoff	2,75	4,17	151,6	165,4	12,31

2. Die Denitrierung. Die so erhaltenen Nitrocellulosen wurden mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung denitriert. Die fortschreitende Denitrierung wurde durch Probenahme einiger Cellulosefasern aus der Denitrierlösung und Prüfung mit Diphenylaminschwefelsäure beobachtet. Zeigten die mit heißem Wasser ausgewaschenen Fasern keine oder nur eine blasse Blaufärbung, so wurde die Denitrierung als beendet angesehen. Die Fasermassen wurden gut ausgewaschen, getrocknet, sodann mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, abermals gewaschen, getrocknet und über konzentrierte Schwefelsäure aufbewahrt.

3. Die Pentosanbestimmung der regenerierten Cellulosen wurde in der beschriebenen Weise nach Tollens und Bödener ausgeführt.

Regenerierte Cellulosen aus	Einwage	Phloroglucid g	Furfuro %	Extrahiert		Mittelwert %	Pentosan- gehalt %
				Phloroglucid g	Furfuro %		
Nitrierung I:							
Baumwolle I	2,3102	0,0878	0,94	0,0180	0,47	0,44	0,61
	2,1087	0,0810	0,87	0,0141	0,41		
Holzzellstoff 8	2,0282	0,0561	1,61	0,0897	1,15	1,10	1,51
	2,1877	0,0596	1,58	0,0890	1,04		
" 4	2,8071	0,1008	2,52	0,0884	2,21	2,16	2,97
	2,0018	0,0824	2,88	0,0728	2,10		
" 6	2,1507	0,0873	2,34	0,0734	1,89	2,12	2,90
	2,2116	0,0951	2,48	0,0865	2,26		
" 7	2,0188	0,0856	2,46	0,0724	2,08	2,14	2,94
	1,8239	0,0805	2,55	0,0689	2,19		
Strohcellstoff	2,3871	0,1653	4,06	0,1574	3,87	3,76	5,17
	2,2983	0,1591	3,98	0,1458	3,65		
Nitrierung II:							
Baumwolle I	2,1073	0,0328	0,92	0,0128	0,37	0,41	0,56
	2,0871	0,0367	1,03	0,0158	0,45		
Holzzellstoff 8	2,2237	0,0659	1,71	0,0446	1,17	1,17	1,61
	—	—	—	—	—		
" 4	2,0061	0,0853	2,46	0,0660	1,91	2,04	2,82
	1,8353	0,0807	2,54	0,0634	2,16		
" 6	2,0757	0,0852	2,37	0,0651	1,82	1,85	2,54
	2,0185	0,0824	2,36	0,0656	1,88		
" 7	1,5032	0,0592	2,29	0,0496	1,92	1,98	2,65
	1,5196	0,0620	2,37	0,0504	1,93		
Strohcellstoff	2,0107	0,1086	3,11	0,0898	2,58	2,58	3,48
	2,1328	0,1113	3,01	0,0913	2,47		
Nitrierung III:							
Baumwolle I	2,0762	0,0854	1,00	0,0166	0,48	0,46	0,63
	2,2116	0,0344	0,92	0,0156	0,43		
Holzzellstoff 4	2,0039	0,0772	2,23	0,0631	1,83	1,83	2,52
	—	—	—	—	—		
Strohcellstoff	2,8067	0,1026	2,57	0,0768	1,93	2,04	2,31
	2,1948	0,0948	2,49	0,0815	2,15		

Regenerierte Cellulosen aus	Einwage	Phloro- glucid g	Furfurol %	Extrahiert		Mittelwert %	Pentosan- gehalt %
				Phloro- glucid g	Furfurol %		
Nitrierung IV:							
Strohzellstoff	2,4809	0,0742	1,72	0,0803	1,41	1,41	1,94
Nitrierung V:							
Baumwolle I	2,0851 2,1709	0,0889 0,0890	1,12 1,05	0,0157 0,0188	0,47 0,52	0,50	0,69
Holz Zellstoff 4	2,0071 2,1137	0,0846 0,0858	2,44 2,37	0,0754 0,0746	2,18 2,04	2,11	2,90
„ 6	2,2548 2,3221	0,0982 0,0941	2,51 2,34	0,0791 0,0788	2,03 1,96	2,00	2,75
„ 7	2,0762 2,1064	0,1171 0,1188	3,21 3,11	0,0948 0,0989	2,61 2,70	2,66	3,67
Stroh Zellstoff	2,0607 2,0416	0,1998 0,2010	5,56 5,62	0,1882 0,1914	5,24 5,88	5,31	7,30
Nitrierung VI:							
Baumwolle I	1,5061 —	0,0245 —	0,97 —	0,0108 —	0,45 —	0,45	0,62
Holz Zellstoff 4	1,9176 1,4356	0,0781 0,0604	2,86 2,44	0,0659 0,0625	1,99 2,18	2,06	2,83
„ 6	1,8074 —	0,0726 —	2,33 —	0,0635 —	2,04 —	2,04	2,81
„ 7	2,3266 2,1518	0,0997 0,0967	2,47 2,59	0,0848 0,0886	2,09 2,24	2,17	2,98
Stroh Zellstoff	1,5658 1,2011	0,1475 0,1189	5,42 5,46	0,1881 0,1024	5,07 4,92	4,99	6,86
Nitrierung VII:							
Baumwolle I	1,4992 —	0,0171 —	0,69 —	0,0126 —	0,52 —	0,52	0,72
Holz Zellstoff 6	1,6018 1,4727	0,0656 0,0648	2,38 2,55	0,0633 0,0590	2,29 2,33	2,31	3,18
„ 7	1,5269 1,5337	0,1040 0,1067	3,93 4,01	0,1008 0,1029	3,81 3,87	3,84	2,28
Stroh Zellstoff	1,8248 1,7091	0,4391 0,4091	13,78 13,70	0,4332 0,4023	13,59 13,48	13,54	18,62

Regenerierte Cellulosen aus	Einwaage	Phloro- glucid g	Furfurol %	Extrahiert		Mittelwert %	Pentosan- gehalt %
				Phloro- glucin g	Furfurol %		

Nitrierung VIII:

Baumwolle I	2,3764	0,0232	0,58	0,0181	0,46	0,46	0,63
	—	—	—	—	—		
Holz Zellstoff 6	1,2006	0,0487	2,36	0,0442	2,15	2,16	2,97
	1,2118	0,0503	2,42	0,0449	2,16		
„ 7	1,4158	0,0998	4,06	0,0921	3,76	3,73	5,13
	1,5021	0,1014	3,89	0,0962	3,69		
Stroh Zellstoff	2,0575	0,4207	11,70	0,4143	11,53	11,57	15,91
	2,1093	0,4304	11,68	0,4274	11,60		

Nitrierung IX:

Holz Zellstoff 7	2,0236	0,1381	3,98	0,1254	3,57	3,52	4,84
	1,5143	0,0962	3,78	0,0909	3,47		
Stroh Zellstoff	1,2711	0,2521	11,37	0,2464	11,11	11,03	15,17
	1,2359	0,2408	11,13	0,2361	10,95		

VI. Über Trübungserscheinungen der Nitrocelluloselösungen.

Herstellung einer „angegriffenen Cellulose“.

50 g lufttrockene Baumwolle wurden in einem 2 Liter-Rundkolben mit 1500 ccm einer 10 prozent. Natriumsulfitlösung 4 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Die erhaltene Fasermasse wurde ausgewaschen und getrocknet. Sodann wurde sie in einer festverschlossenen Pulverflasche im Chlorcalciumbad 3 Stunden lang auf 150° erhitzt.

Die so erhaltene Cellulose war schwach gelblich gefärbt, sie zeigte nur geringe Faserfestigkeit.

Die Nitrierung dieses Celluloseproduktes erfolgte mit Nitriersäure B bei 40°. Einwirkungsdauer des Nitriergemisches war eine Stunde.

Die erhaltene Nitrocellulose hatte einen Stickstoffgehalt von 9,23%. Sie war in Äther-Alkohol 1:1 und in Amylacetat restlos, klar, dünnflüssig löslich.

Einwage	ccm NO	N %	Mittelwert %
0,3107	45,6	9,18	9,23
0,2214	32,8	9,27	

VII. Über Nitroholzgummi und Nitroxylan.

1. Darstellung des Holzgummis.

100 g lufttrockener, gebleichter Strohzeilstoff wurden mit 2 Liter 15 Prozent. Natronlauge in einem Rundkolben am Rückflußkühler $\frac{3}{4}$ Stunden erwärmt. Die Lösung wurde durch einen Büchnertrichter ohne Filter filtriert, 1000 ccm des klaren hellbraunen Filtrats wurden nach völligem Erkalten mit 1000 ccm 96 Prozent. Alkohol versetzt und die Lösung mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Die Lösung blieb über Nacht stehen. Dann wurde von dem feinflockigen Niederschlag abfiltriert, durch erneutes, öfteres Suspendieren in Wasser und Dekantieren ausgewaschen und getrocknet. Dabei wurde das Produkt als feste, hornartige Masse erhalten, die zur Nitrierung ungeeignet war. Um den Holzgummi als lockeres Pulver zu erhalten, wurde bei einer Wiederholung der Darstellung das noch wasserfeuchte Präparat zuerst mit Alkohol, dann mit Äther ausgezogen und so das Wasser zum größten Teil verdrängt. Dann wurde das noch ätherfeuchte Produkt in absolutem Äther suspendiert und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dieser Behandlung wurde der Holzgummi als feines, lockeres, schwach gelbstichiges Pulver erhalten.

Die Ausbeute aus 87,4 g absolut trockenem Strohzeilstoff betrug 18,7 g trockener Holzgummi = 21,4%.

Aschegehalt 0,82 %
Pentosengehalt 68,71 „

2. Nitrierung des Holzgummis.

4 g des Holzgummipräparates wurden unter gutem Rühren in die 10 fache Menge Nitriersäure eingetragen. Es ist dabei darauf zu achten, daß das in der Nitriersäure stark quellende Produkt nicht zu Klumpen zusammenballt. Nach einer halben

Stunde wurde das Nitriergemisch mit dem fein suspendierten Holzgummi in etwa 600 g Eiswasser eingetragen. Dabei flockte das Holzgummiprodukt aus und konnte nun gut abfiltriert werden. Nachdem es durch öfteres Suspendieren in Wasser ausgewaschen worden war, wurde es zuerst mit absolutem Alkohol und dann mit absolutem Äther behandelt, um das Wasser vollständig zu verdrängen. Ein kleiner Teil des Produktes ging dabei in Lösung, weitaus die größte Menge wurde aber auf diese Weise als ein lockeres, gelbstichiges Pulver erhalten.

Die Nitrierungen wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, Ausbeuten und Stickstoffgehalt der verschiedenen Nitroprodukte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Nitrierung des Holzgummis.

Nitrierdauer $\frac{1}{2}$ Stunde. Säureverhältnis 10:1.

Nitrierbedingung	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute g
Nitriersäure A bei 20° . .	4,0	0,23	5,75
„ A bei 40° . .	4,0	0,00	—
„ A bei 60° . .	4,0	0,00	—
„ B bei 20° . .	4,0	0,34	8,50
„ B bei 40° . .	4,0	0,00	—
„ B bei 60° . .	4,0	0,00	—
„ C bei 20° . .	4,0	2,08	50,75
„ C bei 40° . .	4,0	0,86	21,5
„ C bei 60° . .	4,0	0,00	—
„ C bei -10° . .	4,0	4,80	107,5
„ C bei 0° . .	4,0	4,58	113,2

Stickstoffbestimmungen der Holzgumminitrate nach Lunge.

Nitrierbedingung	Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert %
Nitriersäure B bei 20° . .	0,2175	20,1	5,79	5,79
„ C bei 20° . .	0,2680	31,0	7,24	
„ C bei 40° . .	0,2271	25,2	6,94	6,94
„ C bei -10° . .	0,2116	28,1	8,31	8,30
„ C bei -10° . .	0,1971	26,1	8,29	
„ C bei 0° . .	0,2888	39,9	8,81	8,80
„ C bei 0° . .	0,2130	29,9	8,78	

3. Extraktion des Nitroholzgummis mit Amylacetat.

Etwa 2 g Nitroholzgummi wurden in einem Goochtiigel mit Leinenfilter im Bessonkölbchen 2 Stunden lang extrahiert. Der verbleibende Rückstand wurde mit Äther-Alkohol 1:1, sodann mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Der Stickstoffgehalt vor und nach der Extraktion wurde bestimmt.

Ausbeute der Nitrierung von Holzgummi mit Nitriersäure B bei 0°, 1/2 Stunde. Säureverhältnis 10:1.

Einwage	Ausbeute	Ausbeute
30,0	4,8 g	14,8 %

Stickstoffbestimmungen nach Lunge.

	Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert %
Vor der Extraktion	0,3019	29,8	6,18	6,17
	0,2417	23,8	6,16	
Nach der Extraktion	0,1807	3,9	1,36	1,39
	0,2004	4,5	1,42	

Ausbeute bei der Extraktion:

Angewandte Menge	2,8 g
Extrahierte Menge	1,22 g
Ausbeute	43,6 %.

4. Die Darstellung des Xylans erfolgte nach der von Heuser¹⁾ modifizierten Methode von Salkowski. Das Xylan wurde als ein lockeres, rein weißes Pulver erhalten; da es jedoch einen höheren Aschegehalt als das von Heuser dargestellte Produkt enthielt, dialysierten wir das Produkt noch 4 Tage. Danach war der Aschegehalt noch um ein wenig unter den von Heuser angegebenen Wert (0,35 %) gesunken.

Die Ausbeute aus 132 g absolut trockenem Strohzeilstoff betrug 18,2 %, der Aschegehalt des nicht dialysierten Produktes 0,87 %, des dialysierten Xylans 0,29 %. Der Pentosangehalt 90,32 %.

¹⁾ Heuser u. Maria Braden, dies. Journ. [2] 103, 91 (1921/22)

Aschegehalt des Xylans.

	Einwage	Feuchtig- keit %	Absolut trocken	Asche g	Asche %	Mittel- wert %
Nicht dialysiert	5,0091	3,11	4,8480	0,0422	0,87	0,87
4 Tage dialy- siert	3,1083	5,81	2,9277	0,0097	0,33	0,29
	3,0762	5,81	2,8975	0,0070	0,24	
	3,4071	5,81	3,2091	0,0101	0,31	

Pentosanbestimmung des Xylans.

Ein- wage	Feuch- tig- keit %	Absolut trocken	Phloro- glucid g	Fur- furool %	Extrahiert		Mittel- wert %	Pento- san- gehalt %
					Phloro- glucid g	Fur- furool %		
0,1507	4,60	0,1498	0,1663	66,43	0,1642	65,60	65,69	90,32
0,1690	5,3	0,1601	0,1868	66,98	0,1884	65,77		

5. Nitrierung des Xylans.

Die Nitrierung des Xylans wurde durchaus in der gleichen Weise wie die Nitrierung des Holzgummis durchgeführt. Sie wurde mit Nitriersäure C bei 0° vorgenommen. Das Säureverhältnis war wiederum 10:1, die Einwirkungsdauer $\frac{1}{2}$ Stunde.

Auch hier wurde Hauptwert auf die Gewinnung des Nitroxylans als lockeres Pulver gelegt. Durch Verdrängen des Wassers mittels Auswaschen mit Alkohol, sodann mit Äther und Trocknen des Produktes bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure wurde dies gut erreicht.

Ausbeutebestimmung.

	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute %	Mittelwert %
Nitriersäure C bei 0°, $\frac{1}{2}$ Stunde	5,0	5,61	112,2	115,7
	8,5	10,13	119,2	

Stickstoffbestimmung nach Lunge.

Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert %
0,2801	32,0	8,70	8,68
0,2177	30,1	8,65	
0,1935	27,2	8,78	8,84
0,2405	34,2	8,90	

6. Lösungsversuche mit Nitroxylan.

3 g Nitroxylan wurden in 50 ccm Äther-Alkohol 1:1 suspendiert und kräftig durchgeschüttelt. Es zeigte sich, daß dabei der größere Teil des Nitroxylans in Lösung ging. Nach 6 Stunden wurde der Rest auf einem Hirschtrichter abfiltriert, mit Äther-Alkohol 1:1, sodann mit reinem Alkohol ausgewaschen und nun noch alkoholflecht in 50 ccm Essigester suspendiert. Dabei ging fast der gesamte Rest in Lösung; einige kleine Teilchen setzten sich am Boden ab, doch waren sie zu unbedeutend, um bestimmt zu werden.

Durch Eintragen der ätheralkoholischen Lösung, als auch der Essigesterlösung in Wasser, wurden die gelösten Anteile wieder ausgeschieden, auf einem kleinen Büchnertrichter gesammelt und gewogen.

Einwage	Äther- alkohol. löslich g	Äther- alkohol. löslich %	Essigester löslich g	Essigester %	Verlust %
3,0	1,83	61,0	1,02	34,0	5

Stickstoffbestimmungen der in Äther-Alkohol und der in Essigester löslichen Anteile:

	Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert %
Äther-alkoh. lösliche Anteile	0,2817	32,1	7,18	7,18
	0,2372	27,0	7,12	
Essigester lösliche Anteile	0,1948	28,6	9,21	9,22
	0,1867	27,5	9,22	
	0,3936	58,0	9,22	

7. Herstellung von „ α -Strohzellstoff“.

60 g gebleichter Strohzellstoff wurden mit der Hand fein zerpfückt, in einer geräumigen Porzellanschale mit 300 ccm 17prozent. Natronlauge übergossen und gut durchgeknetet. Nach 6 Stunden wurde auf einem Büchnertrichter scharf abgesaugt, die erhaltene Fasermasse sorgfältig ausgewaschen und erneut mit 17prozent. Natronlauge übergossen, durchgeknetet und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde wiederum abfiltriert, ausgewaschen und nochmals mit Natronlauge ausgezogen. Die Fasermasse wieder auf einem Büchnertrichter gesammelt und mit heißem und kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Pentosanbestimmung des α -Strohzellstoffes.

Ein- wage	Feuch- tig- keit %	Absolut trocken	Phloro- glucid g	Fur- furool %	Extrahiert		Mittel- wert %	Pento- san- gehalt %
					Phloro- glucid g	Fur- furool %		
2,5392	6,34	2,3726	0,0659	1,61	0,0647	1,58	1,54	2,12
2,4708	6,34	2,3141	0,0618	1,54	0,0598	1,49		

8. Nitrierung des α -Strohzellstoffes.

Der α -Strohzellstoff wurde mit der 80 fachen Menge Nitriersäure B bei 10° 2 Stunden lang nitriert.

Stickstoffbestimmung des Nitro- α -Strohzellstoffes.

Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert %
0,2078	37,1	11,17	11,21
0,2316	41,6	11,24	

Zusammenfassung.

Die Holzzellstoffe unterscheiden sich chemisch von der Baumwolle im wesentlichen durch einen höheren Pentosan-gehalt und dadurch, daß die Cellulose der Holzzellstoffe durch das Aufschließungs- und Reinigungsverfahren stärker angegriffen worden ist als die der Baumwolle. Da die Pentosane

nitrierfähig sind, so müßten sie in der Nitrocellulose als Nitropentosane enthalten sein. Eine Untersuchung der Nitrocellulosen auf Nitropentosane ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Die für Zellstoffe übliche Pentosanbestimmungsmethode von Tollens ist für Nitrocellulose nicht direkt anwendbar. Es ist nötig, die Nitrocellulosen vorher zu denitrieren, ohne dabei die Cellulose anzugreifen und ohne die in ihr enthaltenen Pentosane herauszulösen. Bei der Durcharbeitung der wichtigsten, durch die Patentliteratur bekannten Denitrierverfahren wurde festgestellt, daß keines den Salpetersäurerest vollständig abspaltet, ohne die Cellulose wesentlich anzugreifen. Die relativ besten Ergebnisse zeigte eine Denitrierung mit Ammoniumsulfhydrat.

Es wurde versucht, den Salpetersäurerest der in Äther-Alkohol gelösten Nitrocellulose mit nach H. Wislicenus aktiviertem Aluminium zu reduzieren. Es gelang wohl, auf diese Weise die Nitrocellulose weitgehend zu denitrieren, doch gelang es nicht, die feinverteilt ausgeschiedene Cellulose von dem gleichzeitig gebildeten Aluminiumhydroxyd quantitativ zu trennen.

Versuche zur elektrolytischen Reduktion des Salpetersäurerestes der Nitrocellulose an der schwammigen Kupferkathode hatten keinen Erfolg.

Eine Reduktion der in Natronlauge gelösten Nitrocellulose mit Devardascher Legierung ließ sich glatt durchführen. Die Pentosanwerte der aus dieser Lösung ausgefallten Cellulose waren jedoch niedriger, als nach einer Denitrierung mit Ammoniumsulfhydrat.

Eine Behandlung der Nitrocellulosen mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung zeigte gute Ergebnisse. Die besten Werte wurden aber mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung erhalten. Die Ausbeuten an regenerierter Cellulose lagen hier nahe den theoretischen, auch konnte in der gebrauchten Denitrierlösung kein Pentosangehalt nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der Pentosane in Nitrocellulosen wurden darum diese mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung denitriert und sodann die regenerierte Cellulose der Pentosanbestimmung nach Tollens unterworfen. Der erhaltene Furfurolphloroglucidniederschlag ist mit Alkohol zu extrahieren,

da die regenerierten Cellulosen in beträchtlicher Menge in Alkohol lösliche Phloroglucide bilden.

Diese Methode ist technisch anwendbar zur Unterscheidung der Nitrocellulosen aus Baumwolle von Nitrocellulosen aus Holzzellstoffen, auch wenn sie in gelöstem Zustande vorliegen. Nitrocellulosen aus Baumwolle enthalten nicht über 1% Pentosane (bezogen auf regenerierte Cellulosen), dagegen zeigen auch die aus best gereinigten Holzzellstoffen hergestellten Nitrocellulosen stets höhere Werte.

Die Bestimmung des Pentosangehaltes der Nitrocellulosen wurde zu Untersuchungen über das Verhalten der in den Zellstoffen enthaltenen Pentosane bei der Nitrierung angewendet.

Zellstoffe mit verschiedenem Pentosangehalt wurden gleichzeitig unter den gleichen Bedingungen nitriert. Diese Nitrierungen wurden unter Veränderung der Zusammensetzung der Nitriersäure, der Nitriertemperatur und der Nitrierzeit durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß die Zellstoffe mit steigendem Pentosangehalt durchaus regelmäßig schlechtere Ausbeuten ergeben. Die Bestimmung des Pentosangehaltes ergab, daß pentosanarme Cellulosen nach der Nitrierung fast den gleichen Pentosangehalt aufweisen wie vor der Nitrierung, daß bei pentosanreichen Cellulosen jedoch ein großer Verlust an Pentosanen eingetreten war. Die Pentosane werden bei der Nitrierung hydrolytisch abgebaut und zwar um so stärker, je reicher an Wasser das Nitriergemisch, je höher die Nitriertemperatur und je länger die Nitrierzeit ist. Doch verbleibt stets ein geringer Teil, etwa 2%, in den Nitrocellulosen. Enthält die Cellulose von vornherein nicht mehr als 2% Pentosane, so werden diese durch die Nitriersäuren überhaupt nicht zerstört. Die schlechten Ausbeuten bei der Nitrierung von Holz- und insbesondere von Strohcellulosen finden einmal dadurch, daß die Cellulose der Holzzellstoffe durch das Aufschließungsverfahren angegriffen worden ist, und andererseits durch den leichten hydrolytischen Abbau der Pentosane durch die Nitriersäuren eine ausreichende Erklärung.

In der Technik wurde häufig beobachtet, daß Nitrocellulosen gerade aus Holzzellstoffen trübe und sehr spröde Filme oder Lacke geben. Will und Lenze hatten beobachtet, daß Nitroholzgummi, der vorwiegend aus Nitropentosanen besteht,

in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose unlöslich ist. Es lag darum die Vermutung nahe, daß die Trübungen in gelösten Holzzellstoffnitrocellulosen auf Nitropentosane zurückzuführen sei. Durch Vergleichsuntersuchungen mit verschieden pentosanhaltigen Nitrocellulosen wurde festgestellt, daß Nitrocellulosen, die nicht mehr als 2—3% Pentosane enthalten, in allen Fällen klare Lösungen und klare Filme oder Lacke ergeben. Enthielten die Nitrocellulosen jedoch mehr Pentosane, so lieferten sie, wenn sie mit wasserreichen Nitriersäuren (15—20% Wasser) hergestellt worden waren, trübe Lösungen und trübe Filme; waren sie jedoch mit wasserarmen Nitriersäuren (5—8% Wasser) hergestellt worden, so zeigten sie selbst bei sehr hohem Pentosangehalt (18%) klare Lösungen. Die Filme waren jedoch auch in diesem Falle getrübt.

Dieses merkwürdige Verhalten wurde durch die Nitrierung von aus Strohzellstoff hergestelltem Holzgummi und Xylan aufgeklärt. Es wurde festgestellt, daß die Nitrierbedingungen für Pentosane durchaus andere sind als für Cellulose. Nitropentosane sind nur durch wasserarme Nitriersäuren zu erhalten. Mit steigendem Wassergehalt der Nitriersäuren werden die Pentosane stark hydrolytisch abgebaut, aber nur wenig nitriert.

Im Gegensatz zu Will und Lenze konnte festgestellt werden, daß die Nitropentosane in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose sehr gut löslich sind, wenn man nur vermeidet, daß sie zu hornartigen Massen zusammentrocknen. Die aus diesen Nitropentosanlösungen hergestellten Filme waren jedoch trübe und sehr spröde.

Mit wasserreichen Nitriersäuren hergestellte Nitrocellulosen werden also einen Anteil nicht nitrierter Pentosane enthalten. Sie geben darum trübe Nitrocelluloselösungen und Filme. Nitrocellulosen, mit wasserarmen Nitriersäuren hergestellt, enthalten die Pentosane jedoch vorwiegend als Nitropentosane. Diese sind in den üblichen Lösungsmitteln löslich und geben darum klare Nitrocelluloselösungen. Die Filme sind jedoch getrübt und spröde, da Nitropentosane, wie auch durch Vorbehandlung stark angegriffene Cellulose, spröde, trübe Filme liefern.

Das unterschiedliche Verhalten der Nitrocellulosen aus Baumwolle im Gegensatz zu Nitrocellulosen aus Holzzellstoffen ist nach diesen Untersuchungen zurückzuführen auf die Verkleinerung des Cellulosemolekülkomplexes durch das Aufschließungsverfahren und auf den Pentosengehalt der Holzzellstoffe.

Für die Gewinnung guter Nitrocellulosefilme oder -lacke ist es darum von Bedeutung, daß die Cellulosen möglichst wenig durch das Aufschließungsverfahren oder die Nitrierung angegriffen worden sind, und daß sie möglichst wenig Pentosane enthalten.

Über die Löslichkeit der Carbonate des Strontiums,
des Bariums und der Schwermetalle in Wasser
unter hohen Kohlendioxyddrucken sowie über die
Eigenschaften solcher Lösungen.

Von

Otto Haehnel.

(Eingegangen am 24. Mai 1924.)

In den beiden, vor kurzem erschienenen Arbeiten „Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats¹⁾ und des Magnesiumcarbonats²⁾ in kohlenensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken usw.“ ist festgestellt worden, daß das Calciumbicarbonat, in welches das Calciumcarbonat bei der Auflösung in kohlenensäurehaltigem Wasser übergeht, in seiner Lösung bei 18° C nur unter Drucken oberhalb von etwa 35—40 Atm. beständig ist und eine gesättigte Calciumbicarbonatlösung daher nur oberhalb dieser Druckgrenze hergestellt und erhalten werden kann, während die Magnesiumbicarbonatlösung bei derselben Temperatur schon unter einem Druck von 18 Atm. beständig ist, d. h. also die gesättigte Lösung bereits unter Anwendung dieses verhältnismäßig niedrigen Druckes herzustellen ist. Es ist ferner ermittelt worden, daß der Gehalt der gesättigten Calciumbicarbonatlösung an $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 0,64% beträgt, entsprechend einem CaCO_3 -Gehalt von 0,39%, während die gesättigte Magnesiumbicarbonatlösung bei derselben Temperatur auf 100 g Wasser 13,0 g $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ bzw. 7,49 g MgCO_3 enthält.

Da die Carbonate des Strontiums, des Bariums und der Schwermetalle, wenn sie auch nicht wie die des Calciums und des Magnesiums gesteinsbildend auftreten, in der Natur doch eine wichtige Rolle spielen, z. B. als Lagerstätten, Gänge und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 107, 165 (1924).

²⁾ Dies. Journ. [2] 108, 61 (1924).

dergleichen, und da sie in Mischkrystallen mit dem Calciumcarbonat auftreten und dieses oft metasomatisch verdrängt haben, erschien es notwendig, auch diese Carbonate auf ihre Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen CO_2 -Drucken und auf die Eigenschaften solcher Lösungen hin zu untersuchen.

Die vorliegenden Versuche wurden nach derselben Methode ausgeführt wie die zur Ermittlung der Löslichkeit des Calciumcarbonats und des Magnesiumcarbonats, d. h. es wurden die pulverisierten Carbonate mit kohlensäurehaltigem Wasser im Autoklaven unter 56 Atm. CO_2 -Druck mittels eines elektrisch betriebenen Rührers tüchtig durchgerührt. Bei den Versuchen mit Strontiumcarbonat und Bariumcarbonat wurde die Flüssigkeit ebenso wie bei den mit dem Calcium- und dem Magnesiumcarbonat ausgeführten Bestimmungen eine Stunde lang in Bewegung erhalten, während zur Herstellung der gesättigten Lösungen der Carbonate bzw. Bicarbonate der Schwermetalle ein zweistündiges Rühren für erforderlich gehalten wurde.

Die Löslichkeit der genannten Carbonate in Wasser unter einem Kohlendioxidpartialdruck von 1 Atm. ist schon vor Jahren von Lassaing¹⁾ und von Cossa²⁾ bestimmt worden. Beide Forscher haben die pulverisierten Mineralien mit Wasser, welches überschüssiges Kohlendioxid enthielt, bei 10° und 1 Atm. geschüttelt und damit 12 Stunden in Berührung gelassen. Über die Löslichkeit in Wasser unter höheren CO_2 -Drucken sind bisher nur das Bariumcarbonat betreffende Angaben bekannt geworden, und zwar durch N. McCoy und Smith.³⁾ Die letzteren haben festgestellt, daß die gesättigte Bariumbicarbonatlösung 0,73% $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ enthält und unter Drucken oberhalb von 22 Atm. beständig ist. Die von ihnen angewendete Methode ist dieselbe, die sie zur Ermittlung der Löslichkeit des CaCO_3 unter höheren CO_2 -Drucken benutzten; sie bestand darin, daß die gepulverten Carbonate mit Wasser in Röhren unter höherem CO_2 -Druck 12 Stunden lang geschüttelt wurden.

¹⁾ Dies. Journ. 44, 248 (1848).

²⁾ Ber. 2, 697 (1869).

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 473 (1911).

Die Versuche der vorliegenden Arbeit haben folgendes ergeben: Die Löslichkeit des Strontiumcarbonats nimmt mit steigendem CO_2 -Druck bis etwa 35 Atm. zu, von da an bleibt sie bei weiterer Drucksteigerung konstant. Während die unter 1 Atm. CO_2 -Druck hergestellte gesättigte Lösung 0,12% SrCO_3 enthält, ist die oberhalb von 35 Atm. hergestellte Lösung 0,38-prozentig. In leidlich guter Übereinstimmung mit Mc Coy und Smith wurde ferner gefunden, daß das Bariumcarbonat, welches sich unter einem Partialdruck von 1 Atm. Kohlendioxyd zu 0,27% in Wasser löst, unter etwa 25 Atm. die Grenze seiner Löslichkeit erreicht. Die unter diesem Druck hergestellte gesättigte Lösung weist einen BaCO_3 -Gehalt von 0,59% auf. Daß die gesättigten Lösungen des Strontiums und des Bariums die Elemente quantitativ als Bicarbonat enthalten, ist nicht wie beim Magnesium und Calcium besonders nachgeprüft worden, dürfte aber außer Zweifel sein, da sich diese Lösungen ganz ähnlich wie die der genannten Bicarbonate verhalten, insbesondere ist hervorzuheben, daß auch die unter hohem Druck hergestellten Lösungen des Strontiums und des Bariums sich nur langsam zersetzen, wenn sie plötzlich unter Atmosphärendruck gelangen, und daß sie an der Luft mäßig erwärmt werden können, ohne daß eine deutlich zu beobachtende schnellere Zersetzung eintritt. Erst wenn sie auf eine ganz bestimmte Temperatur erhitzt werden, tritt unter stürmischem Entweichen von Kohlendioxyd plötzlicher Zerfall ein. Der auf Bicarbonat berechnete Gehalt der Strontiumlösung beträgt 0,63%, der der Bariumlösung 0,79%.

Die Bodenkörper ließen sich ebensowenig wie bei den Versuchen mit dem Calciumcarbonat und dem Magnesiumcarbonat einwandfrei untersuchen, jedoch spricht auch hier wieder die sogleich nach dem Öffnen des Autoklaven beobachtete Gasabgabe des Bodenkörpers für das Vorhandensein von festem Bicarbonat.

Vergleicht man die Bicarbonatlösungen der drei Erdalkalimetalle untereinander mit Bezug auf die Sättigungsmengen, welche für den Druck oberhalb der Beständigkeitsgrenze (bei 18°) und für den Druck von 1 Atm. CO_2 erhalten worden sind, und mit Bezug auf die Höhe des Beständigkeitsdruckes, so ergibt sich, daß die Löslichkeit der Bicarbonate des Calciums

und des Strontiums in Wasser ungefähr gleich groß ist, sie beträgt rund 0,6%, während diejenige des Bariumbicarbonats, d. h. des Erdalkalimetalls mit dem höchsten Atomgewicht, diesen Wert um $\frac{1}{3}$ übersteigt. Die Druckgrenze liegt um so niedriger, je größer das Atomgewicht des betreffenden Erdalkalimetalles ist.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Löslichkeit unter 1 Atm. Druck		Löslichkeit unter Drucken oberhalb der Beständigkeits- grenze		Druckgrenze der Bestän- digkeit bei 18° C
	Carbonat	Bicarbonat	Carbonat	Bicarbonat	
Calcium . .	0,108 %	0,175 %	0,39 %	0,64 %	35—40 Atm.
Strontium .	0,12 „	0,17 „	0,38 „	0,57 „	35 Atm.
Barium . .	0,27 „	0,37 „	0,59 „	0,79 „	25 „

Im Gegensatz zu den Erdalkalicarbonaten ist die Löslichkeit der sämtlichen untersuchten Schwermetalle in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken überraschenderweise sehr gering. Am löslichsten ist noch das Silbercarbonat. Es bleibt bei ihnen nicht nur der absolute Wert der unter 56 Atm. CO_2 -Druck gelösten Menge (stets $< 0,17\%$ Carbonat) hinter der unter denselben Bedingungen gelösten Menge eines Erdalkalimetalls (stets $> 0,39\%$ Carbonat) sehr stark zurück, sondern es findet auch bei den Schwermetallcarbonaten durch die Erhöhung des CO_2 -Druckes bei weitem keine so große relative Erhöhung der Löslichkeit gegenüber 1 Atm. CO_2 -Druck statt, wie es bei den Erdalkalicarbonaten und dem Magnesiumcarbonat der Fall ist. (Erhöhung der Löslichkeit bei den Carbonaten der Erdalkalimetalle und des Magnesiums durchschnittlich auf das Dreifache, bei den Schwermetallcarbonaten kaum auf das Doppelte, meistens aber nur auf einen sehr viel geringeren Betrag.)

Da die Löslichkeitskurven der Schwermetallcarbonate somit nur einen sehr flachen Verlauf nehmen, ist von ihrer Aufstellung Abstand genommen worden, denn als sicheres Hilfsmittel zur Feststellung der Druckgrenze, oberhalb derer beständige Bicarbonate anzunehmen sind, können sie wegen ihres flachen Verlaufes nur schlecht dienen. Die nachstehende

Tabelle 2 enthält die von kohlenensäurehaltigem Wasser unter 1 Atm. und unter 56 Atm. CO_2 -Druck aufgenommene Menge Carbonat. Qualitative Versuche haben gezeigt, daß die unter 56 Atm. CO_2 -Druck hergestellten Carbonatlösungen der Schwermetalle fast ihre ganze gelöste Substanz schon innerhalb weniger Tage abscheiden, wenn sie an der Luft stehen gelassen werden, während bei den Bicarbonatlösungen der Erdalkalimetalle erst innerhalb einer mehrwöchigen Frist eine so starke Konzentrationsverminderung eintritt. Daß auch die Schwermetalle als Bicarbonate in Lösung gehen und die Bodenkörper bei den Lösungsversuchen aus festem Bicarbonat bestanden, ist anzunehmen, besondere Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme sind allerdings nicht beigebracht worden. Sicher ist indessen, daß die Druckgrenzen, oberhalb derer diese Bicarbonate beständig sind, sehr viel höher liegen als bei den Erdalkalimetallen, d. h. über 40 Atm.

Tabelle 2.

Bezeichnung	Löslichkeit unter 1 Atm. CO_2	Löslichkeit unter 56 Atm. CO_2
AgCO_3	0,105 %	0,170 %
FeCO_3	0,072 „	0,077 „
ZnCO_3	0,07 „	0,084 „
MnCO_3	0,04 „	0,080 „
CuCO_3	0,03 „	0,041 „
PbCO_3	0,014 „	0,015 „

Ebenso wie an den Lösungen des Calcium- und Magnesiumbicarbonats sind auch an den vorliegenden Lösungen elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen nach Kohlrausch vorgenommen worden. In der Arbeit über das Calciumcarbonat ist näher ausgeführt, daß die neben dem Calciumbicarbonat in der Lösung vorhandene freie Kohlensäure das Meßergebnis nicht beeinträchtigt. Dasselbe gilt für die Strontiumbicarbonat- und die Bariumbicarbonatlösungen. Zweifelhaft dürfte es dagegen sein, ob auch in den Lösungen der Schwermetallcarbonate die Ionisation der freien Kohlensäure durch die Bicarbonation so stark zurückgedrängt wird, daß ihre Leitfähigkeit gegenüber der der Schwermetallcarbonatlösung gar nicht in Betracht

kommt. In der nachstehenden Tabelle 3 sind die Leitfähigkeiten $\lambda_{18} \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ der mit ihrem Gehalt an Carbonat wiedergegebenen Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Konzentration %	BaCO ₃	SrCO ₃	AgCO ₃	FeCO ₃	ZnCO ₃	MnCO ₃	CuCO ₃	PbCO ₃
0,59	3550	—	—	—	—	—	—	—
0,38	—	2726	—	—	—	—	—	—
0,36	2420	—	—	—	—	—	—	—
0,21	—	1405	—	—	—	—	—	—
0,18	1310	—	—	—	—	—	—	—
0,17	—	—	1200	—	—	—	—	—
0,15	1154	—	—	—	—	—	—	—
0,12	925	860	—	—	—	—	—	—
0,085	642	—	—	—	—	—	—	—
0,084	—	—	625	—	540	—	—	—
0,08	—	—	—	—	—	510	—	—
0,077	—	—	—	369	—	—	—	—
0,072	—	—	—	349	—	—	—	—
0,07	—	—	—	—	460	—	—	—
0,041	—	—	—	—	—	—	385	—
0,04	—	—	—	—	—	412	—	—
0,03	—	—	—	—	341	—	—	—
0,019	—	—	—	—	223	—	—	—
0,015	—	—	—	—	—	—	—	815
0,01	—	—	—	195	—	—	—	—
0,005	—	—	—	96	—	—	—	—

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit des Strontiumcarbonats und des Bariumcarbonats in Wasser unter hohen Kohlendioxid-Drucken bestimmt und dabei festgestellt, daß die Löslichkeit dieser beiden Alkalicarbonate mit zunehmendem CO₂-Druck etwa in gleichem Maße zunimmt wie die des Calciumcarbonats unter den gleichen Bedingungen. Die gebildeten Bicarbonate sind beständig: Das Sr(HCO₃)₂ oberhalb 35 Atmosphären, das Ba(HCO₃)₂ oberhalb 25 Atmosphären. Die gesättigten Lösungen enthalten: 0,57% Sr(HCO₃)₂, 0,79% Ba(HCO₃)₂.

2. Es wurde die Löslichkeit der Carbonate des Silbers, Eisens, Mangans, Zinks, Kupfers und Bleis in kohlenensäurehaltigem Wasser unter hohen CO₂-Drucken ermittelt; es ergab

Carbonate der Erdalkali- und Schwermetalle. 193

sich, daß die Löslichkeit der Schwermetallcarbonate ganz beträchtlich hinter der der Erdalkalicarbonate zurückbleibt. Gesättigte Lösungen der Erdalkalicarbonate enthalten stets mehr als 0,88%, die der Schwermetallcarbonate stets weniger als 0,17%. Besondere Beweise dafür, daß Bicarbonate der Schwermetalle existieren, sind nicht beigebracht worden, sie sind jedoch wegen der Analogie ihrer Lösungen mit den Lösungen der Erdalkalimetalle anzunehmen. Ganz sicher sind sie erst unter sehr viel höheren Drucken beständig als die Erdalkalicarbonate, d. h. oberhalb von etwa 40 Atmosphären.

3. Es sind mit den Lösungen der angeführten Metallcarbonate elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt worden.

Berlin, den 24. Mai 1924.

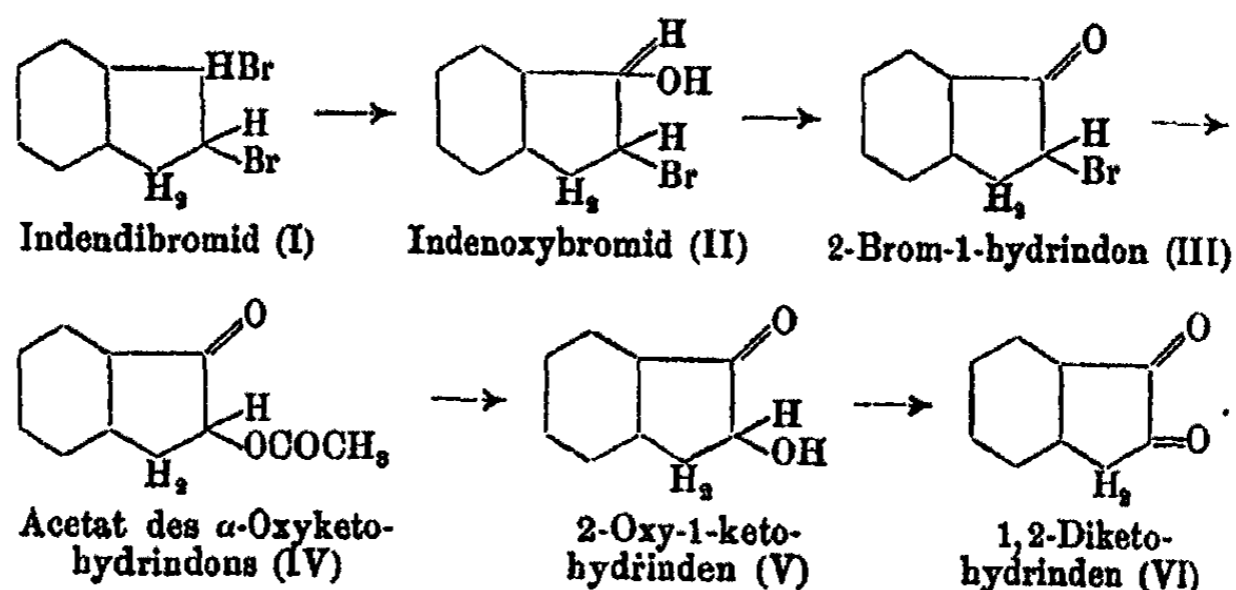
Beiträge zur Kenntnis der Indenreihe.¹⁾

Von

F. Ishiwara.

(Eingegangen am 5. Juni 1924.)

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen sollten einen neuen Zugang zu dem von Perkin²⁾ beschriebenen 1,2-Diketo-hydrinden eröffnen, der teilweise über noch nicht beschriebene Zwischenprodukte führt. Die Übergänge werden durch die folgenden Formelbilder dargestellt:



Indendibromid und Indenoxybromid (I und II).

Das als Ausgangsmaterial dienende Indendibromid wurde nach der Vorschrift von Krämer³⁾ und Spilker dargestellt. Um das Indenoxybromid (II) daraus zu erhalten, kochten sie eine Lösung von 1 Teil Indendibromid in 50 Tln. 10 prozent. Alkohol. Eine andere Darstellung dieses Oxybromids

¹⁾ Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Fritz Straus im Chemischen Institut der Handelshochschule zu Berlin ausgeführt. Die weitere Untersuchung des Ketonalkohols hat sich F. Straus vorbehalten.

²⁾ Perkin, Chem. Soc. 101, 282 (1912).

³⁾ Krämer, Ber. 23, 3279 (1890).

fand ich auf folgendem Wege: Ein Gemisch von 46 g rohem öligen Indendibromid, 300 ccm Aceton, 80 ccm Wasser und 25 g Magnesiumcarbonat wurde 6 Stunden in einem Wasserbade gekocht. Die Lösung färbte sich leicht braun. Nach Verjagen des Acetons wurde die schwach ölige Masse auf Ton abgepreßt und kurz mit Petroläther gewaschen, wobei sie weiß wurde. Durch Umkrystallisieren aus 3 l Wasser wurde das Indenoxybromid in schneeweißen Blättchen gewonnen, die scharf bei 128° schmolzen; Ausbeute 20 g.

2-Brom-1-hydrindon (III).

Zur Darstellung des Brom-hydrindons, das Kipping¹⁾ auf anderem Wege durch längere Einwirkung von 2 At. Brom auf eine essigsäure Lösung des Indanons gewonnen hat, wurden 10 g Indenoxybromid, 13,5 g Natriumbichromat, 17 g konzentrierte Schwefelsäure und 65 ccm Wasser gemischt und stark turbiniert, die Temperatur stieg allmählich: Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur war die Flüssigkeit braun. Die Temperatur wurde dann 2 Stunden bei 50 bis 55°, 2 Stunden bei 55° und schließlich 2 Stunden bei 65 bis 70° gehalten. Es hatte sich eine ölige Masse (etwa 10 g) am Boden abgesetzt. Nach Abkühlung wurde die Flüssigkeit dreimal ausgeäthert; die Mutterlauge wurde klar. Die gelb bis braun gefärbte ätherische Lösung wurde zweimal mit einer 10 prozent. Sodalösung durchgeschüttelt; die Sodalösung färbte sich dabei schmutziggelb; der nun klare Äther wurde über geglühtem Na₂SO₄ getrocknet, er färbte sich über Nacht blaßgelb. Als Rückstand blieben 9 g eines braunen Öles, das im Exsiccator bald krystallisierte. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisation aus der 12 fachen Menge Petroläther (Siedepunkt 70°) erhält man 8 g gelbliche Blättchen vom Schmp. 38,5°. Das Bromhydrindon ist im gewöhnlichen Vakuum nicht destillierbar; bei 19 mm Druck (Temperatur etwa 152°) trat explosionsartige Zersetzung ein, die die Apparatur sprengte und von braunen, die Augen sehr stark reizenden Dämpfen begleitet war.

¹⁾ Kipping, Soc. 65, 500.

Acetat des 2-Oxy-1-keto-hydrindens (IV).

Zur Darstellung dieses bisher nicht beschriebenen Körpers wurden 50 g Bromhydrindon in 200 ccm Eisessig (14 Mol) gelöst und nach Zugabe von 62 g geschmolzenem Natriumacetat auf einem Sandbad am Rückflußkühler 5 Stunden gekocht, die Lösung färbte sich sofort braun. Nach dem Abkühlen wurde sie mit Eisstückchen und Wasser versetzt und im eiskalten Zustande zweimal ausgeäthert. Die braungefärbte ätherische Lösung wurde zweimal mit Wasser, dann mit 5 proz. Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt, bis diese Lösung nur noch schwach gefärbt ist (meistens dreimal). Dabei treten zuweilen sehr lästige Emulsionen auf. Die schwach gelb gefärbte, über geglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ 35 g einer braunen sirupösen, fast bromfreien Masse, aus der durch Vakuumdestillation Oxyhydrindon-acetat erhalten werden konnte; Sdp.₁₇ 165° und Sdp.₁₉ 172°.

Im Hochvakuum destilliert aus einem Ölbade ohne Vorlauf ein hellgelbes Öl von konstantem Siedepunkt. Der Druck wurde mit einem von Rhedenschen Spiralkvakuummeter gemessen; bei verschiedenen Drucken liegen die Siedepunkte wie folgt: Sdp._{0,1} 128°; Sdp._{0,3} 130°; Sdp._{0,5} 132°; Sdp._{0,75} 134°; Sdp.₁ 137°.

Erst gegen Ende der Destillation traten weiße Zersetzungsdämpfe auf. Das Destillat ist dann leicht braun gefärbt. Im Destillierkolben blieben 7 g eines dunkelbraunen, harzigen Rückstandes. Das hellgelbe bromfreie Destillat (25 g) zeigte nach dem Abkühlen an der Oberfläche Spuren kleiner, anscheinend nadelförmiger, glänzender Kryställchen. Die ganze Masse ist aber nicht zur Krystallisation zu bringen. Zur Analyse wurde das Acetat nochmals destilliert und war dann vollkommen farblos.

0,1594 g gaben 0,4083 g CO₂ und 0,0756 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₃ :		Gefunden:
C	69,47	69,53 %
H	5,80	5,80 „

Das Acetat ist nicht sehr beständig, es reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung sofort. Die Darstellung des

Acetats durch Behandeln des Bromhydrindons mit Kaliumacetat in methylalkoholischer Lösung gelang nicht.

2-Oxy-1-keto-hydrinden (V).

Die Verseifung des Acetats wird in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. 7,2 g Kaliumcarbonat (1 Mol) werden in 70 ccm Wasser und 25 ccm Methylalkohol in einem mit Tropftrichter und Gaszu- und -ableitungsrohr versehenen Kolben gelöst. Nach Verdrängung der Luft mit Wasserstoff wird durch den Tropftrichter schnell eine Lösung von 12 g reinem Acetat in 40 ccm frisch destilliertem Methylalkohol hinzugefügt. Die Lösung trübt sich momentan und wird orange, klärt sich aber dann schnell. Bleibt eine Trübung bestehen, so ist Methylalkohol bis zur Klärung hinzuzufügen. Bei fortdauerndem Durchleiten von Wasserstoff und zeitweisem Umschütteln färbt sich die Lösung nach etwa einer halben Stunde grünlich. Sie wird nach 2 Stunden mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und dann mit der berechneten Menge 10 proz. Schwefelsäure neutralisiert. Diese Lösung wird mit festem Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert (5—6 mal), bis die Mutterlauge Fehlingsche Lösung nur noch schwach reduziert. Man erhält ein braunes, sirupöses, in der Kälte nicht erstarrendes Öl (12,2 g). Bei der Destillation im Hochvakuum destilliert ohne Vorlauf ein farbloses Öl konstant über; Sdp_{0,06} 95°; Sdp_{0,1} 102; Sdp_{0,5} 110°; Sd₁ 128—133°. Die Ausbeuten sind etwas schwankend, im Durchschnitt erhält man aus 12 g Acetat 7,8 g Oxyhydrindon = 65% des Acetats. Im Kolben verblieben als Rückstand 1,7 g eines dunkelbraunen Harzes. Das Destillat wird nach einigen Stunden in Eis vollkommen hart, kaum zerdrückbar auf Ton und schneeweiß. Das reine Produkt schmilzt bei 40—40,5° (es sintert bei 38°). Das Oxyhydrindon ist in Wasser leicht löslich, es reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte momentan zu Kupferoxydul und ist nicht allzu beständig. Schon nach 8 Wochen Stehen im Eisschrank hatte es sich gelb gefärbt und war ölig geworden.

Berechnet für C ₉ H ₈ O ₂ :		Gefunden:
C	72,95	73,10%
H	5,44	5,54 „

Die direkte Darstellung des Ketonalkohols aus Bromhydrindon mit Kaliumformiat nach der von Nef angegebenen Methode wollte nicht gelingen.

Phenylurethan: 1,7 g Oxyhydrindon und 1,3 g Phenylisocyanat (1 Mol) wurden gut gemischt, leicht erwärmt und blieben dann bei Zimmertemperatur stehen. Nach 24 Stunden wurde die tiefrot gefärbte, vollkommen erstarrte Masse auf Ton abgepreßt, Rohprodukt 1,5 g. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther (40 ccm, Sdp. 70°) erhält man weiße Nadeln (0,9 g) vom Schmp. 133—134° (Sintern 129°).

0,1526 g gaben 0,4010 g CO₂ und 0,0689 g H₂O.

0,1699 g „ 7,95 ccm N bei 13° und 753 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ NO ₂ :		Gefunden:
C	71,88	71,69 %
H	4,90	5,05 „
N	5,24	5,53 „

Versuche zur Oxydation des Oxyhydrindons zu dem von Perkin¹⁾ beschriebenen 1,2-Diketo-hydrinden (VI) hatten nur einmal Erfolg. In warmer wäßriger Lösung wurde mit der berechneten Menge Chromsäure das Diketon in gelben Blättchen vom Schmp. 95° erhalten. Wiederholte Oxydation, die z. B. mit der berechneten Menge chromsaurem Natrium und auch mit Chromsäure bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurde, führte dann stets nur zu Homophtalsäure vom Schmp. 175°.

Osazon des 1,2-Diketo-hydrindens.

1,6 g reines Oxyhydrindon in 25 ccm lauwarmen Wassers wurde mit 3,7 g frisch destilliertem Phenylhydrazin (3 Mol) in 10 ccm verdünnter Essigsäure (1:4) gemischt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man schon nach einigen Minuten einen braunen Niederschlag. Nach einstündigem Erwärmen blieb die Lösung bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen. Die abgeschiedenen braungelben Krystalle wurden abgesaugt und abgepreßt (3,6 g). Der Schmelzpunkt ist unscharf (130—155°). Durch Umkrystallisieren aus Benzol läßt sich das Gemisch in zwei Anteile zerlegen, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Die aus dem Benzol aus-

¹⁾ Perkin, Soc. 101, 292 (1912).

geschiedenen Krystalle haben nach zweimaliger Umkrystallisation eine schöne hellgelbe Farbe (0,4 g), Schmelzpunkt unter Zersetzung 222—223° (Sintern bei 219°).

0,1600 g gaben 0,4526 g CO₂ und 0,0802 g H₂O.

0,1505 g „ 21,8 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für C ₂₁ H ₂₀ N ₄ :		Gefunden:
C	77,01	77,17 %
H	6,14	5,60 „
N	17,07	16,82 „

Diesen Körper hat Gabriel¹⁾ aus Isonitroso- α -hydrinden erhalten und gibt für den aus Eisessig umkrystallisierten Körper den Schmp. 228—229° an. Das von mir erhaltene Osazon zersetzte sich jedoch beim Kochen mit Eisessig und wurde dunkel. Die Lösung schied nach dem Erkalten einen dunkeln Körper aus, der bei 180° sinterte und bei 205° schmolz. Perkin²⁾ hat diesen Körper aus Diketo-hydroinden ebenfalls bekommen und den Schmelzpunkt mit 230—235° angegeben. Da es sich um Zersetzungspunkte handelt, ist diesem Unterschied kein großes Gewicht beizulegen.

Die Benzolmutterlaugen des Osazons wurden im Vakuum bei niedriger Temperatur (etwa 40°) bis auf einige Kubikzentimeter eingeengt. In der Kälte erstarrt die Masse zu einem braungelben Brei, der auf Ton abgepreßt wurde (1,6 g), Schmp. 127°. Durch viermaliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von 1 Teil 96 prozent. Alkohol und 1½ Teil Wasser wurden daraus sehr feine, nadelförmige, gelbe voluminöse Krystalle erhalten (0,93 g), Schmp. 123—124°. Der Analyse nach enthält diese Substanz den Phenylhydrazinrest nur einmal; sie ist im Gegensatz zum Osazon in Petroläther schwer löslich.

0,1436 g gaben 0,3905 g CO₂ und 0,0779 g H₂O.

5,90 mg „ 0,598 ccm N bei 17° und 757 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ ON ₂ :		Gefunden:
C	75,58	74,20 %
H	5,93	6,07 „
N	11,88	11,87 „

¹⁾ Gabriel, Ber. 29, 2805 (1896).

²⁾ Perkin, Soc. 101, 282 (1912).

Kondensation des Acetylens mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.

Von

A. E. Tschitschibabin und O. S. Bagdassarjanz.¹⁾

(Eingegangen am 15. Mai 1924.)

Die vorliegende Arbeit wurde schon in den Jahren 1914 bis 1915²⁾ ausgeführt, aber bis jetzt nicht ausführlich veröffentlicht, weil wir sie nach kurzer Zeit fortzusetzen beabsichtigten. Da das aber durch allerhand Umstände verhindert wird, teilen wir im folgenden die bisher gewonnenen Resultate mit, wenngleich die Untersuchungen noch nicht in allen Richtungen bis zu Ende geführt sind.

Schon vor langer Zeit hat V. Meyer³⁾ neben anderen Produkten auch Thiophen erhalten, als er Acetylen durch siedenden Schwefel durchleitete. Später gewann Nansen⁴⁾ Thiophene, indem er ungesättigte Kohlenwasserstoffe über glühenden Pyrit leitete. Fußend auf dieser Reaktion haben Steinkopf und Kirchhoff⁵⁾ in neuester Zeit eine Darstellungsmethode für Thiophen mit leidlichen Ausbeuten mittels Überleitens von Acetylen über Pyrit bei etwa 300° ausgearbeitet. Dabei bildet sich ein flüssiges Kondensat, das ungefähr 40% Thiophen enthält, doch findet gleichzeitig eine nicht unbedeutende Verkohlung des Acetylens statt.

Ungeachtet der von ihnen benutzten sehr niedrigen Temperatur glauben Steinkopf und Kirchhoff irgendeinen katalytischen Einfluß des Pyrits verwerfen zu müssen und begründen

¹⁾ O. S. Bagdassarjanz ist inzwischen gestorben.

²⁾ Vorläufige Mitteilung vgl. Tschitschibabin, „Synthesen mit Hilfe des Acetylens“. Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 47, 709 (1915).

³⁾ Ber. 16, 2176 (1883).

⁴⁾ Ber. 18, 217 (1885).

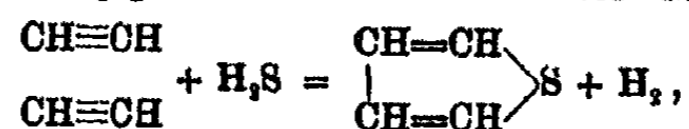
⁵⁾ Ann. Chem. 403, 1—76 (1913).

das damit, daß die Reaktion auch mit künstlichem Pyrit (aus Eisensulfid und Schwefel) und mit Markasit vor sich geht.

Wir sind aber der Meinung, daß die Reaktion von Steinkopf und Kirchhoff eine katalytische ist, wobei Eisenmonosulfid oder Eisenbisulfid als Katalysator wirkt.

Zum Nachweis dessen untersuchten wir den katalytischen Einfluß des Aluminiumoxyds, hatte sich doch diese Substanz als guter Katalysator bei der Kondensation von Acetylen mit Ammoniak erwiesen.¹⁾ Die von uns angenommene Analogie zu der Kondensation mit Ammoniak veranlaßte uns, statt Pyrit oder Schwefel Schwefelwasserstoff in die Reaktion einzuführen.

Wie schon vorläufig mitgeteilt, bildet sich bei 425—450° ein flüssiges Kondensat, wobei unter Wasserstoffabspaltung Thiophen als Hauptprodukt auftritt nach der Gleichung:



ohne daß Verkohlung stattfindet.

Die ausführliche Untersuchung des Produktes zeigte, daß auch das unter den von uns gewählten Bedingungen erhaltene Kondensat ungefähr 40% Thiophen enthält. Daneben bilden sich hauptsächlich höher siedende Substanzen, unter denen Thiophenhomologe von der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}$ von uns nachgewiesen wurden, die sich gemäß der Gleichung $3\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_6\text{S}$ bilden. Bismalng konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen, ob es sich hier um Äthylthiophene, Dimethylthiophene oder Gemische von beiden handelt.

Die noch höher siedenden Fraktionen sind vorläufig nicht von uns untersucht worden.

Außer den Thiophenhomologen bilden sich bei der Reaktion kleine Mengen von Mercaptanen, unter denen Äthylmercaptan nachgewiesen wurde, das nach der Gleichung $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ entsteht.

Schließlich bilden sich bei der Reaktion kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen, die durch Kondensation des Acetylens

¹⁾ Vgl. Tschitschibabin u. Moschkin, Kondens. des Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd, dies. Journ. [2] 107, 109 (1924). Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 54, 611 (1924).

ohne Mitwirkung von Schwefelwasserstoff entstehen. Der Hauptsache nach haben sie ungesättigten Charakter, doch enthält das Produkt auch ein wenig Benzol. Die Möglichkeit der Bildung von Benzol unter den von uns innegehaltenen Bedingungen wurde im hiesigen Laboratorium durch einen besonderen Versuch bewiesen.¹⁾

Versuche.

Die Kondensation wurde in einem Rohr aus hochschmelzendem Glas von etwa 20 mm Durchmesser durchgeführt, das mit erbsengroßen Stücken von Aluminiumoxyd gefüllt war. Das Rohr wurde in eine 10 cm lange eiserne Muffel mit Asbest eingepackt, die mit einigen Öffnungen für Thermometer versehen war und in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen gelegt wurde. Das Glasrohr war mit einem Kühler und einer Vorlage verbunden.

Der Schwefelwasserstoff und das Acetylen wurden durch zwei Blasenähler in eine Waschflasche mit Wasser, dann in eine leere Flasche, wo die Gase sich vermischten, und schließlich in das Kontaktrohr geleitet. Die Geschwindigkeit der beiden Gase wurde so reguliert, daß auf 1 Volum Schwefelwasserstoff 2 Volumen Acetylen kamen.

Die Kondensation ging bei 425—450° langsamer vor sich, als die des Acetylens mit Ammoniak.²⁾ Unter den angegebenen Bedingungen sammelten sich in der Vorlage 8 g Kondensat in einer Stunde. Allmählich verlangsamte sich die Reaktion, und nach einem oder zwei Tagen war es notwendig, das Aluminiumoxyd durch vorsichtiges Glühen wieder zu beleben.

Die Eigenschaft des Katalysators beeinflußt nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Zusammensetzung des Kondensats. Frischer Katalysator lieferte am ersten Tage

¹⁾ Tschitschibabin, Synthesen mit Hilfe des Acetylens. Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 47, 710 (1915).

²⁾ Tschitschibabin u. Moschkin, dies. Journ. [2] 107, 109 (1924); Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 54, 611 (1924). Dort siehe auch über die Vorbereitung und die Eigenschaften des Aluminiumoxyds für Kontaktreaktionen.

Kondens. von Acetylen mit Schwefelwasserstoff. 203

ein Kondensat vom spez. Gew. $d^{20}/_{20} = 1,0104$, während am folgenden Tage sich ein Kondensat vom spez. Gew. $d^{20}/_{20} = 0,9894$ bildete.

Nach einigen Vorversuchen, bei denen einige Zehntel Gramm Kondensat sich bildeten, führten wir einen Dauerversuch durch, der uns 264 g einer dunklen Flüssigkeit vom spez. Gew. ungefähr = 1 und einen unangenehmen Geruch nach organischen Schwefelverbindungen ergab.

Nach sechsmaligem Destillieren mit einem Dephlegmator von Lebel wurden folgende Fraktionen erhalten:

I.	36—82°	4 g.	$d^{0}/_{4} = 0,9141.$
II.	82—85°	92,5 g.	„ = 1,0622.
III.	85—95°	9 g.	„ = 1,0865.
IV.	95—110°	3,5 g.	„ = —
V.	110—125°	6 g.	„ = —
VI.	125—138°	18 g.	„ = 0,9811.
VII.	138—150°	12 g.	„ = 0,9723.
VIII.	150—160°	4 g.	
IX.	160—178°	11 g.	
X.	178—186°	45 g.	
[XI.	Höher als 186°	84 g.]	

Bis 186° destillierten also insgesamt 164,5 g. Der Verlust bei den Fraktionierungen betrug 35,5 g. Der über 186° siedende Teil gab beim Destillieren unter vermindertem Druck folgende Fraktionen:

XI.	105—120°	bei 100 mm	19,1 g.
XII.	120—170°	„ 90 mm	24 g.
XIII.	170—190°	„ 90 mm	12 g.
XIV.	190—210°	„ 90 mm	19 g.
XV.	210—215°	„ 35 mm	19 g.
XVI.	215—270°	„ 30 mm	15 g.

Fraktion I (36—82° 4 g, $d^{0}/_{4} = 0,9141$) wurde mit Ätznatronlösung durchgeschüttelt, wobei sie zum Teil sich auflöste. Es blieben 2 g Substanz ungelöst, die nach dem Trocknen mit Calciumchlorid $d^{0}/_{4} = 0,9985$, d. h. ein noch bedeutend geringeres spezifisches Gewicht als das des reinen Thiophens ($d^{0}/_{4} = 1,0872$ ¹⁾) zeigte.

Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und das dabei ausgeschiedene nach Mercaptan

¹⁾ Knops, Ann. Chem. 248, 204 (1888).

riechende Öl vorsichtig mit ein wenig Wasser destilliert. Das Destillat wurde mit Natriumsulfat ausgesalzen, das abgetrennte Öl mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Fast alles ging zwischen $36\text{--}38^\circ$ über, und wir erhielten dabei 0,52 g vom spez. Gew. $d^{20}/4^\circ = 0,866$. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd entstand ein krystallinisches Mercaptid, das aus heißem Alkohol in schneeweißen Kryställchen vom Schmp. $74\text{--}75^\circ$ erhalten wurde. Die Eigenschaften des Öles lassen keinen Zweifel zu, daß es Äthylmercaptan ist, für das in der Literatur als Sdp. 37° bei 760 mm, $d^{20}/4^\circ = 0,8391$ ¹⁾ und als Schmelzpunkt des Mercaptids $76\text{--}77^\circ$ ²⁾ angegeben sind.

Die in Ätznatron unlösliche Substanz (2 g) wurde nach Dimroth³⁾ mit wäßriger Quecksilberacetatlösung unter Turbinieren behandelt. Nach einigen Stunden verschwand der Thiophengeruch, dagegen war ein starker Geruch nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen wahrnehmbar. Es entstand ein Niederschlag von 8 g einer Quecksilberverbindung mit den von Dimroth für die Mercurverbindung des Thiophens beschriebenen Eigenschaften (8 g dieser Verbindung entsprechen 1,2 g Thiophen). Aus heißem Eisessig krystallisierte sie nach einigen Tagen in kleinen Nadelchen, die sich über 270° zersetzen.

Fraktion II ($82\text{--}85^\circ$ 92,5 g, $d^{20}/4^\circ = 1,0622$) wurde ebenfalls mit Ätznatron behandelt, wobei sich nur ein kleiner Teil löste. Die alkalische Lösung schied beim Ansäuern ein Öl von Mercaptangeruch aus. Dieses Öl gab nach dem Abtrennen und Trocknen beim Destillieren eine kleine Menge der Substanz vom Sdp. $36\text{--}38^\circ$ und außerdem noch ein wenig von höher siedenden Fraktionen.

Durch die Entfernung der alkalilöslichen Bestandteile erhöhte sich das spezifische Gewicht der Hauptmenge des Öles nur wenig, nämlich auf $d^{20}/4^\circ = 1,0645$, es war somit noch wesentlich niedriger als das des reinen Thiophens.

Da wir vermuteten, daß in dem Öle ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten wären, ließen wir auf einen Teil der Fraktion 2 prozent. Chamäleonlösung in der Kälte einwirken, wobei wir auf 1 g der Substanz 0,2 g Chamäleon nahmen.

¹⁾ Nasini, Ber. 15, 2881 (1882).

²⁾ Otto, Ber. 15, 125, Bemerkung (1882).

³⁾ Ber. 32, 759 (1899).

In der Tat entfärbte sich die Chamäleonlösung anfänglich momentan; später wurde die Entfärbung wesentlich langsamer. Der ungelöste Teil wurde mit Wasserdampf übergetrieben, vom Wasser abgetrennt und getrocknet. Der Siedepunkt der Fraktion veränderte sich nach der Behandlung mit Chamäleon nicht, doch erhöhte sich das spezifische Gewicht bis auf $d^{0^{\circ}}_{4^{\circ}} = 1,0725$.

Eine erneute Einwirkung von Chamäleon erhöhte jedoch das spezifische Gewicht des unangegriffenen Restes nicht weiter, sondern erniedrigte es sogar auf $d^{0^{\circ}}_{4^{\circ}} = 1,0712$; es ist das ohne Zweifel auf die Gegenwart einer kleinen Menge von schwerer als Thiophen oxydierbaren Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Am wahrscheinlichsten schien die Anwesenheit von Benzol, dessen Bildung aus Acetylen ohne Schwefelwasserstoff unter den von uns innegehaltenen Bedingungen schon früher bewiesen wurde (vgl. oben).

Zur Darstellung des reinen Thiophens wurde ein Teil der Fraktion nach der Behandlung mit Chamäleon nach Dimroth mit Quecksilberacetat in wäßriger Lösung unter Turbinieren und Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler behandelt. Nach einigen Stunden war alles Thiophen ausgefällt, und ein Teil der Flüssigkeit wurde dann mit Wasserdämpfen übergetrieben. Auf dem Kondenswasser bildete sich eine schwache, nach Benzol riechende Schicht, die abgetrennt wurde. Aus 67,2 g der rohen Fraktion II wurden im ganzen 0,28 g dieser Flüssigkeit erhalten, die nach dem Nitrieren eine Substanz mit Eigenschaften des m-Dinitrobenzols gab (aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 90°).

Die bei diesem Versuch erhaltene Mercurverbindung wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Dabei destillierte mit den Wasserdämpfen ein schweres Öl, das nach dem Trennen und Trocknen mit Calciumchlorid fast vollständig zwischen 84 und 85° siedete und, über metallischem Natrium destilliert, das spez. Gew. $d^{0^{\circ}}_{4^{\circ}} = 1,0856$ besaß.

Der sehr kleine Unterschied des spezifischen Gewichtes gegenüber dem des reinen Thiophens erklärt sich ohne Zweifel durch eine geringe Beimischung von höheren Thiophenhomologen (die Mercurverbindung war nicht umkrystallisiert, sondern nur mit Essigsäure gewaschen worden).

Die Gesamtausbeute an reinem Thiophen aus den zwei ersten Fraktionen beträgt mehr als 35% des rohen Kondensats; wenn man den Verlust beim Fraktionieren berücksichtigt, so macht sie sicher nicht weniger als 40% des Kondensats aus.

Fraktion III (85—95° 9 g, $d^{0\circ}/_{40} = 1,0365$) verlor beim Behandeln mit Ätznatronlösung 1,9 g.

Die alkoholische Lösung schied beim Ansäuern ein Öl mit Mercaptangeruch ab, das zwischen 80—90° siedete. Nach dem Destillieren wurde 1 g dieser Substanz erhalten. Genauer wurde sie nicht untersucht. Es ist möglich, daß sie hauptsächlich aus sekundärem Butylmercaptan besteht, wofür als Sdp. 84—85° angegeben wird.¹⁾

Der in Alkali ungelöste Rest — 7,1 g, $d^{0\circ}/_{40} = 1,0452$ — wurde mit Quecksilberacetat behandelt; nach vollendeter Ausfällung konnte man 0,36 g eines gelblichen Öles mit Wasserdämpfen überdestillieren, die nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen rochen und Chamäleonlösungen momentan entfärbten.

Aus der Mercurverbindung wurden beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure 3,2 g einer nach Thiophen riechenden Substanz überdestilliert, die zwischen 85—90° kochte und $d^{0\circ}/_{40} = 1,0769$ hatte.

Somit enthält die Fraktion III verhältnismäßig viel an Mercaptanen; hauptsächlich besteht sie aus Thiophen mit einer gewissen Beimischung von höheren Homologen.

Fraktionen IV, V, VI und VII, im ganzen 38,5 g, wurden noch fünfmal fraktioniert, destilliert und folgendermaßen zerlegt:

Fraktion Ia.	100—128°	3,8 g	
„	Ila.	128—140°	23,2 g $d^{0\circ}/_{40} = 0,9764$.
„	IIIa.	140° und höher	3,4 g
		Summe	30,4 g

Fraktion Ila verlor durch Ätzalkali 2,4 g Mercaptan, wobei sich ihr spezifisches Gewicht auf $d^{0\circ}/_{40} = 0,9823$ erhöhte.

Diese Resultate zeigen, daß wahrscheinlich hier, ebenso wie bei der Kondensation des Acetylen mit Ammoniak, eine Spaltung der Acetylenmolekel nicht stattfindet, und daß deshalb das Kondensat keine Methylthiophene enthält, sondern

¹⁾ Reymann, Ber. 7, 1287 (1874).

nur Äthylthiophene oder Dimethylthiophene. Für diese werden in der Literatur folgende Konstanten angegeben:

	Siedepunkt	Spez. Gewicht
α -Äthylthiophen	132—134°	0,990 (24°)
β - „	135—136°	1,0012 (16°)
α, α_1 -Dimethylthiophen	135—136°	0,9859 (19°/4°)
α, β - „	136—137°	0,9938 (21°)
α, β_1 - „	137—138°	0,9956 (20°)
β, β - „	144—146°	1,008 (23°/21,6°)

Schwefelbestimmungen der mit Alkali behandelten Fraktion IIa ergaben folgende Resultate:

- I. 0,1657 g gaben 0,3493 g BaSO₄.
 II. 0,1559 g „ 0,3313 g BaSO₄.

S	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₆ H ₆ S:	I.	II.
	28,57	27,70	27,93 %.

Zieht man einen geringen Gehalt an Kohlenwasserstoffen in Rücksicht, auf den auch das etwas niedrige spezifische Gewicht der Fraktion hinweist, so bestätigen die Analysen die Gegenwart von Thiophenhomologen von der Formel C₆H₆S.

Zur Klärung der Frage, ob Äthylthiophene oder Dimethylthiophene vorliegen, wurde ein Teil der Fraktion mit Chamäleon unter den von Egli¹⁾ beschriebenen Bedingungen oxydiert.

Zu 3 g Substanz wurde eine Lösung von 45 g Ätznatron und 17 g KMnO₄ in 1½ Liter Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde in eine Flasche mit Glaspfropfen während 22 Stunden in der Kälte geschüttelt; die violette Farbe war dann verschwunden. Auf der vom Manganperoxyd abgesogenen Flüssigkeit schwamm ein Tropfen Öl, das mittels Äther abgetrennt wurde.

Beim Versetzen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure schieden sich Krystalle von Säuren aus, die mit Äther extrahiert wurden, worin sie sich leicht lösen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der saure krystallinische Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei die gesamte Menge leicht destillierte. Die

¹⁾ Ber. 18, 546 (1885).

208 A. E. Tschitschibabin u. O. S. Bagdassarjanz.

im Destillierkolben zurückbleibende Flüssigkeit enthielt überhaupt keine organischen Substanzen.

Die übergegangenen Säuren wurden nochmals in Äther aufgenommen. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle, die nach dem Trocknen unscharf zwischen 74 und 79° schmolzen.

Da bei der Oxydation keine zweibasischen Säuren, sondern nur mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, d. h. einbasische Säuren entstanden sind, muß man vermuten, daß das Kondensat ein Gemisch von α - und β -Äthylthiophen enthält; wir möchten aber diesen Schluß noch nicht als endgültig bewiesen erachten.

Zur Kenntnis der Phentriazole.

Von

K. Elbs.

(Aus den Dissertationen von O. Hirschel, F. Wagner, K. Himmler,
W. Türk, A. Henrich und E. Lehmann.)

(Eingegangen am 2. Mai 1924.)

Über die allgemeinen Bildungsweisen der Phentriazole und im besonderen über ihre Darstellung durch elektrochemische Reduktion von o-Nitroazokörpern gaben K. Elbs u. W. Keiper¹⁾ und O. Hirschel²⁾ eine kurze Übersicht. Im folgenden findet man über eine Reihe von Phentriazolen aus o-Nitroazokörpern nähere Angaben, hauptsächlich von präparativem Standpunkte aus.

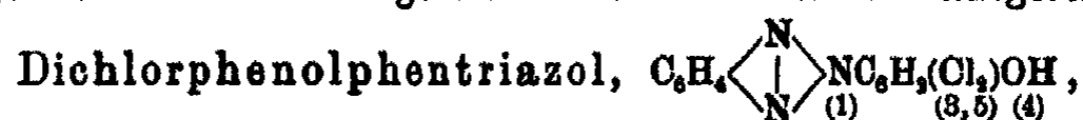
1. Phenolphentriazole.

o-Nitrobenzolazophenol. 50 g o-Nitranilin werden unter Erwärmung in 375 g 20 Prozent. Salzsäure gelöst und unter Rühren in 500 g kaltes Wasser einfiltriert, wodurch man das Nitranilin sehr fein verteilt erhält. Die Mischung wird bei höchstens +10° durch Zugießen einer Lösung von 26,6 g Natriumnitrit in 125 g Wasser diazotiert und diese Diazolösung nach halbstündigem Stehen unter stetigem Rühren in eine Lösung von 33 g Phenol, 200 g kryst. Soda und 60 g kryst. Natriumacetat in 400 g Wasser einfiltriert. Nach einer Stunde wird der tief braunrote Niederschlag abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 50—100° getrocknet; die Ausbeute ist fast quantitativ und das Erzeugnis für weitere Verarbeitung genügend rein. Völlig rein erhält man das o-Nitroazophenol durch Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 15,7°.

¹⁾ K. Elbs u. W. Keiper, dies. Journ. [2] 67, 580 (1905).

²⁾ O. Hirschel, Diss. Gießen 1920.

Phenolphentriazol (I.)¹⁾ 30 g Nitrobenzolazophenol werden in einer Lauge aus 45 g Ätznatron und 500 g Wasser gelöst und unter Erwärmung und Schütteln allmählich mit 18 g Zinkstaub versetzt; Umschlag der roten Farbe in eine grünliche zeigt das Ende der Reduktion an. Man filtriert und fällt aus dem Filtrat durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das Triazol als grauen Niederschlag, der abgenutscht, mit heißem Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisieren aus verdünntem, mit Essigsäure angesäuertem Sprit gereinigt wird. Lange, grauweiße Nadeln, fast unlöslich in Wasser, mäßig löslich in der Kälte, leicht in der Wärme in den üblichen organischen Lösungsmitteln; unzersetzt bei 219—220° schmelzend. Ausbeute 75—85% der berechneten Menge. Phenolphentriazol ist nur wenig saurer als das einfache Phenol, wird von Sodalösung nur wenig aufgenommen und aus seiner Lösung in Natronlauge durch überschüssige Kohlensäure vollkommen ausgefällt.



entsteht in fast quantitativer Ausbeute beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Phentriazol in Eisessig und bildet sich auch glatt bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf eine alkalische Lösung des Phenols. Aus Eisessig weiße Nadeln, unzersetzt bei 230° schmelzend, fast unlöslich in Wasser, gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0,1828 g gaben 0,1388 g AgCl, entsprechend 25,0% Cl.

$C_{11}H_7ON_3Cl_2$: berechnet 25,3% Cl.

Dibromphenolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_3Br_2OH$. Gibt man zu einer kalt gesättigten Lösung von Phenolphentriazol in Eisessig Brom (2 Mol auf 1 Mol Phenol), so scheidet sich ein dicker Niederschlag aus; nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man in sehr guter Ausbeute die Bromverbindung in langen, weißen, bei 223° schmelzenden Nadeln; mäßig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser.

0,1615 g gaben 0,1654 g AgBr, entsprechend 43,6% Br.

$C_{11}H_7ON_3Br_2$: berechnet 43,4% Br.

¹⁾ Die Strukturformeln sind am Schluß der Arbeit, S. 292/93, zusammengestellt.

Anisolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4OCH_3$, bildet sich leicht und in guter Ausbeute beim Schütteln einer alkalischen Lösung von Phenolphentriazol mit Dimethylsulfat. Das graue Rohprodukt liefert, aus Äther umkrystallisiert, weiße Nadeln oder seidenartige Fäden, die bei 186° schmelzen und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz sich lösen. Mit Salpetersäure in Eisessig nitriert erhält man Nitroanisolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_3(NO_2)OCH_3$, in blaßgelben, bei 198° schmelzenden Nadeln, mäßig löslich in Sprit, leicht in heißem Eisessig.

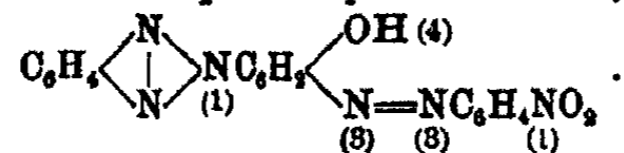
0,2169 g gaben 40,1 ccm N bei 20° und 744,5 mm, entspr. 21,2% N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_4$:		Gefunden:
N	20,7	21,2 %.

Versuche, mittels Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid den Benzoylrest in das Anisolphentriazol einzuführen, mißlingen.

Die Fähigkeit des Phenolphentriazols, mit Diazoverbindungen zu kuppeln, ist nur gering. Wenn man bedenkt, wie leicht das einfache Phenol nicht nur Mono-, sondern auch Dis- und Trisazoverbindungen liefert, so kann dieser Mangel nicht daran liegen, daß die p-Stellung zum Hydroxyl besetzt ist, sondern daran, daß sie durch den Phentriazolrest besetzt ist.¹⁾ Man erhält statt der normalen Azofarbstoffe mehr oder weniger Zwischenprodukte²⁾, die sich leicht verändern. Die Kupplungsfähigkeit der diazotierten Amine zeigt nachstehende Reihenfolge: Anilin, p-Toluidin, p-Chloranilin, o-Nitranilin, Metanilsäure, Naphthionsäure, Sulfanilsäure, p-Dichloranilin, m-Nitranilin, p-Nitranilin, — derart, daß mit diazotiertem Anilin überhaupt nur unbeständige Zwischenprodukte, mit Sulfanilsäure kleine Mengen und nur mit p-Nitranilin befriedigend normale Azofarbstoffe zu erhalten sind.

m-Nitrobenzolazophenolphentriazol,



Aus diazotiertem m-Nitranilin und Phenolphentriazol in schwach

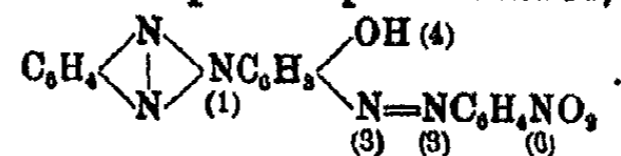
¹⁾ K. Himmler, Diss. Gießen 1922.

²⁾ Dimroth u. Hartmann, Ber. 41, 4012 (1908); K. H. Meyer, Ber. 50, 1479 (1917).

alkalischer Lösung. Ausbeute schlecht; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Xylol dunkelgelbes Krystallpulver, bei 225° schmelzend, schwer löslich in Alkohol und in verdünnter Natronlauge.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₂ O ₃ N ₆ :		Gefunden:
C	60,0	59,5 %
H	3,3	3,6 „

p-Nitrobenzolazophenolpenthiazol,

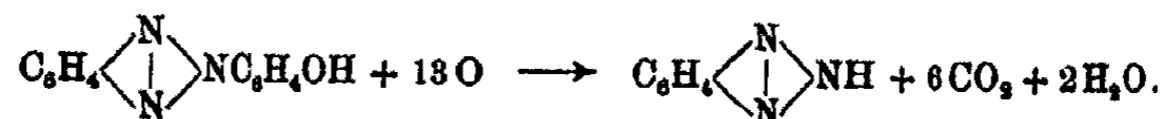


Analog dem obigen Isomeren in guter Ausbeute erhalten. Lebhaft braungelbes Krystallpulver aus Xylol; schwer löslich in Benzol und Xylol, in allen anderen Lösungsmitteln fast unlöslich; Natrium- und Kaliumsalz in Wasser sehr schwer löslich mit violetter Farbe. Der Azokörper sintert bei etwa 275° zusammen und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen ohne deutlich zu schmelzen; beim Reiben wird er auffällig elektrisch, so daß das Pulver auseinanderstiebt und an trockenen Glaswänden fest anhaftet; diese Eigentümlichkeit besitzt auch die isomere m-Verbindung.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₂ O ₃ N ₆ :		Gefunden:
C	60,0	59,7 %
H	3,3	3,6 „

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung C₆H₄N₃C₆H₃(OCOCH₃)N=NC₆H₄NO₂; hellrotgelbes Krystallpulver aus Xylol, das bei 253° schmilzt und beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge glatt verseift wird.

Kaliumpermanganat oxydiert das Phenolpenthiazol zum einfachen Penthiazol¹⁾,



Man löst 5 g Phenolpenthiazol in 10 Prozent. Natronlauge und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 16,5 g Permanganat in 500 g Wasser, erwärmt dann kurze Zeit bis zur Entfärbung, filtriert vom Braunstein ab und dampft das hell-

¹⁾ A. Henrich, Diss. Gießen 1923.

gelbe Filtrat stark ein. Hierauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure eben nur an und trennt das neben krystallisiertem Glaubersalz ausgeschiedene, bald erstarrende Öl ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol gewinnt man das Phentriazol in weißen Nadeln vom Schmp. 98° ¹⁾; Ausbeute 40—50% der berechneten Menge.

Phentriazolsilber, $C_6H_4N_3Ag$, fällt als weißer Niederschlag aus auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitratlösung zu einer heißen wäßrigen Phentriazolösung. Aus heißer verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert weiße, in Ammoniakflüssigkeit unlösliche Nadeln.

0,0103 g gaben 0,0064 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_4N_3Ag$:

Ag 47,5

Gefunden:

47,1 %.

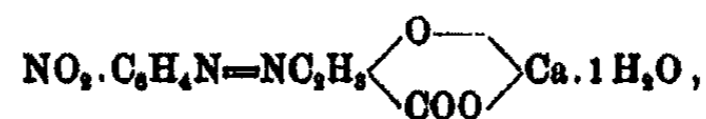
2. Salicylsäurephentriazol (II).

o-Nitrobenzolazosalicylsäure, $NO_2 \cdot C_6H_4N=NC_6H_3(OH)COOH$. Eine wie früher beschrieben gewonnene Lösung von diazotiertem o-Nitranilin wird bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur mit der berechneten Menge Salicylsäure in stets schwach alkalisch gehaltener Lösung gekuppelt. Nach einstündigem Stehen wird aus der annähernd klaren, blutroten Flüssigkeit die freie Azosäure durch verdünnte Salzsäure als hellbrauner Brei ausgefällt, der nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser zur Entfernung von beigemischter Salicylsäure krystallin und dunkelbraun wird. Ausbeute etwa 80% der berechneten Menge. Aus Alkohol umkrystallisiert braunes, bei 273° schmelzendes Krystallpulver; schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, mäßig löslich in heißem Spirit. 100 ccm kochendes Wasser lösen 0,28 g, 100 ccm kochender Spirit 7,18 g Nitrobenzolazosalicylsäure.

Von den Alkalisalzen der Azosäure löst sich das Ammoniumsalz ziemlich leicht in kaltem Wasser, das Natrium- und Kaliumsalz viel schwerer; die Salze des Calciums, Bariums und Magnesiums sind sehr schwer löslich. Als starke Säure fällt die Nitrobenzolazosalicylsäure aus den Lösungen von Calciumchlorid, Bariumchlorid und Magnesiumchlorid die be-

¹⁾ Ladenburg, Ber. 9, 222 (1876).

treffenden Salze als Niederschläge aus. Reine Stoffe erhält man, wenn man überschüssige Säure in verdünntes Ammoniak einträgt und das Filtrat mit den Lösungen der Metallchloride versetzt. o-Nitrobenzolazosalicylsaures Calcium,



ist ein gelbes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser; wird beim Erwärmen auf 100° unter Abgabe des Krystallwassers rot, an feuchter Luft durch Wiederaufnahme allmählich wieder gelb.

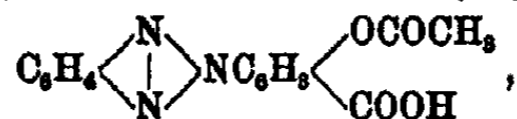
Salicylsäurephentriazol (II) erhält man in guter Ausbeute durch Reduktion von Nitrobenzolazosalicylsäure mit sehr verdünnter Natronlauge und Zinkstaub; das Ende der Reduktion kennzeichnet sich durch den Farbenumschlag des Gemisches aus Rot in Graugrün. Das aus dem Filtrat mit verdünnter Salzsäure als grauer Niederschlag ausgefällte Triazol bildet nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit kleine, zusammengeballte, fast rein weiße Nadeln, die bei 305° schmelzen, in Wasser sehr schwer, in Sprit ziemlich leicht, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthylen und ähnlichen Chloriden kaum löslich sind. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 0,025 g Salicylsäurephentriazol.

0,1527 g gaben 22,2 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$:	Gefunden:
H 16,5	16,8 %.

Die Salze des Na, K, Ca, Ba und Mg mit der Säure sind mäßig löslich in kaltem Wasser und lassen sich alle durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in farblosen Krystallen erhalten.

Acetylsalicylsäurephentriazol (Aspirinphentriazol),



entsteht in guter Ausbeute, wenn man Salicylsäurephentriazol mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten krystallisiert ein großer Teil der Acetylverbindung aus, der Rest wird durch Wasserzusatz gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus essigsäurehaltigem Sprit weiße, bei 315° unter ganz geringer Zer-

setzung schmelzende Blättchen, die sich in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht lösen. 100 g Sprit nehmen kalt 0,332 g, kochend 1,148 g Aspirinphentriazol auf.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
C	60,6	61,0 %
H	3,7	4,2 „

o-Nitrobenzolazo-p-aminophenol (III) läßt sich nicht durch unmittelbare Kupplung gewinnen¹⁾; die Aminogruppe muß erst formyliert oder acetyliert werden. Man kocht 90 g technisches p-Aminophenol mit einer Mischung von 80 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler und krystallisiert die nach dem Erkalten erhaltene schmutzigrüne Krystallmasse unter Zusatz von Tierkohle aus wäßrigem, etwa 10 Prozent. Alkohol um, wodurch man in 70% der berechneten Menge annähernd farblose, bei 166° schmelzende Prismen von p-Acetaminophenol, $CH_3CONHC_6H_4OH$, erhält. 14 g in früher beschriebener Weise diazotiertes o-Nitranilin werden in eine eisgekühlte Lösung von 15 g p-Acetylamino-phenol, 85 g kryst. Soda und 75 g kryst. Natriumacetat in 750 ccm Wasser einfiltriert; nach einer Stunde wird der ausgeschiedene rotbraune Azokörper abgenutscht und aus Sprit umkrystallisiert; Ausbeute 75—80% der berechneten Menge an kleinen roten, bei 153—155° schmelzenden Krystallen von Nitrobenzolazoacetylamino-phenol, $NO_2 \cdot C_6H_4N=NC_6H_3(NHCOCH_3)OH$.²⁾

p-Aminophenolphentriazol (IV). 11 g Nitrobenzolazoacetylamino-phenol werden mit einer Natronlauge aus 10 g Ätznatron und 800 ccm Wasser etwa 10 Minuten (Abspaltung der Acetylgruppe) gekocht und dann die auf 50° abgekühlte Lösung auf 8 g Aluminiumpulver gegossen; sobald die rote Färbung des Gemisches verschwunden ist, wird es in verdünnte Schwefelsäure einfiltriert. Das Triazol fällt als grauer Niederschlag aus, den man abnutscht, gut mit Wasser auswäscht, in siedendem Alkohol löst, dann mit Wasser verdünnt, bis eben eine

¹⁾ Zehl & Co., Chem. Zentralbl. 1903, II, 1227.

²⁾ Ohne Zweifel ist die Azogruppe in o-Stellung zum Hydroxyl eingetreten, da die orientierende Wirkung des Hydroxyla die der Aminogruppe übertrifft; siehe: Henrich, Theorien der organischen Chemie, 8. Aufl., S. 151.

Fällung beginnt, und mit Tierkohle kocht. Das Filtrat scheidet beim Erkalten reines Aminophenolpenthiazol in gelblichweißen, bei 282° schmelzenden Nadelchen ab; Ausbeute 65—75% der berechneten Menge.

0,1791 g gaben 0,4181 g CO₂ und 0,0792 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ ON ₄ :		Gefunden:
C	68,7	68,4%
H	4,5	4,9 „

Acetylamino-phenolpenthiazol, C₈H₄N₃C₆H₃(NHCOCH₃)OH, entsteht in sehr guter Ausbeute bei zweistündigem Kochen von Aminophenolpenthiazol mit Eisessig und Essigsäureanhydrid. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit gelblichweiße, bei 266° schmelzende Nadeln.

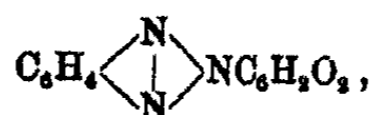
Acetylamino-phenyläthylätherpenthiazol, Phenacetinpenthiazol (V) erhält man durch Erwärmen von Acetylamino-phenolpenthiazol mit der berechneten Menge sehr verdünntem Natriumalkoholat und Jodäthyl im Überschuß. Nach dem Abdestillieren von Alkohol und Jodäthyl krystallisiert man den Rückstand aus verdünntem Sprit um. Gelblichweiße, bei 184° schmelzende Nadeln oder bei langsamer Verdunstung des Alkohols gut ausgebildete, vierseitige Prismen; fast unlöslich in kochendem Wasser; 100 ccm Sprit lösen kalt 5,1 g, kochend 20,1 g Triazol.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₄ :		Gefunden:
N	18,4	18,2%

Phenacetinpenthiazol wirkt vom Magen aus pharmakologisch zunächst ganz ähnlich wie einfaches Phenacetin; die Wirkung ist aber andauernder, was davon herrühren dürfte, daß die Ausscheidung durch den Harn etwa fünfmal so lange dauert, als beim Phenacetin. Wird die tägliche Einnahme von Phenacetinpenthiazol länger als 8—10 Tage fortgesetzt, so stellen sich Vergiftungserscheinungen ein, die dem Penthiazolrest zugeschrieben werden müssen, über dessen Verbleib und Umwandlung im Organismus nichts bekannt ist. Ganz entsprechende Beobachtungen wurden gemacht bei dem pharmakologischen Vergleich zwischen Salicylsäure und Salicylsäurepenthiazol sowie Aspirin und Aspirinpenthiazol. Der Organismus baut die an den Penthiazolrest gebundenen

Verbindungen ebenso ab wie die einfachen, während nach einiger Zeit der Phentriazolrest Giftwirkungen entfaltet. Phenacetinphentriazol schmeckt ganz schwach säuerlich, Aspirinphentriazol schwach bitter, Salicylsäurephentriazol hat einen unangenehm bitteren, langanhaltenden Geschmack.

Versuche, das p-Aminophenolphentriazol oder seine Acetyl- bzw. Benzoylverbindung zum Chinonphentriazol,



zu oxydieren, blieben erfolglos.

o-Nitrobenzoldioresorcin (VI) erfordert bei seiner Darstellung Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, weil das Resorcin leicht mehrfach kuppelt und eine Trennung von Mono- und Disazofarbstoff unbequem ist. 13,8 g o-Nitranilin, gelöst in 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser, dann mit 900 ccm Wasser verdünnt, werden mit 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser gelöst, bei -5° diazotiert und diese Flüssigkeit in eine auf etwa -10° abgekühlte Lösung von 11 g Resorcin in 30 g Ätznatron und 1500 ccm Wasser eingefiltriert. Der rote Niederschlag wird sogleich abgenutscht, ausgewaschen und aus verdünntem Sprit umkrystallisiert. Rote, bei etwa 180° unter Zersetzung schmelzende Nadeln in sehr guter Ausbeute. Chlorbarium fällt aus der blutroten Lösung des Azokörpers in der eben ausreichenden Menge wäßrigem Ammoniak ein dunkelrotes Bariumsalz aus, das bei 100° getrocknet der Formel $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ba}$ entspricht.

0,2011 g gaben 0,1174 g BaSO_4 , entsprechend 34,8% Ba.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_6\text{Ba}$: berechnet 34,7% Ba.

Di-o-Nitrobenzoldisazoresorcin, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$, entsteht ohne Schwierigkeit in fast quantitativer Ausbeute, wenn man 28 g diazotiertes o-Nitranilin mit einer Lösung von 11 g Resorcin und 200 g kryst. Soda in 500 ccm Wasser kuppelt, den Niederschlag abnutscht und erst mit Wasser, dann mit etwas heißem Alkohol auswäscht und trocknet. Gelbes, krystallines Pulver, in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich, nicht unzersetzt schmelzbar; auch in Alkalien nur langsam löslich nach dem Trocknen.

Resorcinphentriazol (VII). Man reduziert eine Lösung von 10 g Nitrobenzolazoresorcin in 10 g Ätznatron und 100 ccm Wasser mit Zinkstaub, bis die Rotfärbung in Grün umschlägt und filtriert in verdünnter Schwefelsäure ein. Den abgenutzten grauen Niederschlag krystallisiert man aus Sprit oder Eisessig um. Weiße, bei 188° schmelzende Nadeln, wenig in Wasser, gut in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich; 80 bis 90% der berechneten Ausbeute.

- I. 0,1704 g gaben 27,2 ccm N bei 20,5° u. 742 mm, entspr. 18,2% N.
 II. 0,1733 g „ 28,5 ccm N bei 19° u. 736 mm, entspr. 18,6% N.

Berechnet für		Gefunden:	
H ₁₁ H ₆ O ₂ N ₃ :		I.	II.
N	18,5	18,2	18,6 %.

Dinitroresorcinphentriazol, C₆H₄N₃C₆H(NO₂)₂(OH)₂, entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man eine Lösung des Triazols in heißem Eisessig durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure nitriert. Aus Eisessig oder Essigsäureäthylester hellgelbe Nadeln, gegen 248° verkohlend und verpuffend, mäßig in kochendem Wasser, gut in den meisten anderen Lösungsmitteln löslich. Gibt mit kohlen-sauren Alkalien leicht lösliche Salze; daraus fällt Bariumchlorid ein rotgelbes, fast unlösliches Bariumsalz, das nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung C₆H₄N₃C₆H(NO₂)₂O₂Ba hat.

0,1656 g gaben 0,0858 g BaSO₄, entsprechend 30,4% Ba.

Berechnet für C ₁₂ H ₆ O ₆ N ₆ Ba:		Gefunden:
Ba	30,8	30,4 %.

Etwas löslicher ist das ebenso zu gewinnende Kupfersalz C₆H₄N₃C₆H(NO₂)₂O₂Cu, goldgelbe Nadeln, schwer löslich in Ammoniak mit moosgrüner Farbe.

0,1020 g gaben 0,0210 g CuO, entsprechend 16,5% Cu.

Berechnet für C ₁₂ H ₆ O ₆ N ₆ Cu:		Gefunden:
Cu	16,9	16,5 %.

Aus einer Lösung gleichmolekularer Mengen Triazol und Naphtalin in Aceton scheiden sich bei allmählichem Verdunsten hellgelbe, bei 242—248° schmelzende Nadeln von Dinitroresorcinphentriazol-naphtalin, C₆H₄N₃C₆H(NO₂)₂(OH)₂·C₁₀H₈, aus, die sich sehr leicht in ihre Bestandteile spalten.

0,1061 g gaben 0,0801 g Naphtalin, 0,0738 g Dinitroresorcinphentriazol.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_6N_6 \cdot C_{10}H_8$:		Gefunden:
Naphtalin	38,8	28,4 %
Nitrokörper	71,2	69,6 „

Dibromresorcinphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H(Br_2)(OH)_2$, bildet sich leicht durch Bromierung des Triazols in Eisessiglösung. Lange weiße Nadeln aus Eisessig, viel schwerer löslich als das unsubstituierte Resorcinphentriazol; unzersetzt bei 206° schmelzend.

0,1299 g gaben 0,1288 g AgBr, entsprechend 42,2% Br.

Berechnet für $C_{12}H_7O_3N_3Br_2$:		Gefunden:
Br	41,6	42,2 %

Die Salze der Alkalien lösen sich leicht in Wasser, alle übrigen schwer oder gar nicht.

Resorcindiphentriazol (VIII). Um das Nitrobenzoldisazoresorcin in ausreichend löslicher Form zu erhalten, muß man es einer Vorbehandlung unterwerfen, indem man es in konzentrierter Schwefelsäure löst und durch Eingießen in sehr viel kaltes Wasser wieder ausfällt, absaugt, auswäscht und bei Zimmerwärme wieder trocknen läßt. Die Reduktion zum Triazol ist schwierig wegen leicht eintretender Oxydation durch Luftzutritt und Verschmierung und liefert nur 30—40% der theoretischen Ausbeute. In eine Lösung von 25 g Azoverbindung in 250 g Wasser und 25 g Ätznatron trägt man allmählich Zinkstaub und Natronlauge aus 250 g Wasser und 25 g Ätznatron unter Erwärmung ein, bis die rotgelbe Färbung in Blaugrün umschlägt und saugt dann sofort in eine mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Bisulfit beschickte Saugflasche ab. Der gelbgrüne Niederschlag wird mit Alkohol und Tierkohle gekocht, die filtrierte Lösung heiß mit Wasser verdünnt und der nach dem Erkalten ausgeschiedene Brei aus Alkohol umkrystallisiert; kleine gelbweiße Nadeln, die unter Zersetzung bei $196-198^\circ$ schmelzen.

I. 0,1584 g gaben 33,2 ccm N bei 20° u. 740 mm, entspr. 23,6% N.

II. 0,1779 g „ 37,2 ccm N bei 21° u. 740 mm, entspr. 23,6% N.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{18}H_{13}O_3N_6$:		I.	II.
N	24,4	23,6	23,6 %

3. Aminobenzolpenthiazole.

o-Nitrobenzolazoanilin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, läßt sich nicht durch unmittelbare Kupplung von Anilin mit diazotiertem Nitranilin gewinnen; es wurde deshalb ein Verfahren benutzt, welches für die Darstellung von Aminoazobenzol patentiert ist.¹⁾ Statt mit Anilin wird mit Phenylaminomethansulfonsäure gekuppelt und hierauf der Methansulfonsäurerest abgespalten. Nach einer Vorschrift von Bucherer und Schwalbe²⁾ erhält man phenylaminomethansulfonsaures Natrium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, in guter Ausbeute, wenn man 38 g Formaldehydbisulfit in 150 ccm Wasser löst und mit 23,3 g Anilin auf dem Wasserbade langsam erwärmt; bei 55° verschwindet plötzlich das oben auf schwimmende Öl, und sobald die Temperatur 75° erreicht ist, stellt man die Lösung an einen kühlen Ort, wo nach 1—2 Tagen das phenylaminomethansulfonsaure Natrium auskrystallisiert, das man absaugt und bei Zimmertemperatur trocknet. Die erforderliche Formaldehydbisulfitverbindung verschafft man sich durch Auflösen von 80 g Trioxymethylen in 750 g käuflicher, etwa 40 prozent. Natriumbisulfitlauge auf dem Wasserbade; nach dem Erkalten setzt man den gleichen Raumteil Sprit zu und stellt über Nacht kalt, saugt dann die ausgeschiedene Krystallmasse ab und trocknet sie bei Zimmerwärme; ihre Zusammensetzung ist $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{Na} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

o-Nitrobenzolazoanilin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Eine Diazolösung aus 14 g o-Nitranilin, wie früher beschrieben hergestellt und auf -5° abgekühlt, wird in eine gleichfalls auf -5° bis -10° abgekühlte Lösung von 20,5 g phenylaminomethansulfonsaurem Natrium und 85 g krystallisiertem Natriumacetat in 400 ccm Wasser eingegossen. Die starke Kühlung ist notwendig, um zu verhindern, daß durch Formaldehydbisulfit beträchtliche Reduktion des Nitrodiazoniumsalzes zu Nitrobenzol eintritt, was Verschmierung begünstigt. Die schwarzbraune Fällung von Azoverbindung wird sogleich

¹⁾ Aktiengesellschaft für Anilinfarben, D.R.P. Nr. 181860, Kl. 22a, vom 3./5. 1899.

²⁾ Ber. 39, 2798 (1906).

abgenutscht und mit einer Lösung von 100 g krystallisierter Soda in 1500 ccm Wasser erwärmt; erst löst sich die Nitrobenzolazophenylaminomethansulfonsäure auf, spaltet aber beim Kochen den Methansulfonsäurerest ab; das Nitrobenzolazoanilin fällt als roter Brei aus, der abgenutscht und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert wird. Rote, bei 192—194° schmelzende Nadeln, in der Siedehitze in Alkohol leicht, in Benzol mäßig löslich. Ausbeute 80—85% der berechneten Menge.

Anilinphentriazol, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{matrix} NC_6H_4NH_2$. 5 g Nitroben-

zolazoanilin werden mit 300 g Sprit zum Sieden erhitzt und allmählich (abwechselnd) 70 ccm konzentrierte Ammoniakflüssigkeit und 9 g Zinkstaub eingetragen; die Reduktion verläuft langsam und ist nicht zu Ende, wenn das rote Gemisch blaßgelb, sondern erst wenn es grün geworden ist. Man saugt heiß ab und versetzt das Filtrat mit 4 Raumteilen Wasser, wodurch das Phentriazol als grauer Brei ausfällt, der nach dem Abnutschen und Auswaschen für weitere Verarbeitung genügend rein ist. Völlig rein erhält man die Verbindung durch Auflösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak oder durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Sprit; lange, gelbstichig weiße Nadeln, unzersetzt bei 155° schmelzend; Ausbeute 70—80% der berechneten Menge. Durch Diazotieren des Anilinphentriazols in sehr viel verdünnter Schwefelsäure und Umkochen erhält man das früher beschriebene Phenolphentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4OH$, vom Schmp. 217—219°.

Anilinphentriazoloxyd (IX) entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn eine Lösung von 5 g Nitrobenzolazoanilin in 100 ccm Sprit mit 50 ccm gesättigter Schwefelammoniumlösung etwa $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht wird; es scheidet sich ein gelber Brei aus, der abgenutscht, in 20prozent. heißer Salzsäure gelöst und mit Tierkohle gekocht wird. Macht man das Filtrat mit Ammoniak alkalisch, so krystallisiert das Triazoloxyd in kleinen, gelbweißen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit fast rein weiß sind und bei 241—243° schmelzen.

o-Nitrobenzolazodimethylanilin, $NO_2.C_6H_4N=NC_6H_4N(CH_3)_2$, erhält man in fast quantitativer Ausbeute,

wenn man eine Lösung von 12 g Dimethylanilin in 20 ccm konzentrierter Salzsäure unter heftigem Rühren in eine Lösung von 80 g krystallisiertem Natriumacetat einlaufen läßt und zu dieser auf 0° abgekühlten Suspension eine aus 14 g o-Nitranilin hergestellte Diazolösung einfiltriert. Nach 3stündigem Stehen wird der rote Niederschlag abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert große rote, schillernde Blättchen, die bei 127° unzersetzt schmelzen. Leitet man in eine Lösung des Triazols in Benzol Chlorwasserstoffgas ein, so fällt das salzsaure Salz, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$, als roter krystalliner Niederschlag aus; in Wasser ist die Verbindung unter geringer hydrolytischer Spaltung löslich und demgemäß auch aus dem Azokörper und konzentrierter Salzsäure leicht herstellbar.

Dimethylanilinphentriazol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$. 10,8 g Nitrobenzolzodimethylanilin werden in 300 ccm kochendem Sprit gelöst und durch allmähliche Zugabe von Zinkstaub (12 g) und Natronlauge (50 g Ätznatron in 300 ccm Wasser) reduziert. Wenn nach 1—2 Stunden die rote Flüssigkeit entfärbt ist, gibt man noch etwa 100 ccm Wasser zu, nutsch nach dem Erkalten den braunen Brei ab und extrahiert ihn nach dem Trocknen (bei 80—100°) mit Acetylendichlorid. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert das Triazol in schönen, grün-gelben Prismen, aus Äther ebenso, aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln; der Schmelzpunkt liegt durchweg bei 182 bis 183°. Die Ausbeute beträgt 60—70% der berechneten Menge. Die Fluorescenz der Lösungen in Acetylendichlorid, Benzol oder Äther ist beim Dimethylanilinphentriazol stärker als bei den meisten anderen Phentriazolen; auffällig ist auch die lebhaft gelbe Färbung des ganz reinen Stoffes, während die übrigen analogen Phentriazole gelbstichig oder fast rein weiß sind. Die Salze des Dimethylanilinphentriazols sind, wie zu erwarten, rein weiß. Dimethylanilinphentriazol löst sich in heißer, 20 prozent. Salzsäure farblos auf; beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$, in langen farblosen, bei 208° schmelzenden Nadeln aus, die durch Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten werden, was schon an der Gelbfärbung beim Befeuchten erkennbar ist. Durch den Eintritt des Phentriazolrestes wird also der basische

Charakter des Dimethylanilins viel mehr geschwächt als durch den des *o*-Nitrobenzolzoresates. Dementsprechend lagert sich Methyljodid auch nur schwierig an das Triazol an und das Trimethylphenylammoniumjodid-phentriazol, $C_6H_4N_3C_6H_4N(CH_3)_3J$ — ein weißes, bei 209° schmelzendes Krystallpulver —, spaltet beim Versuche, es aus Wasser oder verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, sich wieder in Dimethylanilinphentriazol und Jodmethyl.

Dimethylanilinphentriazoloxyd, $C_6H_4N_3OC_6H_4N(CH_3)_2$. Reduziert man Nitrobenzolzodimethylanilin mit Schwefelnatrium, so erhält man das Triazoloxyd stets verunreinigt durch gleichzeitig gebildetes Azoxybenzol-bis-azodimethylanilin und Aminobenzolzodimethylanilin, weshalb man besser Schwefelammonium als Reduktionsmittel benutzt. 12 g Nitrobenzolzodimethylanilin werden in 400 ccm Sprit heiß gelöst und nach Zusatz von 100 ccm gesättigter Schwefelammoniumlösung etwa 10 Minuten gekocht, wodurch die Färbung rotgelb wird; dann gibt man so viel heißes Wasser zu, bis eben eine Fällung beginnt und läßt erkalten. Das Triazoloxyd krystallisiert in fast quantitativer Ausbeute aus in langen gelben, bei 167° schmelzenden Nadeln. In heißem Eisessig löst es sich gelb, in Formalin hellgrün, und krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln beim Erkalten in den nämlichen gelben Nadeln aus.

Aus einer Benzollösung des Triazoloxys fällt Chlorwasserstoffgas das salzsaure Dimethylanilinphentriazoloxyd, $C_6H_4N_3OC_6H_4N(CH_3)_2.HCl$, als rein weißes, bei 187 — 188° schmelzendes Krystallpulver aus, das durch Wasser ebenso hydrolytisch gespalten wird, wie das entsprechende Salz des Triazols.

Versetzt man eine Lösung von 20 g Nitrobenzolzodimethylanilin in 600 ccm Sprit in einer Lösung von 70 g krystallisiertem Schwefelnatrium in 60 ccm Wasser und kocht eine Stunde lang, so entsteht auf Wasserzusatz ein gelbroter Niederschlag, den man absaugt, mit Wasser auswäscht und aus möglichst wenig kochendem Sprit umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich zunächst Aminobenzolzodimethylanilin (X) ab, das durch nochmalige Krystallisation aus Sprit gereinigt wird. Gelbrote Nadeln, bei 133 — 134° unzersetzt schmelzend und in den üblichen Lösungsmitteln gut löslich.

- I. 0,2098 g gaben 0,5360 g CO₂ und 0,1180 g H₂O, entspr. 69,8% C und 6,3% H.
 II. 0,1855 g gaben 0,4760 g CO₂ und 0,1032 g H₂O, entspr. 69,9% C und 6,2% H.
 III. 0,2182 g gaben 46,5 ccm N bei 22° u. 741 mm, entspr. 23,9% N.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ :	I.	II.	III.
C	69,9	69,8	69,9	— %
H	6,7	6,3	6,2	— „
N	23,3	—	—	23,9 „

Das Filtrat liefert nach dem Einengen rote Nadeln von Azoxybenzol-bis-azodimethylanilin (XI), die nach dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 93—94° schmelzen.

- I. 0,2628 g gaben 0,6611 g CO₂ und 0,1457 g H₂O, entspr. 68,8% C und 6,2% H.
 II. 0,2821 g gaben 0,7065 g CO₂ und 0,1552 g H₂O, entspr. 68,8% C und 6,2% H.
 III. 0,2218 g gaben 46,1 ccm N bei 23° u. 742 mm, entspr. 23,8% N.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₁₈ H ₂₀ ON ₂ :	I.	II.	III.
C	68,2	68,6	68,3	— %
H	5,7	6,2	6,2	— „
N	22,3	—	—	23,8 „

o-Nitrobenzolzodiphenylamin, NO₂.C₆H₄N⁽²⁾=NC₆H₄NHC₆H₅⁽¹⁾. Eine Diazolösung aus 14 g *o*-Nitranilin wird bei 0° in eine Lösung von 17 g Diphenylamin in 150 ccm Sprit eingefiltriert, während man unter heftigem Rühren allmählich 50—60 g krystallisiertes Natriumacetat einträgt. Nach einstündigem Stehen wird der rote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und in einer verschlossenen Flasche mit einer kleinen Menge Alkohol übergossen, wodurch über Nacht einige Verunreinigungen ausgelaugt werden. Nach dem Abnutschen und Trocknen erhält man so die Verbindung für weitere Verwendung ausreichend rein in über 90% der berechneten Ausbeute. Aus Alkohol umkrystallisiert rote, bei 121° schmelzende Nadeln; 100 g Sprit lösen kalt 1,35 g, kochend 25,4 g Azokörper.

- I. 0,1040 g gaben 0,2611 g CO₂ und 0,0490 g H₂O, entspr. 68,2% C und 5,3% H.

II. 0,1080 g gaben 0,2570 g CO_2 und 0,0370 g H_2O , entspr. 67,8% C und 4,2% H.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$:	I.	II.
C	67,9	68,2	67,8 %
H	4,4	5,8	4,2 „

Chlorwasserstoffgas fällt aus einer alkoholischen Lösung des Amins das salzsaure Salz, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, in schwarzblauen, metallglänzenden Kryställchen aus, die bei 135° unter Zersetzung schmelzen, an der Luft allmählich Salzsäure abgeben und durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Eine Lösung äquivalenter Mengen Amin und Pikrinsäure in Alkohol scheidet beim Verdunsten das Pikrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, in dunkel olivgrünen Krystallen aus, die leicht zersetzlich, aber aus Eisessig umkrystallisierbar sind.

0,8001 g gaben 0,1720 g Azoverbindung, 0,1881 g Ammoniumpikrat.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}$: berechnet 0,1741 g Azoverbindung.
 „ 0,1851 g $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{ONH}_4$.

Erwärmt man eine Mischung aus 5 g Amin, 120 ccm Alkohol, 25 ccm Amylnitrit und 15 ccm Eisessig kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten o-Nitrobenzolazodiphenylnitrosamin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$, in rotgelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 115° schmelzen. Die kochende alkoholische Lösung des Nitrosamins wird durch Schwefelammonium zu Diphenylaminphentriazoloxyd (Schmp. 185°), durch Zinkstaub und Natronlauge zu Diphenylaminphentriazol (Schmp. 137°) reduziert.

Diphenylaminphentriazol (XII). 5,4 g Nitrobenzolazodiphenylamin werden auf dem Wasserbade in 150 ccm Sprit gelöst und allmählich unter Schütteln eine Natronlauge aus 25 g Ätznatron und 150 ccm Wasser und 6–8 g Zinkstaub eingetragen, bis die Lösung grüngelb und der Schaum farblos geworden ist, hierauf das Gemisch durch einen Heißwassertrichter abgesaugt und abgekühlt. Nach einer halben Stunde hat sich das Triazol in gelbgrünen Blättchen ausgeschieden, die abgesaugt und aus Sprit umkrystallisiert werden. Hellgelbgrüne, bei 137° schmelzende Blättchen in einer Ausbeute von 50–55% der berechneten Menge, gut löslich in Alkohol

und Benzol. 100 ccm Spirit nehmen kalt 2,0 g, siedend 33,8 g Triazol auf.

0,1430 g gaben 0,3981 g CO₂ und 0,0620 g H₂O, entspr. 75,7% C und 4,9% H.

C₁₈H₁₄N₄: berechnet 75,5% C, 4,9% H.

Ersatz der Natronlauge durch Ammoniak verbessert die Ausbeute nicht. Die Untersuchung der Mutterlaugen zeigte, daß sie nicht nur erhebliche Mengen von o-Phenylendiamin und p-Aminodiphenylamin enthielten, entstanden durch reduktive Spaltung des Nitrobenzolazodiphenylamins, sondern auch Diphenylamin, dessen Bildung unklar ist, da bei der Reduktion keine Abspaltung von Ammoniak nachweisbar war.

Mit alkoholischer Salzsäure liefert Diphenylaminphentriazol das salzsaure Salz, C₆H₄N₃C₆H₄NHC₆H₅.HCl, in blaßgrünlichen Blättchen, die zwischen 158 und 165° unter Zersetzung schmelzen und sich sehr leicht hydrolytisch spalten. Dies gilt auch für das Pikrat C₆H₄N₃C₆H₄NHC₆H₅.C₆H₂(NO₂)₃OH; aus Alkohol oder Eisessig schöne, tief violette Nadeln.

0,2750 g gaben 0,1431 g C₁₈H₁₄N₄, 0,1330 g C₆H₂(NO₂)₃ONH₄.

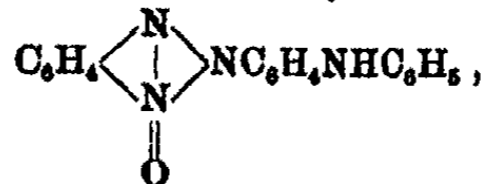
C₁₈H₁₄N₄.C₆H₂(NO₂)₃OH: berechnet 0,1440 g C₁₈H₁₄N₄,
„ 0,1230 g C₆H₂(NO₂)₃ONH₄.

Beim Kochen des Triazols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man fast quantitativ das Acetyldiphenylaminophentriazol, C₆H₄N₃C₆H₄N(COCH₃)C₆H₅; aus Eisessig umkrystallisiert farblose, bei 166° unzersetzt schmelzende Nadeln.

0,1470 g gaben 0,3961 g CO₂ und 0,0620 g H₂O, entspr. 73,1% C und 4,7% H.

C₂₀H₁₆ON₄: berechnet 73,2% C und 4,9% H.

Diphenylaminphentriazoloxyd,



erhält man fast quantitativ, wenn man 6 g Nitrobenzolazodiphenylamin in 200 ccm kochendem Spirit löst und 50—60 ccm Schwefelammonium zusetzt, die aus Rot in Gelbrot verfärbte Flüssigkeit nach Zugabe von etwas Wasser erkalten läßt, den

ausgeschiedenen Krystallbrei absaugt, auswäscht und aus Sprit umkrystallisiert. Rotgelbe, bei 185° schmelzende Nadeln, mäßig löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; 100 ccm Sprit nehmen kalt 0,3 g, kochend 27,0 g auf.

0,1120 g gaben 0,2971 g CO₂ und 0,0511 g H₂O, entspr. 71,7% C und 5,1% H.

C₁₃H₁₄ON₄: berechnet 71,5% C und 4,7% H.

Leitet man Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung des Triazoloxyds ein, so fällt das salzsaure Salz als blaß grüngelber krystalliner Niederschlag aus, der schon an trockener Luft Salzsäure abgibt, unter Zersetzung zwischen 180° und 190° schmilzt und mit Wasser sich sofort hydrolytisch spaltet. Die heiße alkoholische Lösung des Triazoloxyds liefert mit Eisessig und Amylnitrit das Diphenylnitrosaminphentriazoloxyd, C₆H₄N₃OC₆H₄N(NO)C₆H₅, in gelben Prismen, die aus Sprit umkrystallisiert bei 154—155° unter Zersetzung schmelzen und durch Schwefelammonium in alkoholischer Lösung zum Diphenylaminphentriazoloxyd reduziert werden.

Diphenylnitrosaminphentriazol, C₆H₄N₃C₆H₄N(NO)C₆H₅, bildet sich in sehr guter Ausbeute, wenn eine kalte alkoholische Lösung von 4 g Triazol in 100 ccm Sprit mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 3,5 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt und später noch mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt wird. Man nutsch nach einigen Stunden den Niederschlag ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und krystallisiert aus Sprit um. Farblose, schimmernde Nadeln, die unter Zersetzung bei 178° schmelzen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich schwer lösen, bei längerem Kochen sich zersetzen und am leichtesten aus Aceton in langen hellgelben Nadeln sich abscheiden.

0,1380 g gaben 0,3461 g CO₂ und 0,0501 g H₂O, entspr. 68,4% C und 4,1% H.

C₁₆H₁₆ON₅: berechnet 68,6% C und 4,1% H.

Durch Chlorwasserstoff lagert sich das Diphenylnitrosaminphentriazol in heißer benzolischer Lösung um in p-Nitrosodiphenylaminphentriazol, C₆H₄N₃C₆H₄NHC₆H₄NO; aus Sprit braungrüne, bei 149° unzersetz⁽¹⁾schmelzende⁽⁴⁾ Nadeln, deren Lösung oder Schmelze tiefgrün ist.

0,1210 g gaben 0,2801 g CO₂ und 0,0471 g H₂O, entspr. 68,2% C und 4,7% H.

C₁₈H₁₈ON₃: berechnet 68,6% C und 4,1% H.

Durch Schwefelammonium wird die siedende alkoholische Lösung entfärbt und beim Erkalten krystallisiert p-Aminodiphenylaminphentriazol, C₆H₄N₃C₆H₄NHC₆H₄NH₂, in hellgelben Blättchen aus, die bei 132° unzersetzt schmelzen und am Licht sich dunkler färben. Das Amin ist ohne Schwierigkeit diazotierbar und kuppelt dann zu Azofarbstoffen.

Beim Nitrieren des Diphenylaminphentriazols erhält man Gemische von Nitrokörpern, die je nach den Versuchsbedingungen von zwei bis fünf Nitrogruppen enthalten. Es wurden deshalb, um zunächst einmal die Eigenschaften einer Nitroverbindung dieser Art kennen zu lernen, die beiden folgenden Triazole dargestellt.

2,4-Dinitrodiphenylaminphentriazol, C₆H₄N₃C₆H₄NHC₆H₃(NO₂)₂, 10,5 g Anilinphentriazol und 10 g 2,4-Dinitrochlorbenzol werden unter Zugabe von 5 g geschmolzenem Natriumacetat mit 75 g Sprit 4 Stunden gekocht, nach dem Erkalten der Krystallbrei abgenutscht und aus Eisessig umkrystallisiert. Sehr gute Ausbeute an dunkelgelben, bei 211° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

2,4,6-Trinitrodiphenylaminphentriazol, C₆H₄N₃C₆H₃NHC₆H₂(NO₂)₃, wird auf die gleiche Weise und gleichfalls in guter Ausbeute gewonnen aus 2,1 g Anilinphentriazol, 3,4 g Pikrylchlorid und 5 g Natriumacetat. Derbe, braungelbe, bei 223° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

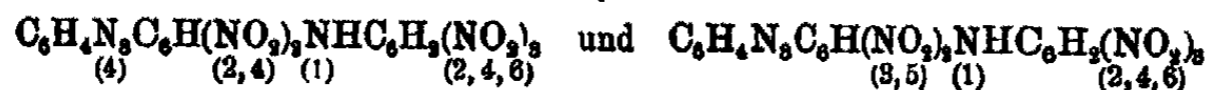
Während Dinitro- und Trinitrodiphenylamin noch keine deutlich sauren Eigenschaften aufweisen, zeigen das Dinitro- und noch ausgesprochener das Trinitrodiphenylaminphentriazol mit Ammoniumcarbonatlösung Salzbildung; es wird also der saure Charakter durch den Eintritt der Phentriazolgruppe sichtlich verstärkt; damit stimmt die Beobachtung, daß das Dimethylanilinphentriazol weit schwächer basisch ist, als das Dimethylanilin.

Nitriert man Dinitro- und Trinitrophentriazole kräftig, so erhält man ein Gemisch der nämlichen beiden Pentanitro-

diphenylaminphentriazole, die auch als Enderzeugnis der Nitrierung von Diphenylaminphentriazol auftreten. Das Gemisch dieser Pentanitroverbindungen ist sowohl für sich als auch in Form von Salzen nur langwierig zu trennen.¹⁾

Pentanitrodiphenylaminphentriazol vom Schmelzpunkt 244°: $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_3NHC_6H_3(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln aus Eisessig; sehr schwer löslich in Sprit, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig und in Aceton. Das Ammoniumsalz, $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_3N(NH_4)C_6H_3(NO_2)_3$, bildet rote Krystallkrusten, löslich in Wasser, Sprit und Aceton. Gibt beim Kochen seiner Lösung langsam Ammoniak ab, ebenso beim Erwärmen in trockenem Zustande. 100 ccm Wasser nehmen bei 15° 0,10 g, bei 100° 2,02 g Ammoniumsalz auf.

Pentanitrodiphenylaminphentriazol vom Schmelzpunkt 249°: $C_6H_5H_3C_6H(NO_2)_2NHC_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Blättchen aus Eisessig, tiefer gelb als die citronengelben Nadeln vom Schmp. 244° und in Eisessig etwas schwerer löslich. Das rote Ammoniumsalz, $C_6H_4N_3C_6H(NO_2)_2N(NH_4)C_6H_2(NO_2)_3$, dagegen ist es etwas leichter löslich als das vorhergehende; 100 ccm Wasser nehmen bei 15° 0,13 g, bei 100° 2,35 g auf. Sonst aber sind die beiden Ammoniumsalze ebenso wie die beiden Pentanitrokörper in jeder Hinsicht zum Verwechseln ähnlich, desgleichen ihre Salze mit Ca, Ba und Mg. Auf übliche Weise sind die Nitrokörper nicht acetylierbar. Man wird den beiden Pentanitrodiphenylaminphentriazolen die Formeln



zuschreiben müssen, es fehlen aber vorerst alle Anhaltspunkte zur Entscheidung, welche dieser Formeln dem einen, welche dem anderen Nitrokörper zukommt.

I. Bei 244° schmelzendes Pentanitrodiphenylaminphentriazol:

Magnesiumsalz:

1,0924 g gaben 0,1910 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 2,8% Mg.

$C_{18}H_{14}O_{10}N_{18}Mg$: berechnet 2,4% Mg.

¹⁾ Näheres in der Diss. von Ludwig Kögel, Gießen 1923.

Nitrotriazol: 0,1726 g Substanz:		
Berechnet für $C_{18}H_8O_{10}N_8$:		Gefunden:
C	42,8	42,1 %
H	1,8	1,8 „

II. Bei 249° schmelzendes Pentanitrodiphenylaminphentriazol:

Magnesiumsalz:		
2,1840 g gaben 0,2213 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 2,4% Mg.		
$C_{26}H_{14}O_{20}N_{18}Mg$: berechnet 2,4% Mg.		

Nitrotriazol: 0,1579 g Substanz:		
Berechnet für $C_{18}H_8O_{10}N_8$:		Gefunden:
C	42,8	42,0 %
H	1,8	1,9 „

Der Versuch, aus Äthyl-diphenylamin das Äthyl-diphenylaminphentriazol darzustellen, scheiterte an der mangelhaften Kupplungsfähigkeit dieser Base mit diazotiertem o-Nitranilin. Mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelt übrigens salzsaures Äthyl-diphenylamin in Gegenwart von Natriumacetat zwar langsam, aber befriedigend und durch Salzsäurezusatz scheidet sich die freie Säure $C_6H_5N(C_2H_5)C_6H_4N=NC_6H_4SO_3H$ in schwarzblauen, metallglänzenden Schuppen ab; als Indicator läßt sich die Verbindung wie Methylorange verwenden; der Farbumschlag erfolgt durch Säure von Braungelb nach Violett.

Das bisher noch nicht beschriebene salzsaure Äthyl-diphenylamin, $(C_6H_5)_2N(C_2H_5).HCl$, krystallisiert aus der Lösung des Amins in warmer Salzsäure in farblosen Nadeln, die sich in Alkohol leicht, in Äther ziemlich schwer lösen.

Der Gehalt des Salzes an Salzsäure wurde durch Erwärmen mit einem Überschuß von n/10-Natronlauge und Zurücktittieren mit n/10-Salzsäure mit Methylorange als Indicator ermittelt.

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

Kaltes Wasser bewirkt nur geringfügige hydrolytische Spaltung, und auch das trockene Salz ist luftbeständig und gibt erst beim Erwärmen langsam Chlorwasserstoff ab; Äthyl-diphenylamin ist also erheblich stärker basisch als Diphenylamin.

4. Naphtol- und Naphtylaminphentriazole.

o-Nitrobenzolazo- α -naphtol (XIII). 50 g o-Nitranilin in früher beschriebener Weise diazotiert und bei höchstens

+10° in eine Lösung von 50 g α -Naphthol in 100 ccm Spirit und 60 g Natriumacetat und 200 g kryst. Soda in 200 g Wasser einfiltriert, werden nach einstündigem Stehen abgenutscht und die bei Zimmerwärme getrocknete Masse aus siedendem Xylol umkrystallisiert. In sehr guter Ausbeute rote, bronzeglänzende, flache Nadeln, die bei 244—245° unter Zersetzung schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in siedendem Xylol und Amylalkohol leicht löslich sind.

α -Naphtholphentriazol, $C_6H_4N_3C_{10}H_6OH$, erhält man in 70% der berechneten Ausbeute durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak in alkoholischer Lösung, ähnlich wie beim Aniliphentriazol beschrieben ist. Aus Alkohol oder Eisessig warzenförmig angeordnete, blaß rötliche Nadeln, die bei 204° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, ziemlich leicht löslich sind; die meisten Lösungen, am stärksten ätherische, fluorescieren blau. In Soda-lösung ist das Triazol unlöslich, mit Natronlauge entsteht ein leicht lösliches, blaßgelbes Salz.

β -Nitroso- α -naphtholphentriazol (XIV). Zu einer kochenden Lösung von 5 g Naphtholphentriazol und 7 g (wasserfreiem) Chlorzink in 50 ccm Spirit tropft man eine wäßrige Lösung von 3 g Natriumnitrit, saugt nach dreistündigem Kochen das ausgeschiedene gelbrote Zinksalz ab, wäscht es mit Wasser aus und verreibt es mit warmer, verdünnter Schwefelsäure.

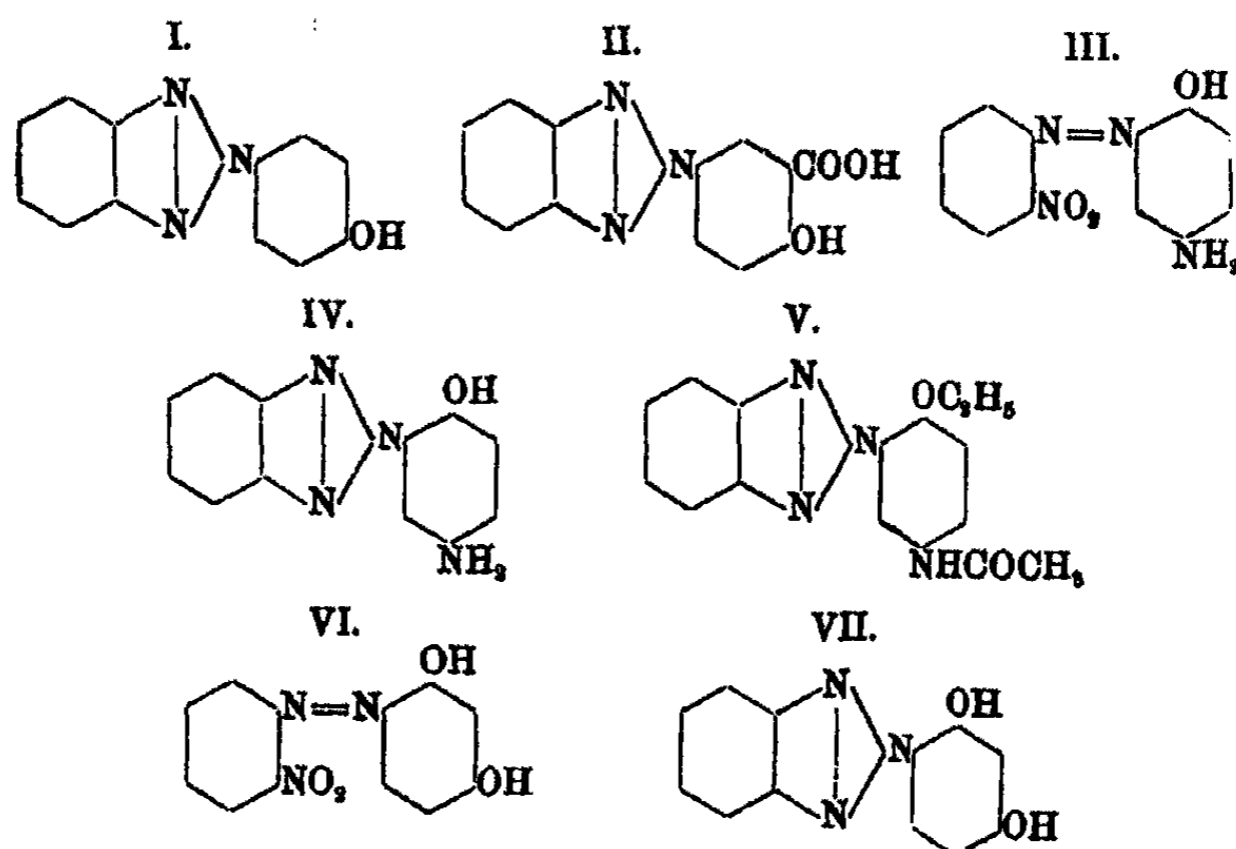
0,9843 g gaben	0,1138 g ZnO,	entsprechend	9,8% Zn.
Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_6Zn$:		Gefunden:	
Zn	10,1		9,8%.

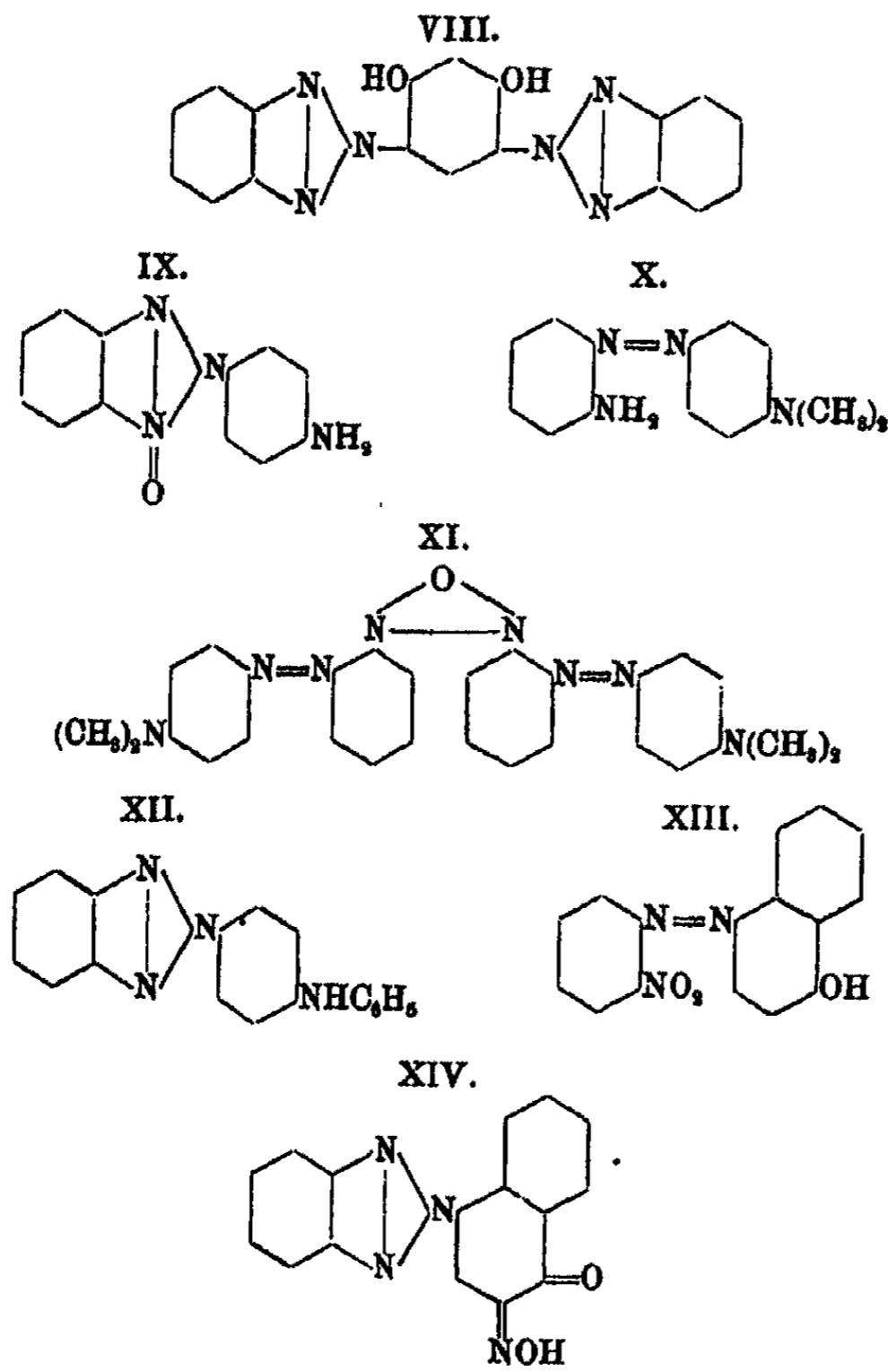
Den braungrünen Brei des Nitrosonaphthols nutschts man ab und erhält etwa 80% der berechneten Menge aus verdünntem Spirit als grünlichgelbes bis ockerfarbenes Krystallpulver, das unscharf, aber ohne nennenswerte Zersetzung bei 154—156° schmilzt. Gut ausgebildete Krystalle konnten auch aus den anderen üblichen Lösungsmitteln nicht gewonnen werden. Das Nitrosotriazol bildet einen grünen Eisenoxydullack von ähnlichen Eigenschaften wie das Naphtholgrün B.

o-Nitrobenzoldazo- α -naphthylamin, $NO_2C_6H_4N=NC_{10}H_6NH_2$, bildet sich in sehr guter Ausbeute beim Einfiltrieren einer Diazolösung aus 50 g *o*-Nitrilanilin in eine Lösung von 50 g α -Naphthylamin und 120 g kryst. Natriumacetat. Nach

24stündigem Stehen wird der ausgeschiedene Azokörper abgenutscht, ohne Erwärmung getrocknet und aus Xylol umkrystallisiert. Große Krystallwarzen aus schwarzbraunen, metallisch schimmernden Nadeln, die bei 170° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich ziemlich schwer lösen.

α -Naphthylaminphentriazol, $C_6H_4N_2C_{10}H_6NH_2$. Reduziert man die alkoholische Lösung des Nitroazokörpers mit Zinkstaub und Ammoniak, saugt ab und säuert das heiße Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich das schwefelsaure Salz des Triazols in gelbstichig weißen Nadeln aus; die Ausbeute wird dadurch etwas beeinträchtigt, daß stets merkliche Mengen von *o*-Phenylendiamin und *p*-Naphthyldiamin nebenbei entstehen. Das freie Naphthylaminphentriazol löst sich ziemlich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit mehr oder weniger deutlicher, grünblauer Fluorescenz und krystallisiert aus Alkohol in gelblichweißen, bei 150° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht diazotierbar und kuppelt mit den gewöhnlichen Komponenten gut. Die entstehenden Azofarbstoffe unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig von denen, die vom einfachen Naphthylamin statt vom Naphthylaminphentriazol abstammen. Der Vergleich erstreckte sich auf die Kupplungsprodukte mit β -Naphthol, α -Naphthylamin, Naphtionsäure, Schäffersäure, R-Säure und G-Säure.





Chemisches Univ.-Laboratorium Gießen, im März 1924.

I. Über die elektrochemische Reduktion von Nitrobenzylanilinen in schwach alkalischer Lösung.

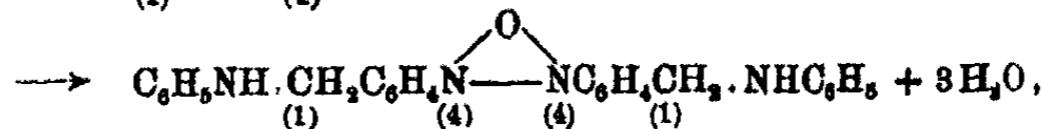
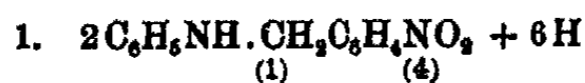
Von

K. Elbs und M. Gaumer.¹⁾

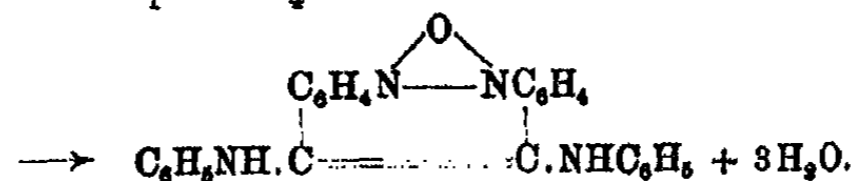
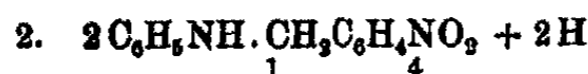
(Eingegangen am 2. Mai 1924.)

Die Nitrobenzylaniline wurden mit kleinen Abänderungen nach den Angaben von E. Lellmann und C. Stickel²⁾ und E. Lellmann und N. Mayer³⁾ in guter Ausbeute gewonnen und ihre Reduktion an Nickeldrahtnetzkatoden nach dem mehrfach beschriebenen Verfahren von K. Elbs⁴⁾ durchgeführt.

1. Dianilidoazoxystilben aus p-Nitrobenzylanilin. Reines, bei 69° zu einer roten Flüssigkeit zersetzt schmelzendes p-Nitrobenzylanilin löst sich in Alkohol und Benzol leicht, in Petroläther mäßig; 100 ccm Spirit von 94% nehmen bei 18° 2,56 g, bei Siedehitze 47,97 g auf. In schwach alkalischer Lösung entsteht an der Kathode nicht, wie zu erwarten, Azoxybenzylanilin:



sondern Dianilidoazoxystilben:



¹⁾ M. Gaumer, Diss. Gießen 1901.

²⁾ E. Lellmann u. C. Stickel, Ber. 19, 1604 (1886).

³⁾ E. Lellmann u. N. Mayer, Ber. 25, 3582 (1892).

⁴⁾ K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrochemische Darstellung chemischer Präparate, 2. Aufl. Verlag W. Knapp, Halle 1911, S. 95—110.

Kathodenflüssigkeit: 50 g p-Nitrobenzylanilin, gelöst in 600 ccm siedendem Sprit, und 10 g krystallisiertes Natriumacetat, gelöst in 30 ccm Wasser; Stromdichte 4 A/qdm; Stromzufuhr 10% über die berechnete Menge; ständiges Sieden. Nach dem Erkalten wird der den Kathodenraum füllende braungelbe Krystallbrei von Rohstilben abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert; Ausbeute an reinem, bei 223° unzersetzteschmelzendem Dianilidoazoxystilben fast quantitativ. Infolge der Schwerlöslichkeit des Azoxystilbens in wäßrigem Alkohol geht die Reduktion kaum weiter zur Azo- und Hydrazoverbindung; aus dem nämlichen Grunde verschlechtert eine Kathode aus Kupferdrahtnetz statt aus Nickel das Ergebnis nur wenig.

Die Analyse kann keine sichere Entscheidung bringen, ob als Reduktionsprodukt Azoxybenzylanilin nach Gleichung 1 oder Dianilidoazoxystilben nach Gleichung 2 entstanden ist.

Berechnet für Azoxybenzylanilin $C_{20}H_{24}N_4O$:

C = 76,5%, H = 5,9%, N = 18,7%.

Berechnet für Dianilidoazoxystilben $C_{20}H_{20}N_4O$:

C = 77,2%, H = 5,0%, N = 18,8%.

Gefunden: C = 76,8%, H = 5,4%, N = 18,9%.

Entscheidend ist jedoch die Messung der Stromzufuhr, die scharf beweist, daß auf 2 Mol. Nitrobenzylanilin nur 2 At. H zur quantitativen Bildung des Reduktionsproduktes verbraucht werden.

p-Dianilidoazoxystilben (I)¹⁾ krystallisiert in gelbroten, bei 223° schmelzenden, bronzeglänzenden Blättchen, löst sich in Wasser gar nicht, in Äther, Petroläther und Chloroform nur spurenweise, in Methyl- und Äthylalkohol auch bei Siedehitze nur wenig, in kaltem Benzol und Eisessig schwer, in der Siedehitze ziemlich leicht. 100 ccm Sprit nehmen bei 21° 0,033 g, bei 78° 0,066 g des Stilbens auf.

2. o-Nitrobenzylanilin läßt sich, unterschiedlich von der p-Verbindung, in üblicher Weise kathodisch zu Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzylanilin reduzieren. Die Ausbeuten sind befriedigend, die Bildung von Aminobenzylanilin bleibt unerheblich. Günstig ist die gute Löslichkeit; 100 ccm Sprit lösen bei 16° 4,531 g, beim Sieden sehr große Mengen; auch Äther, Benzol und Chloroform lösen die Nitrobase reichlich.

¹⁾ Siehe die Formeln am Schluß der Arbeit, S. 239.

o-Azoxybenzylanilin (II) erhält man auch bei vorsichtiger Reduktion durch Zufuhr der berechneten Strommenge nicht einheitlich, sondern stets gemischt mit Azobenzylanilin, und in geringerem Grade trifft dies auch für die Azoverbindung zu; diese läßt sich zudem nicht von der beigemischten Azoxyverbindung befreien durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, da die Umlagerung in Oxyazobenzylanilin trotz freier *p*-Stellung nicht gelingt. Man muß also Azoxy- und Azoverbindung trennen, was mittels verdünnten Alkohols befriedigend geht, da die Azoxyverbindung darin erheblich leichter sich löst als die Azoverbindung. *o*-Azoxybenzylanilin bildet aus verdünntem Alkohol fast farblose, unzersetzt bei 81° schmelzende Nadeln, aus Petroläther, der schwer löst, derbe Krystalle.

0,1235 g gaben 14,7 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ON_2$:		Gefunden:
N	13,7	13,6 %.

o-Azobenzylanilin krystallisiert aus Alkohol in gelbroten, bei 142° schmelzenden Nadeln und ist in den üblichen Lösungsmitteln durchweg schwerer löslich als die Azoxyverbindung.

0,1530 g gaben 19,3 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$:		Gefunden:
N	14,3	14,3 %.

o-Hydrazobenzylanilin oxydiert sich schon während der Elektrolyse trotz lebhafter kathodischer Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche der Kathodenflüssigkeit; man saugt diese deshalb noch während des Stromdurchgangs in eine mit mäßig konzentrierter Salzsäure und etwas Natriumbisulfit beschickte Flasche über behufs Umlagerung in Benzidin. Das salzsaure Salz bleibt in Lösung und die durch Ammoniak in dicken hellgrauen Flocken ausgefällte Benzidinbase ist sehr veränderlich, unlöslich in Benzol und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther. Aus Alkohol mehr oder minder braun gefärbte Blättchen, die bei etwa 75° schmelzen und am Licht sich allmählich schwärzen. Diazotiert und mit R-Salz gekuppelt erhält man einen tiefroten Disazofarbstoff, der auf Wolle und Baumwolle sehr gut aufzieht.

3. o-Nitrobenzyl-o-toluidin erhält man nach den oben erwähnten Vorschriften in über 90% der berechneten Ausbeute. Die Base ist in Benzol, Äther und Eisessig gut löslich; 100 ccm Sprit lösen bei 16° 1,34 g, in der Siedehitze weit mehr. Aus Alkohol umkrystallisiert kleine, grünlichgelbe, bei 96—97° schmelzende Prismen.

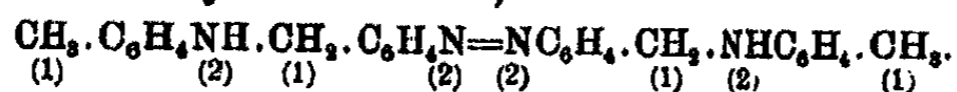
Bei der kathodischen Reduktion bilden sich stets Azoxy- und Azoverbindung nebeneinander, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol, worin die Azoxyverbindung leichter löslich ist, ziemlich umständlich zu trennen sind. Die weitere Reduktion zur Hydrazoverbindung ist stets von einer erheblichen Bildung von o-Aminobenzyl-o-toluidin begleitet.

o-Azoxybenzyl-o-toluidin (III). Hellgelbe, bei 128° schmelzende Blättchen, in Alkohol, Äther und Benzol gut, in Petroläther schwieriger löslich; die der Struktur nach mögliche Umlagerung durch konzentrierte Schwefelsäure in Oxyazobenzyltoluidin gelingt nicht.

0,3419 g gaben 40 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₈ ON ₄ :		Gefunden:
N	12,9	13,1 %.

o-Azobenzyl-o-toluidin,

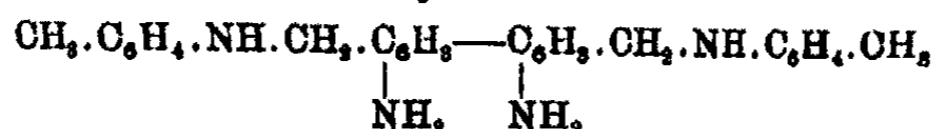


Ziegelrote Nadelchen, bei 160° unzersetzt schmelzend, mäßig löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leichter in Benzol.

0,1780 g gaben 20,9 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₈ N ₄ :		Gefunden:
N	13,4	13,6 %.

o-Hydrazobenzyl-o-toluidin. Weißes, bei 184° schmelzendes Krystallpulver, an der Luft ziemlich beständig, in Alkohol mäßig, in Äther und Petroläther schwer löslich. Heiße Salzsäure lagert zum Di-ω-o-tolylamino-o-tolidin:



um; dieses Benzidin bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure in Wasser leicht lösliche Salze; die freie Base ist unbeständig und verschmiert leicht.

4. o-Nitrobenzyl-p-toluidin verhält sich bei der kathodischen Reduktion fast genau wie das o-Nitrobenzyl-o-toluidin.

o-Azoxybenzyl-p-toluidin krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, bei 99° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol und ist durch Schwefelsäure nicht umlagerbar zu Oxyazobenzyltoluidin.

0,1832 g gaben 21,1 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{28}ON_4$:		Gefunden:
N	12,9	13,2 %.

o-Azobenzyl-p-toluidin. Gelbrote, bei 127° schmelzende Nadeln aus Alkohol.

0,0983 g gaben 11,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

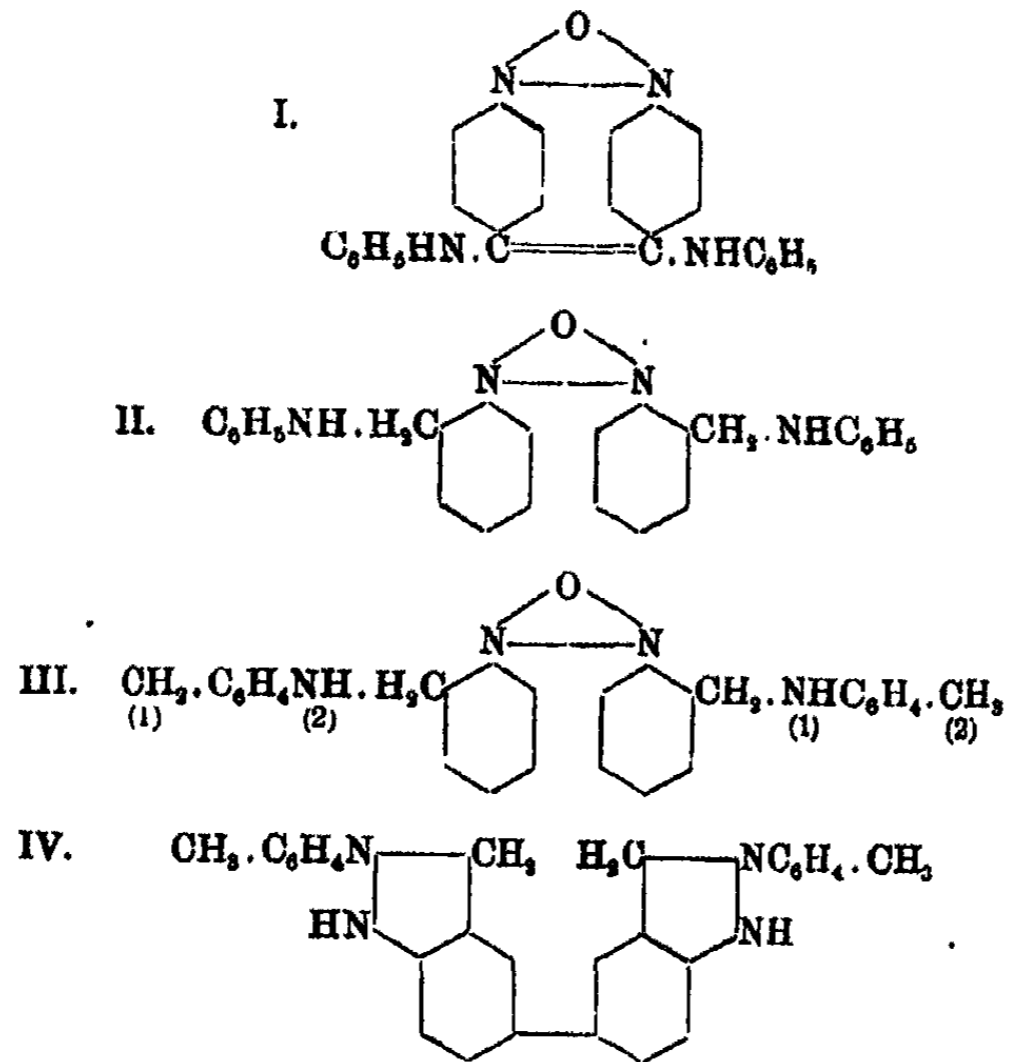
Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4$:		Gefunden:
N	13,4	13,7 %.

o-Hydrazobenzyl-p-toluidin. Wenn nach überschüssiger Stromzufuhr die Kathodenflüssigkeit farblos geworden ist, saugt man sie in eine schweflige Säure enthaltende Flasche über, kühlt stark und filtriert den in farblosen Nadeln abgeschiedenen Hydrazokörper rasch ab unter Deckung mit Alkohol-Petroläther. Die Verbindung ist mäßig löslich in Alkohol und Petroläther und schmilzt bei 104°; bei der Umlagerung durch Säuren entsteht nicht das entsprechende Benzidin, sondern eine kompliziertere Substanz. Heiße verdünnte Schwefelsäure erzeugt einen Brei farbloser, glänzender, wie Glaswolle aussehender Nadeln eines schwefelsauren Salzes, das bei 180° anscheinend unzersetzt schmilzt und durch Versetzen seiner Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge die freie Base als weiße, glänzende, bei 100° schmelzende Nadeln liefert, die in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich sind. Die Substanz läßt sich weder diazotieren noch acetylieren; das Ergebnis der Analyse stimmt auf die Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_4$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,8	80,5 %
H	5,8	5,9 „
N	13,5	13,8 „ .

Man darf vielleicht gleichzeitige Benzidinumlagerung und Ringschließung annehmen, wie es die Formel IV zum Ausdruck

bringt; die Unmöglichkeit der Acetylierung würde damit nicht unbedingt im Widerspruch stehen.



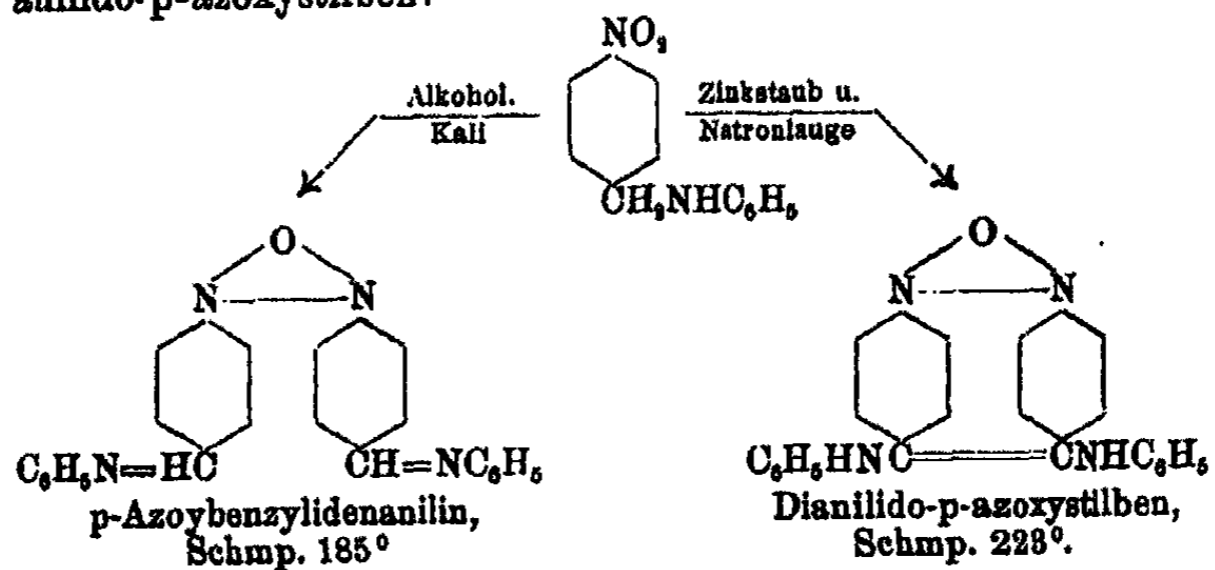
II. Über Dianilido-p-azoxystilben.

Von

K. Elbs, H. Nacken¹⁾ und H. Hofmann.²⁾

(Eingegangen am 2. Mai 1924.)

Die Reduktion des p-Nitrobenzylanilins zum Dianilido-p-azoxystilben läßt sich nicht nur, wie oben beschrieben, elektrochemisch, sondern auch rein chemisch erzielen; jedoch ist das elektrochemische Verfahren in jeder Hinsicht vorzuziehen. Schon F. J. Allway³⁾ hatte die alkalische Reduktion versucht und dabei in siedendem alkoholischen Kali p-Azoxybenzylidenanilin erhalten; reduziert man dagegen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge, so entsteht das isomere Dianilido-p-azoxystilben:



In alkoholischer Salzsäure löst sich Dianilidoazoxystilben beim Kochen leicht auf; die rote Lösung scheidet beim Erkalten das salzsaure Salz $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ in gelben Kryställchen ab, die bei 193° schmelzen. Beim Liegen an der Luft verliert das Salz langsam Chlorwasserstoff und durch Wasser

¹⁾ H. Nacken, Diss. Gießen 1914.²⁾ H. Hofmann, Diss. Gießen 1914.³⁾ F. J. Allway, Ber. 35, 2484 (1902); Kirpal, Chem. Zentralbl. 1900, II, 612.

wird es weitgehend hydrolytisch gespalten. Das schwefelsaure Salz zeigt ganz ähnliche Eigenschaften.

Diacetyldianilidoazoxystilben (I)¹⁾ entsteht fast quantitativ beim Kochen des Stilbens mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Gießt man diese Lösung in stark verdünnten Alkohol, so fällt ein Brei weißer und gelber Krystallblättchen aus und beim Abnutschen verwandeln sich die weißen allmählich in gelbe; durch Erwärmung wird diese Umwandlung beschleunigt; es ist nicht gelungen, die unbeständige weiße Form frei von der beständigeren, bei 173° schmelzenden gelben Form zu erhalten.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₂₀ H ₁₄ ON ₄ :		I.	II.
C	73,8	73,7	73,6 %
H	4,9	5,0	5,1 „

In Eisessig heiß gelöst und nach dem Erkalten mit Natriumnitrit und Salzsäure versetzt, liefert das Stilben in sehr guter Ausbeute Dinitrosodianilidoazoxystilben. Gelbe, bei 61° schmelzende Kryställchen, schwer löslich in Äther, Benzol und Äthylalkohol, leichter in Methylalkohol, namentlich in der Wärme.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₈ H ₁₆ O ₂ N ₆ :		I.	II.
C	67,5	67,2	67,1 %
H	8,9	4,9	5,0 „

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure werden nicht nur die beiden Nitrosgruppen entfernt, sondern auch die Azoxygruppe reduziert, so daß man Dianilidodiaminostilben (II) erhält.

Elektrochemisch läßt sich das Dianilidoazoxystilben wegen seiner Schwerlöslichkeit kaum, chemisch auch nur schwierig reduzieren. Bei andauernder Einwirkung von Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure bis zur völligen Entfärbung der Lösung entsteht das salzsaure Salz des Dianilidodiaminostilbens, dessen Eigenschaften ebensowenig wie die der freien Base einer zuverlässigen Reinigung günstig sind. Am leichtesten erhält man das saure oxalsaure Salz



¹⁾ Strukturformeln auf S. 245/46.

als gelbes Krystallpulver aus oxalsäurehaltigem Alkohol. Das Salz ist in Wasser und Äther unlöslich, schwer löslich in Benzol und Eisessig, in Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte mäßig, in der Hitze leicht löslich. Die Base verbraucht bei der Diazotierung auf 1 Mol. 2 Mol. salpetrige Säure und kuppelt leicht mit Resorcin und R-Salz unter Bildung tiefroter Azofarbstoffe, die sich dadurch als Azostilbenabkömmlinge kennzeichnen, daß sie ungebeizte Baumwolle anfärben und zwar so gut, daß die Farblösung fast farblos wird.

Mittels Jodmethyl läßt sich das Dianilidoazoxystilben nur schlecht methylieren, gut aber mit Dimethylsulfat. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das methylschwefelsaure Salz des Dimethyldianilidoazoxystilbens (III) hellgelbe Nadeln, mäßig löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Aceton und Eisessig.

	Berechnet für $C_{30}H_{22}O_9N_4S_2$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	54,9	54,7	54,6 %
H	4,9	5,2	4,9 „
S	9,8	9,8	9,8 „

Kocht man eine Lösung des Salzes in wäßrigem Alkohol andauernd mit Chlorbarium, so setzt es sich um in Bariumsulfat, Methylalkohol und das salzsaure Salz, das ähnliche Eigenschaften wie das Methylsulfat zeigt. Sodalösung fällt die freie Base als gelben Niederschlag, der sich aus Alkohol oder aus Essigsäureanhydrid umkrystallisieren läßt.

Mittels Diäthylsulfat erhält man aus dem Stilben das äthylschwefelsaure Salz des Diäthyldianilidoazoxystilbens, dessen Verhalten dem der Methylverbindung durchweg ähnlich ist.

	Berechnet für $C_{34}H_{40}N_4O_9S_2$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	57,8	57,4	57,8 %
H	5,6	5,8	5,7 „

Bei der Nitrierung liefert das Stilben ein Dinitroderivat, bei der Sulfonierung eine Disulfonsäure, auf deren Beschreibung hier verzichtet werden kann.

Durch Chromsäureanhydrid in Eisessig wird das Diacetyldianilidoazoxystilben in guter Ausbeute zu p-Azoxybenzoe-

säure oxydiert, ein hellgelbes, bei etwa 240° ohne Schmelzung sich zersetzendes Pulver, ungefähr unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Pyridin.¹⁾

Dianilidoazoxystilbenbromid (IV) entsteht durch Addition von dampfförmigem oder gelöstem Brom an das Stilben. Eine Ausbeute von etwa 80% der berechneten Menge an reinem Dibromid erhält man folgendermaßen: 30 g reines Stilben werden in 300 ccm Eisessig eingetragen und im Verlauf einer Stunde unter stetigem Rühren eine Lösung von 10 bis 11 g Brom in 50 ccm Eisessig zugetropft — womöglich im Sonnenschein. Nach zweistündigem Stehen wird das Gemisch mit viel Wasser versetzt, der Brei abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht, wobei etwas unverändertes Stilben zurückbleibt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag zweimal aus 60 prozent. Sprit umkrystallisiert.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{20}H_{20}ON_4Br_2$:		I. II.
Br	28,8	28,1	28,2 %.

Dianilidoazoxystilbenbromid bildet gelbstichig weiße Nadeln, die unzersetzt bei 123° schmelzen, in Äther, Aceton und Benzol schwer, in Holzgeist, Weingeist und Eisessig kalt mäßig, heiß gut sich lösen. Bei Zimmerwärme nehmen 100 ccm Sprit 1,15 g, bei Siedehitze 11,46 g Bromid auf; die Flüchtigkeit des Bromids mit Alkoholdämpfen zwingt, bei der Löslichkeitsbestimmung den Stoff mit Wasser auszufällen und exsiccator-trocken zu wägen, statt einfach den Abdampf-rückstand zur Wägung zu bringen. Wider Erwarten ist nämlich das Bromid bei Gegenwart von Alkohol oder Essigsäure mit Wasserdämpfen flüchtig. Leitet man Wasserdampf in mit Wasser überschichtetes Bromid ein, so geht nichts Merkliches über, wohl aber auf Zusatz von Alkohol oder Essigsäure, so daß im Kühler sich reichlich lange Nadeln absetzen; mit der Verarmung an Alkohol verlangsamt sich die Destillation des Bromids, um schließlich unmerklich zu werden, auf Zusatz von Alkohol jedoch wieder in Gang zu kommen. In geringem Grade ist die nämliche auffällige Flüchtigkeit auch bei dem α -Dinaphtostilbenbromid²⁾,

¹⁾ Lösner, dies. Journ. [2] 50, 565 (1894).

²⁾ Elbs u. Diery, dies. Journ. [2] 47, 44 (1893).

$C_{10}H_7 \cdot CHBr - BrCH \cdot C_{10}H_7$, zu beobachten. Eine Erklärung für diese Erscheinung fehlt und es wäre erwünscht, wenn ähnliche Beobachtungen von Fachgenossen mitgeteilt, gesammelt und physikalisch-chemisch untersucht würden.

In alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Alkali reduziert, verwandelt sich das Bromid in Dianilidoazoxystilben zurück; mit Zinkstaub und Salzsäure dagegen entsteht Dianilidodiaminostilben (II).

Dinitrosodianilidoazoxystilbenbromid entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn eine erkaltete Lösung des Bromids in Eisessig mit Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, nach zweistündigem Stehen mit Wasser gefällt und der gelbe Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert wird. Gelbe Krystallkörner, bei 189° schmelzend, fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther, mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Eisessig. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder Salzsäure gelangt man nicht zum Hydrazin, sondern unter Abspaltung von Ammoniak und Bromwasserstoff zum Diaminostilben (II).

Diacetyldianilidoazoxystilbenbromid (V) bildet sich in sehr guter Ausbeute beim Kochen des Bromids mit Essigsäureanhydrid (2 Mol) und etwas Acetylchlorid; der durch Wasser ausgefällte Brei liefert, aus Sprit umkrystallisiert, gelbe Kryställchen, die bei 186° schmelzen und sich in Äther, Ligroin, Benzol und Aceton schwierig lösen, leichter in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig in kaltem, leicht in heißem Eisessig. Beim Kochen mit verdünnter starker Säure spaltet sich die Acetylgruppe leicht ab. Die Benzoylierung des Bromids gelingt durch Kochen mit Benzoylchlorid nur unvollkommen; aus Alkohol erhält man das Dibenzoyldianilidoazoxystilbenbromid als gelbes, bei 176° schmelzendes Krystallpulver.

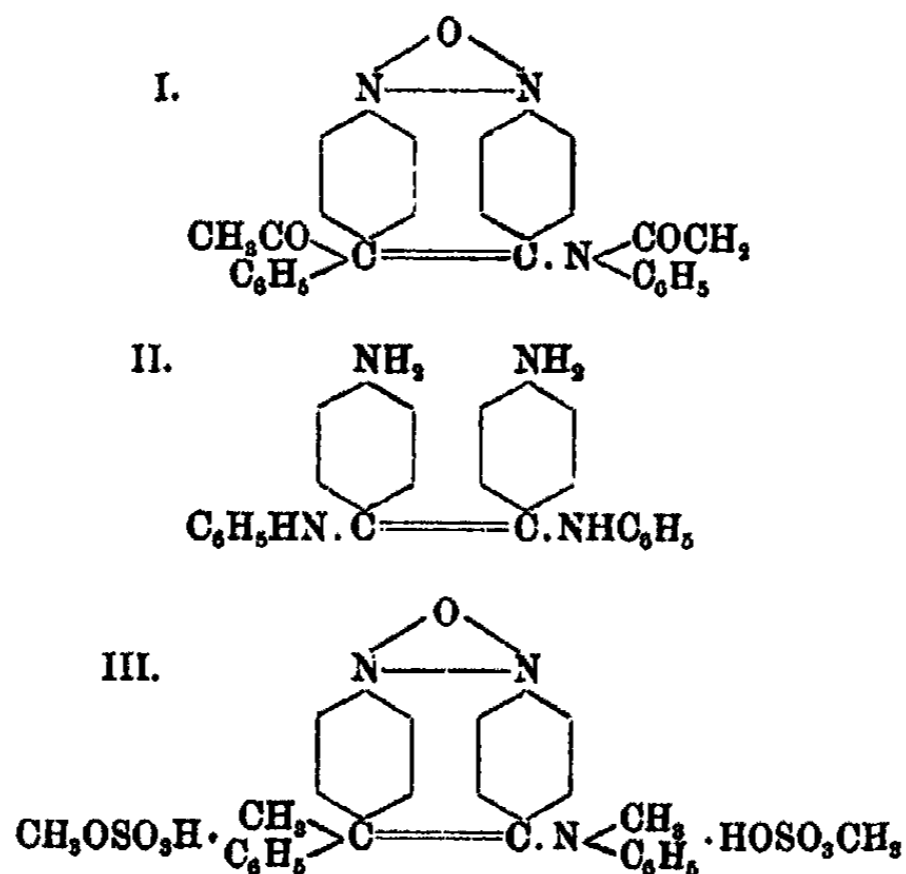
Das Dianilidoazoxystilbenbromid zeigt kaum basische Eigenschaften und auch mit starker Säure lassen sich keine einigermaßen beständige Salze gewinnen; dadurch erklärt sich, daß man beim Alkylieren mit Dimethylsulfat oder Benzylchlorid nicht die Salze, sondern die freien Amine bekommt.

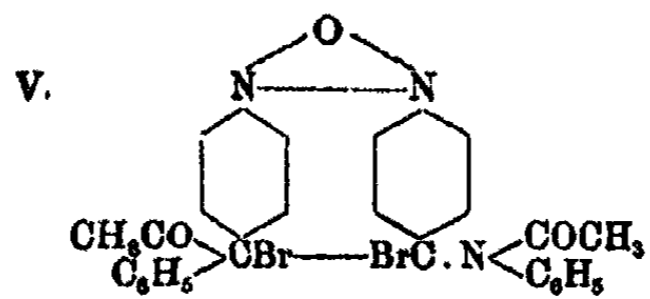
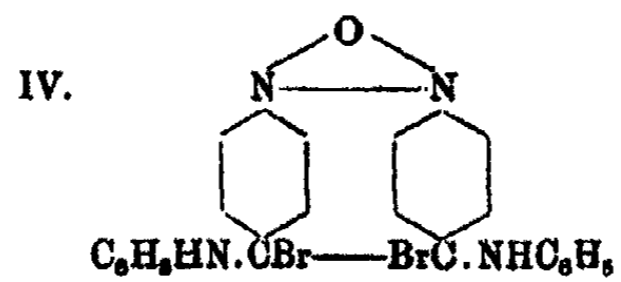
Kocht man das Stilbenbromid mit absolutem Alkohol und etwas überschüssigem Dimethylsulfat etwa zwei Stunden und

krystallisiert den durch Wasserzusatz ausgefallten Niederschlag aus Eisessig oder Toluol um, so erhält man in sehr guter Ausbeute das Dimethyldianilidoazoxystilbenbromid in gut ausgebildeten, stark glänzenden, gelben Kryställchen, die bei 192° schmelzen und sich in Alkohol, Äther, Petroläther und Aceton schwer lösen, leichter in Eisessig und Toluol, namentlich in der Hitze; Spirit eignet sich nicht als Lösungsmittel, da er auch beim Kochen wenig aufnimmt und nach dem Erkalten nichts wieder ausscheidet.

Benzylchlorid (etwas über 2 Mol) löst die äquivalente Menge Bromid (1 Mol) beim Kochen leicht auf; die Lösung gibt reichlich Chlorwasserstoff ab und scheidet beim Erkalten einen Krystallbrei aus, der aus Eisessig umkrystallisiert in sehr guter Ausbeute das reine Dibenzyl-dianilidoazoxystilbenbromid in goldglänzenden, bei 196° schmelzenden Blättchen liefert. Das Amin ist in Äther, Aceton und Benzol schwer löslich, besser in kaltem Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig, leicht löslich in der Hitze.

Das Dimethyldianilidoazoxystilbenbromid wie die entsprechende Dibenzylverbindung spalten beim Kochen mit verdünntem Spirit allmählich Methylalkohol bzw. Benzylalkohol ab unter Rückbildung von Dianilidoazoxystilbenbromid.





Chemisches Univ.-Laboratorium Gießen, im März 1924.

Über ein neues Trennungungsverfahren der wichtigsten Opiumalkaloide.

Von

S. I. Kanewskaja.

[Aus dem Laboratorium für Alkaloidchemie, 2. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 24. Juni 1924.)

Seit der Zeit, als Sertürner¹⁾ und Derosne²⁾ aus Opium das erste Alkaloid Morphin isoliert haben, ist Opium ein beliebtes Forschungsobjekt mancher ausgezeichneten Chemiker. Es genügt, nur die Namen solcher Forscher zu nennen, wie Robiquet, der im Jahre 1817 Narkotin, im Jahre 1832 Kodein isoliert hat, wie Pelletier und Thiboumery, die im Jahre 1835 Thebain und endlich Merck, welcher im Jahre 1848 Papaverin gefunden haben.

Gegenwärtig sind aus dieser Droge etwa zwanzig Alkaloide isoliert worden. Die therapeutisch wichtigsten davon sind die fünf oben erwähnten Pflanzenbasen.

Die Trennung aller dieser Alkaloide ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, und nur dank den Arbeiten solcher hervorragender Forscher, wie Hesse, Anderson, Merck, Goldschmidt, Gregory und mancher anderer sind diese physiologisch interessanten Verbindungen für die chemische und pharmakologische Untersuchung zugänglich geworden.

Das erste brauchbare Trennungungsverfahren verdanken wir Gregory.³⁾ Er extrahiert das fein zerkleinerte Opium einige Male mit Wasser, dampft die vereinten filtrierten Auszüge bis zur Sirupkonsistenz ein und behandelt sie dann zur Entfernung der Meconsäure, Milchsäure und der Schwefelsäure mit überschüssiger Chlorcalciumlauge. Die schwer löslichen Ca-Salze

¹⁾ Tromsd. Journ. der Pharm. 13, 234 (1806).

²⁾ Gilberts Ann. der Physik 55 (1817).

³⁾ Ann. Chem. 7, 261 (1833).

werden filtriert und die Lösung der chlorwasserstoffsäuren Salze der Gesamtalkaloide des Opiums wird nötigenfalls eingedampft und dann einige Zeit stehen gelassen. Nach 1 bis 2 Tagen krystallisiert ein Gemisch von Morphin- und Kodeinchlorhydrat, das sogenannte Gregorysalz. Die übrigen Alkaloide bleiben als Chlorhydrate in der Lösung. Das Morphin-Kodein-gemisch wird am besten zentrifugiert, einmal aus Wasser umkrystallisiert und in der Wärme mit Ammoniak behandelt, wobei das Morphin ausfällt und das Kodein in Lösung bleibt. Nachdem die Morphinbase auf einem Filter gesammelt ist, wird das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation im Vakuum eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert ein Gemisch von Chlorammonium und Kodeinchlorhydrat.

Das Gemisch wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und mit starker Ätzalkalilauge gefällt; Kodein fällt als solches aus und wird wie üblich gereinigt.

Merck¹⁾ extrahiert das Opium mit kaltem Wasser, dampft den filtrierten Auszug bei 60° bis zu einem dicken Sirup, behandelt diesen so lange mit Soda, bis kein Ammoniak mehr entweicht und läßt das Ganze 24 Stunden stehen. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Wasser und dann mit 80prozent. Weingeist gewaschen, in Essigsäure aufgelöst und das Morphin mit Ammoniak ausgefällt.

Nach dem Verfahren von Mohr²⁾ wird das Opium mit Wasser ausgezogen, der wäßrige Auszug wird bis zur Hälfte verdampft und dann mit Kalkmilch behandelt, wobei Morphin, das ein Phenolhydroxyl enthält, in Lösung bleibt und die anderen Alkaloide samt Ca-Mekonat ausgefällt werden.

Bei der Prüfung dieser Trennungsvorgänge hat sich herausgestellt, daß die besten Resultate das sog. Gregoryverfahren liefert.

Dies Verfahren gestattet, mit Leichtigkeit die teureren Basen Morphin und Kodein zu gewinnen, während die anderen, bei weitem nicht so wichtigen Alkaloide in Lösung gehen. Nach der Merckschen und Mohrschen Methode kann man gut nur das Morphin isolieren; die Gewinnung der anderen Alkaloide ist dagegen mit großen Schwierigkeiten verbunden.

¹⁾ Ann. Chem. 18, 79.

²⁾ Ann. Chem. 85, 119.

Ein brauchbares Verfahren, um die übrigen Opiumalkaloide sowohl aus dem Filtrate des Gregorysalzes, wie aus den nach der Merckschen Methode erhaltenen Rückständen zu isolieren, hat Hesse¹⁾ ausgearbeitet: er fällt die gesamten Opiumalkaloide mit Ammoniak, behandelt den stark mit Harzen verunreinigten Niederschlag mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln und trennt die einzelnen Verbindungen und deren Salze auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Äther, Chloroform und anderen Lösungsmitteln. Aber dieses Trennungsvorgehen sowohl wie die Gewinnung der einzelnen Alkaloide aus den Sodarückständen²⁾ ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, daß man nur dann daran gehen kann, wenn die gründliche Erfahrung eines Hesse und große Mengen Materials zur Verfügung stehen.

Aber auch die beste Methode, die von Gregory, zeigt bei genauer Betrachtung noch wesentliche Mängel. Am schlimmsten ist es, daß man dabei das Alkaloidgemisch in saurer Lösung erwärmen muß. Die saure Reaktion der Lösung entsteht dadurch, daß manche schwache Basen, wie z. B. Papaverin und Narkotin, beim Erwärmen hydrolytisch gespalten werden; die frei werdende Säure greift die säureempfindlichen Alkaloide, wie Thebain, an, was zu einer teilweisen Verharzung führt. Ferner verunreinigt das überschüssige Chlorcalcium die Basen, vor allen Dingen das Morphin selbst, und es gelingt nicht, eine hochprozentige Chlormorphinbase ohne mineralische Beimengungen zu bekommen. Die Verfahren von Merck und Mohr weisen gleichfalls große Mängel auf: nach dem ersten gewinnt man leicht nur das Morphin, und das Präparat ist gewöhnlich stark durch mineralische Beimengungen verunreinigt; das Erwärmen in alkalischer Lösung (man benutzt einen Überschuß an Soda) führt zur Verringerung der Ausbeuten, da unter diesen Bedingungen viele Alkaloide (vor allen Dingen das Morphin selbst) oxydieren und teilweise verharzen. Mit dieser Erscheinung muß man, auch bei der Methode von Mohr, rechnen, bei der der wäßrige Opiumauszug mit überschüssigem Kalk erwärmt wird. Außerdem muß man hier noch in Betracht

¹⁾ Ann. Chem. 153, 175.

²⁾ Ann. Chem. Suppl. 8, 262.

ziehen, daß die Löslichkeit des Ca-Morphins eine ziemlich begrenzte ist, so daß erst einmal eine verhältnismäßig große Menge Morphin im Kalkniederschlag zurückbleibt; um sie daraus zu gewinnen, muß man den Rückstand mehrere Male mit Wasser ausziehen, was die Wassermenge bedeutend vermehrt und die Morphingewinnung erschwert.

Einige Jahrzehnte später hat Plugge¹⁾ ein neues Verfahren zur Trennung der Opiumalkaloide ausgearbeitet. Dieser Forscher stellte fest, daß man Papaverin und Narkotin mittels Ferricyankalium trennen kann. Dieses Reaktiv fällt Narkotin erst bei der Verdünnung 1:25; Papaverin dagegen noch bei der Verdünnung 1:400; Thebain wird in der Form seines schwer löslichen Salicylats isoliert; und endlich wird Kodein von Morphin nach Plugge als schwer lösliches Rhodanat getrennt (noch bei der Verdünnung 1:600 gibt Kodein einen merklichen Niederschlag mit Rhodankalium). Trotz mancher Vorzüge dürfte dieses Verfahren kaum technische Anwendung finden, und zwar aus folgenden Gründen: 1. man braucht verhältnismäßig teure Reagenzien, welche die Herstellungskosten ziemlich stark erhöhen; 2. um die richtige Verdünnung der Opiumalkaloide und die Dosierung an Reagenzien festzustellen, muß man vorher den Gehalt des Opiums an den wichtigsten Alkaloiden ziemlich genau bestimmen, was zeitraubend und manchmal mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, und 3. was am bedenklichsten ist, man gewinnt nach diesem Verfahren das Morphin zuletzt, d. h. aus der stark verunreinigten Mutterlauge, ein Umstand, der natürlich die Qualität des Morphins stark beeinflußt.

Von unserem Standpunkte aus ist diejenige Trennungsmethode die beste, die einerseits mit jeder Sorte Opium zu arbeiten gestattet und andererseits die Möglichkeit gibt, die Alkaloide zu isolieren und voneinander zu trennen, ohne sie vorher der Wirkung solcher Reagenzien zu unterwerfen, die die Alkaloide irgendwie verändern oder verharzen lassen. Am vorteilhaftesten würde ein Verfahren sein, das sich der analytischen Methode nähert und somit die Möglichkeit böte, die Opiumalkaloide annähernd quantitativ und in reiner Form zu iso-

¹⁾ Rec. trav. chim. d. Pays-pas 6, 157 (1887).

lieren. Wir haben nun vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß Alkohol, sogar wäßriger, die Harze und die färbenden Bestandteile des Opiums sehr leicht löst. Hinweise hierauf finden sich übrigens schon bei älteren analytischen Methoden, die die quantitative Isolierung des Morphins im Opium bezwecken (vgl. die Arbeiten von Fordos¹⁾, Maisch²⁾ und Fleury³⁾). Diese Forscher bemerken, daß beim Ausfällen des Morphins aus dem wäßrigen, mit Alkohol versetzten Opiumextrakt alle Harze, färbende Substanzen und auch alle Alkaloide, außer Morphin und Narkotin, in der wäßrig-alkoholischen Lösung bleiben. Diese Hinweise und unsere eigene Beobachtung, die wir im Laufe von drei Jahren in der Versuchsstation der Technischen Hochschule zu Moskau machten, haben uns Veranlassung gegeben, eine neue Trennungsmethode der Opiumalkaloide auszuarbeiten. Wir isolieren Morphin und Narkotin aus dem Opiumextrakt mit Ammoniak, indem wir dem wäßrigen Auszug vorher die gleiche Menge Alkohol zusetzen. Unter diesen Bedingungen werden, wie erwähnt, nur Morphin und Narkotin ausgefällt, die übrigen Alkaloide bleiben in der Mutterlauge und werden daraus mit Benzol extrahiert. So gewinnt man die benzollöslichen Alkaloide und darunter die drei wichtigsten: Kodein, Papaverin und Thebain. Die Trennung des Narkotins vom Morphin bietet keine Schwierigkeiten, da Narkotin in Benzol und in Chloroform sehr leicht löslich, das Morphin aber darin beinahe unlöslich ist.

Die Trennung des Papaverins, Kodeins und Thebains gründet sich auf der Tatsache, daß Kodein und Thebain als starke Basen auch mit schwachen Säuren Salze bilden, während Papaverin als schwache Base Salze nur mit starken Säuren zu liefern vermag. Wenn man daher die benzolische Lösung dieser drei Alkaloide mit verdünnter Essigsäure durchschüttelt, so gehen nur Thebain und Kodein in die saure Schicht über, das Papaverin aber bleibt im Benzol. Die Trennung von Kodein und Thebain ist dann leicht zu bewerkstelligen, indem man Thebain mit Ammoniak oder Soda ausfällt; Kodein bleibt unter diesen Bedingungen in Lösung.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 146, 63 (1858).

²⁾ Opiumprüfung, Hager Handbuch der Pharm. Praxis.

³⁾ Arch. d. Pharm. 136 (1869).

In dem experimentellen Teil werde ich einige besonders charakteristische Beobachtungen und Versuche anführen, die uns in dem im Laufe dieser drei Jahre angesammelten sehr bedeutenden experimentellen Material zur Verfügung stehen.

Experimenteller Teil.

Um einen Opiumauszug herzustellen, wurde das Opium gewöhnlich nur zweimal je mit der vierfachen Wassermenge ausgezogen.

Versuch 1.

100 g Opium, enthaltend 8,98% Morphin, wurden dreimal mit je 400 ccm kaltem Wasser ausgezogen.

Der 1. Auszug ergab 7,2 g Morphin: etwa 80% der theoretisch möglichen Menge.

Der 2. Auszug ergab 1,28 g Morphin: etwa 14,02% der theoretisch möglichen Menge.

Der 3. Auszug ergab 0,4 g Morphin: etwa 5% der theoretisch möglichen Menge.

Es wurde die Menge der gelösten Stoffe in jedem Extrakt bestimmt.

Beim 1. Auszug wurden in 100 g Extrakt	47,93 g	gefunden.
„ 2. „ „ „ 100 g	9,87 g	„
„ 3. „ „ „ 100 g	2,63 g	„

Versuch 2.

100 g Opium wurden mit derselben Wassermenge wie bei Versuch 1, aber bei einer Temperatur von 60—80° ausgezogen.

Der 1. Auszug ergab 98% Morphin.

„ 2. „ „ 0,6% „

Gelöste Menge in 100 g Extrakt:

Der 1. Auszug ergab 36,17 g.

„ 2. „ „ 7,73 g.

„ 3. „ „ 2,66 g.

Man sieht aus diesen Ergebnissen, daß das Extrahieren besser unter Erwärmen vor sich geht; es genügen zwei Extraktionen, um praktisch die ganze Morphinmenge aus dem Opium zu entfernen. Den niedrigeren Gehalt an Extraktivstoffen bei

der Behandlung in der Wärme kann man vielleicht dadurch erklären, daß unter diesen Bedingungen Eiweißstoffe und Schleimsubstanzen gerinnen und nicht in die Lösung gehen. Einen indirekten Beweis dafür kann man darin erkennen, daß sich die heißen Auszüge besser filtrieren lassen.

Die vereinigten Auszüge werden im Vakuum bei 40—50° bis zum Gewicht des in Reaktion genommenen Opiums eingedampft. Zu dem Sirup gibt man unter gutem Rühren das gleiche Volumen Alkohol hinzu und versetzt dann mit so viel Ammoniak, bis es stark danach riecht. Nach einer Stunde, zuweilen auch etwas früher, scheidet sich aus der Flüssigkeit ein reichlicher, leicht gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, der aus Morphin und Narkotin besteht. Nach 24 Stunden ist die Fällung vollständig; der Niederschlag wird filtriert, mit einer kleinen Menge wäßrigen Alkohols (40 Prozent) und dann mit warmem Wasser auf dem Filter gewaschen. Das letztere empfiehlt sich, um das mit ausgefällte mekonsaure Ammonium aus dem Morphin-niederschlag auszuziehen. Der Niederschlag wird getrocknet und mit Benzol oder mit Chloroform gründlich behandelt, wobei das Morphin als gelblicher, deutlich krystallinischer Niederschlag zurückbleibt und das Narkotin in die Benzol- oder Chloroformlösung übergeht. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bleibt Narkotin als krystallinisches Pulver zurück. Das Präparat ist ziemlich rein mit dem Schmp. 171—172°.

Versuch 3.

Für die Extraktion wurden 100 g Opium (aus Turkestan) mit 7,5% Morphin benutzt; wie üblich wurden Morphin und Narkotin in wäßrig-alkoholischer Lösung niedergeschlagen. Der mit Chloroform ausgewaschene Niederschlag wog nach dem Trocknen 8,4 g und enthielt nach der Analyse 7,2 g Morphinbase; er war also 85,7 Prozent.; die Ausbeute an Morphin betrug etwa 96%. Der Chloroformauszug gab nach dem Abtreiben des Lösungsmittels 1,11 g bei 100° getrockneten Narkotins.

Versuch 4.

Es wurde genau wie bei Versuch 3 verfahren, nur wurden zu dem wäßrigen Opiumauszug nach dem Verdünnen mit

Alkohol 1,5 g Narkotin, in Salzsäure gelöst, zugegeben. Der Morphin-Narkotinniederschlag wurde wiederum mit Chloroform behandelt; nach dem Filtrieren bekam man 8,48 g Niederschlag, der 86 Prozent war und 7,25 g Morphin enthielt; die Ausbeute an Morphin betrug 96,6%. Nach dem Abtreiben des Chloroforms und dem Trocknen des Rückstandes erhielt man 2,6 g Narkotin.

Auf diese Weise wurde festgestellt, daß sich unter den beschriebenen Bedingungen Narkotin aus dem Opium quantitativ isolieren läßt.

Diese Versuche wurden im fabrikatorischen Maßstabe wiederholt und dabei die Laboratoriumsbefunde bestätigt. Das von Narkotin durch das Behandeln mit Benzol oder Chloroform befreite Morphin enthielt gewöhnlich 75—83% Morphinbase; die Ausbeuten schwanken in der Praxis zwischen 90 und 97%.

Die Lösung, die beim Fällen von Morphin und Narkotin entsteht, wurde in einem Scheidetrichter mit Benzol geschüttelt; die benzolische Lösung ist gewöhnlich stark gefärbt und zeigt eine deutliche alkalische Reaktion auf Lackmus. Man schüttelt sie einige Male mit 5 Prozent Essigsäure, und zwar so lange, bis die benzolische Lösung nicht mehr alkalisch reagiert; dabei färbt sich der essigsäure Auszug dunkelbraun. Die benzolische Lösung wird einmal mit wenig Wasser gewaschen und dann stark konzentriert. Beim Erkalten krystallisiert dann das Papaverin aus; es ist gelblich, aber schon nach einer Krystallisation aus Alkohol ist es farblos und schmilzt scharf bei 146 bis 147°. Aus 100 g der oben erwähnten Opiumsorte wurden 1,5 g Papaverin gewonnen. Der dunkle essigsäure Auszug, der Kodein und Thebain enthielt, wurde mit Ammoniak versetzt; dabei fällt das Thebain, mit Harzen verunreinigt, aus; das Kodein bleibt in Lösung, die jetzt beinahe farblos wird. Diese Lösung wird mit Benzol ausgeschüttelt; beim Abdestillieren des letzteren krystallisiert der Rückstand beinahe sofort, was eine beträchtliche Reinheit des Kodeins beweist, da das stark unreine Kodein nicht krystallisiert, sondern zu einer glasigen Masse erstarrt. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Kodein bei 153°.

Es wurde aus 100 g Opium 2,1 g Rohkodein erhalten;

nach dem Umkrystallisieren reduzierte sich diese Menge auf 2,0 g Kodein vom Schmp. 153°. Der Analyse nach enthielt diese Opiumsorte 2,3% Kodein; somit betrug die Ausbeute des nach dieser Methode gewonnenen chemisch reinen Kodeins etwa 87%.

Um das Thebain aus dem Ammoniakniederschlag rein zu erhalten, löst man ihn in wenig schwacher Essigsäure, kocht auf und trägt während des Siedens gepulverte Weinsäure ein; es tritt ein stürmisches Aufsieden auf. Nach dem Erkalten fällt das Thebainbitartrat aus; es wird einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert, und aus dem reinen Tartrat die freie Base mit Ammoniak gefällt. Die Ausbeute an Thebain aus 100 g Opium betrug 1,8 g.

Um festzustellen, wie schnell sich die Alkaloide aus der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Benzol ausziehen lassen, wurde ein bestimmtes Volumen des betreffenden Filtrats einige Male mit dem gleichen Volumen Benzol ausgeschüttelt und nach jeder Extraktion die gelöste Menge bestimmt.

Versuch 5.

200 ccm des Filtrats wurden viermal mit je 200 ccm Benzol extrahiert, das Benzol abdestilliert und der verbleibende Rückstand bei 60° getrocknet und gewogen.

Der 1. Auszug	enthielt	4,68 g	benzollösliche	Substanzen.
„ 2. „	„	1,55 g	„	„
„ 3. „	„	0,86 g	„	„
„ 4. „	„	0,17 g	„	„

Versuch 6.

Bei einer Wiederholung des Versuchs bekamen wir

im 1. Auszug	5,35 g	benzollösliche	Substanzen,
„ 2. „	1,84 g	„	„
„ 3. „	0,61 g	„	„
„ 4. „	0,36 g	„	„

Diese Versuche lehren, daß die Hauptmenge der Alkaloide schon bei der ersten Extraktion in die Benzollösung übergeht; daher begnügte man sich bei Versuchen im Großen nur mit zwei Auszügen. Als ein Beispiel möchte ich das folgende Resultat aus der Praxis der Moskauer Alkaloidfabrik anführen.

Aus 15 kg Opium wurden 420 g Kodein, 270 g Papaverin und 110 g Thebain erhalten. Natürlich haben diese Zahlen nur einen relativen Wert und sind ganz von der Opiumsorte abhängig.

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß diese Ausführungen nur einen geringen Teil des experimentellen Materials ausmachen, das bei uns, zuerst in der Versuchsstation an der Technischen Hochschule zu Moskau, und dann in der Moskauer Alkaloidfabrik gesammelt worden ist. Immerhin vermögen unsere Angaben und Beobachtungen ein klares Urteil darüber zu bilden, wie die Aufarbeitung des Opiums und die Trennung der wichtigsten Alkaloide am besten durchgeführt werden. Diese Methode, die von mir im ersten Teile (Isolierung von Morphin und Narkotin) zusammen mit Herrn Ingenieur N. G. Patzukow in der Versuchsstation der Moskauer Technischen Hochschule und im zweiten Teil (Trennung von Kodein, Thebain und Papaverin) im Laboratorium für Alkaloidchemie der 2. Moskauer Universität ausgearbeitet wurde, und die dann, wieder dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Patzukow, in der Moskauer Alkaloidfabrik im Großen ausprobiert wurde, kommt nach meiner Ansicht einem idealen Verfahren nahe; gestattet sie doch, die wichtigsten Opiumalkaloide fast quantitativ und in reiner Form zu isolieren. Zu den Vorzügen dieser Methode muß man auch den Umstand rechnen, daß man dabei keine solchen Reagenzien gebraucht, die im Laufe der Untersuchung die Molekularstruktur der so leicht veränderlichen Opiumalkaloide ändern können.

Wärmster Dank gebührt Herrn Ingenieur N. G. Patzukow, der mir stets bei der Ausarbeitung dieser Methode geholfen hat und keine Mühe scheute, um das Verfahren in der Technik im Großen auszuprobieren.

Sodann ist es meine Pflicht, Herrn Prof. W. M. Rodionow, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, für die ständige Bereitwilligkeit, mit der er mir sein Wissen und seine Erfahrungen zur Verfügung stellte, auch hier meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig.

Über organische Thiosulfonsäuren.

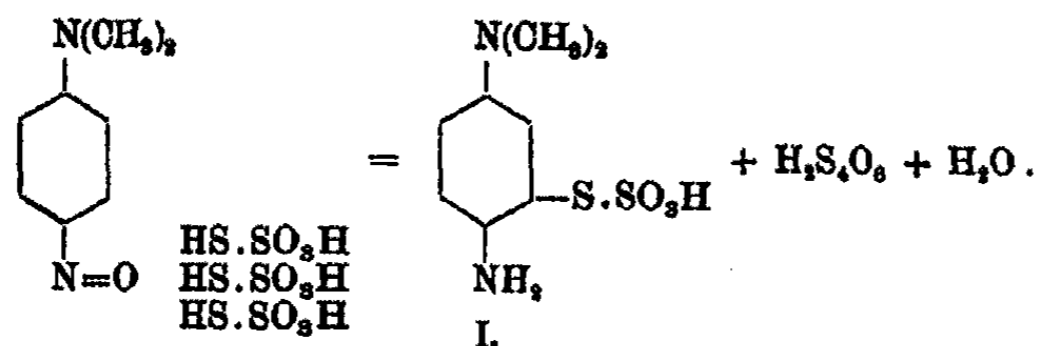
Von

Gustav Heller.

(Nach Versuchen von Johannes Quast und Kurt Blanc.)

(Eingegangen am 25. Juli 1924.)

Seit der grundlegenden Arbeit von Bernthsen¹⁾ über die Methyleneblaugruppe sind die dort beschriebenen organischen Thiosulfonsäuren, deren Hauptvertreter die für die Methyleneblaudarstellung wichtige 1-Amino-4-dimethylamino-2-thiosulfonsäure (I) ist, in der wissenschaftlichen Literatur nicht weiter behandelt worden. Dagegen hat die Technik sich eingehend mit den genannten Säuren beschäftigt und eine neue Darstellungsmethode für die Thiosulfonsäuren gefunden, welche die nach der ursprünglichen Vorschrift zwar gut aber nicht ganz einfach erhältlichen Substanzen sehr bequem darzustellen gestattet.²⁾ Sie besteht darin, daß salzsaure Nitrosobasen mit Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Essigsäure eine Umwandlung im folgenden Sinne erleiden:



Die Ausbeute an kristallisierter Substanz beträgt zwar nur 30—40% der Theorie, doch dürfte die Methode in prä-

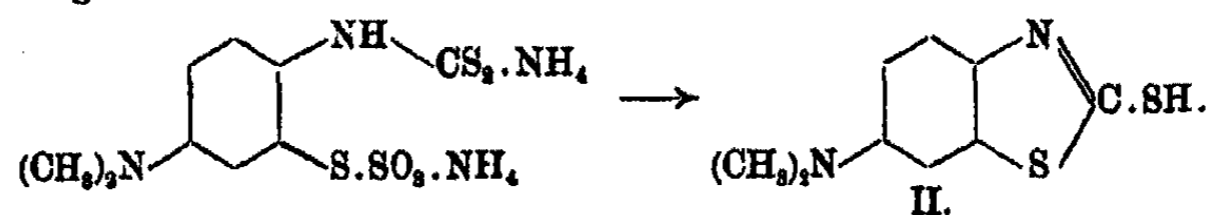
¹⁾ Ann. Chem. 230, 73 (1885); 251, 1 (1889); Ber. 25, 3128 (1892).

²⁾ D.B.P. 84849; Compt. rend. 133, 1216 (1901).

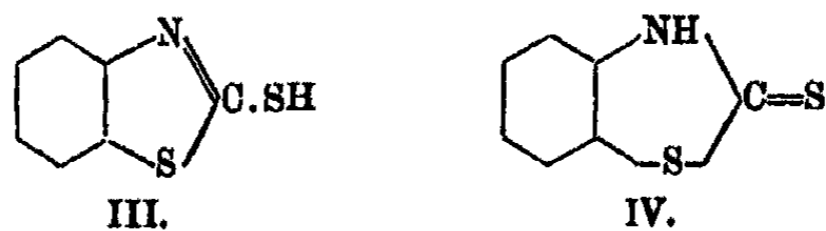
parativer Hinsicht dem alten Verfahren vorzuziehen sein. Es gelingt auch leicht, aus Nitrosodiäthylanilin die entsprechende, schon von Bernthsen beschriebene Thiosulfonsäure herzustellen, ferner aus Äthyl-*o*-toluidin über die von O. Fischer und Hepp¹⁾ dargestellte Nitrosoverbindung die 1-Amino-5-methyl-4-äthylanilin-2-thiosulfonsäure.²⁾

Bei der Behandlung der Säuren mit 1 Mol. Dimethylsulfat in soda-alkalischer Lösung werden fast ausschließlich die Thiosulfonsäureester erhalten, bei der Diäthylverbindung hatte sich nebenher in geringer Menge eine alkylierte Säure gebildet.

Läßt man die Aminodimethylanilinthiosulfonsäure mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff stehen, so bildet sich primär das Losanitschsche Salz³⁾, welches dann unter Abspaltung von SO₂ und S in 5-Dimethylamino-1-mercaptobenzothiazol übergeht:



Die Substanz ist ein Derivat des von A. W. Hofmann⁴⁾ aus *o*-Aminothiophenol und Schwefelkohlenstoff erhaltenen Mercaptobenzothiazols (III), mit dem es in seinen Eigenschaften



große Ähnlichkeit zeigt. Mit Wasserstoffsperoxyd ließ sich das Mercaptan zum Disulfid oxydieren, einer roten, krystallisierten Substanz, welche bei der Reduktion das Thiazol zurückliefert. Diese Verbindung ist tautomer im Sinne der Formeln III und IV, was sich bei der Alkylierung kundgab. Aus dem Alkalisalz entstand mit Jodmethyl das Jodmethylat

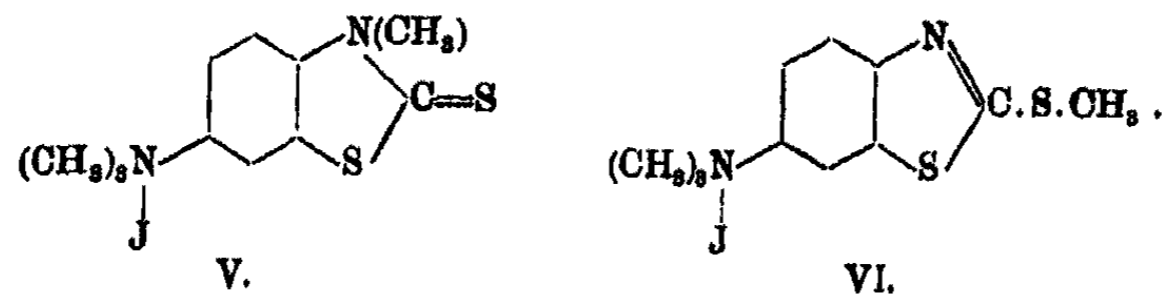
¹⁾ Ann. Chem. 286, 163 (1895).

²⁾ Ber. 25, 1614 (1892).

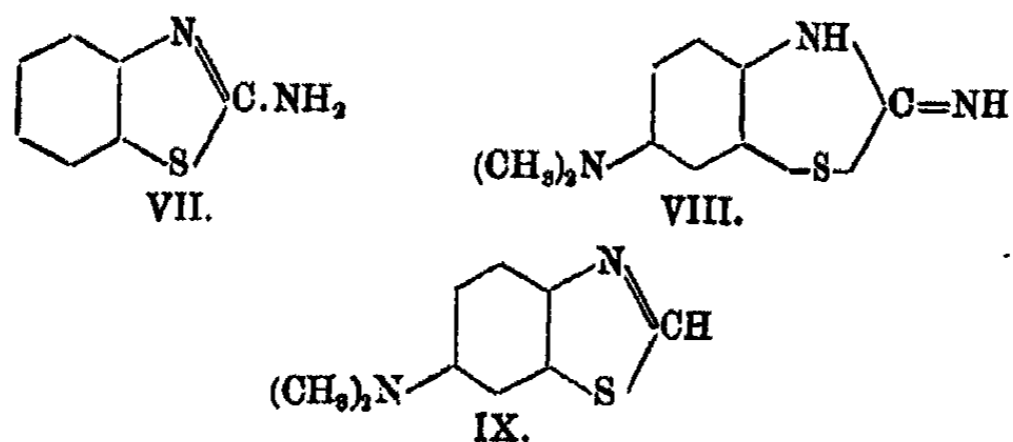
³⁾ Ber. 24, 3021 (1891); dies. Journ. [2] 65, 365 (1902).

⁴⁾ Ber. 20, 1789 (1887).

des N-Alkyläthers V, aus dem Silbersalz dagegen das Jodmethylat des S-Alkyläthers VI.



Während nach A. W. Hofmann aus o-Aminophenylmercaptan und Blausäure Benzothiazol und Ammoniak entsteht, bildet sich durch Einwirkung von Cyankalium auf die Aminodimethylanilinthiosulfonsäure das Derivat des 1-Aminobenzothiazols VII, welches durch elektrolitische Reduktion von o-Nitrorhodanbenzol von Fichter und Beck¹⁾ dargestellt



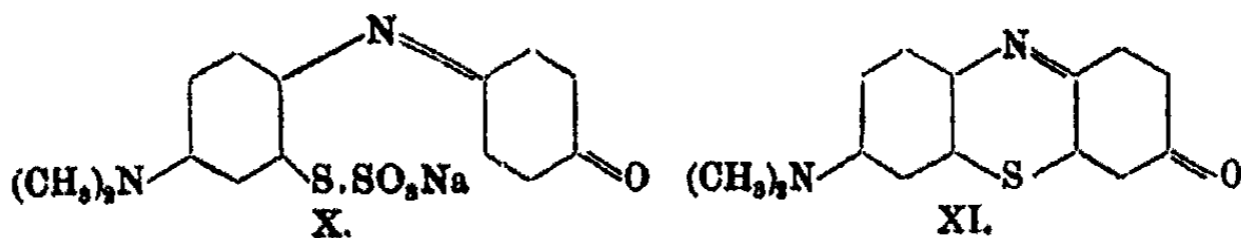
worden ist; es wird als schwach basisch beschrieben. Die hier erhaltene Verbindung ist die desmotrope Iminform VIII, denn sie gibt mit salpetriger Säure ein nicht krystallisierendes Nitrosamin. Auffallend ist die Beständigkeit gegen Salzsäure bis 170°, was vielleicht durch Umlagerung in die tautomere Form zu erklären ist.

Die Aminodimethylanilinthiosulfonsäure ließ sich nicht mit Acylchloriden oder Essigsäureanhydrid kondensieren, dagegen gelang es, mittels Ameisensäure das 5-Dimethylaminobenzothiazol IX, ein Derivat des A. W. Hofmannschen Methenylaminophenylmercaptans, darzustellen.

Mit Phenol kann die Dimethylanilinthiosulfonsäure in alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur leicht mittels Natriumhypochlorit zu einer Thiosulfonsäure des Phenolblaus

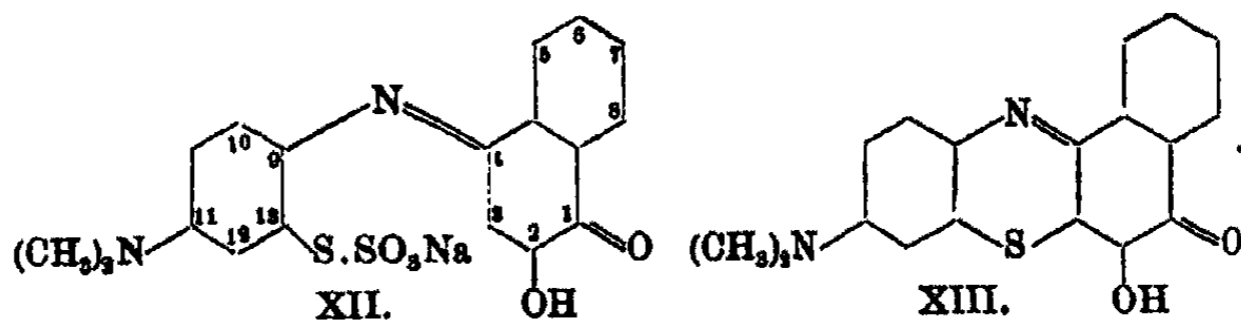
¹⁾ Ber. 44, 3688 (1911).

von der Formel X oxydiert werden, welche sehr gut krystallisiert und mit Anilin in essigsaurer Lösung ein krystallisiertes



Anilinderivat gab. Auch das entsprechende Indophenol aus *m*-Chlorphenol war gut darstellbar. Bei ersterer Verbindung trat beim Stehen in ätzalkalischer Lösung von selbst Ring-schluß zum 9-Dimethylamino-3-oxythiazim XI, dem Dimethylthionolin von Bernthsen¹⁾, ein.

Von großem Interesse ist eine Anwendung, welche die Aminodimethylanilinthiosulfonsäure nach patentiertem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Bayer²⁾ gefunden hat. Sein wesentlicher Inhalt ist der, daß die Säure sich mit 1,2-naphtochinon-4-sulfosäurem Salz, welches bekanntlich leicht mit Basen reagiert, zu einem Thiazinfarbstoff vereinigt, welcher den Namen Brillantalizarinblau führt. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen; zunächst bildet sich in der Kälte ein Indophenol von folgender Struktur XII, welches beim Erwärmen den Ring schließt, XIII.



Das Zwischenprodukt ist besonders leicht isolierbar, wenn man die 4,6-Disulfosäure des 1,2-Naphtochinons heranzieht. Es scheidet sich bei Zimmertemperatur ein Krystallbrei des Indophenols ab. In der Wärme erfolgt ebenfalls Bildung eines Thiazims, welches wegen seiner Wasserlöslichkeit die färbenden Eigenschaften der Farbstoffgruppe in ausgezeichnetem Maße zeigt. Es sind einerseits basische Farbstoffe, haben andererseits aber auch ausgesprochene Verwandtschaft zu Metallbeizen und geben auf Chrombeize ein sehr schönes Blau. Die

¹⁾ Ann. Chem. 230, 171 (1885).

²⁾ D.R.P. 83046, 84849.

Diäthylanilinthiosulfonsäure ließ sich gleichfalls mit 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure zu dem entsprechenden Thiazin vereinigen, wobei das Zwischenprodukt zu beobachten war.

Eine andere durch Patente bekannt gewordene Methode zur Darstellung von Thiosulfonsäuren besteht in der Einwirkung von Natriumthiosulfat und Essigsäure auf Chinone. Aus Benzochinon¹⁾ läßt sich so Hydrochinonthiosulfonsäure erhalten, welche sich zur Chinonthiosulfonsäure oxydieren läßt. Ihre Reaktionsfähigkeit gegen Basen führte aber nicht zur Bildung von einfachen Derivaten. β -Naphtochinon²⁾ gibt nach diesem Verfahren eine 1,2-Dioxynaphtalinthiosulfonsäure, welche sich durch salpetrige Säure zur 1,2-Naphtochinonthiosulfonsäure oxydieren ließ. Die Stellung der Thiosulfonsäuregruppe als in 4 befindlich konnte dadurch erwiesen werden, daß die Verbindung mit Anilin in das bekannte Anilidonaphtochinon überging. Mit Amidodimethylanilinthiosulfonsäure wurde dasselbe Brillantalizarinblau gewonnen, wie aus 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure.

Es fand sich weiter, daß auch α -Naphtochinon sich nach derselben Methode in eine 1,4-Dioxynaphtalinthiosulfonsäure überführen ließ, die mit Ferricyankalium zur α -Naphtochinonthiosulfonsäure oxydiert wurde. Daß die schwefelhaltige Gruppe im Chinonkern steht, ergibt sich aus der Überführung in p-Toluidinonaphtochinon.

Beschreibung der Versuche.

1-Amino-4-N-dimethylanilin-2-thiosulfonsäure (I).

18,7 g frisch bereitetes salzsaures Nitrosodimethylanilin wurde mit der zehnfachen Menge Wasser und 20 g Eisessig unter Erwärmen gelöst, wieder abgekühlt³⁾ und auf einmal 75 g Natriumthiosulfat in 150 g Wasser zugegeben. Wenn nach einiger Zeit Aufhellung eintritt, leitet man durch Reiben die Krystallisation ein und filtriert, sobald die Abscheidung in der Kälte nicht mehr zunimmt. Von selbst erfolgt die Krystallisation meist erst nach längerer Zeit und man erhält dann eine

¹⁾ D.R.P. 175 070.

²⁾ D.R.P. 71 814.

³⁾ Man kann jetzt auch mit Natriumacetat teilweise oder ganz abstumpfen, ohne daß die Ausbeute erheblich wächst.

blau gefärbte Säure, die aus Soda und Essigsäure umgelöst werden muß. Die Ausbeute beträgt 30—40% der Theorie. Schmp. 194—195° unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge wurden keine krystallisierten Substanzen erhalten.

0,121 g gaben 12,5 ccm N bei 22,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_5N_2S_2$:	Gefunden:
N	11,65 %.
11,8	

1-Amino-4-dimethylanilin-2-thiosulfonsäure-methylester.

1 g Säure wurde in 10 Tln. Wasser und 2 g Soda gelöst und 1 Mol. Dimethylsulfat zutropft. Beim Umschütteln löste es sich und der Ester schied sich in grünlichen Krystallen ab. Die Substanz ist in Alkali nicht löslich, leicht in verdünnten Säuren. In organischen Lösungsmitteln im allgemeinen schwer löslich, krystallisierte sie aus 50 Prozent. Essigsäure in fast farblosen Prismen vom Schmp. 236—238°. Andere Methylierungsprodukte waren nicht in erheblichem Maße gebildet.

5-Dimethylamino-1-mercaptobenzothiazol (II).

15 g Thiosulfonsäure wurden in 15 g 20 Prozent. Ammoniak gelöst, etwas Wasser und 4,5 g Schwefelkohlenstoff zugefügt. Beim Durchschütteln tritt unter Erwärmung nach einiger Zeit Reaktion ein; nach Zugabe von 10 g Alkohol wurde über Nacht stehen gelassen. Nach Verjagen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade wurde der entstandene Krystallbrei abfiltriert, mit Alkohol verrieben und dann mit Äther, bis dieser nur schwach gefärbt ablief. Ausbeute 9 g. Die Substanz wird jetzt in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure wieder gefällt und aus Benzol krystallisiert. Vorteilhafter noch ist es, das Rohprodukt in verdünnter Salzsäure durch Erwärmen zu lösen, das im Filtrate sich ausscheidende Salz mit verdünnter Natronlauge aufzunehmen, wobei ein blauer Farbstoff zurückbleibt und mit Essigsäure oder Kohlensäure wieder zu fällen. Die Verbindung bildet seidenglänzende gelbe Nadeln, welche bei 230° unter Braunfärbung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester, schwer in Äther, ist amphoter und gibt krystallisierte farblose Salze mit

Mineralsäuren. Die salzsaure Lösung zeigt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit eine blauviolette Färbung. Die alkoholische Lösung gibt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen grüngelben, amorphen, lichtempfindlichen Niederschlag; auch Bleiacetat, Kupfersulfat und Quecksilberchlorid fallen gelbe Salze; im letzteren Falle wird dasselbe beim Stehen rot und krystallinisch.

0,1494 g gaben 0,288 g CO₂ und 0,065 g H₂O.
 0,1384 g „ 15,4 ccm N bei 14,5° und 758 mm.
 0,1212 g „ 0,2694 g BaSO₄.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ N ₂ S ₂ :		Gefunden:
C	51,48	51,66 %
H	4,75	4,87 „
N	13,33	13,68 „
S	30,48	30,41 „

0,116 g, 0,147 g in 15 g Aceton gaben 0,068°, 0,08° Siedepunkts-
 erhöhung.

Berechnet:		Gefunden:	
Mol.-Gew.	210	202	208.

Die Verbindung zeigt keine Senfölkreaktionen, sie wird durch Alkohol, Ammoniak, Anilin nicht verändert, ebenso nicht durch gelbes Quecksilberoxyd und Bleicarbonat; von Reduktionsmitteln wird sie nicht angegriffen und läßt sich auch nicht verseifen. In salzsaurer Lösung gibt Natriumnitrit einen gelb-roten Niederschlag, der sich in Natronlauge rotviolett löst und ein krystallisiertes gelbes Salz bildet, welches mit Wasser dissoziiert.

Benzoylverbindung.

0,6 g des Thiazols wurden in alkalischer Lösung benzoyliert, wobei die Benzoylverbindung sich ausscheidet und allmählich erhärtet. Aus 80 Prozent Alkohol erhält man feine goldgelbe Nadeln. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, Essigester, schmilzt bei 119—120° und bildet ein farbloses saures Salz, welches leicht dissoziiert.

0,1859 g gaben 0,3030 g CO₂ und 0,0533 g H₂O.
 0,1479 g „ 11,4 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ ON ₂ S ₂ :		Gefunden:
C	61,15	60,81 %
H	4,46	4,55 „
N	8,9	9,06 „

Durch Benzoylieren in Pyridin wird dieselbe Substanz erhalten; mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entstand kein Acetylderivat.

**Tautomerie des Dimethylaminomercaptobenzo-
thiazols. N-Methyläther (V).**

Das Kaliumsalz des Thiazols wird durch Erwärmen der Verbindung mit alkoholischer Kalilauge beim Erkalten in farblosen, etwas violettstichigen Nadelchen erhalten.

0,7 g derselben wurden mit 4 g Jodmethyl im Rohr $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von Jodkalium mit einigen Tropfen Wasser versetzt, filtriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 187° (unter Zersetzung). Die wäßrige Lösung der Substanz gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, was auf die Bildung eines Jodmethylats der Formel V hinweist.

0,070 g gaben 4,7 ccm N bei $17,5^{\circ}$ und 759 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}N_3S_2J$:	Gefunden:
N	7,86 %.
7,6	

S-Methyläther (VI).

Das Thiazol wird in Ammoniak unter Erwärmen gelöst und in der Siedehitze ammoniakalische Silberlösung zugegeben; der amorphe Niederschlag wird heiß abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Reaktion mit Jodmethyl beginnt schon in der Kälte und wird im Rohr bei 100° vollendet. Man löst das Methylderivat mit heißem Wasser heraus, dampft ein und krystallisiert die sich ausscheidenden farblosen Nadeln aus Methylalkohol um, worin die Substanz schwerer löslich ist als die isomere und sich in rosettenförmigen Krystallaggregaten vom Schmp. 205° abscheidet. Sie ist ebenfalls ein Jodmethylat.

0,0596 g gaben 4,05 ccm N bei $17,5^{\circ}$ und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}N_3S_2J$:	Gefunden:
N	7,85 %.
7,6	

Bis-(Dimethylaminobenzothiazol)-disulfid.

Die Oxydation erfolgt am glattesten durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die alkoholische oder salzsaure

Lösung¹⁾ des Mercaptans; man erhält so das Disulfid als rote, krystallinische Substanz. Leicht löslich in heißem Benzol, schwerer in Alkohol, woraus rote Krystalle vom Schmp. 161° sich ausscheiden. Aus Benzol und Ligroin entstehen gut ausgebildete, spindelförmige Krystalle.

0,1809 g gaben 15,85 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ S ₄ N ₄ :		Gefunden:
N	13,4	13,56 %.

Die Substanz bildet ein farbloses, salzsaures Salz, welches in mineralaurer Lösung beim Erwärmen mit Zink in das Mercaptan zurückgeführt wird, das auf Zusatz von Natriumacetat sich abscheidet.

5-Dimethylamino-1-iminobenzothiazol (VIII).

1 g Aminodimethylanilinthiosulfonsäure wurde in 10 g Wasser und 1,2 g calc. Soda gelöst und 0,3 g Cyankalium in wenig Wasser zugegeben. Beim Umrühren scheiden sich bald gelbbraune krystallinische Flocken ab. Die Ausbeute wird verbessert, wenn die Thiosulfonsäure in wenig Wasser suspendiert und die konzentrierte Cyankaliumlösung zugegeben wird. Die Substanz scheidet sich als Öl ab, welches bald erstarrt. Ausbeute 50% der Theorie. Man erhält aus alkoholhaltigem Wasser schwach gefärbte Nadelchen vom Schmp. 176—177°.

0,1378 g gaben 0,2838 g CO₂ und 0,0712 g H₂O.

0,099 g „ 18,95 ccm N bei 15° und 751 mm.

Berechnet für C ₉ H ₁₁ N ₃ S:		Gefunden:
C	55,96	56,17 %
H	5,70	5,78 „
N	21,80	22,12 „

Die Verbindung wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure selbst bei 175° nicht gespalten, auch von Zink und Salzsäure nicht reduziert. Die chlorwasserstoffsäure Lösung gibt auf Zusatz von Nitrit ein rotes, amorphes Produkt, welches ein Nitrosamin zu sein scheint und mit alkalischer β-Naphtol-lösung nicht kuppelt.

¹⁾ Bei zu weitgehender Oxydation erhält man einen blauvioletten Farbstoff.

Benzoylverbindung.

Entsteht in Pyridinlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid, wobei nur ein Acylrest eintritt. Die mit verdünnter Säure isolierte Substanz erhärtet allmählich und krystallisiert aus Alkohol in grüngelben Nadeln. Schmp. 218—219° unter Dunkelfärbung.

0,1186 g gaben 18,95 ccm N bei 15° und 749 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}ON_2S$:		Gefunden:
N	14,1	14,88 %.

5-Dimethylaminobenzothiazol (IX).

1 g Thiosulfonsäure wurde mit überschüssiger 80 prozent. Ameisensäure 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der schmutzig blauen Lösung fällt Soda die krystallinische Base aus. Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus viel heißem Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 79°. Konzentrierte Säuren lösen leicht.

0,105 g gaben 14,25 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2S$:		Gefunden:
N	15,73	15,78 %.

3-Dimethylaminoindophenol-1-thiosulfonsaures Natrium (X). (Phenolblauthiosulfonsaures Natrium.)

3 g Thiosulfonsäure wurden in 37 ccm Wasser und 3,5 g Soda gelöst, 1,1 g Phenol in 40 ccm Wasser, 2 g Natriumacetat zugefügt und 2 Mol einer etwa 4 prozent. Natriumhypochloritlösung bei 0° zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rein blau und scheidet allmählich das Natriumsalz des Indophenols als grünlichen Krystallbrei ab. Zur Reinigung wurde die Substanz mit Äther ausgezogen, dann in Wasser gelöst und mit Natriumacetat ausgesalzen, wobei sie sich in grünlichen Nadeln abscheidet. Es wurde mit verdünnter Natriumacetatlösung und 50 prozent. Alkohol nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,164 g gaben 10,95 ccm N bei 28° und 754 mm.

0,114 g „ 0,0226 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4N_2S_2Na$:		Gefunden:
N	7,78	7,60 %
Na	6,4	6,48 „

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes scheidet das freie Indophenol auf Zugabe von wenig Essigsäure in rötlichen Nadeln ab, welche von Mineralsäuren leicht gespalten werden.

0,153 g gaben 10,4 ccm N bei 18,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4N_2S_2$:	Gefunden:
N 8,28	7,94 %.

9-Dimethylaminophenthiazon (Dimethylthionolin) (XI).

Das indophenolthiosulfonsaure Salz ist an und für sich in wäßriger Lösung beständig, verändert sich aber auf Zusatz von Alkali. 2 g Natriumsalz wurden in Wasser gelöst und mit 20 Prozent. Natronlauge versetzt, bis das Salz anfing, sich auszuscheiden. Schon nach kurzer Zeit ging die Farbe über Violett nach Rotviolett hin, zugleich trat der Geruch nach Dialkylamin auf. Nach 3 Tagen wurde der entstandene dunkle Niederschlag filtriert und mit Wasser gewaschen. Die alkoholische Lösung der Substanz schied nach dem Konzentrieren auf $\frac{1}{4}$ grünliche Nadeln ab, welche durch Krystallisation aus Benzol gereinigt wurden. Auch hier ist Einengen der Lösung notwendig. Die Eigenschaften entsprechen den Angaben von Bernthsen, doch beobachteten wir in Benzollösung blaue Fluorescenz der roten Lösung, in Wasser dagegen nicht. Alkohol löst violett mit bräunlicher, Chloroform feuerrot mit blauer Fluorescenz. Ligroin löst schwer mit scharlachroter Farbe.

0,050 g gaben 4,85 ccm N bei 27° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2S$:	Gefunden:
N 10,94	10,91 %.

Aus der alkalischen Mutterlauge fällt auf Zusatz von Essigsäure Thionol aus, welches die Eigenschaften der von Bernthsen beschriebenen Verbindung zeigte, aber nicht krystallisiert erhalten wurde.

3-Dimethylamino-3'-chlorindophenol-1-thiosulfonsaures Natrium.

Die Indophenolbildung aus der Thiosulfonsäure unter Verwendung von m-Chlorphenol statt Phenol verlief in derselben

Weise und die Substanz schied sich in grünlichen Krystallen ab, welche sich aus Wasser umkrystallisieren ließen.

0,1575 g gaben 9,6 ccm N bei 20° und 748 mm.

0,4819 g „ 0,0759 g Na₂SO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ O ₄ N ₂ S ₂ ClNa:		Gefunden:
N	7,1	6,99 %
Na	5,88	5,69 „

Essigsäure fällt aus der alkalischen Lösung die freie Verbindung in rötlichen Nadeln. Ein Ringschluß durch Alkali ließ sich nicht herbeiführen.

9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxo-benzonaphtoparathiazim. (Brillantalarinblau) (XIII).

1 g Thiosulfonsäure wurde mit 20 Prozent Soda gelöst und 0,96 g mit wenig Wasser verriebenes 2-naphtochinon-4-sulfosaures Kalium zugegeben; die entstandene braunrote Flüssigkeit schied beim Stehen geringe Mengen eines Zwischenproduktes ab und wurde dann auf dem Wasserbade 2—3 Stunden erhitzt, wobei ein blauvioletter Körper in Nadelchen auskrystallisierte. Ausbeute 0,9 g. Die Substanz löst sich sehr schwer blauviolett in Alkohol, carmoisinrot in Benzol, Essigester, etwas leichter in Eisessig mit blauer Farbe, in Xylol blutrot. Aus Benzol krystallisieren feine Nadeln. Konzentrierte Mineralsäuren lösen grün. Die filtrierte Lösung in konzentrierter Salzsäure scheidet nach Verdünnen mit viel Wasser die Substanz in violett-schwarzen Flocken ab. Aus der heißen salzsauren Lösung krystallisiert das salzsaure Salz in blaß rosaroten Nadeln aus, welche leicht dissoziieren. Die Substanz löst sich bei Vermeidung jeden Überschusses auch in verdünntem Alkali mit blauer Farbe. Bei 160° beginnt die Verbindung zu sintern und zersetzt sich bei 305—308° unter Aufblähen.

0,1624 g gaben 0,397 g CO₂ und 0,065 g H₂O.

0,1136 g „ 8,5 ccm N bei 16,5° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ S:		Gefunden:
C	67,08	66,67 %
H	4,85	4,66 „
N	8,7	8,68 „

Die warme Lösung in konzentrierter Salzsäure gibt mit Zinnchlorür eine Leukoverbindung, welche beim Erkalten sich

ausscheidet. Die Lösung derselben in Natronlauge nimmt aus der Luft Sauerstoff auf unter Blaufärbung und Abscheidung des Farbstoffes in krystallinischer Form.

11-Dimethylamino-2-oxindonaphtol-6-sulfosaures Kalium-13-thiosulfonsaures Kalium (XII).

2 g Thiosulfonsäure wurden mit 1 g Kaliumcarbonat in 20 ccm Wasser gelöst und 3,2 g 1,2-naphtochinon-4,6-disulfonsaures Kalium in 32 ccm Wasser hinzugegeben. Es trat zunächst Verfärbung nach Dunkelgrün ein, dann Abscheidung des krystallisierten Indophenols. Am anderen Tage wurde filtriert und mit Chlorkaliumlösung nachgewaschen; die Substanz wurde in Wasser von 80° gelöst, wovon sie mit rotvioletter, etwas braunstichiger Farbe aufgenommen wird. Beim Erkalten krystallisierte die Verbindung in hellblauen Nadeln. Ausbeute 2 g. Alkalien lösen rotbraun, Säuren gelb; beim Erhitzen erfolgt Entfärbung unter Spaltung. Der Ringschluß erfolgt durch Erhitzen mit Alkalien.

0,162 g gaben 8,9 ccm N bei 20° und 761 mm.

0,1524 g „ 0,0466 g K_2SO_4 .

0,1557 g „ 0,1956 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_5N_2S_2K_2$:		Gefunden:
N	5,0	4,86 %
K	13,95	13,72 „
S	17,17	17,25 „

9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxo-naphtoparathiazim-2-sulfosaures Kalium.

3,7 g Thiosulfonsäure wurden in 37 ccm Wasser und 4 g Kaliumcarbonat gelöst und 6 g 1,2-naphtochinon-4,6-disulfonsaures Kalium in 120 ccm Wasser zugefügt. Nach eintägigem Stehen wird auf dem Wasserbade erhitzt, worauf sich das Indophenol löst, während sich der Farbstoff bald abzuscheiden beginnt. Nach 6 stündigem Erhitzen wurde die Substanz abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 3,5 g. Sie löst sich in viel heißem Wasser mit blauvioletter Farbe und wird durch Zusatz von etwas Chlorkalium in blauen Flocken abgeschieden. Bei längerem Erhitzen der wäßrigen Lösung erfolgt Dissoziation. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelb.

0,1242 g gaben 0,0242 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_5N_2S_2K$:
K 8,88

Gefunden:
8,74 %.

Der freie Farbstoff läßt sich aus der wäßrigen Lösung des Salzes mit Säure ausfällen; er ist schwarzviolett, löst sich in viel heißem Wasser blauviolett und scheidet sich in Nadelchen beim Stehen ab. Von sehr verdünntem Alkali ohne Überschuß wird er gelöst.

0,1622 g gaben 9,8 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_5N_2S_2$:
N 7,0

Gefunden:
6,94 %.

1-Amino-4-diäthylanilin-2-thiosulfonsäure.

Die Darstellung aus salzsaurem Nitrosodiäthylanilin geschieht in derselben Weise, wie die der dimethylierten Säure. Man stumpft die Lösung der Nitrosobase mit Natriumacetat bis zur beginnenden Abscheidung ab und gibt die konzentrierte Thiosulfatlösung auf einmal zu. Die Entfärbung tritt langsam ein und die Abscheidung der Säure wird durch Reiben beschleunigt. Sie wird eventuell durch Umlösen aus Soda und Essigsäure gereinigt und zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Verbindung ist gegen Oxydation beständiger als die homologe Substanz und schmilzt bei 228—230° unter Zersetzung. Ausbeute 25% der Theorie.

0,1198 g gaben 10,55 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N_2S_2$:
N 10,14

Gefunden:
10,14 %.

Veresterung.

Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung bildet sich, wie bei der Aminodimethylanilinthiosulfonsäure, der Ester der Thiosulfonsäure, welcher nach wiederholter Krystallisation aus Methylalkohol bei 199° unter Gasentwicklung schmilzt.

0,0884 g gaben 6,9 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3S_2N_2$:
N 9,65

Gefunden:
9,54 %.

Wird das alkalische Filtrat des Esters angesäuert, so scheidet sich nach einigem Stehen in geringer Menge eine

methylierte Säure ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser nach vorheriger Gelbfärbung bei 189° unter Gasentwicklung schmilzt.

9-Diäthylamino-6-oxy-5-oxo-benzonaphtoparathiazim.

2 g Aminodiäthylanilinthiosulfonsäure wurden in wenig 20 Prozent. Soda unter Erwärmen gelöst und in der Kälte 1,8 g 1,2-naphtochinon-4-sulfosaures Kalium, in wenig Wasser aufgeschlemmt, zugegeben. Es erfolgt Lösung unter Violettfärbung und Abscheidung des Zwischenproduktes (Filtrat A). Es löst sich in Wasser mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Soda bräunlich wird. In der Wärme tritt sehr leicht Kondensation ein, so daß die Verbindung sich nicht umkrystallisieren ließ. Durch Erhitzen des Filtrats A erfolgt, wie durch Erwärmen des Zwischenproduktes mit Alkali, die Kondensation zum Thiazim. Die Substanz schließt sich in ihren Eigenschaften dem Dimethylderivat an, ist aber in organischen Solventien leichter löslich und krystallisiert aus Benzol in grünen Nadeln, welche unter Violettfärbung des Röhrchens gegen 215° sintern.

0,0904 g gaben 6,45 ccm N bei 21° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2N_2S$:	Gefunden:
N 8,0	8,06 %.

1-Amino-5-methyl-4-äthylanilin-2-thiosulfonsäure.

3 g salzsaures Nitroso-o-äthyltoluidin wurde in der achtfachen Menge Wasser und 4 g Eisessig gelöst, mit Natriumacetat versetzt und 12 g Natriumthiosulfat in der doppelten Menge Wasser zugegeben. Die Flüssigkeit hellte sich langsam auf und die Thiosulfonsäure krystallisierte allmählich aus. 0,8 g. Durch Umlösen mit Soda und Essigsäure und Krystallisation aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Prismen vom Schmp. 232° unter Zersetzung.

Hydrochinonthiosulfonsäure.

Die Verbindung wurde nach Angabe der Patentschrift durch Einfließenlassen einer Lösung von Chinon in Eisessig in eine Natriumthiosulfatlösung erhalten. Nach Zugabe von

Chlorkalium schied sich das Kaliumsalz aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln bildet. In alkalischer Lösung erfolgt Gelbfärbung durch Oxydation.

0,1974 g	gaben	0,8515 g	BaSO ₄ .		
0,1385 g	„	0,045 g	K ₂ SO ₄ .		
Berechnet für C ₆ H ₂ O ₆ S ₂ K:				Gefunden:	
S		24,68		24,46 %	
K		15,04		15,12 „	

Chinonthiosulfonsäure.

Man erhält das Kaliumsalz der Säure durch Zusatz von Kaliumbichromat und Schwefelsäure zur wäßrigen Lösung der Hydrochinonthiosulfonsäure; es scheidet sich in gelben Nadeln ab.

0,3108 g	gaben	0,1065 g	K ₂ SO ₄ .		
Berechnet für C ₆ H ₂ O ₆ S ₂ K:				Gefunden:	
K		15,18		15,87 %	

Die wäßrige Lösung der Substanz färbt sich mit wenig Anilin rot, mit mehr gelb unter Abscheidung eines amorphen, gelben Körpers. Er löste sich in verdünnter Natronlauge braun, in konzentrierter Schwefelsäure violett, ließ sich aber nicht krystallisiert erhalten.

Auch die Hydrochinontetrathiosulfonsäure konnte nach der Patentschrift dargestellt werden; eine Oxydation derselben durchzuführen, gelang nicht.

1,2-Dioxynaphtalin-4-thiosulfonsäure.

2,5 g β -Naphtochinon, welches aus Orange II über das Amido-2-naphtol dargestellt war, wurde in 15 ccm Wasser eingetragen und mit 5 g Natriumthiosulfat in 20 ccm Wasser verührt. Auf Zugabe von 8 ccm 20 Prozent. Essigsäure ging der größte Teil in Lösung. Die Thiosulfonsäure ließ sich durch festes Chlorkalium als Salz abscheiden, welches aus heißem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure umkrystallisiert wurde.

0,3571 g	gaben	0,5386 g	BaSO ₄ .		
0,3968 g	gaben	0,1108 g	K ₂ SO ₄ .		
Berechnet für C ₁₀ H ₇ O ₆ S ₂ K:				Gefunden:	
S		20,87		20,72 %	
K		12,6		12,53 „	

1,2-Naphtochinon-4-thiosulfonsäure.

1 g 1,2-Dioxynaphtalin-4-thiosulfonsäure wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 1 g Essigsäure und 0,8 g Kaliumnitrit in wenig Wasser zugegeben. Unter Gasentwicklung erfolgt die Oxydation zur Naphtochinonthiosulfonsäure, deren Kaliumsalz sich in gelben Nadeln abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Wasser von 60° ließ sich die Verbindung reinigen. Wenig löslich in Alkohol mit gelber Farbe.

0,1918 g gaben	0,054 g K_2SO_4 .	
0,1837 g "	0,2786 g $BaSO_4$.	
Berechnet für $C_{10}H_6O_2S_2K$:		Gefunden:
K	12,68	12,66 %
S	20,8	20,83 %

Durch Erhitzen des Salzes mit Wasser über 70° scheidet sich eine in Wasser und organischen Solventien unlösliche Substanz ab. Bemerkenswerterweise wird die Thiosulfonsäuregruppe in 4 genau so leicht gegen basische Reste ausgetauscht, wie die Sulfogruppe. Wird die konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes mit Anilin geschüttelt, so scheidet sich das bekannte 4-Anilino- β -naphtochinon ab, welches aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 243° zeigt (N: ber. 5,62, gef. 5,68 %). Mit p-Amindimethylanilinthiosulfonsäure bildet die Naphtochinonthiosulfonsäure Brillantalarinblau wie die Naphtochinon-sulfosäure.

1,4-Dioxynaphtalin-2-thiosulfonsäure.

5 g α -Naphtochinon wurden mit 30 ccm 50 Prozent. Alkohol verrieben, 20 g Natriumthiosulfat in 40 g Wasser und 10 ccm 50 Prozent. Essigsäure zugegeben, worauf das Chinon bald in Lösung ging. Nach Zusatz von etwas schwefliger Säure wurde filtriert und durch Zusatz von Chlorkalium das Kaliumsalz der entstandenen 1,4-Dioxynaphtalin-2-thiosulfonsäure ausgesalzen. Es wird filtriert, mit Chlorkalium, Alkohol und Äther gewaschen.

0,2418 g gaben	0,0885 g K_2SO_4 .	
Berechnet für $C_{10}H_6O_2S_2K$:		Gefunden:
K	12,6	12,74 %

Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim längeren Stehen, rasch beim Erwärmen unter Abscheidung einer grünen, amorphen Substanz. Sie wird durch Alkali violettrot gefärbt.

1,4-Naphtochinon-2-thiosulfonsäure.

2 g 1,2-dioxynaphtalinthiosulfonsaures Kalium wurden in wenig Wasser gelöst und 5 g Kaliumferricyanid in 25 g Wasser zugegeben. Nach vorübergehender Dunkelfärbung schied sich das Oxydationsprodukt in gut ausgebildeten, gelben Prismen aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 80° warmem Wasser wurde es rein erhalten.

0,1868 g gaben 0,2650 g CO₂ und 0,0288 g H₂O.
 0,1877 g „ 0,2078 g BaSO₄.
 0,2275 g „ 0,0634 g K₂SO₄.

Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₂ S ₂ K:		Gefunden:
C	38,93	38,7 %
H	1,63	1,72 „
S	20,8	20,68 „
K	12,68	12,51 „

In Alkohol löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, bei längerem Erhitzen bildet sich eine violette Substanz, die aus Benzol in braunen Nadeln vom Schmp. 290° krystallisierte. Bei Einwirkung von p-Toluidin auf die wäßrige Lösung der Naphtochinonthiosulfonsäure bildet sich p-Toluidinonaphtochinon vom Schmp. 200°. Bei der Reduktion entwickelt sich Schwefelwasserstoff; nach dem Erkalten der farblosen Lösung schieden sich gelbliche Nadeln ab, welche bei 134° schmolzen, sich in Alkali rot lösen und noch schwefelhaltig sind.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest.

Die Synthese des Divarins.

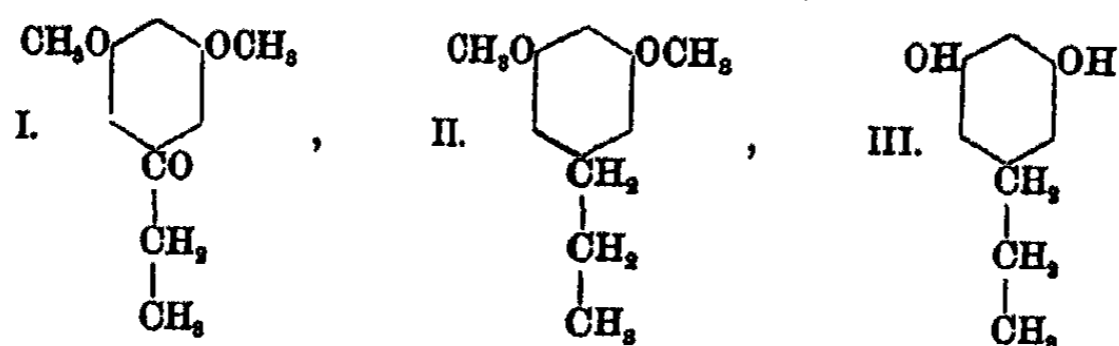
Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 20. Juni 1924.)

In dem soeben erschienenen Heft Nr. 6 der Deutschen chem. Gesellschaft veröffentlichten Abhandlung von A. Sonn und B. Scheffler¹⁾ veranlaßt mich zu der Veröffentlichung der folgenden, schon vor einiger abgeschlossenen Untersuchung.

Vor zwei Jahren führte ich²⁾ die Synthese des Dimethyldivarins (II) durch und gab später³⁾ eine bequeme Darstellungs-



weise des für diese Synthese nötigen Metadimethoxyphenyl-äthylketons (I) an. Dieses Keton lieferte bei der Reduktion nach der Methode von Clemmensen das 3,5-Dimethoxy-1-propylbenzol (II). Bei der Entalkylierung mittels konzentrierter Jodwasserstoffsäure entsteht daraus das Metadioxypropylbenzol, welches in allen Eigenschaften sich identisch erwies mit dem von Hesse⁴⁾ aus der *Evernia divaricata* isolierten Divarin. Da Hesse diese Konstitutionsformel nur aus

¹⁾ Ber. 57, 959 (1924).

²⁾ Dies. Journ. [2] 103, 391 (1922).

³⁾ Dies. Journ. [2] 107, 108 (1924).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 83, 42 (1911).

dem analytischen Befunde und aus der Ähnlichkeit dieser Verbindung mit dem Orcin ableitete, so ist erst durch diese Synthese die Konstitution des Divarins als 3,5-Dioxy-1-propylbenzol erwiesen.

Experimenteller Teil.

3,5-Dimethoxy-1-propylbenzol.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige 3,5-Dimethoxyphenyl-1-äthylketon wurde nach der früher angegebenen Weise¹⁾ dargestellt.

86,9 g Keton wurden mit 185 g amalgamiertem Zink versetzt und mit 560 ccm Salzsäure (1 Teil konzentrierte Salzsäure + 1 Teil Wasser) 8 Stunden lang im kräftigen Sieden erhalten. Während der Reaktion wurden noch 280 g konzentrierte Salzsäure nach und nach hinzugefügt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde öfter mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion als farbloses Öl bei 126—127° bei 10 mm überging.²⁾ Ausbeute 12 g.

0,1268 g gaben 0,3425 g CO₂ und 0,1028 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:
C	78,88	78,66 %
H	8,88	9,00 „

3,5-Dioxy-1-propylbenzol (Divarin).

Die Entalkylierung wird am zweckmäßigsten mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure wie folgt ausgeführt:

3 g 3,5-Dimethoxy-1-propylbenzol wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, erwärmt, mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) versetzt und 5 Stunden lang im Sieden erhalten. Nachdem wurde die Lösung mit Wasser versetzt und mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Die Reaktionsmasse wurde hierauf mit Äther ausgezogen, die Lösung mit Bisulfitlösung gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

Abdestillieren des Lösungsmittels erstarrt bald die Reaktionsmasse zu Nadeln. Dieselbe wird auf Tonteller getrocknet, dann aus Benzol und Petroläther unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Das Divarin krystallisiert in farblosen Nadeln, die Krystallbenzol enthalten, das bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure entweicht. Ausbeute 1,2 g. Die Substanz schmilzt bei 83—84° und besitzt die von Hesse angegebenen Eigenschaften.

0,1489 g gaben 0,8880 g CO₂ und 0,1087 g H₂O.

Berechnet für C₉H₁₂O₂:

C 71,05
H 7,89

Gefunden:

71,05 %
8,10 „

Über normales und basisches Kupfersulfat.

Von

A. Krüger.

(Eingegangen am 12. August 1924.)

Im Jahre 1865 fand Casselmann¹⁾, daß sich beim Vermischen siedend heißer Lösungen von schwefelsaurem Kupfer und essigsaurem Natron ein unlöslicher Niederschlag abscheidet, welcher, frei von Essigsäure, nur Kupfer und Schwefelsäure in Form eines basischen Salzes enthält. Die gleiche Fällung wurde durch die Alkalisalze der Ameisensäure, Propionsäure und der höheren Homologen erzeugt.²⁾ Damit schien eine neue Methode zum Nachweis dieser Säuren gefunden zu sein, bis durch eine Mitteilung von Hampe³⁾ bekannt wurde, daß sich Kupfersulfatlösungen allein schon beim Kochen trüben. Seitdem ist die Reaktion als Nachweismethode in Vergessenheit geraten. Es besteht aber die Möglichkeit, bei Berücksichtigung beider Tatsachen das Verfahren so zu gestalten, daß es zur Erkennung der flüchtigen Säuren dienen kann.

Diese analytische Aufgabe war der Anlaß zur Wiederholung der beiden Reaktionen und zur Untersuchung der Salze, welche durch sie entstehen. Da aber aus den Ergebnissen mit Hilfe der sehr lückenhaften Literatur über das Wesen dieser Verbindungen keine volle Klarheit zu erlangen war, so viel aber festzustehen schien, daß chemische Individuen nicht erhalten worden seien, wurde weiterhin versucht, an der Hand der dargestellten Verbindungen die zugrunde liegenden Stammkörper zu ermitteln. Endlich sind in einem dritten Abschnitt noch diejenigen Beobachtungen mitgeteilt worden, welche im Laufe der Arbeit über das Verhalten des Ausgangskörpers für

¹⁾ Z. f. anal. Chem. 4, 24 (1865).

²⁾ Ebenso verhalten sich die Salze der Benzoesäure.

³⁾ Z. für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 21, 268 (1873).

diese Verbindungen: des normalen Kupfersulfats, gemacht worden sind, mit Rücksicht auf seine Darstellung als reines, weder Säure noch Base im Überschuß enthaltendes Salz.

I. Hydrolyse des Kupfersulfats.

A. Bei Gegenwart von essigsaurem Natron.

Casselmann fand in der nach dem angegebenen Verfahren dargestellten und später als „Casselmanns Grün“ bezeichneten Verbindung 67,89% Kupferoxyd und 18,02% Schwefelsäure; er schloß hiernach auf ein Salz von der Formel $8\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet für $8\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
CuO	68,95	67,89%
SO ₃	17,86	18,02 „
H ₂ O	13,69	14,59 „ (Diff.)

Die für Kupferoxyd und Schwefelsäure gefundenen Zahlen weichen also erheblich und in entgegengesetztem Sinne von der Theorie ab, wodurch das geforderte Molekularverhältnis von 4:1 sehr ungünstig beeinflusst wird. Es ist Casselmann nicht gelungen, durch Änderung seiner Versuchsbedingungen eine bessere Übereinstimmung mit der Formel herzustellen. Dies konnte daran liegen, daß er immer mit ziemlich konzentrierten Lösungen arbeitete. Deswegen wurde nach seiner Methode ein Versuch bei größerer Verdünnung und mit einem Überschuß von essigsaurem Natron ausgeführt.

Die Lösungen von 5 g Kupfervitriol und 5 g kryst. essigsaurem Natron wurden auf 1 Liter gebracht und $\frac{1}{2}$ Stunde unter Dampfleinleitung gekocht. Der Niederschlag wurde heiß ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Als Zusammensetzung ergab sich: CuO = 68,36%; SO₃ = 18,10%; H₂O (Diff.) = 13,54%. — Trotz der höheren Zahl für Kupferoxyd kann auch dies Ergebnis wegen der gleichgebliebenen Abweichung im Schwefelsäuregehalt nicht als Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Formel gelten.

B. Hydrolyse des Kupfersulfats für sich.

Es ist bekannt, daß die Hydrolyse der Metallsalze bei gleichbleibender Temperatur mit steigender Verdünnung fort-

schreitet; für das schwefelsaure Kupfer läßt sich dies dadurch erweisen, daß eine gekochte und von dem entstandenen Niederschlage befreite Lösung, stärker verdünnt und nochmals gekocht, eine neue Fällung ergibt. Für den vorliegenden Zweck erschien es nötig, die hierbei obwaltenden Verhältnisse quantitativ zu ermitteln und einerseits die Menge des jeweils ausfallenden Niederschlages, andererseits auch seine Zusammensetzung festzustellen. Die Ergebnisse, auf 100 g angewandtes kristallisiertes Salz berechnet, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Für diese Versuche mußte ein wirklich normales, also der Formel CuSO_4 entsprechendes Präparat zur Verfügung stehen. Über seine Darstellung und Prüfung finden sich ausführliche Angaben im dritten Teil dieser Arbeit.

Angeführt sind die Versuche so, daß die Lösung des Kupfersalzes unter Aufrechterhalten des Volums eine Stunde gekocht und heiß filtriert wurde; der auf gewogenem Filter gesammelte Niederschlag wurde mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen, darauf seine Zusammensetzung ermittelt.

Versuch Nr.	Verdünnung Gramm $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm	Fällung aus 100 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ Gramme	Zusammensetzung		
			% CuO	% SO_3	% H_2O
1	40	0,268	65,91	28,10	10,99
2	20	1,38	65,56	28,20	11,24
3	10	1,90	65,82	28,98	10,25
4	5	1,96	64,76	28,88	11,91
5	2	2,51	66,18	28,18	10,64
6	1,25	1,89	67,76	21,18	11,11
7	0,70	1,94	68,24	19,67	12,09
8	0,125	1,90	—	—	—
9	0,08	1,88	—	—	—
10	0,06	Spur	—	—	—

Aus der zweiten Spalte der Tabelle, welche über die Gewichtsmengen der gefällten Salze Auskunft gibt, geht hervor, daß die Ausbeute zuerst mit der Verdünnung wächst, bei den Gehalten von 1,25 bis 0,125% aber konstant bleibt. Hiernach könnte das Reagens auf flüchtige Säuren so dargestellt werden, daß etwa eine einprozentige Kupfervitriollösung eine Stunde gekocht und heiß filtriert würde. Eine geringe Menge Natrium-

acetat müßte in dieser Lösung beim Aufkochen eine Trübung erzeugen. Der Versuch ergab, daß hierzu bei Anwendung von 5 ccm Kupferlösung mindestens 1,5 mg Natriumacetat nötig sind. Zu einem weit schärferen Nachweisverfahren führt die aus der Fortsetzung der Zahlenreihe hervorgehende Tatsache, daß die Niederschlagsmenge sich bei noch höherer Verdünnung wieder vermindert, indem ein Teil des entstehenden basischen Salzes entsprechend seiner Eigenlöslichkeit zur Sättigung der Flüssigkeit in Anspruch genommen wird. Bei den Versuchen gibt sich dies dadurch zu erkennen, daß die Trübung erst nach längerem Kochen, bei sehr starker Verdünnung gar nicht mehr erscheint. Man kann also derart verdünnte Lösungen (0,2 % Kupfervitriol und darunter) ohne weiteres zu dieser Prüfung verwenden. Sie ist am besten so auszuführen, daß zu einer kleinen Menge der aufgekochten Kupferlösung einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit gefügt werden; hierauf kann nochmals erhitzt werden, nur längeres Kochen ist zu vermeiden. In 5 ccm einer zum Sieden erhitzten 0,2 prozent. Kupfervitriollösung wurde durch $\frac{1}{10}$ mg kryst. essigsaures Natron noch eine deutliche Trübung hervorgebracht. Im Gegenversuch blieb die Flüssigkeit bei nochmaligem Aufkochen klar.

Ein zweites Erfordernis zur Durchführung dieser Methode ist, daß die flüchtige Säure in die Form eines neutralen Salzes gebracht werden muß. Da Versuche hierüber von dem eigentlichen Gegenstande dieser Arbeit abführen würden, müssen sie einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

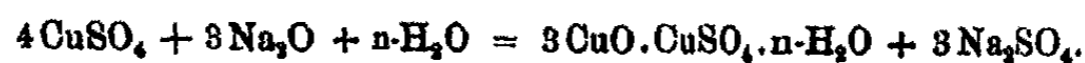
Zusammensetzung. Durch die gute Übereinstimmung der drei ersten Glieder der Tabelle wird die Vermutung nahe gelegt, daß ihnen ein gemeinsamer Stammkörper zugrunde liegt. Dafür scheinen auch ihre äußeren Eigenschaften zu sprechen. Sie sind von leuchtend gelbgrüner Farbe und gleicher Krystallform. Unter dem Mikroskop sieht man kleine, aber gut ausgebildete, oft gekreuzt liegende Prismen. Pickering¹⁾, der schon im Jahre 1883 nach einem ähnlichen Verfahren solche Fällungen ausgeführt hat und auch zu ähnlichen Resultaten gekommen ist, leitete aus dem Durchschnitt seiner Analysen die Formel $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ab.

¹⁾ Chem. News 47, 181 (1883).

	Berechnet für		Gefunden i. M.	
	6 CuO.2SO ₃ .5H ₂ O:		Pickering ¹⁾ :	Krüger ²⁾ :
CuO	65,61		65,87	65,76 %
SO ₃	22,01		22,91	23,41 „
H ₂ O	12,38	Diff.: 11,72		10,88 „ .

In der neueren Literatur findet sich kein Salz angegeben, welches dieser hypothetischen Verbindung entspräche, auch sind eigene Versuche zu seiner Darstellung nicht gemacht worden.

Da Pickering über die Verdünnung von 2% nicht hinausgegangen ist, kam er zu der Meinung, daß alle auf diese Weise entstehenden Kupfersalze seiner Formel entsprächen. Nun zeigt sich aber in der Fortsetzung der Tabelle (Versuche 5 bis 7) eine gleichmäßige Zunahme des Kupferoxyd- und Abnahme des Schwefelsäuregehaltes, desgleichen auch eine Steigerung der Zahlen für Wasser. Vergleicht man mit diesen Verbindungen die Zusammensetzung des Casselmanschen Salzes, so drängt sich die Vermutung auf, daß dieses, bzw. sein Stammkörper das Ziel ist, dem die Zahlenreihen zustreben. Diese in gleichem Sinne fortschreitende Veränderung der Fällungen ist aber lediglich durch die steigenden Verdünnungen und damit durch die Verminderung der Wasserstoffionen in der Volumeinheit bewirkt worden, die gesuchte Verbindung müßte sich demnach bei noch höherer, „unendlicher“ Verdünnung bilden. Da die Darstellung eines Präparats auf diese Weise nicht auszuführen ist, wurde versucht, das Salz durch teilweise Sättigung der Schwefelsäure des Kupfersulfats darzustellen, wobei der Alkali-zusatz so zu bemessen war, daß zu Ende der Fällung die geforderte neutrale Reaktion eintreten mußte. Durch die nachfolgende Gleichung wird dies erläutert:



Im allgemeinen können zwar basische Niederschläge, die aus Metallsalzen in solcher Weise zwangsläufig ausgefällt sind, die Existenz einer chemischen Verbindung nicht beweisen; da aber das Fällungsprodukt im vorliegenden Falle einen bestimmten Wassergehalt aufweisen soll, muß sich nach den

¹⁾ Niederschläge aus Konzentrationen von 15,66; 8,91 und 2,00% CuSO₄.5H₂O. Kochdauer 10 Minuten.

²⁾ Mittel aus den Versuchen 1—3.

Analysenzahlen beurteilen lassen, ob eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch entstanden ist. Noch aus einem anderen Grunde war die genaue Ermittlung des Wassergehaltes von Wichtigkeit. Es ist nämlich nie bezweifelt worden, daß in dem Farbstoff von Casselmann das Verhältnis $4\text{CuO} : 1\text{SO}_3$ besteht, weil eine Verbindung der Formel $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ unter dem Namen „Langit“ als Mineral vorkommt; dagegen hat man an der ungeraden Zahl der Wassermoleküle, die eine Verdopplung der Formel notwendig macht, Anstoß genommen und die von Casselmann aufgestellte Formel nicht als begründet angesehen. In den Lehrbüchern findet sich das Salz meistens mit 4 Mol. Wasser aufgeführt.

Versuchsordnung: Die Lösungen von 10,0 g Kupfervitriol und 6,0 g Kaliumbicarbonat wurden vermischt, zu 3 Liter aufgefüllt und $\frac{1}{2}$ Stunde durch Dampfleitungen erhitzt. Das heiß ausgewaschene Salz wurde bei 100° getrocknet. — Die Mutterlauge reagierte neutral und enthielt kein Kupfer mehr.

Als Zusammensetzung ergab sich:

		Berechnet für $8\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Vers. Nr. 11	CuO	68,98	69,08 %
	SO ₃	17,85	17,33 „
	H ₂ O	13,67	13,64 „ (Diff.).

Da das Salz in der Folge noch auf anderem Wege erhalten worden ist, kann nicht bezweifelt werden, daß ihm die von Casselmann vermutete Formel auch zukommt. Es erklärt sich nun, warum es dem Darsteller nicht gelungen ist, der richtigen Zusammensetzung näher zu kommen. Die bei der Reaktion frei werdende Essigsäure ist zwar wenig ionisiert, aber durch ihre Menge immer noch wirksam genug, um eine merkliche Abweichung von der Formel zugunsten des Säuregehaltes hervorzurufen.

II. Reine basische Kupfersulfate. — Hydroxyde.

Außer der soeben behandelten Verbindung gibt es noch zwei schon länger bekannte, die sich von ihr nur im Wassergehalt unterscheiden:



Bei der Darstellung des Salzes 11 war die Beobachtung gemacht worden, daß, bevor der mattgrüne pulvrige Niederschlag

erschien, eine lichtblaue Färbung auftrat. Da die oben formulierten Salze als hellblau beschrieben werden, war damit auf eine genetische Beziehung zu dem neuen Salze hingewiesen. Diesen Zusammenhang aufzuklären, war das Ziel der weiteren Untersuchung.

Für die Darstellung der blauen Salze sind sehr viele Vorschriften gegeben worden, die meistens darauf hinauslaufen, daß Kupfersulfatlösungen mit Alkalilaugen oder Ammoniak in berechneter Menge gefällt werden. Statt dessen wurde versucht, die Salze sich zwanglos durch einfache Hydrolyse bilden zu lassen nach Art der Fällungen unter IB, indem durch Zusatz von Natriumacetat die Wasserstoffionen bei der Reaktion möglichst vermindert wurden. So bildete sich bei etwa 67°C ein hellblaues Salz (I. Methode).

Da hierbei immer mit hohen Verdünnungen gearbeitet werden mußte, waren die Ausbeuten sehr klein; zur Gewinnung von Präparaten wurde bei sonst gleichem Verfahren noch kohlensaures Alkali in berechneter Menge zu der etwas stärkeren Kupferlösung hinzugefügt (II. Verfahren).

Eine dritte Methode, welche sich anscheinend von der zweiten wenig unterscheidet, ist die, daß in eine Kupfersulfatlösung gefälltes, ausgewaschenes Kupferoxydhydrat eingetragen wird; doch wurden gerade hierbei einige neue Beobachtungen gemacht.

Nach allen drei Verfahren kann auch die grüne, um $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser ärmere Verbindung erhalten werden, wenn die Temperatur gesteigert wird; dann geht das blaue Salz in das grüne über — am leichtesten, wenn kein essigsaures Salz zugegen ist.

Im einzelnen ist über die Darstellung, Zusammensetzung und die Eigenschaften der Verbindungen folgendes anzugeben:



Darstellung. I: 1 g Kupfervitriol und 10 g kryst. essigsaures Natron wurden zu 8 Liter gelöst und auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt. Bei 67°C verdichtete sich die flockige Ausscheidung zu einem lichtblauen, krystallinischen Niederschlage. II: Die Lösung enthielt in 2,5 Liter: 10,5 g Kupfervitriol, 6,0 g Kaliumbicarbonat und 10 g Natriumacetat. Behandlung wie bei I; doppelte Ausführung. IIa: In eine einprozentige Kupfervitriollösung wurde angeschlammtes Magnesiumoxyd eingetragen und in heißem Wasser auf 40°C erwärmt. Die letzten

Reste der Magnesia, welche am Boden des Kolbens zu bemerken waren, lösten sich beim Zugeben von wenig Kupferlösung. Das mit lauwarmem Wasser ausgewaschene Salz war frei von Magnesia. III: Aus 8 g Kupfervitriol wurde mit überschüssiger Natronlauge bei Gegenwart von Glycerin Kupferhydroxyd gefällt und durch Auswaschen mit Glycerinwasser in der blauen Form erhalten. 1 g Kupfervitriol und 1,5 g essigsaures Natron wurden in Lösung hinzugefügt, das Volum auf 1500 ccm ergänzt und vorsichtig erwärmt. Bei 36° C bildete sich das Salz. Den zuvor erhaltenen äußerlich gleich, war es nicht nach der Formel zusammengesetzt; gefunden: CuO 69,23%; SO₃ 16,79%; Diff.: 13,98%. Da die Methode nur theoretischen Wert hat, wurden keine weiteren Versuche gemacht, die richtige Zusammensetzung zu erzielen.

Zusammensetzung.

	Berechnet für		Gefunden:		
	4CuO.SO ₃ .4H ₂ O:	nach I	nach II	nach IIa	
CuO	67,66	67,19	67,47	67,68	68,03 %
SO ₃	17,02	17,07	16,94	16,52	16,54 „
H ₂ O	15,32	15,80	15,59	15,80	15,48 „

Eigenschaften. Das lichtblaue Salz ist in Wasser fast unlöslich, durch Säuren wird es zersetzt, von Ätzalkalien in der Kälte in blaues Kupferoxydhydrat übergeführt. Beim Kochen mit verdünnten freien und kohlen-sauren Alkalien gehen krystallinische Salze in schwarzes Hydroxyd, amorphe in das gewöhnliche braune über. In Berührung mit Wasser, welches geringe Mengen Mineralsäure, Essigsäure oder Kupfersulfat enthält, verwandelt es sich in der Kälte langsam, beim Erhitzen schneller unter Verlust von 1/2 Mol. Wasser in das grüne Salz. Dagegen übt reines Wasser beim Kochen diese Wirkung nicht, ebensowenig das Erhitzen der trockenen Verbindung auf 100° C. Bei gesteigerter Temperatur erfolgen geringe stetige Gewichtsabnahmen. In einem Versuch betrug der Verlust bei 180° 1,5%, während dem Übergang in die grüne Verbindung 1,9% entsprechen würden; bei höherem Erhitzen trat teilweise Zersetzung ein. Unter dem Mikroskop erscheinen die krystallinischen Fällungen in der Form kleiner, meistens zu Rosetten oder Haufwerken vereinigter Blättchen.

4CuO.SO₃.5H₂O. Darstellung.

Nach der ersten und zweiten Methode ist ohne absichtliche Änderung des Verfahrens bald diese, bald die Verbindung

mit 4 Mol. Wasser erhalten worden; die Bildungsbedingungen müssen also für beide Salze sehr nahe beieinander liegen. Nach Denham Smith¹⁾ soll es bei kalter Fällung stark verdünnter Kupfersulfatlösungen durch Ätzlauge entstehen. Die so erhaltenen Niederschläge sind aber nicht krystallinisch. In Eigenschaften und Form sind Unterschiede gegen die Schwesterverbindung nicht bemerkt worden, namentlich findet die Umwandlung in grünes Salz in gleicher Weise statt. Bei trockener Erhitzung gibt es ohne Zersetzung nur wenig Wasser ab; in zwei Fällen wurden bei 180°C Abnahmen von 1,7 und 2,2% festgestellt, während dem Übergange in das Salz 11 ein Verlust von 5,5% entsprechen würde.

Zusammensetzung.

	Berechnet für 4 CuO.SO ₃ .5H ₂ O:	Gefunden:	
		nach I	nach II
CuO	65,17	65,65	64,74 %
SO ₃	16,39	16,73	17,08 „
H ₂ O	18,44	17,62	18,18 „ .

8CuO.2SO₃.7H₂O. Darstellung.

I. 1 g Kupfervitriol und 10 g essigsäures Natron wurden zu 3 Liter gelöst und auf dem Wasserbade, zuletzt unter Dampfleinleiten, erhitzt, bis der Niederschlag hellgrün war. Die Darstellung nach II ist oben am Schlusse des ersten Abschnittes angegeben. III. Aus 3 g Kupfervitriol heiß gefälltes, ausgewaschenes Hydroxyd wurde mit der Lösung von nahezu 1 g Kupfervitriol auf etwa 300 ccm gebracht und auf dem Wasserbade stundenlang erwärmt. Die letzte graue Tönung wurde durch vorsichtiges Zugabe von Kupferlösung entfernt. Die Analysen stammen aus zwei Darstellungen.

Zusammensetzung.

	Berechnet für 8CuO.2SO ₃ .7H ₂ O:	Gefunden:		
		nach I	nach II	nach III
CuO	68,98	69,34	69,03	69,44 69,31 %
SO ₃	17,35	17,60	17,33	17,70 17,76 „
H ₂ O	13,67	13,06	13,64	12,86 12,93 „ .

Eigenschaften. Das blaßgrüne Salz ist in Wasser fast unlöslich, von Säuren wird es zersetzt; in kalter einprozent. Natronlauge schwillt es auf und geht in ein Gemisch von

¹⁾ Berzel. Jahresber. 25, 280.

blauem basischen Salz mit blauem Kupferhydroxyd über. Heiße verdünnte freie oder kohlensaure Alkalien wandeln krystallinische Salze in schwarzes, amorphe in braunes Kupferhydroxyd um. Bei trockenem Erhitzen auf 180° C verlor es kein Wasser und blieb unzersetzt. Durch heiße Fällung erhalten, ist es krystallinisch, zeigt aber keine deutliche Krystallform.

In einer besonderen Form hat Sabatier¹⁾ es dadurch erhalten, daß er in der Kälte überschüssige Kupfersulfatlösung auf braunes Kupferhydroxyd einwirken ließ. Er erhielt ein grünes, krystallinisches Salz mit einem Kupferoxydgehalt von 67,6% und erklärt es für das basische Salz mit 4 Mol. Wasser. Danach müßte die oben beschriebene Verbindung noch in einer zweiten, grünen Form existieren. Zu dieser Frage wurde ihre Darstellung nach Sabatier wiederholt. Die mitgeteilten Analysen entstammen zwei verschiedenen Präparaten.

Braunes Kupferhydroxyd wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 2,5prozent. Kupfervitriollösung so lange digeriert, bis der Bodenkörper rein grün geworden war. Die Lösung war dabei im Überschuß.

I. 0,7536 g gaben 0,5110 g CuO und 0,4050 g BaSO₄.
 II. 0,5876 g „ 0,3976 g CuO „ 0,3190 g BaSO₄.

Gefunden:

	I.	II.
CuO	67,81	67,67 %
SO ₃	18,48	18,62 „
Diff. H ₂ O	13,76	13,71 „

Bei der genauen Übereinstimmung der Kupfergehalte seines Salzes und des Langits konnte Sabatier, da er eine Schwefelsäurebestimmung nicht ausgeführt hat, zu seiner Annahme kommen. Daß hier eine andere einheitliche Verbindung vorliege, ist deswegen nicht anzunehmen, weil Kupferoxyd und Schwefelsäure nicht in einfachem Molekularverhältnis stehen, dagegen kann das Salz eine Übergangsverbindung sein, wie die bei Kochhitze erhaltenen Fällungen Nr. 5—7 unter I B.

Bildungsvorgang. Der einfachste Fall für die Bildung dieser Salze ist ihre Ausfällung aus der Lösung des normalen Sulfats beim Erhitzen; seine Erklärung wird durch die Theorie

¹⁾ Compt. rend. 125, 104 (1897).

des chemischen Gleichgewichts in Lösungen gegeben; anders, wenn das gleichnamige Hydroxyd mit in Reaktion tritt. Man wird zwar geneigt sein, diesen Fall auf den vorigen zurückzuführen, indem man annimmt, daß das Hydroxyd nur als eine Vermehrung der in Lösung befindlichen Kupferbase wirke, indessen war, da hier alle Vorbedingungen zur Entstehung einer Adsorptionsverbindung vorhanden sind, auf eine solche Rücksicht zu nehmen. Es wurde bemerkt, daß unter bestimmten Bedingungen, wenn nämlich die Salzlösung ziemlich verdünnt und das Hydroxyd im Überschuß war, bei einer Temperatur von 30—40° eine ziemlich lange Zeit verging, bevor die Farbe des Bodenkörpers aus Dunkelbraun in Hellgrün überging, während die blaue Lösung sich merklich aufhellte. Wie aus dem hier mitgeteilten Versuche hervorgeht, konnte der Bodensatz ausgewaschen werden, ohne das aufgenommene Salz wieder zu verlieren.

Eine Aufschwemmung von braunem Kupferhydroxyd wurde mit einer Kupfersulfatlösung versetzt, die im Kupfergehalt einem Drittel des Hydrats gleichkam, und mit Wasser zum Gehalte von 0,8% kristallisiertem Salz aufgefüllt, das Gemisch bei 30—40° C digeriert, bis das Kupfer aus der Lösung nahezu verschwunden war, filtriert und mit Wasser von 80° ausgewaschen. Von dem Hydroxyd, welches 0,25 g Kupferoxyd entsprach, waren statt 0,0838 g — 0,0617 g SO_4 als Kupfersalz angelagert worden.

Wenn die braune Adsorptionsverbindung in ihrer Mutterlauge erhitzt wird, geht sie sehr schnell in die grüne chemische über. Auf den Verlauf der Reaktion ist die Form des Hydrats von Einfluß; er ist um so schneller, je weniger es gealtert ist. Am reaktionsfähigsten ist das unveränderte blaue Cuprihydrat, und zwar in dem Maße, daß beim Zusammentreffen mit dem Kupfersalz sich hier die chemische Verbindung unmittelbar zu bilden scheint; erst bei genauer Beobachtung des Endverlaufs der Reaktion ist zu bemerken, daß auch in diesem Falle eine Adsorptionsverbindung als Zwischenglied auftritt.

Zur Ausführung der hierauf gerichteten Versuche wurden $\frac{1}{4}$ -normale Lösungen von Kupfersulfat und Natronlauge benutzt.

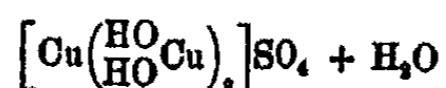
A. 3 Volum der Kupferlösung wurden mit der Natronlauge in geringem Überschuß gefällt und ein Volum Kupferlösung hinzugefügt. Beim Vermischen hellte sich die dunkle Farbe des Hydroxyds sofort auf; nach einer Minute war in einer filtrierten Probe der Mischung kein Kupfer mehr nachweisbar.

B. Nach zweistündigem Stehen von A wurde der Versuch wiederholt und die Farben verglichen. Nun war bei der zweiten Probe eine dunklere Färbung deutlich zu bemerken; nach etwa 20 Minuten hatte auch sie den Farbton des basischen Salzes angenommen.

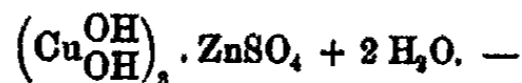
Diese Versuche zeigen, daß nach völliger Adsorption des Kupfersalzes die chemische Reaktion noch nicht beendet ist. Wenn man annimmt, daß auch diese Adsorptionsverbindung analog der braunen die Farbe ihres Hydrats besitzt, ist die anfänglich dunklere Färbung der Probe B den noch vorhandenen Resten der Adsorptionsverbindung zuzuschreiben, die durch den trägeren Endverlauf der Reaktion noch sichtbar werden.

Durch Einhaltung anderer Versuchsbedingungen läßt sich zeigen, daß neben der mechanischen von vornherein eine rein chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen verläuft. Dessen soll im Schlußteil Erwähnung getan werden.

Konstitution. A. Werner¹⁾ schreibt dem Langit die Formel

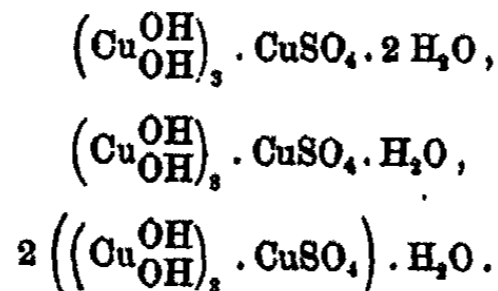


zu, eine Auffassung, die sich namentlich darauf stützt, daß Verbindungen dargestellt sind, in denen ein Kupferatom durch ein anderes zweiwertiges Metall vertreten ist, z. B.:



Andererseits gewinnt das übrigbleibende Kupferhydroxyd dadurch, daß es noch in vielen anderen Verbindungen immer in der Dreizahl auftritt, die Bedeutung einer geschlossenen Gruppe, die sich in derselben Art wie einfache Metallhydroxyde am Aufbau komplexer Verbindungen beteiligen kann.

Die drei beschriebenen Salze haben gleiche Zusammensetzung bis auf den Wassergehalt; nach ihm geordnet bilden sie die Reihe:



¹⁾ Ber. 40, 4, 4444 (1907).

In der obersten Verbindung muß eins der Wassermoleküle sehr labil gebunden sein, da es schon bei der Darstellung sich zuweilen abtrennt; ihre Eigenschaften bleiben dabei erhalten. Um einen weiteren Wasserverlust zu veranlassen, ist schon eine stärkere Einwirkung nötig, und hiermit tritt auch eine wesentliche Änderung der Eigenschaften ein. Die Reaktion ähnelt in hohem Maße der Esterbildung: sie kommt durch die katalytische Wirkung freier Wasserstoffionen zustande¹⁾ und kann durch trockene Erhitzung nicht glatt ausgeführt werden. Oben (unter I B) ist eine Reihe solcher grüner Salze erhalten und dazu die Ansicht ausgesprochen worden, daß ihnen außer der dargestellten mindestens noch eine zweite einheitliche Verbindung zugrunde liege und daß alle nur Übergangs- oder leicht veränderte Formen dieser Stammverbindungen seien. Diese Salze stehen dem näher untersuchten in Entstehungsweise und Eigenschaften so nahe, daß der Schluß nicht von der Hand zu weisen ist, sie seien auch von analoger Struktur, namentlich also Doppelverbindungen der beschriebenen Art. Zwischen diesen und dem nach dem Typus des Langits gebauten besteht nun noch ein durchgehender Unterschied; es ist nämlich nicht gelungen, aus dem braunen Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung Salze der blauen Form zu erhalten, und da aus dem frisch gefällten blauen Hydroxyd primär immer die hellblauen Verbindungen entstehen, so ist damit eine Beziehung zwischen je zweien dieser Körper festgestellt. Das blaue Cuprihydrat zeigt auch in seinen Eigenschaften eine gewisse Ähnlichkeit mit den blauen basischen Salzen. In reinem Zustande entspricht es der Formel: $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist kristallinisch und so beständig, daß es trocken oder im Wasser auf 100° erhitzt werden kann, ohne seine Zusammensetzung zu ändern; dagegen verliert es, frisch gefällt, schon in der Flüssigkeit einen Teil seines Hydroxylwassers und geht in eine Verbindung mit wesentlich anderen Eigenschaften: das braune Hydroxyd über.²⁾ Mag diese Reaktion nun durch die freien Hydroxylionen der Lauge oder durch die Gegenwart von

¹⁾ Auch Hydroxylionen wirken so; beim langsamen Verdunsten einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung wurde neben blauem auch grünes Salz erhalten.

²⁾ Verschieden im Verhalten gegen Ammoniak.

Salzen¹⁾ veranlaßt werden, jedenfalls trägt sie die Kennzeichen eines katalytischen Vorganges. Die Beziehungen zwischen den Hydroxyden und basischen Salzen ergeben sich aus der folgenden Übersicht.

Bei Vermeidung der Katalyse.

Blaues krystallinisches Hydroxyd	bleibt beim Kochen unverändert.
Blaues basisches Salz	Desgl.
Blaues Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung	} bildet eine blaue Adsorptionsverbindung; darauf blaues Salz.
Braunes Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung	

Bei Einwirkung von Katalysatoren.

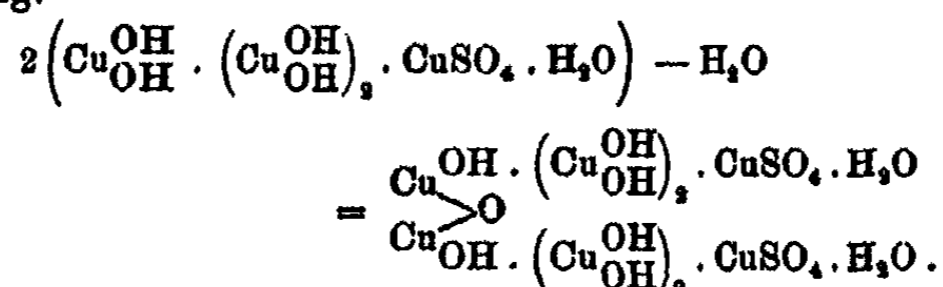
Blaues Hydroxyd	bildet unter Wasserverlust braunes Hydroxyd.
Blaues basisches Salz	geht unter Wasserverlust in grünes über.
Blaues Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung	} gibt grünes basisches Salz.
Braunes Hydroxyd mit Kupfersulfatlösung	

Die in Vergleich gestellten Körper: blaues Hydroxyd und blaues basisches Salz haben also beide das Bestreben, in wasserärmere, beständigere Verbindungen überzugehen. Um aus der braunen Adsorptionsverbindung blaues Salz zu erhalten, wäre die Wiederaufnahme von Wasser nötig; diese ist aber mit der Überführung der Adsorptions- in die chemische Verbindung nicht vereinbar, welche nur bei andauernder Behandlung mit Kupfersulfatlösung stattfindet, also unter derselben Einwirkung, die zu dem Wasserverluste des blauen Salzes führt. Erreicht wird die Wasseraufnahme durch Anwendung entgegengesetzt wirkender Mittel; wenn man das grüne basische Salz mit einprozentiger kalter Natronlauge behandelt, geht es unter Verlust eines Teils seiner Schwefelsäure in ein Gemisch von blauem Hydroxyd und blauem basischen Salz über.

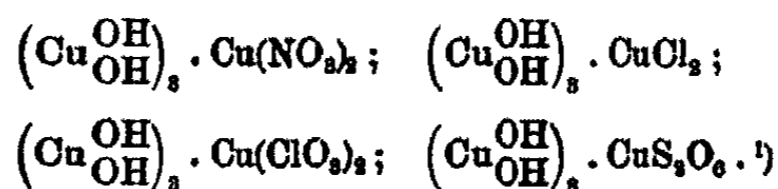
Es fragt sich nun, in welcher Weise die Struktur des Langits beim Übergang in die Doppelverbindung sich verändert

¹⁾ Vgl. hierzu die Ausführungen van Bemmelen, Z. f. anorg. Chem. 5, 477 (1894).

hat. Die einfachste Annahme, daß nach Abtrennung des einen der äußeren Wassermoleküle das andere als Bindeglied der unveränderten Salzkörper dient, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, weil erfahrungsgemäß der Verlust von solchem Wasser keine Veränderung in den Eigenschaften einer Verbindung nach sich zieht. Wenn man aber die starke Neigung der blauen Kupferbase, Wasser abzugeben, berücksichtigt und sich erinnert, daß das grüne Salz durch Katalyse entsteht, wird es wahrscheinlich, daß der Wasserverlust im Kation an den Metallhydroxyden stattgefunden hat, und dadurch eine ätherartige Verbindung mit zwei Kernen zustande gekommen ist nach der Gleichung:



Die Annahme, daß das eine Molekül Hydratwasser des Langits besonders fest gebunden sei und bei seinem Übergange in die Doppelverbindung bestehen bleibe, wird gestützt durch die Tatsache, daß auch sein Stammkörper, der Kupfervitriol, das letzte Molekül Wasser weit schwerer abgibt, als die ersten vier. Es ist auch bemerkenswert, daß sich der Langit vor den analogen Verbindungen anderer Säuren durch diesen Wassergehalt auszeichnet. Beispielsweise sind in diesem Sinne wasserfrei:



Demnach scheint das Hydratwasser zu dem Säurerest in Beziehung zu stehen und man wird weiter schließen, daß es auch an das Anion gebunden ist.

Das schwarze Kupferhydroxyd.

Zu den beiden erwähnten Formen des Cuprihydrats kommt noch eine dritte hinzu, die in besonderen Fällen als tief-

¹⁾ Sabatier, a. a. O.

schwarze, amorphe Verbindung erhalten worden ist. Sie ist von E. Müller und Spitzer¹⁾ bei der Elektrolyse ammoniakalischer, Ätzalkali enthaltender Kupfersalzlösungen als Überzug der Anode beobachtet worden. Sie fanden darin einen Wassergehalt von 4,24%. Cross²⁾ ließ feinverteiltes Kupferoxyd in feuchter Atmosphäre stehen und fand, daß die Grenze der Wasseraufnahme im Mittel der Formel $8\text{CuO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ entsprach. Für die Existenz einer solchen Verbindung würde ihre Entstehung aus diesen Salzen, Verbindungen mit vier und acht Kupferatomen im Molekül sprechen, wenn nicht bei ihrer oben beschriebenen Darstellung eine entgegenstehende Beobachtung gemacht worden wäre. Sie wurde nämlich in dieser besonders dichten und rein schwarzen Form nur aus krystallinischen Salzen erhalten, aus amorphen entstand die braune, so daß also bei dieser Reaktion die Form des Ausgangssalzes bis zu einem gewissen Grade erhalten bleibt und auch die Farbe beeinflusst. Dies ließ sich auch durch einen Versuch mit einem anderen schwer löslichen krystallinischen Kupfersalz, dem oxalsauren, bestätigen, aus welchem schwarzes Hydroxyd erhalten wurde.

Durch seine körnige Beschaffenheit bietet dieser Niederschlag für die analytische Bestimmung des Kupfers besondere Vorteile; er ist leicht auswaschbar und kann im Goochschen Tiegel filtriert werden. Durch sehr langsames Eingießen von verdünntem kohlensauren Natron in die kochende Kupfersulfatlösung wird zunächst das basische Salz ausgefällt und dann durch einen Überschuß des Reagenses in das Hydroxyd übergeführt. Ist das Kupfer an eine andere Säure gebunden, so muß schwefelsaures Natron vor der Fällung hinzugefügt werden.

0,3571 g geglühtes Kupferoxyd wurden in einer tiefen Porzellanschale in 7 ccm starker Salzsäure gelöst, mit 100 ccm Wasser und 1 g schwefelsaurem Natron versetzt, die Säure mit Natronlauge annähernd abgestumpft und zum Kochen erhitzt. Zu der mit einem Uhrglase bedeckten Lösung wurde dann 5 prozent. Natriumcarbonatlösung in kleinen Anteilen bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt, und endlich durch Kochen mit einem Überschuß (20 ccm) der Sodalösung das Hydrat erzeugt und in einem Goochtiegel ausgewaschen. Die an der Schale

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 50, 322 (1906).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 35, 798 (1879).

haftenden Reste von Kupferoxyd werden nun nicht wieder gelöst; man gewinnt sie quantitativ durch Reiben mit feuchtem Filtrierpapier und verascht sie für sich. Wieder erhalten: 0,3585 g. — Das Oxyd enthielt Schwefelsäure nur in Spuren.

III. Normales Kupfersulfat.

Zur Darstellung von reinem Kupfersulfat kann die Krystallisation des Salzes nicht beliebig lange fortgesetzt werden, weil sich schließlich beim Eindampfen auf dem Wasserbade basisches Salz abscheidet. Hampe¹⁾ hat eine Vorschrift gegeben, welche diesen Übelstand dadurch vermeidet, daß die Lösungen zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet werden. Ein so dargestelltes Präparat hätte zur Ausführung der hydrolytischen Versuche dienen können; indessen ist die Frage, ob nicht auch ohne Krystallisation eine genaue Neutralisation der Lösung zu erreichen sei, nicht umgangen worden, weil sie aufs engste mit den übrigen Aufgaben der Untersuchung zusammenhängt. Es handelte sich also darum, einen Überschuß von Base und von Säure in Kupfersulfatlösungen zu erkennen und zu vermeiden.

A. Basenüberschuß. Man kann zwar in Kupfersulfatlösungen freie Säure durch Eintragen von Cuprihydrat abstopfen, es fragt sich aber, ob hierbei nicht der Neutralpunkt überschritten wird, d. h. ob Kupfersulfat dauernd basisches Salz in Lösung halten kann, wie z. B. Eisenchlorid es tut.

Zu einem ersten Versuche wurde eine von fremden Metallen freie, mit Schwefelsäure schwach angesäuerte 10 prozent. Kupfervitriollösung mit einem Überschuß von Hydroxyd mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digeriert und vom Rückstand filtriert. Ein Teil davon wurde in geschlossener Flasche zur Beobachtung hingestellt, und daneben eine gleich starke Lösung des durch wiederholte Krystallisation neutral erhaltenen Salzes. Am Boden des ersten Gefäßes setzte sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der noch wochenlang zunahm. Die andere Lösung blieb klar.

Gleichzeitig wurde ein Teil der ersten Lösung bei 50° C gehalten; hier trat schon nach 2 Stunden deutliche Trübung

¹⁾ A. a. O.

auf. Bei gewöhnlicher Temperatur übersättigen sich also Kupfersulfatlösungen mit basischem Salz. Da nun andererseits eine Lösung des krystallisierten normalen Salzes sich schon bei 90°C trübte, mußte sich bei einer dazwischen liegenden Temperatur in der Flüssigkeit derjenige Gleichgewichtszustand einstellen, bei dem das normale Kupfersulfat gerade beständig ist. Durch Digerieren der 10 prozent. Kupfersulfatlösung mit dem Hydroxyd bei bestimmten Temperaturen, Filtrieren und höheres Erhitzen des Filtrats wurde gefunden, daß diese Temperatur nahe unter der kritischen von 90°C liegen muß. Deswegen wurden die Lösungen zur Darstellung von Präparaten immer bei 75°C gesättigt und die Filtrate auf schwach siedendem Wasserbade eingedampft, wobei sich ungefähr die gleiche Temperatur herstellt. Bei einer Konzentration von etwa 25 g krystallinischem Sulfat zu 100 ccm wurde unterbrochen und nun bei $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$ beliebig eingeengt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle lösten sich dann immer klar und in der Mutterlauge zeigte sich kein Niederschlag. Der Betrag, in welchem das basische Salz von dem normalen in 10 prozent. Lösung aufgenommen wird, verhält sich, auf Kupfergehalte berechnet, wie 0,13:100.

250 ccm einer 10 prozent. Kupfervitriollösung wurden 2 Stunden mit braunem Kupferhydroxyd in kleinem Überschuß digeriert. Das Filtrat wurde 6 Stunden bei 70° , und darauf 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Der entstandene Niederschlag, auf gewogenem Filter gesammelt und bei 100° getrocknet, wog 0,0150 g.

Hieraus ergibt sich, daß die chemische Reaktion, die zwischen den beiden Phasen: Salzlösung und Hydroxyd vorgeht, hinter der mechanischen Zusammenlagerung zurücktritt. — Da hier ein wasserunlösliches Salz unter der Wirkung des Kupfersulfats in Lösung bleibt, wird es wahrscheinlich, daß dies auch durch eine Verbindung beider, d. h. durch die Bildung eines an Kupfersulfat reicheren Salzes zustande kommt, welches aber, in Wasser nicht beständig, sich mit der Zeit wieder zerlegt. Sabatier¹⁾ beschreibt ein solches Salz, das er durch Einwirkung einer kalt gesättigten Lösung von Kupfersulfat auf die oben beschriebene Verbindung mit 67,6% CuO, die auf 3 Mol. CuO ein Mol. CuSO_4 enthält, darstellte. Seine Analyse ergab die

¹⁾ A. a. O.

Formel $3\text{CuO} \cdot 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Das Salz zersetzte sich mit Wasser in die Ausgangsverbinding und Kupfersulfat.

B. Säureüberschuß. Daß in der dargestellten Kupferlauge nach der Behandlung mit dem Hydrat kein basisches Salz zurückgeblieben ist, erscheint schon durch das Eindampfen gesichert, doch kann bei der Sättigung der Neutralpunkt nach der anderen Seite überschritten und Säure frei geworden sein. Die Erkennung der letzteren stößt aber auf Schwierigkeiten. Indicatoren (Methylorange) sind wegen der Eigenfarbe der Lösung nur bei größeren Gehalten verwendbar; vor allem bleibt die Frage offen, ob die hydrolytisch freigemachte Säuremenge nicht schon groß genug ist, um die Prüfung auf einen Säureüberschuß zu stören. Eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis freier Säure läßt sich auf die Umkehrung der gewöhnlichen Prüfung auf schweflige Säure gründen, nur muß das schwefligsaure Natron in äußerst geringer Menge angewandt werden. Orientierende Versuche hatten bei konzentrierten Lösungen von ganz reinem Kupfersulfat keine deutliche Papierreaktion ergeben, aber schon bei geringen zugefügten Säuremengen wurden sie erhalten. Zweckmäßig erscheint es, zugleich mit der Probe einen Gegenversuch mit reinem Salz anzusetzen.

I. In einem Erlenmeyerkölbchen von 35 ccm Inhalt wurden 5 g reinster Kupfervitriol bei 60°C in 7 ccm Wasser gelöst, mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure versetzt, zur Krystallisation in Eis gestellt und in temperiertem Wasser auf 18°C gebracht. Nach dem Hinzufügen von 1 mg unverwittertem, krystallinischem schwefligsauren Natron wurde der Kork mit dem Papierstreifen aufgesetzt und dieser unter vorsichtigem Umschütteln 1 Stunde beobachtet.

II. Der gleiche Versuch ohne Säurezusatz.

Bei wiederholter Ausführung entstand immer in I ein deutlicher schwarzer Rand, in II erst viel später eine geringe Violettfärbung.

Hiernach sind auf 100 g gebundene noch 0,013 g freie Schwefelsäure sicher zu erkennen; die Hydrolyse des Kupfersulfats muß also bei den gewählten Bedingungen sehr unbedeutend sein. — Die nach dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellten Laugen hielten dieser Prüfung meistens, die ersten Krystallisationen immer stand.

Mittellung aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

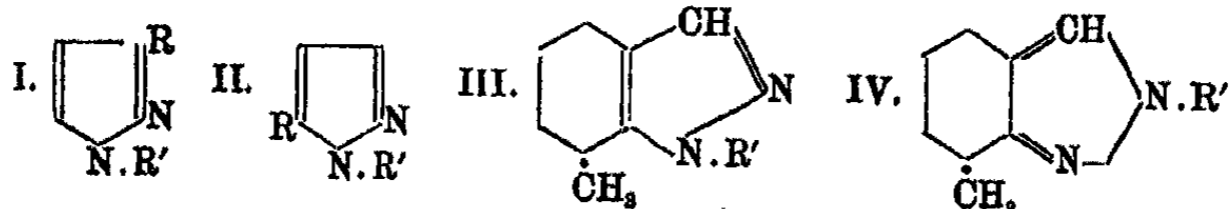
Über alkylierte und halogenierte Indazole.

Von

K. v. Auwers und A. Lohr.

(Eingegangen am 12. August 1924.)

Bei Untersuchungen in der Pyrazol-gruppe¹⁾ hatte sich ergeben, daß die Stellung von Alkylen im Pyrazol-ring von bestimmendem Einfluß auf die Isomerieverhältnisse der Pyrazol-derivate sein kann, denn es wurde nachgewiesen, daß von den beiden theoretisch möglichen Reihen von Dialkyl-pyrazolen I und II



unter gewöhnlichen Bedingungen nach den bisherigen Versuchen nur die erste existenzfähig ist. Anzeichen ähnlicher Gesetzmäßigkeiten wurden auch bei den Tetrahydrobenzo-pyrazolen oder Tetrahydro-indazolen beobachtet, denn es gelang beispielsweise nicht, Körper vom Typus III zu gewinnen, während die Isomeren von der Form IV ohne jede Schwierigkeit darstellbar sind.²⁾

Es war nunmehr zu prüfen, ob sich auch bei den echten Indazolen oder Benzo-pyrazolen ein ähnlicher Einfluß von Substituenten geltend macht. Zu diesem Zweck haben wir uns zunächst mit zwei Methyl-indazolen beschäftigt. Als Vertreter der im Benzolkern methylierten Indazole wurde

¹⁾ Auwers u. Broche, Ber. 55, 8880 (1922).

²⁾ Auwers, Buschmann u. Heidenreich, Ann. Chem. 434, 290 ff. (1923).

wegen seiner leichten Zugänglichkeit das 5-Methyl-indazol (V) gewählt,



während das seit langem bekannte 3-Methyl-indazol (VI) die Py-Alkyl-indazole verkörpern sollte.

Es war mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, daß ein Methyl in 5-Stellung das chemische Verhalten der Stammsubstanz wenig oder gar nicht ändern werde, und die Versuche mit dieser Verbindung wurden daher von vornherein mehr unter dem Gesichtspunkt unternommen, daß sie zur Nachprüfung und Bestätigung der beim einfachen Indazol gemachten Beobachtungen dienen sollten. In der Tat erwies sich das 5-Methyl-indazol bei der Alkylierung als das vollkommene Gegenstück zum Stammkörper, denn beim Erhitzen mit Halogenalkylen auf 100° lieferte es ausschließlich 2-Derivate, während in Gegenwart von Alkali regelmäßig 1- und 2-Isomere nebeneinander entstanden, die in bekannter Weise mit Hilfe ihrer Pikrate getrennt werden konnten.

Einen Überblick über die Alkylverbindungen des 5-Methyl-indazols gibt die folgende Tabelle, aus der zu ersehen ist, daß auch die Siedepunktverhältnisse der Isomeren und die Schmelzpunkte der isomeren Pikrate den früher festgestellten Regelmäßigkeiten entsprechen.

Tabelle I.

Name	Schmelzpunkt	Siedep. ₁₅	Schmelzpunkt des Pikrats
2-Methyl-derivat	76—77°	—	197—198°
1- „ „	62—63°	—	159—160°
2-Äthyl- „	Öl	151°	160—161°
1- „ „	Öl	130°	146—147°
2-Allyl- „	Öl	149°	187,5—198,5°
1- „ „	Öl	142°	115—116°
2-Benzyl- „	41,5—42,5°	215°	151—152°
1- „ „	52—53°	196°	99—100°

Ungewöhnlich ist nur, daß die Siedepunkte der beiden Allyl-derivate so nahe beieinander liegen.

Das Mengenverhältnis, in dem die Isomeren nach der Alkalimethode entstanden, war bei den einzelnen Halogenalkylen etwas verschieden: bei der Methylierung und Äthylierung erhielt man beide Arten zu etwa gleichen Teilen, während bei der Allylierung und Benzylierung, im Einklang mit früheren Beobachtungen, die Menge der 1-Derivate beträchtlich überwog. Änderungen der Konzentration waren ohne Einfluß auf die Ergebnisse.

Bemerkenswert ist, daß sich die Ähnlichkeit des Indazols und seines 5-Methyl-derivats sogar bis auf das launenhafte Verhalten bei der direkten Benzylierung erstreckt. Es ist seinerzeit¹⁾ berichtet worden, daß beim Erhitzen von Indazol mit Benzylchlorid auf höhere Temperatur — 140° und darüber — trotz anscheinend gleicher Arbeitsweise bei einigen Versuchen fast nur 2-Benzyl-indazol, bei anderen umgekehrt fast ausschließlich das 1-Derivat gewonnen wurde. Genau das gleiche ergab sich beim homologen Indazol. Von 5 Versuchen, bei denen zum Teil auf Gleichartigkeit des Ausgangsmaterials und Einhaltung möglichst gleicher Versuchsbedingungen — die Gemische wurden im Ölbad auf 170° erhitzt — besondere Sorgfalt verwendet wurde, lieferten der erste und dritte reines 1-Derivat, der zweite reine 2-Verbindung, der vierte und fünfte Gemische, die zum größten Teil aus 1-Benzyl-methyl-indazol bestanden. Bei 100° erhielt man, gleichfalls in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der Stammsubstanz, regelmäßig nur das 2-Derivat.

Da bis jetzt, trotz mehrfacher in dieser Richtung angestellter Versuche, noch nie beobachtet worden ist, daß ein 2-Alkyl-indazol sich in ein 1-Derivat umlagern kann, bleibt vorläufig nur die, freilich wenig befriedigende, Annahme übrig, daß bei hohen Temperaturen die Indazole in Gleichgewichtszuständen ihrer desmotropen Formen bestehen, und es von äußerst geringfügigen Unterschieden in den äußeren Bedingungen abhängt, welche von diesen an einer Reaktion teilnimmt.

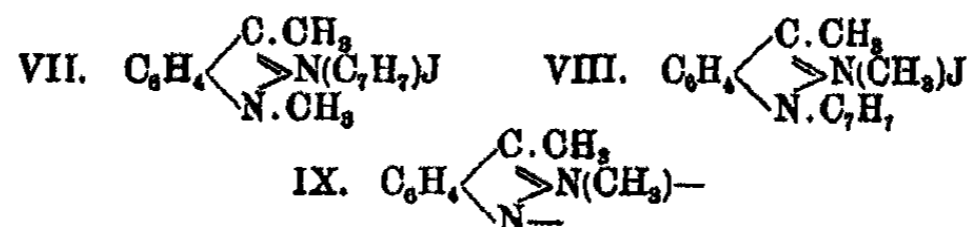
Weitgehende Übereinstimmung mit den entsprechenden

¹⁾ Auwers u. Schaich, Ber. 54, 1745 ff. (1921).

Stammverbindungen zeigen auch die 2-Carbonsäureester des 5-Methyl-indazols, von denen wir den Methyl- und den Äthyl-ester dargestellt haben. Der früher¹⁾ gegebenen Charakteristik haben wir nichts hinzuzufügen. Wie die niedrigeren Homologen spalten diese Ester unter passenden Bedingungen Kohlendioxyd ab, wobei die zugehörigen 1- und 2-Alkyl-homo-indazole zu etwa gleichen Teilen entstehen.

Wir wandten uns darauf der Untersuchung des 3-Methyl-indazols zu.

Daß von dieser Substanz nicht genau das gleiche Verhalten zu erwarten war, wie von gewissen Alkyl-pyrazolen, stand fest, denn E. Fischer und Tafel²⁾ hatten bereits ihr 1- und 2-Methyl-derivat dargestellt, und damit war bewiesen, daß im Gegensatz zu den 1,5-Dialkyl-pyrazolen Indazole mit der Atomgruppierung $=C(R)-N(R')-N=$ existenzfähig sind. Es war aber denkbar, daß derartige Verbindungen unter günstigen Bedingungen nach dem Vorbild der Pyrazole in die isomeren 1-Derivate mit der Gruppe $-C(R)=N-N(R')-$ übergehen konnten. Zu diesem Zweck lagerte man an die isomeren N-Benzyl-derivate des 3-Methyl-indazols Jodmethyl an und prüfte das Verhalten der so erhaltenen Indazoliumsalze VII und VIII bei hoher Temperatur.



Aus dem Körper VII war mit Bestimmtheit 1,3-Dimethyl-indazol zu erwarten, da Alkyle am 2-Stickstoff der Indazole lockerer haften als am 1-Stickstoff, und Benzyl leichter abgespalten wird als Methyl. Aus beiden Gründen mußte also glatter Austritt von Benzyljodid erfolgen und das 1,3-Derivat entstehen, für das ein Grund zur Umlagerung nicht bestand. Tatsächlich verlief die Zersetzung in diesem Sinne.

Aus der isomeren Verbindung konnten aus den angegebenen Gründen sowohl Jodbenzyl wie Jodmethyl austreten, was primär zur Bildung des 2-Methyl- und des 1-Benzyl-derivats führen würde. Weiter aber war, wenn eine Analogie zwischen den

¹⁾ Ber. 54, 1747 (1921).

²⁾ Ann. Chem. 227, 322 (1885).

Py-Alkyl-indazolen und den Alkyl-pyrazolen bestand, mit der Möglichkeit zu rechnen, daß nach Abspaltung von Jodbenzyl das Methyl zu der am 1-Stickstoff frei gewordenen Valenz hinüberwandern würde, so daß unter den Reaktionsprodukten auch das 1,3-Dimethyl-indazol auftreten konnte. Der Versuch entschied in entgegengesetztem Sinne, denn als Spaltprodukte wurden nur das 1-Benzyl- und das 2-Methyl-derivat erhalten. Die Zersetzung der beiden Indazoliumsalze verläuft also wie bei den entsprechenden Abkömmlingen des einfachen Indazols genau nach dem Ber. 54, 1742 gegebenen Schema, auf das der Raumersparnis halber verwiesen sei.

Ebensowenig wie in diesem Falle war bei der direkten Benzylierung des 3-Methyl-indazols von einem orientierenden Einfluß seines Methyls viel zu spüren, denn bei den einzelnen Versuchen bildeten sich fast stets Gemische von 1- und 2-Derivat, in denen das erste zwar regelmäßig überwog, doch kam ihm in manchen Fällen die Menge des 2-Isomeren fast gleich.

Die Stabilitätsverhältnisse der Py-Alkyl-indazole sind somit wesentlich anders als die der Pyrazole.

Eine zweite Feststellung, zu der das 3-Methyl-indazol diente, liegt auf anderem Gebiet.

Zahlreiche Versuche hatten ergeben, daß anscheinend ganz allgemein Indazole mit beliebigen Substituenten an irgendeiner Stelle des Benzolkerns, ebenso wie die Stammsubstanz, raumisomere 2-Acyl-verbindungen¹⁾ bilden können, daß aber der Eintritt irgendeines Substituenten in die 3-Stellung diese Fähigkeit aufhebt, denn es war bisher in keinem Fall gelungen, ein labiles 2-Acyl-derivat von einem in 3-Stellung substituierten Indazol zu gewinnen. Nachdem man bei den 2-[o-Nitrobenzoyl]-derivaten des Indazols und seines 5-Bromderivats „labile“ Nebenformen von außergewöhnlicher Beständigkeit kennen gelernt hatte, schien es trotz aller früheren Mißerfolge nicht überflüssig, entsprechende Versuche beim 3-Methyl-indazol anzustellen. In der Tat kam man hier endlich zum Ziel, denn es gelang, das o- und p-Nitrobenzoyl-derivat dieses Indazols in je 2 Formen zu erhalten. Diese Verbindungen ähneln in

¹⁾ Ob diese Auffassung von der Natur dieser Isomerie zutrifft, ist neuerdings zweifelhaft geworden; vgl. Auwers u. Allardt, Ann. Chem. 438, 17 (1924).

jeder Hinsicht den entsprechenden Derivaten des einfachen Indazols, namentlich sind auch hier die labilen Isomeren im Gegensatz zu den farblosen stabilen kräftig gelb gefärbt, verändern sich dafür aber am Licht wenig, während die stabilen Produkte, namentlich im Sonnenlicht, rasch dunkelrotbraun werden, eine Eigentümlichkeit, die demnach bei labilen *o*-Nitrobenzoyl-derivaten regelmäßig wiederzukehren scheint. Wie bei den niederen Homologen ist die *ortho*-Verbindung wesentlich beständiger als das *para*-Derivat; die *meta*-Verbindung konnte wegen allzu großer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustand gefaßt werden; nur das Auftreten der charakteristischen gelben Farbe bei den Versuchen zu ihrer Darstellung deutete darauf hin, daß sie für kurze Zeit vorhanden war.

Ganz ohne Einfluß auf die Beständigkeit dieser Substanzen ist das in 3-Stellung befindliche Methyl nicht. Während das labile *o*-Nitrobenzoat der Stammsubstanz nur durch Destillation, d. h. bei Temperaturen über 200°, in die stabile Form übergeführt werden konnte, lagerte sich das Homologe schon bei 1½ stündigem Kochen in Cumol vom Siedep. 160° um. Siedendes Xylol bewirkte im Laufe von 2½ Stunden nur eine teilweise Umlagerung, und auf dem Wasserbade war erst nach 10 Tagen der Beginn einer Veränderung wahrzunehmen. Auch von den beiden *meta*-Verbindungen ist der Stammkörper etwas beständiger, denn er kann bei vorsichtigem Arbeiten in Substanz isoliert werden. Die labilen *para*-Derivate halten beide mehrtägiges Erwärmen auf dem Wasserbade aus und gehen beide im Schmelzfluß nach kurzer Zeit in die stabilen Formen über. Ob trotzdem ein Unterschied in ihrer Beständigkeit besteht, wurde nicht untersucht.

Die eben besprochenen Beobachtungen beweisen, daß ein grundsätzlicher Unterschied hinsichtlich der Fähigkeit und Bildung solcher Isomere zwischen Indazolen mit und ohne Substituenten in 3-Stellung nicht vorhanden ist. Praktisch bleibt jedoch die Regel bestehen, daß Substitution an der betreffenden Stelle die Beständigkeit der labilen Formen meist so stark herabsetzt, daß ihre Darstellung nicht gelingt. Beispielsweise war es uns, im Einklang mit ähnlichen früheren Versuchen, nicht möglich, eine labile Modifikation des *o*-Nitrobenzoyl-derivats vom 3-Brom-indazol zu gewinnen.

Nachdem festgestellt war, daß der Eintritt eines Methyls, also eines „positiven“ Substituenten, in die Benzol- oder Pyrazol-Hälfte des Indazol-moleküls auf das chemische Verhalten des Stammkörpers kaum einen Einfluß ausübt, war die Wirkung negativer Substituenten zu prüfen. Wir haben in erster Linie eine Reihe von gebromten Indazolen untersucht, um dabei gleichzeitig Lücken einer früheren Arbeit¹⁾ über diesen Gegenstand auszufüllen.

Da von 3-Brom-indazolen am ehesten ein besonderes Verhalten zu erwarten war, wurden zunächst Versuche mit dem einfachen 3-Brom-indazol und mit seinem 5-Methyl-derivat angestellt. Bei Methylierungsversuchen wurde erneut festgestellt, daß Erhitzen mit Jodmethyl bei diesen Substanzen kein geeignetes Verfahren ist, da der bei der Umsetzung entstehende Jodwasserstoff das Brom herausnimmt, dagegen bilden sich mit Brommethyl in üblicher Weise glatt die 2-Methyl-derivate. Ebenso normal verläuft die Umsetzung in Gegenwart von Alkali, denn es entstehen dabei regelmäßig Gemische von 1- und 2-Derivat. Von einer Anziehung des Broms auf das Methyl, die zu einer überwiegenden Bildung von 2-Derivat führen würde, konnte nichts beobachtet werden; vielmehr war in manchen Fällen die Menge des 1-Isomeren sogar größer. Auch bei Anwendung von Dimethylsulfat und Alkali erhält man beide Isomeren nebeneinander.

Eine Abweichung von der Regel wurde dagegen bei der Spaltung des 1,2,5-Trimethyl-3-brom-indazolium-jodids festgestellt. Nach den bisherigen Erfahrungen spalten derartige Substanzen normalerweise das in 2-Stellung befindliche Methyl als Jodmethyl ab und gehen glatt in 1-Derivate über, für die dieses Verfahren daher eine besonders gute Darstellungsweise ist. Im vorliegenden Fall entstand jedoch ein Gemisch von 1- und 2-Methyl-derivat, das Brom hatte also anscheinend den Austritt des 2-ständigen Methyls zwar nicht verhindert, aber doch erschwert. Wir möchten jedoch auf diese Beobachtung keinen sonderlichen Wert legen, denn die Zersetzung des 1,2-Dimethyl-3-jod- und des 1,2-Dimethyl-3,5-dibrom-indazols verlief normal, d. h. es entstanden trotz

¹⁾ Auwers u. Lange, Ber. 55, 1189 (1922).

des Halogens in 3-Stellung ausschließlich die betreffenden 1-Methyl-derivate. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde daher abgesehen.

Bei dieser Gelegenheit wurde das früher durch Bromierung von 2-Methyl-indazol erhaltene Monobrom-derivat vom Schmp. 82—83° durch Methylierung von 3-Brom-indazol dargestellt und durch Bromierung in eine zweifach gebromte Verbindung vom Schmp. 133—134° übergeführt, die sich als identisch mit der Substanz erwies, die seinerzeit aus 2-Methyl-5-bromindazol und Brom gewonnen worden war. Die Auffassung, daß diese beiden Körper das 2-Methyl-3-brom-indazol und das 2-Methyl-3,5-dibrom-indazol sind, ist damit als richtig erwiesen.

Die Einführung von 3 Bromatomen in das Indazol war früher nicht gelungen; dagegen hatte man aus dem 1-Methyl-indazol neben anderen Produkten eine dreifach gebromte Substanz gewonnen, in der das 1-Methyl-3,5,7-tribrom-indazol vermutet wurde. Da neuere Versuche zur direkten Synthese eines Tribrom-indazols ebensowenig Erfolg hatten wie die früheren, stellte man nach der Jacobsonschen Methode aus 3,5-Dibrom-o-toluidin das 5,7-Dibrom-indazol dar und verwandelte es durch weitere Bromierung in das gewünschte 3,5,7-Tribrom-indazol. An das 2-Methyl-derivat der Dibromverbindung lagerte man Jodmethyl an und zersetzte das Salz durch Erhitzen auf hohe Temperatur. Ähnlich wie beim 1,2,5-Trimethyl-3-brom-indazolium-jodid entstand nicht ausschließlich das erwartete 1-Methyl-derivat, sondern daneben auch das 2-Isomere. Da sich das Gemisch der beiden Substanzen durch Umkrystallisieren nicht zerlegen ließ, bromierte man es und erhielt ein Produkt, das den gleichen Schmelzpunkt hatte wie ein Gemisch des früher gewonnenen 1-Methyl-3,5,7-tribrom-indazols und des entsprechenden 2-Derivats, das aus reinem Tribrom-indazol hergestellt worden war. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß der durch Bromierung von 1-Methyl-indazol gewonnene dreifach gebromte Körper tatsächlich die für ihn angenommene Konstitution besitzt.

Über den chemischen Charakter der neu dargestellten Bromderivate ist etwa folgendes zu sagen:

Während durch den Eintritt eines Halogenatoms in den Benzolkern des Indazols zwar der basische Charakter ab-

geschwächt wird, die betreffenden Verbindungen aber noch leicht in 2n-Salzsäure hineingehen und Pikrate liefern, verbindet sich das 5,7-Dibrom-indazol nicht mehr mit Pikrinsäure und wird selbst von konzentrierter Salzsäure nur schwer aufgenommen. Es ist gleichzeitig eine schwache Säure, die sich in kalter Natronlauge schwer, in heißer dagegen leicht löst. Das Tribrom-indazol ist nur sauer und geht auch in kalte verdünnte Lauge leicht hinein.

Die 3-Halogen-indazole liefern nach den früheren Feststellungen im allgemeinen keine Pikrate, weil sie mehr Säuren als Basen sind. Das 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol bildet jedoch mit Pikrinsäure ein Salz, während das isomere 1,5-Dimethyl-derivat hierzu nicht imstande ist, entsprechend der Tatsache, daß die 1-Alkyl-indazole schwächere Basen sind, als die 2-Isomeren.

Was die physikalischen Eigenschaften der Halogen-indazole betrifft, so bietet vielleicht die Tatsache einiges Interesse, daß die Schmelzpunkte des 3-Chlor-, 3-Brom- und 3-Jod-indazols nahe beieinander liegen und ihre 1-Methyl-derivate bisher sämtlich nur als Öl erhalten werden konnten, während die Schmelzpunkte ihrer 2-Methyl-verbindungen mit zunehmender Schwere des Halogens stark ansteigen.

Tabelle II.

	Schmp.:		Schmp.:
3-Chlor-indazol . . .	147—148°	2-Methyl-derivat . .	Öl
3-Brom- „ . . .	141—143°	2- „ „ . .	82—83°
3-Jod- „ . . .	143—144°	2- „ „ . .	150—151°

In präparativer Hinsicht wurde ein weiterer Fortschritt in der Darstellung von 3-Halogen-derivaten erzielt. Bisher gewann man diese Körper aus den Silbersalzen der Indazole und Halogen, doch war dieses Verfahren nur für die Bereitung von Jod-verbindungen völlig befriedigend. Wir fanden nun, daß sich diese Substanzen weit glatter und billiger gewinnen lassen, wenn man die Indazole in alkalischer Aufschlammung mit Natrium-hypo-chlorit oder -bromit, bzw. Jod behandelt. In den bisher untersuchten Fällen waren Ausbeute und Reinheit der Produkte stets sehr befriedigend, so daß diese einfache Methode vor allen anderen den Vorzug

verdient. Man muß nur sorgfältig jeden Überschuß an Halogen vermeiden, da sonst beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit Halogen frei wird und sofort auf das entstandene Produkt weiter einwirkt.

Beschreibung der Versuche.

I. Methyl-derivate des Indazols.

1,5- und 2,5-Dimethyl-indazol. Beide Körper wurden schon früher¹⁾ beschrieben. Bei der Methylierung des 5-Methyl-indazols mit Jodmethyl und Natriummethylat wurde damals auffallenderweise fast nur 1-Derivat gewonnen. Eine Wiederholung des Versuchs mit 2 g Methyl-indazol, 3,0 g Jodmethyl und 0,47 g Natrium in 5,6 g Methylalkohol lieferte dagegen ein anderes Ergebnis, denn beim Aufarbeiten erhielt man schließlich je 1,7 g an reinem 1- und 2-Pikrat.

2-Äthyl-5-methyl-indazol. 10stündiges Erhitzen von 5-Methyl-indazol mit der 5fachen Menge Bromäthyl auf 100° lieferte die Substanz in einer Ausbeute von 86% der Theorie. Das Rohprodukt wurde über das Pikrat gereinigt.

Die freie Base ist ein schwach gelbliches Öl, das unter 15 mm Druck bei 151° siedet.

0,0936 g gaben 14,3 ccm N bei 15° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_2$:	Gefunden:
N 17,5	17,6 %.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in gelben Prismen und schmilzt bei 160—161°. Schwer löslich in Alkohol, in der Hitze mäßig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol.

1-Äthyl-5-methyl-indazol. 4 g Methyl-indazol, 5 g Bromäthyl und 1 g Natrium in 16,8 g absolutem Alkohol wurden unter Quecksilberschluß bis zur neutralen Reaktion gekocht. Ausbeute an Rohprodukt, das bei 274—285° destillierte: 4,2 g = 87% der Theorie. Daraus wurden erhalten 4,5 g in Äther schwer lösliches 2-Pikrat und 4,8 g leicht lösliches 1-Pikrat.

Die freie Base ist gleichfalls ein schwach gelbliches Öl vom Sdp.₁₂ 125—126°.

¹⁾ Auwers u. Schwegler, Ber. 53, 1229 ff. (1920).

0,0676 g gaben 10,8 ccm N bei 17° und 747 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_2$:		Gefunden:
N	17,5	17,8 %.

Pikrat: grünstichig-gelbe, kleine, flache Nadelchen. Schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 146—147°. Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Benzol ähnlich wie die des Isomeren.

2-Allyl-5-methyl-indazol. Wurde wie das 2-Äthyl-derivat dargestellt. Ausbeute: 82% der Theorie.

Schwach gelbliches Öl. Sdp.₁₂: 146—147°.

0,1000 g gaben 14,5 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	16,8	16,5 %.

Pikrat: goldgelbe, kleine, flache Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 137,5—138,5°. In Äther ziemlich schwer löslich; sonstige Löslichkeitsverhältnisse wie gewöhnlich.

1-Allyl-5-methyl-indazol. Angewandt: 5 g Methylindazol, 5,5 g Allylbromid, 1 g Natrium und 16,8 ccm absoluter Alkohol. Erhalten: 4,4 g Rohprodukt; daraus 3,3 g 2-Pikrat und 5,3 g 1-Pikrat.

Ziemlich dickflüssiges Öl, das unter 12 mm Druck bei 137—138° siedet.

0,0856 g gaben 12,2 ccm N bei 13° und 742 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_2$:		Gefunden:
N	16,3	16,4 %.

Das Pikrat ähnelt in seinen Eigenschaften dem des 1-Äthyl-derivats. Es schmilzt bei 115—116°, erweicht jedoch bereits von 112° an.

2-Benzyl-5-methyl-indazol. Mehrfache Versuche, bei denen 5-Methylindazol mit der 1½-fach molekularen Menge Benzylchlorid 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, lieferten tief rotbraun gefärbte Flüssigkeiten, aus denen die entstandene Base mit Alkali in Freiheit gesetzt wurde. Bei der Reinigung über das Pikrat erwiesen sich die Produkte regelmäßig als reines 2-Derivat.

Lange, weiße Prismen aus Benzin. Schmp.: 41,5—42,5°. Sdp.₁₅: 214—215°. Mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0,0594 g gaben 6,6 ccm N bei 18° und 743 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	12,6	12,8 %.

Pikrat: grünstichig-gelbe, kleine Blättchen aus Alkohol. Schmp.: 151—152°. Schwer löslich in Äther.

1-Benzyl-5-methyl-indazol. Angewandt: 4 g Methyl-indazol, 6 g Benzylchlorid, 1,04 g Natrium und 16,8 g absoluter Alkohol. Erhalten: 4,5 g 2-Pikrat und 6,45 g in Äther leicht lösliches 1-Pikrat.

Kleine, glasglänzende Blättchen aus Benzin. Schmp.: 52° bis 53°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln außer Ligroin.

0,0598 g gaben 6,6 ccm N bei 14° und 742 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	12,6	12,6 %.

Pikrat: glasglänzende, flache, gelbe Nadeln, die unter vorhergehendem Erweichen bei 99—100° schmelzen. Nicht nur in Äther, sondern auch in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich; wird daher zweckmäßig aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Als man Methyl-indazol und Benzylchlorid auf 170° erhitze, erhielt man in 5 Versuchen folgende Mengen der beiden Pikrate:

	I	II	III	IV	V
1-Pikrat . . .	1,2 g	—	1,2 g	1,1 g	1,0 g
2- „ . . .	—	1,2 g	—	0,2 g	0,3 g

5-Methyl-indazol-2-carbonsäure-methylester. 3 g des Methyl-indazols (1 Mol.) wurden mit 4,5 g Chlorameisensäure-methylester (2 Mol.) etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendet war. Beim Erkalten erstarrte das Gemisch zu einer graugrünen Krystallmasse, die man nach dem Abpressen auf Ton aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisierte. Die Ausbeute war quantitativ.

Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 65—66°. Leicht löslich in organischen Mitteln mit Ausnahme von Benzin. Wird leicht von konzentrierter Salzsäure aufgenommen, aber schon durch wenig Wasser wieder ausgefällt. Laugen verseifen die Verbindung zum Methyl-indazol.

0,0975 g gaben 12,9 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,7	15,0 %.

Zur Abspaltung von Kohlendioxyd erhitzte man 2 g des Esters unter 228 mm Druck auf 225°. Nach 2 Stunden war die Reaktion vollendet. Bei der darauf folgenden Destillation gingen unter 15 mm Druck bei 130—140° 0,5 g eines gelblichen Öles über; der Rest der Substanz blieb als Harz im Kolben zurück. Das Öl wurde in der 50fachen Menge Äther mit 0,8 g Pikrinsäure versetzt. Erhalten wurden schließlich je 0,6 g der Pikrate vom 1,5- und 2,5-Dimethyl-indazol.

5-Methyl-indazol-2-carbonsäure-äthylester. Wurde entsprechend dargestellt. Ausbeute: 95% der Theorie.

Feine, weiße, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp.: 67—68°. Löslichkeit wie die des Methylesters.

0,0706 g gaben 8,6 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_2$:		Gefunden:
N	18,7	18,8 %.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd begann unter einem Druck von 150 mm bei 215°; lebhafter wurde sie jedoch erst bei 225°, wobei der Druck auf 160 mm gestiegen war. Die ganze Reaktion dauerte etwa 1½ Stunden. Erhalten wurden je 0,4 g der Pikrate des 1- und des 2-Äthyl-5-methyl-indazols.

2-Benzyl-3-methyl-indazol. 3-Methyl-indazol erhitzte man mit der doppelten Menge Benzylchlorid 10 Stunden auf dem Wasserbade, arbeitete das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise auf und reinigte die Base über das Pikrat, das sich als einheitlich erwies.

Glänzende, weiße Nadelchen aus einem Gemisch von Benzin und Petroläther. Schmp.: 85—86°. In den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther.

0,0668 g gaben 7,45 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	12,6	12,6 %.

Pikrat: winzige, feine, durchsichtige, gelbe Blättchen aus Äther; glänzende, feine Nadeln aus Eisessig. Schmilzt bei

224—225° unter vorübergehendem Erweichen. Schwer löslich in Äther und Alkohol, mäßig in Benzol; in heißem Eisessig leicht, in kaltem ziemlich schwer.

1-Benzyl-3-methyl-indazol. Ein Gemisch von 1 Tl. 3-Methyl-indazol und 2 Tln. Benzylchlorid wurde rasch auf 170° erhitzt. Nach Beendigung der etwa 10 Minuten dauernden heftigen Chlorwasserstoffentwicklung hielt man die Flüssigkeit noch $\frac{1}{4}$ Stunde im Sieden, goß nach dem Erkalten auf Eis und behandelte das in Freiheit gesetzte Basengemisch mit Pikrinsäure. In 4 Versuchen wurden folgende Mengen der beiden Pikrate erhalten:

	I	II	III	IV
1-Pikrat	2,3 g	2,3 g	2,0 g	1,2 g
2- „	—	2,2 g	0,3 g	1,0 g.

Aus dem durch Umkrystallisieren gereinigten 1-Pikrat gewann man die reine Base.

Feine, durchsichtige Nadelchen, aus einem Gemisch von Benzin und Petroläther. Schmp.: 58—59°. In den sonstigen üblichen organischen Mitteln leicht löslich.

0,1748 g gaben 18,8 ccm N bei 13° und 747 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N	12,6	12,4 %.

1,3-Dimethyl-2-benzyl-indazolium-jodid. Wurde durch 10 stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen 2-Benzyl-3-methyl-indazol und Jodmethyl im Rohr auf 100° erhalten und nach dem Waschen mit Äther aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Feine, glänzende Nadelchen vom Schmp. 187°. Löslich in heißem Alkohol.

0,0770 g verbrauchten 2,10 ccm $n/10 \cdot AgNO_3$.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2J$:		Gefunden:
J	34,9	34,6 %.

Der gleiche Körper entstand, als man 1 g 1,3-Dimethyl-indazol mit 1,5 g Jodbenzyl 10 Stunden im Rohr auf 100° erhitzte. Daraus geht hervor, daß in dem Indazoliumsalz die am Stickstoff haftenden Radikale auf beide Atome verteilt sind.

Als man das Salz unter vermindertem Druck erhitzte, destillierte erst Jodbenzyl über; dann folgte eine ölige Base,

die in einer Kältemischung nach kurzer Zeit erstarrte und bei 84—86° schmolz. Aus der konzentrierten ätherischen Lösung der Base fällte Pikrinsäure einen Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisieren bei 153—154° schmolz. Beide Schmelzpunkte samt der Mischprobe bewiesen, daß bei der Spaltung das 1,8-Dimethyl-indazol entstanden war.

2,3-Dimethyl-1-benzyl-indazolium-jodid. Wurde aus molekularen Mengen 1-Benzyl-3-methyl-indazol und Jodmethyl wie das Isomere dargestellt und in gleicher Weise gereinigt.

Glänzende, durchsichtige Prismen aus Wasser. Schmp.: 197°.

0,0807 g verbrauchten 2,2 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ N ₃ J:	Gefunden:
J	34,9
	34,6 %.

Bei der Zersetzung im Vakuum erhielt man eine Base, die in stark verdünnter ätherischer Lösung mit Pikrinsäure sofort eine Fällung gab. Der Schmelzpunkt 224—225° und die Mischprobe zeigten, daß das Pikrat des 2,3-Dimethyl-indazols vorlag. Aus der Mutterlauge gewann man ein Pikrat, das bei 124—126° schmolz und mit reinem 1-Benzyl-3-methyl-indazol-pikrat vom Schmp. 128—129° keine Schmelzpunktdepression erlitt. Es war somit auch 1-Benzyl-3-methyl-indazol entstanden.

II. Lab. und stab. isomere Nitrobenzoyl-derivate.

stab. o-Nitrobenzoyl-3-methyl-indazol. Man erhielt äquimolekulare Mengen 3-Methyl-indazol und o-Nitrobenzoylchlorid einige Zeit im Schmelzfluß und krystallisierte die beim Erkalten erstarrte Masse dreimal aus Eisessig um.

Kleine, durchsichtige, glänzende Blättchen vom Schmp. 175—176°. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, mäßig in Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Methylalkohol. Färbt sich am Licht rotbraun.

0,0710 g gaben 9,5 ccm N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N ₃ :	Gefunden:
N	15,0
	15,1 %.

lab. Form. Wurde in der üblichen Weise entweder aus freiem 3-Methyl-indazol und o-Nitrobenzoylchlorid in absolutem

Äther oder aus dem Silbersalz und dem Chlorid gewonnen, und aus Äther umkrystallisiert.

Gelbe, durchsichtige Prismen vom Schmp. 139°. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther. Bräunt sich ebenfalls am Licht, jedoch nicht so rasch und so stark wie das Isomere.

0,0722 g gaben 9,9 ccm N bei 20° und 741,5 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,0	15,2 %.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade sank der Schmelzpunkt am 11. Tage um 3–4°, am folgenden um weitere 20°. Ein Präparat, das 2 $\frac{1}{2}$ Monate aufbewahrt worden war, schmolz bei 158–162°, war also zum größten Teil umgelagert.

stab. m-Nitrobenzoyl-3-methyl-indazol. Wurde analog dargestellt.

Glänzende Prismen aus Eisessig. Schmp.: 141–142°. Löslichkeit ähnlich wie die des ortho-Derivats.

0,1096 g gaben 14,6 ccm N bei 19° und 789,5 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,0	14,8 %.

Bei Versuchen, nach den bekannten Methoden die labile Form darzustellen, wurde stets der gleiche Körper erhalten.

stab. p-Nitrobenzoyl-3-methyl-indazol. Wurde gleichfalls wie die ortho-Verbindung gewonnen.

Feine, verfilzte, weiße Nadelchen aus Eisessig. Schmp.: 131–132°. In Alkohol und Benzin schwer löslich, in Äther sehr schwer, leicht in heißem Eisessig und heißem Benzol. Am Licht sind die Krystalle recht beständig.

0,1060 g gaben 14,1 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,0	14,8 %.

lab. Form. Wurde aus freiem 3-Methyl-indazol und dem Säurechlorid in kaltem Äther gewonnen.

Gelbe, glänzende Prismen aus Aceton. Schmp.: 143,5° bis 144,5°. In Äther und Benzin schwer löslich, in Benzol ziemlich leicht. Heißer Alkohol verseift den Körper leicht zum 3-Methyl-indazol.

0,0648 g gaben 8,65 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_2$:		Gefunden:
N	15,0	14,9 %.

Nach mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbade war der Körper noch unverändert; hielt man ihn aber längere Zeit ungefähr auf seiner Schmelztemperatur, so lagerte er sich vollkommen um.

stab. o-Nitrobenzoyl-3-brom-indazol. Flache, weiße Nadeln aus Eisessig. Schmp.: 182—183°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei den analogen Körpern.

0,0884 g verbrauchten 2,55 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für $C_{14}H_9O_2N_3Br$:		Gefunden:
Br	28,1	28,1 %.

Freies 3-Brom-indazol und o-Nitrobenzoyl-chlorid in eiskaltem Äther reagierten nicht miteinander; aus dem Silbersalz und dem Säurechlorid erhielt man nur das stabile Derivat.

III. Halogenderivate des einfachsten Indazols.

Darstellung der 3-Halogen-indazole.

3-Chlor-indazol. Zu einer Aufschlammung von 2 g Indazol in 50 ccm 2n-Natronlauge ließ man unter Schütteln eine Lösung von Natriumhypochlorit — aus 1,2 g Chlor und 30 ccm Natronlauge — langsam zufließen, wobei das Indazol bis auf Spuren in Lösung ging. Als man das Filtrat mit Salzsäure schwach ansäuerte, fiel ein schwammiger, etwas bräunlich gefärbter Niederschlag, der bei 195—205° schmolz und der hauptsächlich nach aus 3,5-Dichlor-indazol bestand. Das Filtrat ließ nunmehr nach starkem Ansäuern einen rein weißen Niederschlag fallen, der roh bei 144—146° schmolz und durch Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt auf 147—148° erhöhte. Die Ausbeute an reinem 3-Chlor-indazol betrug 1,8 g = 72% der Theorie.

3-Brom-indazol. 2 g Indazol wurden in gleicher Weise mit einer Hypobromitlösung aus 2,7 g Brom und 30 ccm Natronlauge behandelt. Man erhielt 2,8 g reines 3-Brom-indazol vom Schmp. 141—142°, was 85% der Theorie entspricht.

3-Jod-indazol. Zu 2 g Indazol, das in 100 ccm 2n-Natronlauge aufgeschlämmt war, gab man in kleinen Anteilen die berechnete Menge fein gepulvertes Jod und schüttelte darauf noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf der Maschine. Es wurden 3,5 g = 85% der Theorie 3-Jod-indazol — Schmp. 142° — gewonnen.

Bromderivate des Indazols und seiner N-Methylverbindungen.

1- und 2-Methyl-3-brom-indazol. Eine Lösung von 1 g 3-Brom-indazol in 80 ccm 2n-Natronlauge wurde mit Dimethylsulfat geschüttelt, bis sich eine Probe der Flüssigkeit beim Ansäuern nicht mehr trübte. Man nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und saugte den Äther unter vermindertem Druck ab. Es hinterblieb ein Gemisch von einem Öl und feinen Kryställchen, die man absaugte und aus Alkohol umkrystallisierte. Die Substanz schmolz bei 82—83°, war also 2-Methyl-3-brom-indazol. 0,0725 g dieser Verbindung löste man in 10 ccm Eisessig, gab 0,055 g Brom in 10 ccm des gleichen Mittels hinzu, ließ das Gemisch 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und fällte dann das Reaktionsprodukt durch verdünnte schweflige Säure aus. Der Niederschlag schmolz ohne weitere Reinigung bei 131—133° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als 2-Methyl-3,5-dibrom-indazol, das rein bei 133—134° schmilzt.

Einen Teil des Öles, das neben dem Körper vom Schmp. 82—83° entstanden war, behandelte man mit Zinkstaub und Eisessig, nahm das Reduktionsprodukt in Äther auf und fällte mit Pikrinsäure. Es schied sich eine geringe Menge des 2-Methyl-indazol-pikrats aus; in der Hauptsache erhielt man aber aus der eingeengten Mutterlauge ein Pikrat vom Schmp. 134—136°, das durch den Mischschmelzpunkt als das Salz des 1-Methyl-indazols identifiziert wurde. Das Öl bestand somit im wesentlichen aus 1-Methyl-3-brom-indazol. Als man 0,2705 g des Öles und 0,2050 g Brom in der oben beschriebenen Weise zur Umsetzung brachte, entstand eine Substanz, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin bei 105—107° schmolz und sich auch bei der Mischprobe als 1-Methyl-3,5-dibrom-indazol erwies.

1,2-Dimethyl-3,5-dibrom-indazolium-bromid. 2 g 3,5-Dibrom-indazol und 6 g Brommethyl wurden im Rohr 10 Stunden auf 120° erhitzt, jedoch war durch ein Versehen die Temperatur kurze Zeit auf 170° gestiegen. Aus dem Reaktionsgemisch machte man durch Alkali das gebildete 2-Methyl-3,5-dibrom-indazol frei und entfernte es durch Äther. Das Indazoliumsalz krystallisierte man aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um.

Feine, verfilzte, weiße Nadeln vom Schmp. 216°.

0,0786 g verbrauchten 5,75 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₉ H ₉ N ₂ Br ₃ :		Gefunden:
Br	62,8	62,4 %.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltete der Körper Brommethyl ab und hinterließ eine feste Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin bei 104—106° schmolz und als 1-Methyl-3,5-dibrom-indazol erkannt wurde.

5,7-Dibrom-indazol. 3,5-Dibrom-o-toluidin (CH₃ = 1), das nach der Vorschrift von Wroblewsky¹⁾ dargestellt war, wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung verwandelt, die man aus Eisessig umkrystallisierte. Weiße Prismen vom Schmp. 201—202°.

0,1282 g verbrauchten 8,8 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₉ H ₉ ONBr ₂ :		Gefunden:
Br	52,1	51,8 %.

10 g dieser Substanz löste man in 50 ccm Eisessig, kühlte auf 10—15° ab und leitete ungefähr ³/₄ Stunden nitrose Gase ein, bis die anfangs ausgefallenen Krystalle sich wieder gelöst hatten und die dunkelgrüne Färbung der Lösung 5 Minuten bestehen blieb. Beim Aufgießen auf Eis schied sich die Nitrosoverbindung zunächst als halb feste Masse ab, erstarrte aber im Laufe von ¹/₄ Stunde zu gelben Krystallen, die im Rohzustand bei 56—57° schmolzen. Die Ausbeute betrug 10 g.

Beim Stehen einer Lösung der getrockneten Substanz in gleichfalls trockenem Benzol wurde keine Erwärmung wahrgenommen. Man kochte daher ¹/₂ Stunde auf dem Wasserbade und destillierte darauf das Benzol zum größten Teil ab. Das beim Erkalten abgeschiedene Indazol löste man in heißer

¹⁾ Ann. Chem. 168, 187 (1878).

Natronlauge, filtrierte von unveränderter Acetylverbindung ab und krystallisierte aus Benzol um.

Das 5,7-Dibrom-indazol bildet haarfeine, glänzende Nadelchen und schmilzt bei 197—198°. Leicht löslich in Aceton und Äther, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem Benzol, jedoch leicht in heißem. Von kalter 2n-Natronlauge wird es schwer aufgenommen, von heißer leicht. In konzentrierter Salzsäure löst es sich nur schwer.

0,1205 g verbrauchten 8,75 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₇ H ₄ N ₂ Br ₂ :		Gefunden:
Br	58,0	58,0 %.

2-Methyl-5,7-dibrom-indazol. Wurde durch 10stündiges Erhitzen von 5,7-Dibrom-indazol mit der vierfach molekularen Menge Brommethyl im Xylofen erhalten. Spuren von Ausgangsmaterial entfernte man durch Auskochen mit Natronlauge; den Rückstand krystallisierte man zweimal aus Schwerbenzin um.

Feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 123°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Dibrom-indazols.

0,1229 g verbrauchten 8,5 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₈ H ₆ N ₂ Br ₂ :		Gefunden:
Br	55,1	55,8 %.

1,2-Dimethyl-5,7-dibrom-indazolium-bromid. Dargestellt durch 10stündiges Erhitzen des 2-Methyl-derivats mit dem doppelten Gewicht Brommethyl auf 130°. Spitze, weiße Nadeln aus Wasser, die bei 228° unter Zersetzung schmelzen.

0,0976 g verbrauchten 7,65 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₉ H ₈ N ₂ Br ₃ :		Gefunden:
Br	62,8	62,6 %.

Bei der Abspaltung von Brommethyl erhielt man eine harte, weiße, krystallinische Masse, die unscharf bei 90—95° schmolz und auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin ihren Schmelzpunkt kaum änderte. Die weitere Bromierung ergab, daß in ihr ein Gemisch von 1- und 2-Methyl-derivat vorlag, das sich auf diesem Wege nicht zerlegen ließ.

3,5,7-Tribrom-indazol. Als man zu einer breiigen Aufschlämmung des Dibrom-indazols in 2n-Natronlauge die berechnete Menge Natriumhypobromitlösung fließen ließ, ging

alles sehr glatt in Lösung und Salzsäure fällte nahezu reines Tribrom-derivat aus.

Aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhielt man den Körper in weißen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 205—206°. Sehr leicht löslich in Äther und Aceton, leicht in heißem Benzol und Alkohol, mäßig in Schwerbenzin, sehr schwer in Wasser und Leichtbenzin.

0,1025 g verbrauchten 8,7 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₇ H ₅ N ₂ Br ₃ :	Gefunden:
Br 67,5	67,8 %.

2-Methyl-3,5,7-tribrom-indazol. Wurde wie das entsprechende 5,7-Dibrom-derivat dargestellt. Feine, verfilzte Nadelchen aus Benzin. Schmilzt bei 173° unter vorhergehendem Erweichen. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Dibrom-derivats.

0,0898 g verbrauchten 7,25 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₈ H ₆ N ₂ Br ₃ :	Gefunden:
Br 65,0	64,9 %.

Die gleiche Verbindung erhielt man, als man das 2-Methyl-5,7-dibrom-indazol in Eisessig mit der äquimolekularen Menge Brom behandelte und das Reaktionsprodukt mit verdünnter schwefliger Säure ausfällte.

Jod-derivate der N-Methyl-indazole.

2-Methyl-3-jod-indazol. Bei der Umsetzung von 3-Jod-indazol mit Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, die in der üblichen Weise durchgeführt wurde, erhielt man bei der Aufarbeitung ein Gemisch von Krystallen und einem Öl. Man saugte die Krystalle ab, wusch sie mit wenig Äther und krystallisierte sie dann aus Benzin um.

Derbe, glänzende, durchsichtige Prismen; daneben auch schillernde Blättchen. Schmp.: 150—151°. In den gebräuchlichen organischen Mitteln außer Leichtbenzin leicht löslich. Schwer löslich in konzentrierter Salzsäure.

0,1057 g gaben 0,0965 g AgJ.

Berechnet für C ₈ H ₇ N ₂ J:	Gefunden:
J 49,2	49,3 %.

Durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit Eisessig und Zinkstaub wurde aus dem Körper das Jod herausgenommen. Das Reduktionsprodukt gab mit Pikrinsäure ein bei 165—167° schmelzendes Salz, das sich als das Pikrat des 2-Methyl-indazols erwies.

1-Methyl-3-jod-indazol. Das von den Krystallen abgetrennte Öl lieferte bei der Reduktion ein Produkt, aus dem neben einer geringen Menge des eben erwähnten Pikrats reichlich 1-Methyl-indazol-pikrat gewonnen wurde. Das Öl bestand also der Hauptsache nach aus der 1-Verbindung.

1,2-Dimethyl-3-jod-indazolium-jodid. Durch zehnstündiges Erhitzen von 2-Methyl-3-jod-indazol mit der dreifachen Gewichtsmenge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhielt man bräunliche Krystalle, die man nach dem Waschen mit Aceton und Äther aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte. Die nunmehr farblose Substanz schmolz bei 220°. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Zur Bestimmung des ionogen gebundenen Jods versetzte man die wäßrige Lösung des Jodids mit Pikrinsäure und fällte aus dem Filtrat vom Niederschlag das Jod mit Silbernitrat.

0,1182 g gaben 0,0671 g AgJ.

Berechnet für $(C_9H_{10}N_2J)J$:
J 31,7

Gefunden:
82,0%.

Bei der trockenen Destillation des Jodids erhielt man ein gelbes Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Bei der Reduktion lieferte es ausschließlich 1-Methyl-indazol; bei der Abspaltung von Jodmethyl war demnach 1-Methyl-3-jod-indazol entstanden.

IV. Brom-derivate des 5-Methyl-indazols.

2,5-Dimethyl-3-brom-indazol. Ein Versuch, das 5-Methyl-3-brom-indazol¹⁾ durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° zu methylieren, mißlang, denn man erhielt als einziges Reaktionsprodukt 2,5-Dimethyl-indazol, das an seinem bei 197—198° schmelzenden Pikrat erkannt wurde. Das Ausgangsmaterial war also nicht nur methyliert, sondern gleichzeitig durch den entstehenden Jodwasserstoff reduziert worden.

¹⁾ Ber. 55, 1168 (1922).

Bei einem zweiten Versuch schüttelte man eine Lösung des Methyl-brom-indazols in der 50fachen Menge 2 n-Natronlauge so lange mit Dimethylsulfat, bis alles alkaliunlöslich geworden war. Das halb feste, halb ölige Reaktionsgemisch behandelte man in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure. In großer Verdünnung schied sich nichts ab; nach genügendem Einengen fiel ein Pikrat aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 153—154° schmolz. Der Körper bildet gelbe, glänzende, flache Nadeln und ist in Äther und Aceton sehr leicht löslich, in kaltem Methyl- und Äthylalkohol ziemlich schwer.

Ein isomeres Pikrat wurde nicht gefunden.

Das aus dem Pikrat durch Natronlauge in Freiheit gesetzte 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol wurde aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert.

Weißer Nadelchen vom Schmp. 127—128°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, jedoch schwer in Ligroin.

0,0907 g verbrauchten 4,05 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₉ H ₉ N ₂ Br:	Gefunden:
Br 35,5	85,7%.

Ein Methylierungsversuch mit Jodmethyl und Natriummethylat verlief in derselben Weise, wie der eben beschriebene. Die Konstitution des Körpers ergab sich daraus, daß er auch entstand, als man 2,5-Dimethyl-indazol in Eisessig mit der äquimolekularen Menge Brom einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen ließ.

Da die Ausbeute an 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol sehr mäßig war — es wurden durchschnittlich nur 30—35% der Theorie an Pikrat erhalten —, vermutete man trotz des Fehlens eines zweiten Pikrats in der Mutterlauge das isomere 1,5-Derivat, zumal bei der Alkylierung von Indazolen in Gegenwart von Alkali regelmäßig 1- und 2-Derivate nebeneinander entstehen. Um das vermißte 1,5-Dimethyl-3-brom-indazol kennen zu lernen, ließ man auf eine Lösung von 1,5-Dimethyl-indazol in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur Brom einwirken. Schweflige Säure fällte alsdann ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das sich nicht mit Pikrinsäure verband. Von einer näheren Charakterisierung der Substanz mußte leider abgesehen werden,

da nur wenig von ihr zur Verfügung stand. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß in dem Öl der gesuchte Körper vorlag, und daß er mit dem öligen Produkt identisch war, das bei der Methylierung des 5-Methyl-3-brom-indazols neben der Verbindung vom Schmp. 127—128° auftrat.

1,2,5-Trimethyl-3-brom-indazolium-jodid. Wurde durch mehrstündiges Erhitzen von 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol mit der vierfachen Menge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhalten und durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Glänzende, weiße Nadelchen, die bei 221° unter Zersetzung schmelzen.

0,1055 g gaben 0,0679 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3BrJ$:
J 34,6

Gefunden:
34,8 %.

Als man den Körper über seinen Schmelzpunkt erhitzte, erhielt man neben Jodmethyl ein Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und in ätherischer Lösung das Pikrat vom Schmp. 153—154° lieferte. Daraus ist zu schließen, daß das ölige Spaltungsprodukt aus einem Gemisch von 1,5- und 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol bestand.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

Zur Spektrochemie der Thiophenderivate.

Von

K. v. Auwers und W. Kohlhaas.

(Eingegangen am 10. März 1924.)

Von Gliedern der Thiophengruppe waren bisher nur die Stammsubstanz und das α, α' -Dimethylderivat vollständig spektrochemisch untersucht worden; außerdem lagen vereinzelte Beobachtungen über einige weitere Abkömmlinge des Thiophens vor.¹⁾ Die Möglichkeit einer gründlicheren spektrochemischen Erforschung dieser Körpergruppe wurde uns durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Steinkopf geboten, der uns eine größere Zahl vorzüglich reiner Präparate für optische Messungen zur Verfügung stellte. Für diese wertvolle Unterstützung sagen wir aufrichtigen Dank.

Die übersandten Präparate wurden einmal im ursprünglichen Zustande und ein zweites Mal nach Destillation unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck untersucht. Beide Beobachtungsreihen lieferten stets nahezu identische Werte für die einzelnen Konstanten; in den folgenden Tabellen werden daher nur die Daten der Kontrollbestimmungen wiedergegeben.

An eigenen Präparaten haben wir nur das Thiophen selber, das β -Thiotolen und den α -Thiophen-carbonsäure-äthylester untersucht. Das Thiophen war ein Kahlbaumsches Präparat, das zuvor über Natrium destilliert wurde. Das β -Thiotolen stellten wir nach Volhard und Erdmann²⁾ durch trockene Destillation von brenzweinsaurem Natrium und

¹⁾ Vgl. Auwers, Ann. Chem. 408, 258 (1915); Domratschewa, Chem. Zentralbl. 1915, I, 878.

²⁾ Ber. 18, 455 (1885).

Phosphortrisulfid dar. Um zur α -Thiophen-carbonsäure zu gelangen, bereiteten wir erst nach dem Verfahren von Steinkopf¹⁾ α -Aceto-thienon aus Thiophen, Acetylchlorid und Phosphorpenoxyd. Die besten Ausbeuten erzielten wir, wenn wir das Gemisch zum Schluß nicht bis 180°, sondern nur auf

Tabelle 2.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d ₄ ^t	n _D ^t	n _D ¹⁶	n _D ²⁰
1	α -Thiophen	C ₄ H ₄ S ⁺ F ₂ ⁻	84,10	16,8°	1,0674	1,52570	1,53072	1,541
2	α -Thiotolen	C ₆ H ₆ S ⁺ F ₂ ⁻	98,11	15,8°	1,0231	1,51919	1,52388	1,531
3	α -Äthyl-thiophen	C ₆ H ₈ S ⁺ F ₂ ⁻	112,12	21,2°	0,9908	1,50834	1,51273	1,521
4	α -Propyl-thiophen	C ₇ H ₁₀ S ⁺ F ₂ ⁻	126,14	15,6°	0,9737	1,50472	1,50890	1,511
5	α -Isoamyl-thiophen	C ₉ H ₁₄ S ⁺ F ₂ ⁻	154,17	11,8°	0,9481	1,49750	1,50144	1,510
6	α -[o-Methylbenzyl]-thiophen	C ₁₂ H ₁₂ S ⁺ F ₂ ⁻	188,16	12,1°	1,0908	1,58892	1,59399	1,604
7	α -Chlor-thiophen	C ₄ H ₃ ClS ⁺ F ₂ ⁻	118,54	14,2°	1,2838	1,54556	1,55088	1,561
8	α -Brom-thiophen	C ₄ H ₃ BrS ⁺ F ₂ ⁻	163,01	15,8°	1,6900	1,58350	1,58927	1,601
9	β -Thiotolen	C ₆ H ₆ S ⁺ F ₂ ⁻	98,11	14,8°	1,0268	1,51910	1,52380	1,531
10	α, α' -Dimethyl-thiophen	C ₆ H ₈ S ⁺ F ₂ ⁻	112,12	13,4°	0,9906	1,51283	1,51693	1,526
11	α, α' -Dibrom-thiophen	C ₄ H ₂ Br ₂ S ⁺ F ₂ ⁻	241,92	13,8°	2,1531	1,62648	1,63315	1,643
12	β, β' -Dimethyl-thiophen	C ₆ H ₈ S ⁺ F ₂ ⁻	112,12	15,0°	0,9932	1,51752	1,52217	1,532
13	α -Aceto-thienon	C ₆ H ₆ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	126,11	21,8°	1,1679	1,55940	1,56680	1,584
14	α -Propio-thienon	C ₇ H ₈ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	140,12	15,0°	1,1361	1,55148	1,55776	1,574
15	α -Butyro-thienon	C ₈ H ₁₀ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	154,14	17,2°	1,0912	1,53747	1,54312	1,558
16	α -Isovalero-thienon	C ₉ H ₁₂ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	168,16	14,4°	1,0877	1,53246	1,53803	1,552
17	α -Thienyl glyoxylsäure- äthylester	C ₈ H ₆ O ⁺ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	184,12	11,0°	1,2565	1,55028	1,55772	1,577
18	α -Benzothienon	C ₁₁ H ₈ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	188,12	54,0°	1,1890	1,61409	1,62723	1,650
19	α -Methyl- α' -aceto-thienon	C ₇ H ₈ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	140,12	24,7°	1,1185	1,55329	1,56038	1,579
20	α -Äthyl- α' -aceto-thienon	C ₈ H ₁₀ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	154,14	16,2°	1,0832	1,54576	1,55227	1,589
21	α -Propyl- α' -aceto-thienon	C ₉ H ₁₂ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	168,16	14,6°	1,0663	1,54079	1,54710	1,563
22	α -Thiophen-carbonsäure- äthylester	C ₇ H ₈ O ⁺ O ⁺ S ⁺ F ₂ ⁻	156,12	16,3°	1,1623 ²⁾	1,52181	1,52719	1,540
23	α -Nitro-thiophen	C ₄ H ₃ (NO ₂)S ⁺ F ₂ ⁻	129,09	42,6°	1,3644	1,58554	1,59603	—

¹⁾ Ann. Chem. 413, 347 (1917).

²⁾ Die Angabe von Nahusen [Ber. 17, 2195 (1884)]: d₂₀²⁰ = 1,1155 muß auf einem Irrtum oder Druckfehler beruhen.

Spektrochemie der Thiophenderivate. 323

110—115° erhitzten. Die Oxydation des Ketons zur Säure führten wir nach Thyssen¹⁾ durch und veresterten sie dann mit Alkohol und Salzsäure.

Das Beobachtungsmaterial und die sich aus ihm ergebenden spezifischen Exaltationen der einzelnen Ver-

le 2.

No	n_{β}^t	n_{γ}^t	M_{α}		M_D		$M_{\beta} - M_{\alpha}$		$M_{\gamma} - M_{\alpha}$		EM_{α}	EM_D	$E(M_{\beta} - M_{\alpha})$	$E(M_{\gamma} - M_{\alpha})$	Z
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
172	1,54309	1,55392	25,27	24,17	25,47	24,37	0,69	0,67	1,12	1,08	-1,10	-1,10	-0,02	-0,04	1
188	1,58555	1,54586	29,87	29,11	30,09	29,34	0,76	0,77	1,24	1,25	-0,76	-0,75	+0,01	+0,01	2
173	1,52359	1,59310	34,47	33,75	34,71	34,00	0,83	0,85	1,35	1,38	-0,72	-0,71	+0,02	+0,03	3
190	1,51905	—	39,06	38,41	39,32	38,68	0,90	0,91	1,46	—	-0,65	-0,64	+0,01	—	4
44	1,51096	1,51980	48,26	47,62	48,56	47,93	1,04	1,09	1,69	1,76	-0,64	-0,63	+0,05	+0,07	5
189	1,60416	1,61692	58,37	57,72	58,81	58,19	1,49	1,62	2,41	2,63	-0,65	-0,62	+0,13	+0,22	6
188	1,56333	1,57458	30,11	29,22	30,84	29,44	0,78	0,78	1,26	1,28	-0,89	-0,90	+0,00	+0,02	7
127	1,60365	1,61644	32,86	32,26	33,11	32,52	0,87	0,90	1,41	1,47	-0,60	-0,59	+0,03	+0,06	8
180	1,53538	1,54564	29,87	29,00	30,09	29,23	0,76	0,76	1,24	1,24	-0,87	-0,86	+0,00	+0,00	9
193	1,52339	1,52842	34,47	33,98	34,71	34,24	0,83	0,89	1,35	1,45	-0,49	-0,47	+0,06	+0,10	10
115	1,64989	1,66504	40,45	39,80	40,75	40,14	1,05	1,18	1,70	1,93	-0,65	-0,61	+0,13	+0,23	11
117	1,53389	1,54320	34,47	34,18	34,72	34,44	0,84	0,88	1,37	1,41	-0,29	-0,27	+0,04	+0,04	12
180	1,58441	1,60177	34,47	34,89	34,72	35,24	0,84	1,27	1,37	2,14	+0,42	+0,48	+0,48	+0,77	13
76	1,57400	1,58949	39,07	39,38	39,34	39,75	0,91	1,32	1,49	2,21	+0,31	+0,41	+0,41	+0,72	14
112	1,55806	1,57136	43,67	44,15	43,95	44,54	0,99	1,40	1,60	2,29	+0,48	+0,59	+0,41	+0,69	15
103	1,55288	1,56627	48,26	48,84	48,57	49,27	1,06	1,51	1,71	2,56	+0,58	+0,70	+0,45	+0,85	16
72	1,57791	—	45,31	46,70	45,61	47,22	1,01	1,92	1,64	—	+1,39	+1,61	+0,91	—	17
23	1,65041	—	53,78	55,44	54,21	56,10	1,43	2,30	2,31	—	+1,66	+1,89	+0,87	—	18
188	1,57900	1,59760	39,07	40,11	39,34	40,53	0,91	1,58	1,49	2,61	+1,04	+1,19	+0,67	+1,12	19
127	1,56951	1,58686	43,67	45,05	43,95	45,49	0,99	1,61	1,60	2,73	+1,38	+1,54	+0,62	+1,13	20
110	1,56868	1,57997	48,26	49,54	48,57	50,02	1,06	1,73	1,73	2,94	+1,28	+1,45	+0,67	+1,21	21
19	1,54046	1,55273	40,71	40,96	40,93	41,31	0,93	1,21	1,50	2,00	+0,25	+0,34	+0,28	+0,50	22
03	—	—	30,73	31,73	31,01	32,20	0,81	—	1,36	—	+0,95	+1,19	—	—	23

¹⁾ Dies. Journ. [2] 65, 6 (1902).

Tabelle 2.

Nr.	Formel	Siedep.	d_4^{20}	$n_{D,20}^{20}$	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
1	Thiophen	84°	1,064	1,529	-1,31	-1,31	- 3%	- 4% ¹⁾
2	α -Thiotolen	111—112°	1,018	1,522	-0,77	-0,76	+ 1%	+ 1%
3	α -Äthyl-thiophen	135—136°	0,992	1,513	-0,64	-0,63	+ 2%	+ 2%
4	α -Propyl-thiophen	155—156°	0,970	1,507	-0,52	-0,51 ²⁾	+ 1%	—
5	α -Isoamyl-thiophen	84° (17'')	0,941	1,498	-0,42	-0,41	+ 5%	+ 4%
6	α -[o-Methyl-benzyl]-thiophen	132° (11'')	1,083	1,586	-0,35	-0,38	+ 9%	+ 9%
7	α -Chlor-thiophen	126—127°	1,278	1,548	-0,75	-0,70	± 0%	+ 2%
8	α -Brom-thiophen	151—152°	1,684	1,587	-0,37	-0,36	+ 3%	+ 4%
9	β -Thiotolen	112—114°	1,022	1,521	-0,88	-0,88	± 0%	± 0%
10	α, α' -Dimethyl-thiophen	136—137°	0,985	1,514	-0,44	-0,42	+ 7%	+ 8% ³⁾
11	α, α' -Dibrom-thiophen	96° (18'')	2,141	1,680	-0,27	-0,25	+12%	+14%
12	β, β' -Dimethyl-thiophen	148—144°	0,989	1,520	-0,26	-0,24	+ 5%	+ 3%
13	α -Aceto-thienon	101° (19'')	1,170	1,567	+0,33	+0,38	+51%	+56%
14	α -Propio-thienon	116° (18'')	1,131	1,556	+0,22	+0,29	+45%	+48%
15	α -Butyro-thienon	109° (10'')	1,098	1,542	+0,31	+0,38	+41%	+43%
16	α -Isovalero-thienon	114° (11'')	1,062	1,536	+0,34	+0,42	+42%	+50%
17	α -Thienyl-glyoxylsäure- äthylester	133° (10'')	1,247	1,554	+0,75	+0,87	+90%	—
18	α -Benzo-thienon	—	—	—	+0,88	+1,01	+61%	—
19	α -Methyl- α' -aceto-thienon	105° (11'')	1,123	1,563	+0,74	+0,85	+74%	+75%
20	α -Äthyl- α' -aceto-thienon	114° (10'')	1,079	1,551	+0,90	+1,00	+63%	+71%
21	α -Propyl- α' -aceto-thienon	129° (10'')	1,061	1,545	+0,76	+0,86	+63%	+70%
22	α -Thiophen-carbonsäure- äthylester	99° (11'')	1,159	1,526	+0,16	+0,21	+30%	+34%
23	α -Nitro-thiophen	—	—	—	+0,74	+0,92	—	—

¹⁾ Die $E\Sigma$ -Werte stimmen genau mit dem Mittel der aus den Bestimmungen anderer Forscher berechneten Daten überein.

²⁾ Aus den Beobachtungen von Scheibler u. Schmidt [Ber. 54, 142 (1921)] berechnet sich: $E\Sigma = -0,56$.

³⁾ Aus den Beobachtungen von Nasini u. Carrara [Gazz. chim. 24, I, 278 (1894)] berechnen sich fast die gleichen Werte.

bindungen sind in den vorstehenden beiden Tabellen zusammengestellt.¹⁾

Das Ergebnis unserer Untersuchung, wie es in den $E\Sigma$ -Werten der Tabelle II zum Ausdruck kommt, kann kurz dahin zusammengefaßt werden, daß die Thiophengruppe geradezu ein Musterbeispiel für gewisse, bereits früher ausgesprochene spektrochemische Grundregeln darbietet. Es ist bei verschiedenen Gelegenheiten dargelegt worden, daß in jedem iso- oder heterocyclischen Gebilde, in dem die Affinität der Ringatome sich nicht ausschließlich in einfachen Bindungen erschöpft, ein eigenartiger Neutralisationszustand zwischen den Doppelbindungen oder Restvalenzen herrscht, der von Fall zu Fall wechselt und für das ganze chemische und optische Verhalten dieser Substanzen maßgebend ist. Die optische Neutralisation kann eine partielle sein; dann entstehen Körper wie das Naphthalin und andere polycyclische Verbindungen, die mehr oder weniger starke Exaltationen besitzen und in ihrem spektrochemischen Charakter zwischen den typisch aromatischen Benzolderivaten und den ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen stehen. Können sich die Restvalenzen, auf die man die Eigenart konjugierter Systeme zurückzuführen pflegt, gegenseitig genau absättigen, so liegt der Grenzfall, den das Benzol darstellt, vor. Beschränkt sich die Neutralisation nicht auf die „freie“ Affinität der Partialvalenzen, sondern treten die Doppelbindungen selber in ein Verhältnis, in dem ein Teil ihrer verfügbaren Affinität verbraucht wird, so erscheinen die betreffenden Verbindungen optisch weniger ungesättigt, als ihre Strukturformeln erwarten lassen, d. h. sie sind durch optische Depressionen gekennzeichnet. Dies ist

¹⁾ Für S' wurden bei der Berechnung der „theoretischen“ Werte für Mol-Refraktionen und -Dispersionen folgende Refraktions- und Dispersionsäquivalente benutzt:

	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
S'	7,877	7,933	0,225	0,380

Die Zahlen sind aus Beobachtungen von Nasini [Gazz. chim. 13, 296 (1883)] und von Price und Twiss [Soc. 101, 1259 (1912)] abgeleitet worden. Die beiden Refraktionsäquivalente stimmen mit den von den letztgenannten Autoren vorgeschlagenen Werten fast überein, die Dispersionsäquivalente sind etwas niedriger.

bekanntlich bei den fünfgliedrigen Ringsystemen mit 2 Doppelbindungen der Fall, wie sie im Furan, Thiophen und Pyrrol angenommen werden.

Von dem spektrochemischen Grundcharakter der Stammkörper hängt die optische Wirkung der Substituenten auf sie ab. Exaltationen werden bekanntlich durch „störende“ Substituenten herabgedrückt; umgekehrt müssen Depressionen durch die gleichen Substituenten verkleinert oder zum Verschwinden gebracht oder gar in Exaltationen verwandelt werden müssen, weil durch die Substituenten die Neutralisation mehr oder weniger stark behindert wird.

Dies kann man nun bei den Thiophenderivaten in ausgezeichneter Weise verfolgen. Ein α -ständiges Methyl (Nr. 2) läßt die Depression auf die Hälfte zusammenschrumpfen, und noch etwas stärker wirken umfangreichere Alkyle (Nr. 3–6). Daß Chlor (Nr. 7) in seinem Einfluß dem Methyl gleichsteht, ist auch in anderen Körpergruppen beobachtet worden. Das schwere Brom (Nr. 8) ruft eine größere Störung des ursprünglichen Gleichgewichtes hervor, die Depression wird daher entsprechend geringer. Tritt ein weiterer Substituent in das Molekül ein (Nr. 10–12), so wird gleichfalls die Störung verstärkt, die Depression also vermindert. Soweit man nach den wenigen Beispielen urteilen darf, scheinen Substituenten in α - und β -Stellung ungefähr gleich zu wirken, wenigstens Alkyle und Halogene. Dies wird bestätigt durch Untersuchungen von Scheibler und Schmidt¹⁾, denn aus ihren Beobachtungen an den isomeren Propyl- und Isopropyl-thiophenen berechnen sich folgende $E\Sigma$ -Werte:

	$E\Sigma_D$
α -Propyl-thiophen	-0,56
β -Propyl-thiophen	-0,62
α -Isopropyl-thiophen	-0,63
β -Isopropyl-thiophen	-0,70

Eine Unterscheidung von derartigen α - und β -Derivaten des Thiophens auf spektrochemischem Wege ist also nicht möglich.

Enthält die eintretende Gruppe eine Doppelbindung, die mit einer Doppelbindung des Kerns eine „aktive“ Konjugation

¹⁾ Ber. 54, 142 (1921).

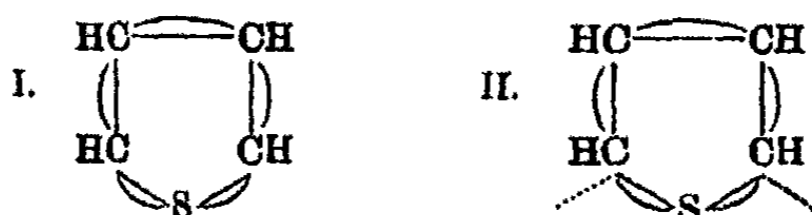
bilden kann, so verwandelt sich die Depression in eine Exaltation, wie die verschiedenen Ketone (Nr. 13—21) zeigen. Auch hier macht sich der exaltationssteigernde Einfluß des zweiten Substituenten geltend (Nr. 19—21), ähnlich wie es für die in para-Stellung alkylierten Benzolderivate mit aktiven Konjugationen festgestellt worden ist. Die stärkeren Exaltationen des Thienyl-glyoxylsäureesters (Nr. 17) und des Benzothienons (Nr. 18) lassen sich auf die Anhäufung von Doppelbindungen in ihren Molekülen zurückführen, wenn sie auch in dieser Höhe nicht unbedingt zu erwarten waren; namentlich der starke Überschuß im Zerstreuungsvermögen jenes Esters erscheint etwas auffallend. Dagegen stehen die geringeren Exaltationen des α -Thiophen-carbonsäureesters (Nr. 22) durchaus im Einklang mit anderen Beobachtungen, denn allgemein weisen Säureester geringere Steigerungen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens auf als Ketone.

Das α -Nitro-thiophen (Nr. 23) wurde nur der Vollständigkeit halber untersucht und in die Tabellen aufgenommen; irgendwelche Schlüsse sollen aus dieser vereinzelt Beobachtung nicht gezogen werden.

Bemerkenswert ist, worauf schon gelegentlich hingewiesen wurde, der sehr starke Einfluß, den eine aktive Konjugation bei den Abkömmlingen des Thiophens ausübt, denn durch Zutritt einer Gruppe $-\text{CO.R}$ werden aus der — wenigstens in der Refraktion — sehr kräftigen Depression der Stammsubstanz Überschüsse, die im Brechungsvermögen den Exaltationen der Benzolderivate ungefähr gleichkommen, im Zerstreuungsvermögen sie sogar übertreffen; die Wirkung der gleichen Substituenten im Benzol ist also viel geringer. Man wird hieraus vielleicht schließen dürfen, daß das Gleichgewicht im Thiophenring labiler ist als in dem besonders ausgeglichenen Benzolkern und deshalb gegen Störungen empfindlicher ist. Auch gegen chemische Eingriffe sind ja die Thiophene weniger widerstandsfähig als das Benzol und seine Abkömmlinge. Mit dieser geringeren Stabilität des Gleichgewichtes mag es auch zusammenhängen, daß das Thiophen, wenn man seine Bromierung, Sulfurierung, Nitrierung usw. auf primäre Anlagerungsprozesse zurückführt, ungesättigter erscheint als das Benzol, obwohl man nach dem spektrochemischen Charakter der beiden Körper das

Gegenteil erwarten sollte, da im allgemeinen die Höhe der E_{Σ} -Werte ein Maß für die Ungesättigtkeit einer Verbindung abgibt. Hier besteht noch eine Unklarheit, die sich auch bei anderen Gelegenheiten bemerkbar macht und beweist, daß zwar der formale Zusammenhang zwischen Struktur und spektrochemischem Verhalten in ziemlich weitgehendem Umfang klargelegt, die letzte Ursache dieser Beziehungen aber noch nicht mit Sicherheit erkannt ist.

Was die Frage der Konstitution des Thiophens anlangt, so läßt sich das geschilderte optische Verhalten der Thiophenderivate ohne weiteres mit der alten V. Meyerschen Formel vereinigen und spricht jedenfalls gegen die Annahme von zentrischen Bindungen. Die Gründe hierfür sind die gleichen, wie sie seinerzeit aus Anlaß der gleichen Frage bei den Benzolabkömmlingen dargelegt wurden; es darf daher auf die früheren Ausführungen¹⁾ verwiesen werden. Man muß sich nur klar darüber sein, daß die beiden Doppelbindungen in der üblichen Thiophenformel sich ebenso wie im Benzol in einem besonderen Zustand befinden, und daß dieser durch den Zutritt von Substituenten geändert wird. Steinkopf und Otto²⁾ befürworten das Symbol I, in dem durch Ausgleich der Affinitäts-

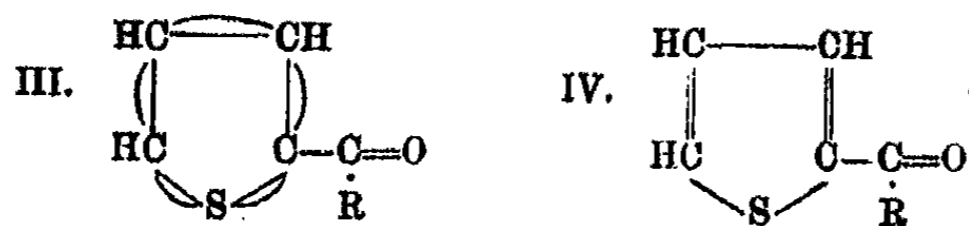


reste sämtliche Bindungen im Ring zu „inaktiven Doppelbindungen“ geworden sind. Es ist dies eine bestimmtere Ausdrucksform für das, was wir als Neutralisierung der Doppelbindungen bezeichnet haben, und man kann auch aus diesem Schema das optische Verhalten der Thiophenderivate ableiten, indem man sich vorstellt, daß Substituenten je nach ihrer Art diese inaktiven Doppelbindungen mehr oder weniger in gewöhnliche verwandeln. In den Verbindungen mit einer „aktiven“ Konjugation müßte man diese Umwandlung als vollendet ansehen, denn eine Formel III würde die Exaltationen dieser

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. 415, 139 (1918).

²⁾ Ann. Chem. 424, 66 (1921).

Substanzen nicht verstehen lassen, während Formel IV ihnen entspricht¹⁾:



Wir glauben daher, daß die richtig verstandene alte Formel ausreicht und im besonderen geeigneter ist, die Spektrochemie der Thiophenderivate verständlich zu machen. Daß im übrigen Formel I auch den ungesättigten Charakter des Thiophens nicht zu erklären vermag, hat Steinkopf²⁾ später selber erkannt und an ihrer Stelle das Symbol II vorgeschlagen, das den Tatsachen besser Rechnung trägt. Die feinen Abstufungen im Verhalten der einzelnen Verbindungen lassen sich allerdings durch keine der bisher für das Thiophen aufgestellten Formeln zum Ausdruck bringen.

Im Anschluß an diese Untersuchung haben wir uns noch mit zwei Derivaten des Thionaphthens beschäftigt.

Aus schweren Steinkohlenteerölen hat Weissgerber³⁾ zwei Methylthionaphthene vom Schmp. 52° und 36° isoliert. Herr Weissgerber hatte die Freundlichkeit, uns das erstere zur optischen Untersuchung zu übersenden, und bemerkte dabei, daß sich das Methyl sehr wahrscheinlich im Heteroring befindet, aber eine Entscheidung darüber, ob es am α - oder am β -Kohlenstoff haften, auf chemischem Wege bisher nicht möglich gewesen sei.

Die Untersuchung lieferte folgende Werte:

$d_4^{20} = 1,0498$; daraus $d_4^{20.7} = 1,0490$. — $n_D = 1,57608$, $n_{H\alpha} = 1,58848$, $n_p = 1,60204$ bei 99,7°.

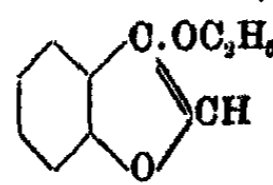
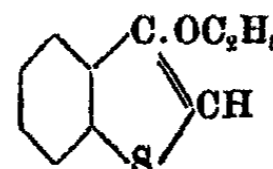
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für C_9H_8S (148,12)	45,08	45,43	1,18
Gef.	46,73	47,22	1,71
E M	+1,65	+1,79	+0,58
E Σ	+1,11	+1,21	+45 %

¹⁾ Natürlich kann man in dem System fortlaufender Konjugationen der Formel II einen teilweisen Ausgleich von Restaffinitäten annehmen, wie er nach Thiele für konjugierte Systeme als charakteristisch anzusehen ist.

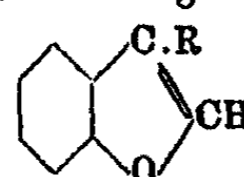
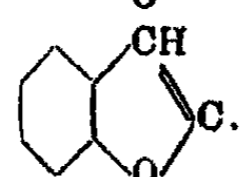
²⁾ Ann. Chem. 430, 94 (1928).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1921, II, 709.

Nun ist früher¹⁾ gezeigt worden, daß entsprechend gebaute Cumarone und Thionaphthene fast gleiche spezifische Exaltationen besitzen, wie z. B. folgender Vergleich zeigt:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
	+0,64	+0,68	+38%	+41%
				
	+0,62	+0,70	+44%	+47%

Ferner hatte sich ergeben²⁾, daß in α -Stellung substituierte Cumarone ein höheres spezifisches Brechungsvermögen aufweisen als die isomeren β -Derivate, was aus folgenden Mittelwerten hervorgeht:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
	+0,68	+0,73	+38%	+41%
				
	+0,91	+0,97	+41%	+45%

Bringt man für das fragliche Methyl-thionaphthen die wegen der hohen Versuchstemperatur nötige Korrektur von etwa $-0,25$ an den Werten für $E\Sigma_a$ und $E\Sigma_D$ an, so stimmen die Werte, ebenso wie der Überschuß im Brechungsvermögen fast genau mit den Konstanten der α -Alkyl-cumarone überein. Man darf danach die Verbindung mit ziemlicher Sicherheit als das α -Methyl-thionaphthen ansprechen.

Der zweite Körper war der Thionaphthen-2-carbonsäure-äthylester³⁾, den wir gleichfalls Herrn Weissgerber verdanken.

$d_4^{20} = 1,1720$. — $n_a = 1,58870$, $n_{H_e} = 1,59178$, $n_\beta = 1,61332$, $n_\gamma = 1,63875$ bei $55,4^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{10}O_2S$ Γ_4 (206,20)	55,92	56,82	1,85	2,19
Gef.	58,86	59,52	2,41	4,04
EM	+2,94	+3,20	+1,06	+1,85
$E\Sigma$	+1,42	+1,55	+79%	+84%

¹⁾ Ann. Chem. 408, 261ff. (1915).

²⁾ Ann. Chem. 422, 141 (1921).

³⁾ Weissgerber u. Kruber, Ber. 53, 1560 (1920).

Für den früher untersuchten α -Cumarilsäure-äthylester¹⁾ waren folgende $E\Sigma$ -Werte gefunden worden:

$$+1,47 \quad +1,58 \quad +81\% \quad +91\%$$

Wie die Cumarone und Thionaphthene stimmen also auch ihre Carbonsäureester in ihrem spektrochemischen Verhalten weitgehend überein.

In der Arbeit, in der Weissgerber und Kruber die Thionaphthen-2-carbonsäure beschreiben, machen sie u. a. die interessante Mitteilung, daß durch Erhitzen von Thionaphthen mit Natrium oder Natriumamid 1—2 Wasserstoffatome in ihm durch Metall ersetzt werden, und daß der Körper unter bestimmten Bedingungen auch mit Grignardschen Substanzen reagiert. Sie betonen, daß diese Umsetzungen in der gebräuchlichen Formel des Thionaphthens so gut wie keine Erklärung finden, bezweifeln aber gleichzeitig mindestens ebenso sehr die Zulässigkeit einer Reihe von Symbolen mit einer Methylengruppe, die man etwa zu diesem Zweck für das Thionaphthen aufstellen könnte. In der Tat widerspricht das chemische Verhalten der Verbindung diesen Verlegenheitsformeln so stark, daß man sie, ganz abgesehen von anderen Gründen, nicht ernstlich in Betracht ziehen kann. Dazu kommt, daß das Thionaphthen und seine Derivate, wie oben bemerkt, in spektrochemischer Hinsicht das genaue Gegenstück zu den Verbindungen der Cumarongruppe bilden, deren übliche Formulierung heute von keiner Seite mehr bestritten wird. Wir sind daher der Ansicht, daß auch die bemerkenswerten Entdeckungen von Weissgerber und Kruber keinen Anlaß bieten, die alte Thionaphthenformel aufzugeben, um so weniger, als neuere Beobachtungen gelehrt haben, daß auch in anderen Fällen an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff überraschend leicht durch Alkalimetall ersetzt wird und den Angriffspunkt für Grignardsche Reaktionen bieten kann. So besitzen offenbar auch die Wasserstoffatome im Heteroring des Thionaphthens, zumal das α -ständige, eine größere Beweglichkeit, als man bisher vermutet hat.

¹⁾ Ann. Chem. 408, 269 (1915).

Zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridane.
(Über arylierte Pyridine. VI.¹⁾)

Von

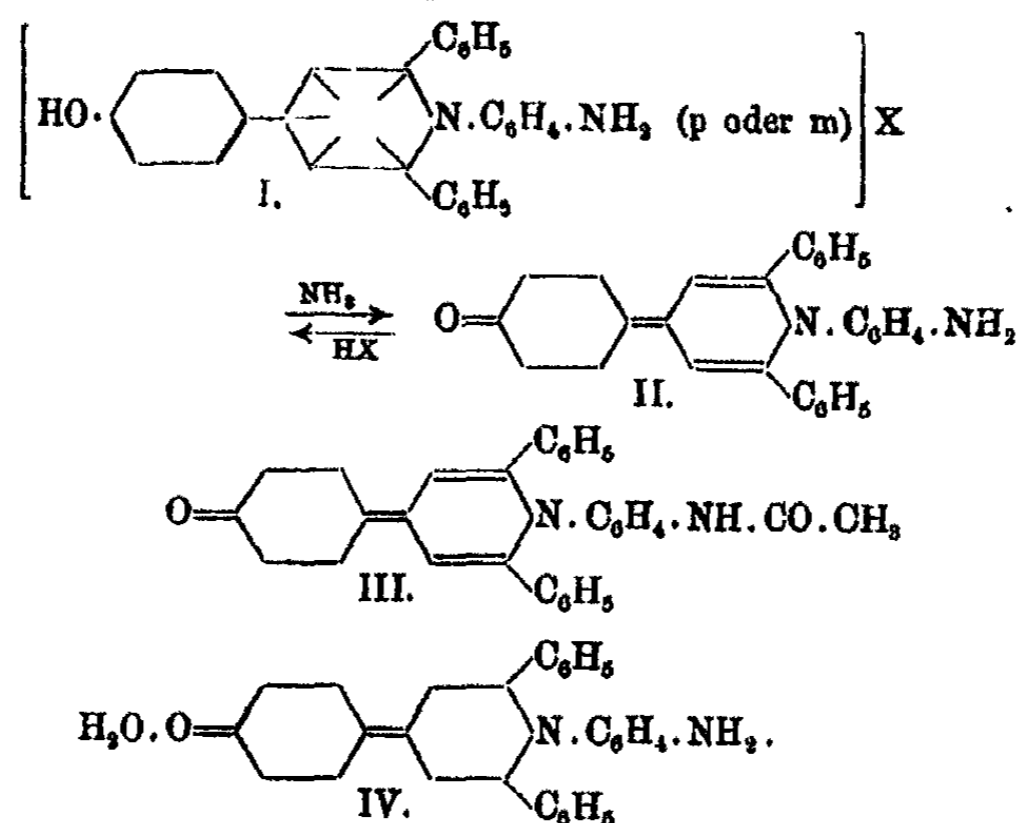
Walther Dilthey.

(Bearbeitet von A. Schaefer.)

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. September 1924.)

Ebenso wie Anilin, Toluidin, Naphtylamin¹⁾ reagieren auch Nitraniline und besonders p- und m-Phenylendiamine leicht mit solchen arylierten Pyryliumsalzen, welche in 2- oder 4-Stellung einen Phenolrest tragen. Dabei bilden sich alsdann N-Amidophenylpyridiniumsalze entsprechend der Formel I.



Die aus den gelben Salzen mit Ammoniak entstehenden Basen entsprechen der Formel II, denn sie sind im Gegensatz zu den Salzen tief rot. Ein Vergleich mit den in der V. Mit-

¹⁾ V. Mitteilung (irrtümlich als IV. bezeichnet): Dies. Journ. [2] 107, 7 (1924). IV. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 104, 28 (1922).

teilung beschriebenen Basen und Salzen zeigte in Farbe und chemischem Verhalten kaum Unterschiede. Die freie Amidogruppe bedingt lediglich eine erhöhte Löslichkeit der Salze in Wasser, sie übt jedoch weder in m- noch auch in p-Stellung einen bathochromen Effekt aus. Dies erhellt besonders aus der Farbe der Acetylverbindungen. Beim Kochen der Basen mit Acetanhydrid entsteht eine schmutzig braune Lösung, die, mit Wasser und Ammoniak versetzt, keine farblos zu erwartende Diacetylverbindung, sondern eine gelbrote Monoacetylverbindung fallen läßt. Dieser Farbe nach ist das Acetyl in der Amidogruppe, entsprechend Formel III, und nicht etwa in der Hydroxylgruppe anzunehmen. Da die wasserfreie Acetylverbindung nur wenig heller farbig ist, als die freie Base, ist erwiesen, daß die Amidogruppe ohne großen bathochromen Einfluß sein muß.

Der Eintritt einer Amidogruppe in das Molekül (Formel II) wirft die Frage auf, ob dieselbe bei der Salzbildung beteiligt ist. Hierzu sei zunächst erwähnt, daß sowohl ein- als auch zweisäurige Salze erhalten werden, die sich in ihrer hellgelben Farbe nur wenig voneinander unterscheiden. Würde man die Salzbildung an der Amidogruppe vor sich gehen lassen, so müßten die einsäurigen Salze noch tieffarbig sein, da in ihnen das chinoide Bindungssystem der Base erhalten ist, während erst das zweite Mol. Säure einen deutlichen Farbenumschlag herbeiführen sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall, der Farbenumschlag tritt mit Säuren, auch den schwächsten, sofort ein. Die roten Basen lösen sich in Essigsäure fast farblos. Auch Kohlensäure bewirkt Aufhellung, jedoch langsam und nicht vollständig.

Es ist daher anzunehmen, daß durch ein Mol. Säure das chinoide Bindungssystem beseitigt, das Salz die Formel I hat, und somit die Amidogruppe bei der Bildung des neutralen Salzes gar nicht direkt beteiligt ist. Erst bei der Bindung des zweiten Mol. Säure kann die Amidogruppe beteiligt sein, muß es aber nicht, da auch die NH_2 -freien Basen zur Bildung saurer Salze neigen. Dieser Auffassung entspricht auch das Verhalten der Acetylverbindungen.

Zeigen schon die amidogruppenfreien N-Arylchinopyridane den Charakter relativ starker Basen, so wird diese Basizität

durch den Eintritt einer NH_2 -Gruppe keineswegs stark erhöht, denn sonst müßte die Acetylierung dieser NH_2 -Gruppe die Basizität herabsetzend wirken. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Acetylverbindungen sind starke Basen, welche z. B. neben Salzen schwächerer Basen im Exsiccator aufbewahrt, diesen die Säure entziehen und selbst dabei in Salze übergehen. Einleiten von Kohlendioxyd in ihre alkoholische Lösung hat nur ein leichtes Aufhellen der Farbe zur Folge.

Ganz besonders auffällig ist das Additionsvermögen der N-Arylchinopyridane für verschiedene neutrale Substanzen, wie Benzol, Alkohol und besonders Wasser¹⁾, welches sich ebenfalls bei den amidierten Basen findet. Diese nehmen bis zu 4 Molen Wasser auf und sind um so heller farbig, je mehr Wasser sie enthalten. Eigentümlicherweise ist das Wasser oft recht fest gebunden und kann nur durch hohes Erhitzen im Vakuum vollständig entfernt werden. Bei den beiden beschriebenen Basen (m- sowohl wie p-) ist es sogar nur je ein Mol Wasser, welches besonders fest sitzt. Man konnte daher versucht sein, in diesen Monohydraten die den Salzen zugrunde liegenden Ammoniumbasen zu erblicken. Ihrer tiefen Farbe wegen müssen sie jedoch als homöopolare Gebilde, etwa entsprechend Formel IV, aufgefaßt werden. Bezüglich der Bindungsstellen für die Wassermoleküle sei auf die V. Mitteilung verwiesen. Die dort aufgezählten fünf Möglichkeiten erhöhen sich bei den vorliegenden Basen auf sechs, da das Wassermolekül auch an der Amidogruppe haften könnte.

Bemerkenswert ist, daß auch die Acetylverbindungen das gleiche starke Additionsvermögen aufweisen, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Da die Derivate der α -Reihe erheblich schwieriger zu isolieren sind, sind von denselben nur einige Salze beschrieben.

Schließlich sei bemerkt, daß alle N-Arylchinopyridane sich durch außerordentlich bitteren Geschmack auszeichnen.

¹⁾ Vgl. V. Mitteilung. Auch die Salze addieren leicht Wasser oder überschüssige Säure.

Versuche.

Als Ausgangsmaterial diente das bereits beschriebene¹⁾ 4-(4-Oxyphenyl)-2,6-diphenylpyryliumbromid, das abweichend von der dort gegebenen Vorschrift folgendermaßen dargestellt wurde: 4 g Anisalacetophenon und 2 g Acetophenon wurden in 10 ccm Acetanhydrid gelöst und nach Zusatz von 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 12 Stunden auf 50° erhitzt. Nach Verdünnen mit Eisessig wurde mit 70 prozent. Überchlorsäure 2 g des 4-(4-Methoxyphenyl)-2,6-diphenylpyryliumperchlorats ausgefällt.

Zur Entmethylierung wurde dieses Salz mit einer aus gleichen Teilen 48 prozent. wäßriger Bromwasserstoffsäure und bromwasserstoffgesättigtem Eisessig bestehenden Mischung gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Die Entmethylierung verläuft schwierig, aber doch vollständig. Um ganz sicher zu gehen, kann man natürlich das Perchlorat vorher durch Auflösen in Aceton und Versetzen mit natriumbicarbonathaltigem Wasser in die auf diese Weise direkt in fast farblosen Nadeln erhältliche Pseudobase überführen und diese dann durch achtstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr entmethylieren.

1-(3-Nitrophenyl)-2,6-diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-
pyridiniumbromid.

Das im Vorstehenden beschriebene Pyryliumbromid wurde mit überschüssigem m-Nitranilin mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das nicht in Reaktion getretene Nitranilin durch Waschen mit Äther beseitigt und das Pyridiniumbromid mit Bromwasserstoffsäure ausgefällt. Das zunächst amorphe Salz wurde durch Umlösen aus Eisessig in grüngelben Mikrokristallen vom Schmp. über 360° erhalten. Durch Ammoniak trat Farbumschlag in Rot ein.

0,1163 g gaben 0,042 g AgBr.

Berechnet für $C_{29}H_{21}O_2N_2Br$:
Br 15,24

Gefunden:
15,37 %.

¹⁾ Ber. 53, 258 (1920).

1-(3-Amidophenyl)-2,6-diphenyl-4-chinopyridan.

Obiges 4-(4-Oxyphenyl)-2,6-diphenylpyryliumchlorid wurde mit m-Phenylendiamin im Überschuß in alkoholischer Lösung 2 Stunden gekocht, der Überschuß an Diamin durch Versetzen mit konzentrierter Salzsäure entfernt und das Filtrat zunächst mit Ammoniak bis zur Rotfärbung, dann mit viel heißem Wasser versetzt. Die wiederholt aus Alkohol und heißem Wasser umkrystallisierte Base bildete tiefrote Krystalle und schmolz gegen 305°.

Die Base zeigte weder im Exsiccator, noch bei 100° irgendwelche Gewichtsabnahme. Trotzdem enthielt sie noch ein Mol. Wasser.

0,1268 g gaben 0,8766 g CO₂ und 0,0682 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ ON ₂ + 1 H ₂ O:		Gefunden:
C	80,56	81,03 %
H	5,56	6,02 „

Daraufhin wurde die Base bei 150° und 12 mm Druck gewichtskonstant getrocknet.

0,156 g verloren 0,0072 g.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ ON ₂ + 1 H ₂ O:		Gefunden:
1 H ₂ O	4,17	4,62 %

Nunmehr lag die freie chinoide Base vor.

0,147 g gaben 0,452 g CO₂ und 0,0886 g H₂O.

0,1981 g „ 11,2 ccm N bei 14° und 745 mm.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ ON ₂ :		Gefunden:
C	84,05	83,9 %
H	5,3	5,22 „
N	6,8	6,6 „

Pikrat. Aus der alkoholischen Lösung von vorstehender Base mit Pikrinsäure grüngelbe Nadelchen vom Schmp. 233°.

0,1822 g gaben 17,1 ccm N bei 14° und 755 mm.

Berechnet für C ₂₅ H ₂₅ O ₈ N ₅ :		Gefunden:
N	11,14	11,09 %

Acetylderivat.

Das oben beschriebene m-Amidopyridon wurde unter Zusatz von etwas Natriumacetat mit Acetanhydrid 2 Stunden gekocht, dann mit Wasser versetzt, von Schmierern abfiltriert

Zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridane. 337

und mit Ammoniak versetzt. Die schimmernden, hellroten Blättchen zeigten nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 322—324°. Sie wurden sofort bei 200° und 12 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1245 g verloren 0,0122 g.
 Berechnet für $C_{21}H_{24}O_3N_2 + 3H_2O$: Gefunden:
 3H₂O 10,59 9,82 %.

Der gefundene Gewichtsverlust entspräche etwa ein Mol. Alkohol, was wir aber nicht weiter untersucht haben. Nach dem Trocknen, bei welchem die Substanz immer dunkler wurde, lag die freie Acetylverbindung vor.

0,1123 g gaben 0,3342 g CO₂ und 0,0551 g H₂O.
 Berechnet für $C_{21}H_{24}O_3N_2$: Gefunden:
 C 81,4 81,19 %
 H 5,41 5,49 „

1-(4-Amidophenyl)-2,6-diphenyl-4-chinopyridan.

Zur Gewinnung dieser Base wurde das erwähnte Pyryliumchlorid mit 2 Mol. p-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung eine Stunde lang gekocht, bis die ursprünglich rote Farbe der Lösung in Braungelb übergegangen war. Nach Ausfällen des überschüssigen Diamins mit konzentrierter Salzsäure wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit heißem Wasser gefällt. Beim Erkalten scheiden sich prächtige rote Krystalle mit blauem Glanz ab, oft äußerlich recht verschiedenfarbig aussehend, jedoch immer denselben roten Strich aufweisend. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Beim Erhitzen gibt die rote Base Wasser ab und wird dabei immer dunkler, so daß sie gegen 200° fast schwarz aussieht. Der Schmelzpunkt hängt sehr vom Wassergehalt ab und liegt manchmal nicht höher als 265—267°, während die scharf getrocknete Base bei 308 bis 309° schmilzt.

Zur Analyse wurde die lufttrockene Base bis zur Gewichtskonstanz zunächst im Exsiccator über Chlorcalcium, dann im Wasserbadtrockenschrank bei 95° getrocknet.

0,5391 g verloren
 a) im Exsiccator 0,0255 g = 4,84 %
 b) bei 95° 0,0261 g = 5,18 „
 zusammen 10,02 „

Berechnet für $C_{29}H_{32}ON_2 + 4H_2O$: 3H₂O 11,3 %.

Bei dieser Trocknung sind also ungefähr 3 Mol. Wasser¹⁾ verlustig gegangen, während die Base noch ein Mol. H₂O festhielt, wie folgende Analyse zeigt:

0,1945 g gaben 0,4001 g CO₂ und 0,0714 g H₂O.

Berechnet für C ₂₉ H ₂₃ ON ₂ + 1H ₂ O:		Gefunden:
C	80,56	81,08 %
H	5,56	5,94 „
H ₂ O	4,17	4,44 „

Nun wurde die Base bei 160° und 12 mm Druck gewichtskonstant getrocknet.

0,1596 g verloren 0,0071 g.

Sie verlor hierbei also noch ein Mol. H₂O und ging in die wasserfreie Base über.

0,1525 g gaben 0,4697 g CO₂ und 0,0744 g H₂O.
 0,169 g „ 10,6 ccm N bei 19° und 743 mm.
 0,155 g „ 9,1 ccm N bei 16° „ 750 mm.

Berechnet für C ₂₉ H ₂₃ ON ₂ :		Gefunden:
C	84,05	84,02 %
H	5,3	5,46 „
N	6,8	7,17 6,84 %

Der Gesamtwasserverlust der lufttrockenen Base beträgt etwa 14,46%, während sich für C₂₉H₂₂ON₂ + 4H₂O 14,81% berechnen.

Chlorid. Die heiße alkoholische Lösung der Base wurde mit konzentrierter Salzsäure und heißem Wasser versetzt. Gelbe Krystalle vom Schmp. gegen 275°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

0,5105 g verloren im Exsiccator 0,0162 g
 bei 108° 0,0009 g
 zusammen 0,0171 g

Berechnet für C ₂₉ H ₂₃ ON ₂ Cl + 1H ₂ O:		Gefunden:
H ₂ O	3,35	3,35 %

0,1495 g gaben 0,0461 g AgCl.

Berechnet für C ₂₉ H ₂₃ ON ₂ Cl:		Gefunden:
Cl	8,1	7,6 %

Bromid. In ganz analoger Weise wurde dieses Salz bereitet und in grünlichgelben Krystallen vom Schmp. gegen

¹⁾ Der Gewichtsverlust würde auch etwa einem Mol. Alkohol entsprechen.

299° erhalten. Der Gewichtsverlust im Exsiccator war hier besonders groß.

0,1245 g gaben 0,0472 g AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{20}ON_2Br$:		Gefunden:
Br	16,16	16,18 %.

Pikrat. Gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 214°. Kann ohne Gewichtsabnahme getrocknet werden.

0,185 g gaben 18,0 ccm N bei 17° und 747 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2N_2$:		Gefunden:
N	11,14	11,26 %.

Acetylderivat. Die Acetylierung dieser Base erfolgte, wie bei der m-Verbindung beschrieben. Sie zeigt sich aus Alkohol in glänzenden, hellroten Blättchen, die bei 352° schmelzen.

In diesem Zustand enthält die Verbindung, wie die freie Base, 4 Mol. Wasser, von denen eines bei 100° ausgetrieben werden kann, während die drei anderen nur sehr schwierig entfernt werden können. Die wasserfreie Verbindung zeigt das Bestreben, begierig Wasser aufzunehmen, selbst im Chlorcalciumexsiccator. Äußerlich erkennbar ist dies an dem Farbwechsel, denn die dunkelrote, wasserfreie Substanz wird an der Luft oder im Exsiccator alsbald wieder hellrot. Dementsprechend nimmt die lufttrockene Substanz im Exsiccator nicht an Gewicht ab.

0,6531 g verloren bei 95—108° 0,0189 g, d. i. 3,03%, während sich für $1H_2O$ 3,4% errechnen.

0,1243 g gaben 0,3314 g CO_2 und 0,0628 g H_2O .

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_2N_2 + 3H_2O$:		Gefunden:
C	72,94	72,62 %
H	5,88	5,61 „
3 H_2O	10,58	9,87 „ .

Nach 10 stündigem Trocknen bei 200° und 12 mm:

0,1275 g verloren 0,0128 g.

Nunmehr lag die freie Acetylverbindung vor.

0,116 g gaben 0,3453 g CO_2 und 0,0577 g H_2O .

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_2N_2$:		Gefunden:
C	81,6	81,21 %
H	5,8	5,87 „ .

1-Phenyl-2, 4, 6-[tri-(4-oxyphenyl)]-pyridiniumbromid.

1 Mol. 2, 4, 6-Tri-(4-oxyphenyl)-pyryliumbromid¹⁾ werden mit 2 Mol. Anilin zunächst 2 Stunden auf dem Wasserbade, dann durch kurzes Kochen erhitzt. Nach Waschen mit Äther und Aufnehmen der Schmelze in Alkohol fällt Bromwasserstoffsäure ein aus Eisessig in hellgelben Krystallen vom Schmp. 252° erhältliches, neutrales Salz.

0,1848 g gaben 0,0486 g AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3NBr$:
Br 15,64

Gefunden:
15,4 %.

1-(4-Amidophenyl)-2-(4-oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridiniumchloridhydrochlorid.

Aus 2-(4-Oxyphenyl)-4, 6-diphenylpyryliumchlorid²⁾ mit p-Phenylendiamin erhalten. Aus Wasser und Salzsäure umkrystallisiert. Schmp. 245°. Mit Ammoniak trat Farbumschlag nach Rot ein.

0,1847 g gaben 0,0802 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{17}ON_2Cl_2$:
Cl 14,58

Gefunden:
14,72 %.

¹⁾ Dieses Salz wurde aus der entsprechenden methylierten Pseudobase [dis. Journ. [2] 95, 117 (1917)] durch Entmethylieren erhalten. Es ist ein neutrales Bromid (ber. Br 18,81, gef. 18,11%), krystallisiert aus Eisessig in tiefroten Krystallen, die über 360° schmelzen.

²⁾ Ber. 53, 257 (1920).

Über die saure Natur der Ketoxime.

Von

Paul Pfeiffer.

(Nach Versuchen von G. Armbruster, P. Backes und H. Oberlin.)

(Eingegangen am 11. Oktober 1924.)

Bei der Darstellung und Charakterisierung des Oxims eines Trimethoxyhydrochalkons zeigte es sich, daß diese Verbindung fast unlöslich in wäßrigem Alkali ist, also kaum als Säure angesprochen werden kann. Für diese Anomalität machten wir zunächst die in dem Oxim vorhandenen drei Methoxyle verantwortlich, bis wir fanden, daß auch methoxylärmere Oxime und das Hydrochalkonoxim selbst nur äußerst schwache Säuren sind. Diese Erfahrungen ließen es wünschenswert erscheinen, die Oxime der Hydrochalkonreihe und verwandter Reihen einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.¹⁾

Da es für unseren Zweck unwesentlich war, exakte Werte für die Acidität der einzelnen Oxime zu erhalten, so haben wir uns damit begnügt, zu bestimmen, wie viele Mole Oxim von 100 Molen NaOH bei stets gleicher Flüssigkeitsmenge bei Zimmertemperatur gelöst werden, wobei wir darauf achteten, daß die Bodenkörper aus reinem Oxim und nicht etwa aus Natriumsalz bestanden. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung werden im experimentellen Teil beschrieben; dort finden sich auch nähere Angaben über die zum Teil neuen Oxime.

Es seien hier zunächst die Resultate über die Alkalilöslichkeit der Oxime der Hydrochalkonreihe zusammengestellt.

¹⁾ Siehe hierzu auch die Angaben von Kühling u. Frank [Ber. 42, 3953 (1909)] über die Schwerlöslichkeit einiger Oxime der Pyrrolidonreihe in wäßrigem Alkali.

Löslichkeit der Hydrochalkonoxime in NaOH.
(Nach Versuchen von G. Armbruster.)

Oxime	Mole Oxim, gelöst von 100 Molen NaOH
$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}(\text{NOH})=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OCH}_3)_2$	0,2
$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}(\text{NOH})=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{OCH}_3$	0,4
$\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}(\text{NOH})=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{OCH}_3$	0,5
$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}(\text{NOH})=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}$	0,6
$\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}(\text{NOH})=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}$	0,6

In Übereinstimmung mit dem oben Gesagten entnehmen wir dieser Tabelle, daß die geringe Löslichkeit unserer Oxime in Alkali nicht als eine Wirkung der Methoxyle aufgefaßt werden kann. Ob wir in den Hydrochalkonoximen Methoxyle haben oder nicht, ist von keiner wesentlichen Bedeutung. Der Grundkörper der ganzen Reihe, das Hydrochalkonoxim selbst, ist so wenig löslich in Natronlauge, daß unter den von uns gewählten Bedingungen 100 Mole NaOH nicht einmal 1 Mol Oxim lösen. Die methoxylierten Hydrochalkonoxime scheinen zwar noch kleinere Löslichkeitswerte wie der Grundkörper zu haben, doch fallen die Unterschiede fast innerhalb der Versuchsfehler.

Es mußte nun von Interesse sein, festzustellen, ob die Zahl der zwischen Carbonyl und Phenyl eingeschalteten Methylengruppen die Alkalilöslichkeit der Oxime wesentlich beeinflußt. Das Ergebnis der Untersuchung finden wir in der folgenden kleinen Tabelle:

Löslichkeit von Oximen in NaOH.
(Nach Versuchen von H. Oberlin.)

Oxime	Mole Oxim, gelöst von 100 Molen NaOH
	1,0
	4,7
	—

Sie zeigt uns, daß die Verminderung der Zahl der Methylengruppen, also der Übergang vom Hydrochalkonoxim zum Desoxybenzoinoxim, die Alkalilöslichkeit erhöht (sie bleibt aber immer noch sehr gering), während eine Vermehrung ihrer Zahl die Acidität weiter herabsetzt. Das Oxim des Tetrahydrocinnamylidenacetophenons, eines gesättigten Ketons mit vier Methylengruppen, ist geradezu unlöslich in Natronlauge.

Um den Einfluß der am Ende der Methylenkette stehenden Phenylgruppe kennen zu lernen, haben wir noch eine Reihe von Alkylphenylketoximen auf ihre Alkalilöslichkeit untersucht:

Löslichkeit von Oximen in NaOH.
(Nach Versuchen von H. Oberlin.)

Oxime	Mole Oxim, gelöst von 100 Molen NaOH
	98
	60
	30
	11

Das Resultat war für uns überraschend. Es zeigte sich, daß die durch Methylenketten vom Oximrest getrennte Phenylgruppe einen starken Einfluß auf die Acidität der Verbindungen ausübt, auch dann, wenn die Zahl der eingeschalteten CH_2 -Gruppen eine große ist. Sobald wir die betreffende Phenylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzen, steigt die Alkalilöslichkeit stark an. Während z. B. Tetrahydrocinnamylidenacetophenonoxim geradezu unlöslich in Natronlauge ist, wird sein Grundkörper, das Phenylbutylketoxim, schon ziemlich gut von NaOH gelöst; 100 Mole NaOH lösen 11 Mole dieses Oxims. Auch die übrigen äußerst schwer alkalilöslichen Oxime, wie das Hydrochalconoxim und das Desoxybenzoinoxim, werden durch Ersatz der einen Phenylgruppe durch ein Wasserstoffatom zu gut löslichen Verbindungen. So ist beim Grundkörper des Desoxybenzoinoxims, beim Acetophenonoxim, die Löslichkeit so groß, daß die gelöste Oximmenge fast äquivalent der angewandten NaOH -Menge ist.

Eine weitere Gesetzmäßigkeit besteht darin, daß die Verlängerung der aliphatischen Kette die Alkalilöslichkeit der Oxime stark herabdrückt.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung ist der Nachweis, daß, entgegen der üblichen Ansicht, recht einfach konstituierte Oxime sehr schwer löslich in Alkali, also abnorm schwach sauer sein können, was bei der präparativen Darstellung und der Reinigung der Oxime zu beachten ist. Eine Ursache für die geringe Acidität der Oxime mit CH_2 -Ketten anzugeben, ist vor der Hand noch nicht möglich.

Versuchstell.

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Oxime in Alkali wurde folgendermaßen verfahren: Je nach der Alkalilöslichkeit wurden 0,03—0,5 g Oxim in einem Reagenzglas in 1,2 ccm Alkohol gelöst. Dann wurde das Oxim mit 12 ccm destilliertem Wasser wieder ausgefällt und die feine Aufschlammung mit 1,2 ccm einer genau 10 Prozent. (titrierten) Natronlauge (= 0,12 g NaOH) versetzt. Nachdem das Reagenzglas mit einem Gummipfropfen verschlossen war, wurde die Aufschlammung gut

durchgeschüttelt, der Gummipfropfen und die oberen Glaswände mit 8 ccm Wasser abgespült und das Ganze bei Zimmertemperatur über Nacht verschlossen stehen gelassen. Mit einer zweiten Probe des Oxims wurde genau so verfahren, nur mit dem Unterschiede, daß zur Aufschlämmung des Oxims an Stelle von 1,2 ccm Natronlauge 1,2 ccm Wasser gegeben wurden.

Am nächsten Tage hatten sich in den beiden Reagenzgläsern die ungelösten Oximanteile abgesetzt. Sie wurden auf vorher tarierten, im Vakuumexsiccator getrockneten Glasnutschen abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen; dann wurden die Nutschen im Vakuumexsiccator getrocknet und wieder gewogen. Aus den einzelnen Wägungen ließen sich die Oximmengen, die bei Zusatz und ohne Zusatz von NaOH gelöst waren, berechnen¹⁾; ihre Differenz ergab die durch die Wirkung des NaOH gelöste Oximmenge, die dann auf Molzahlen umgerechnet wurde.

In jedem Einzelfalle wurde besonders festgestellt, daß die gewogenen Rückstände aus reinem Oxim und nicht etwa aus dem Natriumsalz des Oxims bestanden.

Da es nicht ganz ausgeschlossen war, daß die aus den alkalischen Oximlösungen abgesaugten Niederschläge Natriumsalz enthielten, welches erst beim Waschen der Rückstände mit Wasser durch Hydrolyse in freies Oxim überging, so wurde zur Sicherheit bei zwei Proben, beim Butylphenylketoxim und beim Tetrahydrocinnamylidenacetophenonoxim, der abgesaugte, ungelöste Oximanteil nicht mit Wasser gewaschen. Er erwies sich aber in beiden Fällen nach dem Trocknen wieder als reines, freies Oxim.

Da ferner der Einwand möglich war, daß sich beim Zusatz von NaOH zur Aufschlämmung des Oxims das Oxim deshalb in der Versuchszeit nicht löst, weil die Lösungsgeschwindigkeit allzu gering ist, so wurde in einem Falle (beim Butylphenylketoxim) außer nach der üblichen Vorschrift auch so verfahren, daß zur alkoholischen Lösung des Oxims zuerst Natronlauge (die Flüssigkeit blieb klar) und dann erst Wasser gegeben wurde. Das Resultat war in beiden Fällen das gleiche;

¹⁾ Die ohne Zusatz von NaOH gelösten Oximmengen waren immer sehr gering.

100 Mole NaOH lösten, unabhängig von der Versuchsanordnung, rund 11 Mole Oxim.

1. Acetophenonoxim.

Darstellung wie üblich aus Acetophenon, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in alkoholischer Lösung. Ausbeute 60% der Theorie; farblose Nadeln vom Schmp. 58—59°.

Alkalilöslichkeit. Durch 0,12 g NaOH wurden 0,3780 g Oxim gelöst, also durch 100 Mole NaOH 93 Mole Oxim.

2. Äthylphenylketoxim.¹⁾

Propionsäure wurde mit Thionylchlorid in Propionylchlorid übergeführt. Das Chlorid wurde dann mit Benzol unter Zusatz von AlCl₃ zum Keton kondensiert. Ausbeute an Keton aus 10 g Propionsäure 8,3 g = 46% der Theorie; Sdp. 210—215°.

Überführung des Ketons in sein Oxim mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung. Ausbeute an Oxim aus 4,1 g Keton 3,2 g = 71% der Theorie. Aus Petroläther umkrystallisiert: Farblose, derbe Rhomboeder vom Schmp. 53—54°.

Alkalilöslichkeit. Durch 0,12 g NaOH wurden 0,2661 g Oxim gelöst, also durch 100 Mole NaOH 60 Mole Oxim.

3. Propylphenylketoxim.²⁾

Das Propylphenylketon wurde analog wie das Äthylphenylketon dargestellt. Aus 10 g Butyrylchlorid wurden 7,5 g = 54% der Theorie an Propylphenylketon vom Sdp. 223—226° erhalten.

Darstellung des Oxims. Man gibt zu einer Lösung von 5,4 g Keton in 40 ccm 85 prozent. Alkohol 3,6 g salzsaures Hydroxylamin und 0,5 g Natriumbicarbonat, dann nach dem Aufhören der CO₂-Entwicklung noch 4 Tropfen einer 8 prozent. Natronlauge. Nachdem das Gemisch 20 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht worden ist, verdünnt man es mit Wasser, schüttelt mit Äther aus, wäscht die ätherische Schicht mit wenig verdünnter Natronlauge (das Oxim geht hierbei nicht in die alkalische Lösung) und dampft

¹⁾ Pampel u. Schmidt, Ber. 19, 2896 (1886).

²⁾ J. B. Senderens, Compt. rend. 150, 1336 (1910); E. Burcker, A. ch. [5] 26, 467 (1882).

die ätherische Lösung ein. Der erstarrte, auf Ton abgepreßte Rückstand betrug 3,4 g = 58% der Theorie. Aus Petroläther umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 50—50,5°.

Alkalilöslichkeit des Oxims. Durch 0,12 g NaOH wurden 0,1442 g Oxim gelöst, durch 100 Mole NaOH also 30 Mole Oxim.

4. Butylphenylketoxim.¹⁾

Zur Darstellung des Butylphenylketons wurde n-Valeriansäure mit PCl_3 zum n-Valerylchlorid umgesetzt und dann das Chlorid wie üblich mit Benzol und AlCl_3 behandelt. Ausbeute an Keton vom Sdp. 235—242°, 70% der Theorie, berechnet auf Valerylchlorid.

Die Darstellung des Butylphenylketoxims geschah nach der unter 3. angegebenen Vorschrift zur Gewinnung des Propylphenylketoxims. Ausbeute an rohem Oxim 66% der Theorie. Aus Petroläther krystallisiert: Farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 51,5—52,5°.

Alkalilöslichkeit. a) Durch 0,12 g NaOH wurden, indem die alkoholische Oximlösung zuerst mit Wasser und dann mit wäßriger Natronlauge versetzt wurde (allgemein angewandtes Verfahren), 0,0563 g Oxim gelöst, durch 100 Mole NaOH also 10,6 Mole Oxim. b) Durch 0,12 g NaOH wurden, indem die alkoholische Oximlösung zuerst mit wäßriger Natronlauge und dann erst mit Wasser versetzt wurde, 0,0610 g Oxim gelöst, durch 100 Mole NaOH also 11,5 Mole Oxim.

5. Desoxybenzoinoxim.

Das wie üblich dargestellte Desoxybenzoinoxim bildete, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 97,5°.

Alkalilöslichkeit. Durch 0,12 g NaOH wurden 0,0800 g Oxim gelöst, also von 100 Molen NaOH 4,7 Mole Oxim.

6. Hydrochalkonoxim.

Darstellung des Ketons. Das Hydrochalkon wurde von W. Schneidewind²⁾ durch Reduktion des Chalkons mit Eisessig und Zinkstaub erhalten. Es läßt sich auch sehr

¹⁾ E. Layrand, Bull. Soc. Chim. [3] 35, 223 (1906).

²⁾ W. Schneidewind, Ber. 21, 1325 (1888).

bequem durch katalytische Reduktion darstellen. Man löst 4 g Chalkon in 40 ccm Eisessig, setzt 0,3 g Platinmohr hinzu und schüttelt die Lösung mit Wasserstoff in einer Schüttelbirne, bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen ist. Dann entfernt man das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation und krystallisiert das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol um. Leicht brechende, gelblich schimmernde Blättchen vom Schmp. 70—71°. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgrünstichig gelber Farbe und farblosem Ablauf (Chalkon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure sattgelb).

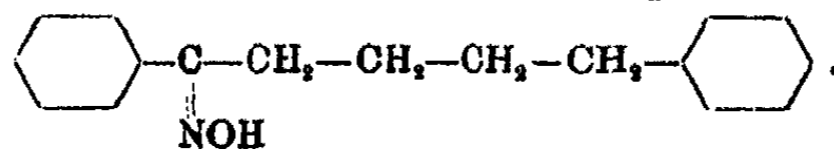
Darstellung und Eigenschaften des Oxims. Darstellung nach W. Schneidewind. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Feine, seidenglänzende, farblose Nadelchen vom Schmp. 84°. Gibt man zur alkoholischen Lösung des Oxims Natronlauge und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich unverändertes Oxim vom Schmp. 82—84° ab.

8,558 mg gaben 0,458 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ ON:		Gefunden:
N	6,22	6,29 %.

Alkalilöslichkeit des Oxims. Durch 0,12 g NaOH wurden 0,0041 g Oxim gelöst, von 100 Molen NaOH also 0,6 Mole Oxim.

7. Tetrahydrocinnamylidenacetophenonoxim,



Darstellung des Tetrahydrocinnamylidenacetophenons. Zur Darstellung dieses Ketons wurde das Cinnamylidenacetophenon (erhalten aus Zimtaldehyd und Acetophenon) mit Wasserstoff katalytisch reduziert.

Die Eisessiglösung des Cinnamylidenacetophenons wurde mit Platinmohr ($\frac{1}{10}$ des Ketongewichts) versetzt und dann in einer Schüttelbirne so lange mit Wasserstoff, der sich in einem graduierten Gasometer befand, geschüttelt, bis das berechnete Wasserstoffvolumen aufgenommen war; dann wurde die Eisessiglösung filtriert, mit Wasser verdünnt und mit fester Soda neutralisiert. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet

und eingedampft. Da der Rückstand nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde er im Vakuum destilliert; die Hauptfraktion ging bei 3 mm Druck bei 160° über; sie erstarrte nach wochenlangem Stehen zu tafelförmigen, farblosen Kristallen. Nach dem Abpressen auf Ton schmolz das Rohprodukt bei 42—43°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol: Farblose, verzweigte Nadelchen vom Schmp. 45—46°.

8,415 mg gaben 10,733 mg CO₂ und 2,325 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O:		Gefunden:
C	85,67	85,72 %
H	7,61	7,61 „

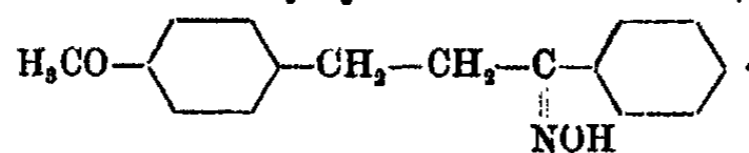
Darstellung des Oxims. Eine Lösung von 0,4 g Keton und 0,28 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 0,24 g salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser versetzt. Das Gemisch wurde 3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fiel dann das Oxim als weißer, krystallinischer Niederschlag in einer Ausbeute von 65% der Theorie aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Farblose, flache, verästelte Nadelchen vom Schmp. 78—79°. Kocht man die alkoholische Lösung des Oxims mit 10 prozent. wäßriger Schwefelsäure, so wird das Keton zurückgebildet.

8,402 mg gaben 0,411 ccm N bei 23° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ ON:		Gefunden:
N	5,58	5,54 %

Alkalilöslichkeit des Oxims. Durch 0,12 g NaOH wurden 0,0002 g Oxim gelöst. Das Oxim ist also unter den gewählten Bedingungen in Natronlauge vollkommen unlöslich.

8. 4-Methoxyhydrochalkonoxim,



Das 4-Methoxychalkon wurde nach der Vorschrift von Pond und Shoffstall¹⁾ durch Kondensation von Anisaldehyd mit Acetophenon erhalten. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 77—78°.

¹⁾ Pond u. Shoffstall, Am. Soc. 22, 666 (1900).

Darstellung des 4-Methoxyhydrochalkons.¹⁾ Bargellini und Bini²⁾ erhielten dieses Keton durch katalytische Reduktion des Anisalacetons in ätherischer Lösung durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr. Nach ihnen bildet der Hydrokörper weiße Nadelchen, die bei 59–60° schmelzen, jedoch schon bei 53° sintern. Wir erhielten das Methoxyhydrochalkon in reiner Form, als wir die Reduktion in Eisessiglösung vornahmen. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Stark lichtbrechende, farblose, flache Nadeln, die konstant bei 65,5° schmelzen, ohne vorher zu sintern. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Hydrochalkon mit gelber Farbe und schwach gelblichem Ablauf. Das nichtreduzierte Keton löst sich in H₂SO₄ tiefrot mit braunorangem Ablauf.

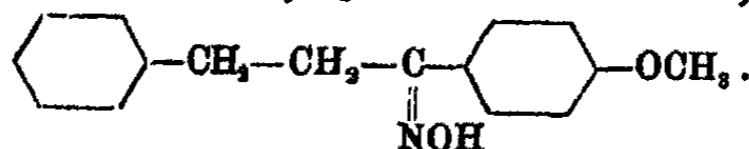
Darstellung des Oxims. Die Darstellung des Oxims geschah wie üblich aus dem Keton mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. Rohausbeute 97% der Theorie. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Flache, glänzende Nadeln vom Schmp. 88°. Leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol, fast unlöslich in wäßrigem Alkali. Gibt man zur alkoholischen Lösung des Oxims überschüssige Natronlauge (die Lösung bleibt klar), und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich das Oxim allmählich in langen Nadeln wieder aus.

8,004 mg gaben 0,386 ccm N bei 22,5° und 760 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N:	Gefunden:
N	5,57%.
5,49	

Alkalilöslichkeit des Oxims. Durch 0,12 g NaOH wurden 0,0037 g Oxim, durch 100 Mole NaOH also 0,5 Mole Oxim gelöst.

9. 4'-Methoxyhydrochalkonoxim,



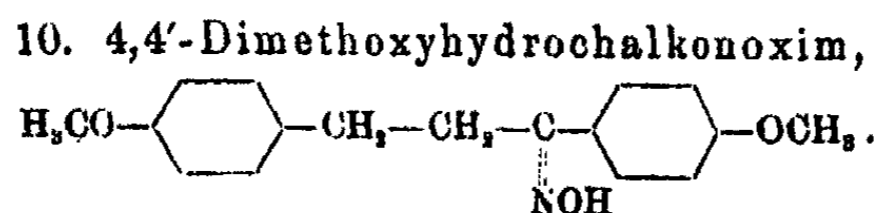
Dieses Oxim ist bereits von Pfeiffer und Negreanu³⁾ dargestellt worden. Schneeweiße Nadeln vom Schmp. 114°.

¹⁾ Vgl. auch Pfeiffer u. Negreanu, Ber. 50, 1473 (1917).

²⁾ Bargellini u. Bini, Gazz. chim. 41, II, 485 (1911).

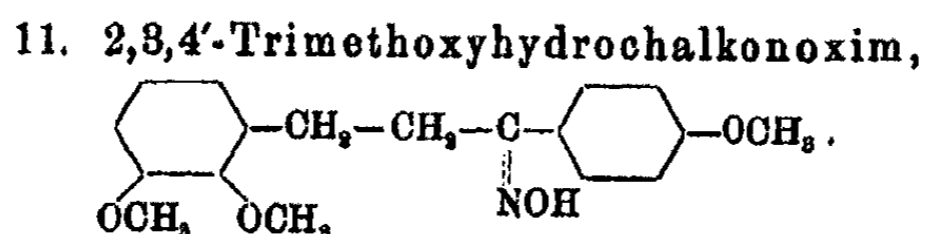
³⁾ Ber. 50, 1473 (1917).

Alkalilöslichkeit. Von 0,12 g NaOH wurden 0,0045 g Oxim gelöst, also von 100 Molen NaOH 0,6 Mole Oxim.



Die Darstellung des 4,4'-Dimethoxyhydrochalkons und seines Oxims vgl. bei Pfeiffer und Negreanu.¹⁾ Das Oxim bildet schneeweiße Nadeln vom Schmp. 119°.

Alkalilöslichkeit. Von 0,12 g NaOH wurden 0,0031 g Oxim gelöst, also von 100 Molen NaOH 0,4 Mole Oxim.



a) Darstellung des 2,3,4'-Trimethoxychalkons.

Bei der Darstellung dieses Ketons wurde vom käuflichen o-Vanillin ausgegangen. o-Vanillin ließ sich glatt mit Acetylanisol zum Oxydimethoxychalkon kondensieren, aus dem dann durch Methylieren das gesuchte Trimethoxychalkon entstand (Verfahren 1). Die gleiche Verbindung erhielten wir, als wir zunächst o-Vanillin in o-Vanillinmethyläther überführten und dann den Methyläther mit p-Acetylanisol kondensierten (Verfahren 2).

Verfahren 1.

Darstellung des 4'-Oxy-2,3-dimethoxychalkons. Man versetzt eine Lösung von 2 g o-Vanillin und 2 g p-Acetylanisol in 12 ccm Alkohol mit einer Lösung von 2 g NaOH in 5 ccm Wasser. Aus der sich sofort dunkelrot färbenden Flüssigkeit fällt nach wenigen Sekunden ein roter Niederschlag aus. Man erwärmt nun das Ganze etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbade, wobei der Niederschlag wieder verschwindet. Beim langsamen Abkühlen fällt das Natriumsalz des Kondensationsproduktes als harte, rote Krystallmasse aus, die abgesaugt wird. Das Natriumsalz löst man in etwa 400 ccm kochendem

¹⁾ Ber. 50, 1475 (1917).

Wasser und tropft die Lösung unter Umrühren in eiskalte 10 prozent. Salzsäure. Das freie Oxydimethoxychalkon fällt in hellgelben, feinen Krystallflocken aus, die nach einiger Zeit abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 60° getrocknet und im Vakuumexsiccator aufbewahrt werden. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 133° 61% bezogen auf o-Vanillin. Aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert: Gelbliche Krystallblättchen oder Nadelchen vom Schmp. 143°. Spielend leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in Äther, Benzol und Methylalkohol, schwer löslich in Ligroin.

0,1951 g gaben 0,5121 g CO₂ und 0,0994 g H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
C	71,83	71,58 %
H	5,67	5,70 „

Zur näheren Charakterisierung wurde das Oxydimethoxychalkon mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, dann aus Ligroin umkrystallisiert: gelblich schimmernde Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 113 bis 113,5°. Ausbeute an reinem Produkt 57% der Theorie. Spielend leicht löslich in Eisessig, Benzol und heißem Methylalkohol. Schwerer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin.

0,2165 g gaben 0,5538 g CO₂ und 0,1075 g H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₈ O ₅ :		Gefunden:
C	69,94	69,76 %
H	5,56	5,56 „

Methylierung des Oxydimethoxychalkons. Man versetzt eine am Rückflußkühler erhitzte Lösung von 0,5 g Oxydimethoxychalkon in 45 ccm 10 prozent. Natronlauge und etwas Methylalkohol vorsichtig mit 4 g Dimethylsulfat und erwärmt weiter. Sobald die Lösung fahlrot geworden ist, wird sie wieder stark alkalisch gemacht und nochmals Dimethylsulfat zugegeben (immer in der Wärme), bis die Flüssigkeit wieder fahlrot wird. Etwa überschüssiges Dimethylsulfat wird dann durch weiteres NaOH zerstört. Aus der noch warmen Lösung scheiden sich gelbe bis braune Krystalle ab, die abfiltriert und im Exsiccator getrocknet werden. Ausbeute an Rohprodukt etwa 68% der Theorie. Schmp. 91—93°. Reinigung durch Lösen in Eisessig und Versetzen der Lösung bis zur beginnen-

den Trübung mit Wasser, dann Erwärmen bis zur völligen Lösung und langsames Erkaltenlassen. Fast farblose, gelbstichige Nadeln vom Schmp. 102—103°.

Verfahren 2.

Methylieren des o-Vanillins nach F. Noelting.¹⁾ Weiße Krystallmasse vom Schmp. 49—50°, welche die Schleimhäute und die Augen stark reizt. Zur Kondensation versetzt man eine Lösung von 10,4 g o-Vanillinmethyläther und 9,4 g Acetylanisol in 80 ccm Alkohol mit 30 ccm einer etwa 8 prozentigen Natronlauge und erhitzt das Ganze etwa eine Stunde auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und wie üblich getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 99—101° 91% der Theorie, bezogen auf o-Vanillinmethyläther. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in möglichst wenig Alkohol und gießt die Lösung in ein größeres Volumen Wasser. Auf der Oberfläche scheidet sich dann eine tiefgelbe Verunreinigung schmieriger Konsistenz ab, während sich ein fast reines Produkt in beinahe weißen Krystallen am Boden ansammelt; diese werden aus Eisessiglösung mit Wasser umgefällt und wenn nötig noch einmal aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert. Schwach gelbliche, glänzende Blättchen bis Nadeln vom Schmp. 102—103°. Spielend leicht löslich in Eisessig und Benzol, wenig löslich in Äther. Gibt im Gegensatz zum Oxydimethoxychalkon mit Alkali in der Kälte keine Rotfärbung; in der Hitze tritt geringe Rosafärbung auf.

0,2093 g gaben 0,5550 g CO₂ und 0,1215 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ O ₄ :		Gefunden:
C	72,48	72,82 %
H	6,09	6,50 „

b) Darstellung des Trimethoxyhydrochalkons.

4 g des Trimethoxychalkons werden in 40 ccm Eisessig bei Gegenwart von 0,25 g Platinmohr mit 332 ccm Wasserstoff (19°, 756 mm) reduziert. Das Lösungsmittel wird durch Destillation im Vakuum entfernt. Die Rohausbeute an öligem

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1910, I, 1881.

Hydrierungsprodukt betrug 3,6 g. Beim Umlösen aus Alkohol wird das Produkt krystallinisch. Aus Petroläther umkrystallisiert: Schimmernde, farblose Blättchen vom Schmp. 53—54°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure hellorangefarben, mit hellbraunem, fast unsichtbarem Ablauf lösen. Ausbeute an reinem Hydroprodukt 59,6% der Theorie. Spielend leicht löslich in Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Petroläther.

c) Darstellung des Oxims.

Darstellung aus dem Keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 126—127° 98% der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 127—128°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol; fast unlöslich in wäßrigem Alkali. Die alkoholische Lösung des Oxims gibt, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, nach dem Verdünnen mit Wasser wohlausgebildete, farblose Krystalle des unveränderten Oxims. Erwärmt man das Oxim mit 10 Prozent. Schwefelsäure, so wird es wieder gespalten.

7,657 mg gaben 0,817 ccm N bei 21,5° und 756 mm.

7,775 mg „ 0,816 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{21}O_4N$:

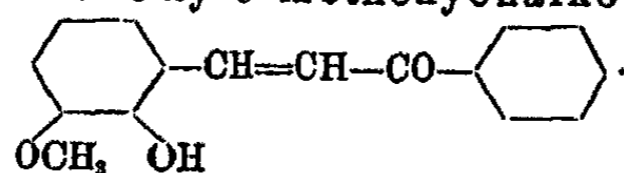
N 4,45

Gefunden:

4,79 4,78 %.

d) Alkalilöslichkeit des Oxims. Von 0,12 g NaOH wurden 0,0020 g Oxim gelöst, also von 100 Molen NaOH 0,2 Mole Oxim.

12. 2-Oxy-3-methoxychalkon,



Darstellung ganz entsprechend der Gewinnung des 2-Oxy-3,4'-dimethoxychalkons durch Kondensation von o-Vanillin mit Acetophenon. Aus Ligroin umkrystallisiert: Schöne, gelbe Nadeln oder stark lichtbrechende Blättchen vom Schmp. 110 bis 111°. Ausbeute 36% der Theorie, bezogen auf o-Vanillin. Spielend leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Äther, Benzol und Methylalkohol, schwer löslich in Ligroin. Die Alkalisalze des Oxymethoxychalkons bilden schöne, dunkelrote Krystalle.

Analyse des Oxymethoxychalkons.

0,2848 g gaben 0,7015 g CO₂ und 0,1480 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₃ :		Gefunden:
C	75,59	75,80 %
H	5,55	5,62 „

Analyse des Kaliumsalzes. Dargestellt mit alkoholischem Kali.

0,2748 g gaben 0,0885 g K₂SO₄.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ O ₃ K:		Gefunden:
K	13,88	13,63 %

Analyse des Acetylderivats. Dargestellt durch Erwärmen des Oxymethoxychalkons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; aus Alkohol umkrystallisiert: Fast farblose Krystalle vom Schmp. 124,5°; mit NaOH in der Kälte keine Rotfärbung.

0,2870 g gaben 0,6821 g CO₂ und 0,1158 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
C	72,97	72,74 %
H	5,45	5,47 „

Bonn, Chem. Institut der Universität, im September 1924.

**Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität.**

**Über einen äußerst einfachen
und wirksamen Extraktionsapparat für feste Stoffe
bei erhöhter Temperatur.**

Von

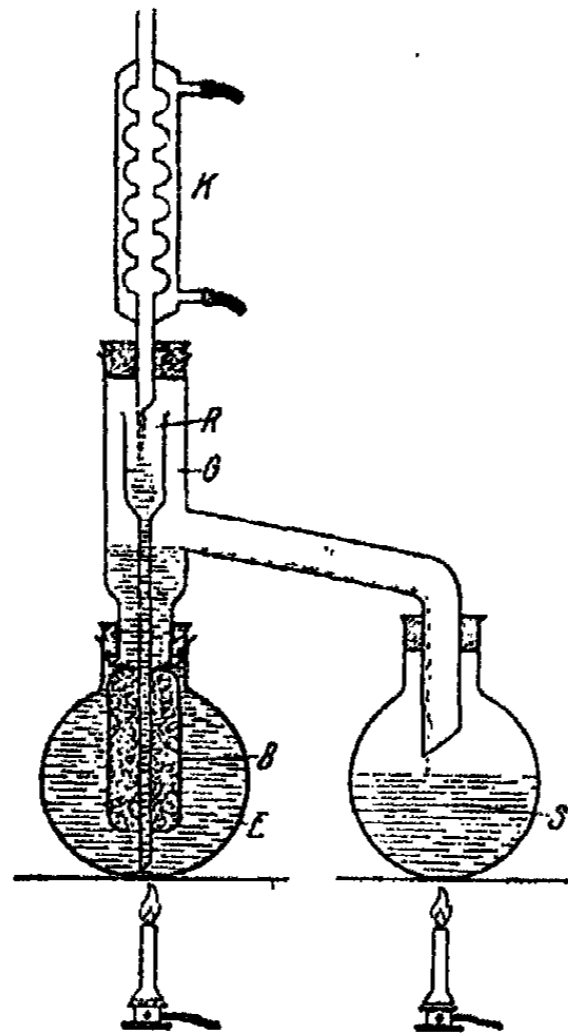
Hans Schmalfuß und Hans Werner.

(Eingegangen am 11. Juli 1924.)

Im Schrifttum ist eine große Menge Apparate zum Extrahieren fester Substanzen angegeben. Am meisten wird aber immer noch der Soxhletapparat mit seinen verschiedenen Verbesserungen benutzt. Doch hat er für viele Fälle den Nachteil, daß er das Lösungsmittel bei niedrigerer Temperatur einwirken läßt. Es fehlt auch nicht an Vorschlägen und Apparaten,

die eine Extraktion bei höheren Temperaturen erlauben. Doch fast ausnahmslos sind diese Apparate recht kompliziert und zerbrechlich. Auch sind sie meist nur für große oder nur für geringe Mengen brauchbar.

Wir bemühten uns nun, aus dem im organischen Laboratorium vorhandenen Gerät einen Extraktionsapparat zusammenzusetzen, der jede beliebige Menge Substanz mit siedendem Lösungsmittel kontinuierlich zu extrahieren gestattet. Der Schacherlsche Extraktionsapparat für Flüssigkeiten fehlt



wohl in keinem modern eingerichteten Laboratorium. Dieser Apparat läßt sich ohne Mühe auch für die Extraktion von festen Substanzen verwenden. Die Konstruktion ergibt sich unmittelbar aus der nebenstehenden Figur.

Zunächst wird der feinmaschige Beutel *B* mit dem Extraktionsgut gefüllt und zubunden. Der Beutel wird dann mit dem Faden so am Kork des Extraktionskolbens *E* befestigt, daß er den Boden nicht berührt. Das an seinem oberen Ende becherförmig erweiterte Ansatzrohr *R* wird bis fast auf den Boden des Gefäßes geschoben und festgelegt.

Dann wird das Gehäuse *G* mit dem Extraktionskolben verbunden. Nun läßt man durch den Kühler *K* so viel Lösungsmittel einfließen, daß der Extraktionskolben *E* bis zum Überlauf sowie das Sammelgefäß *S* etwa zur Hälfte damit gefüllt werden, und heizt beide Kolben an. Dabei ist zu beachten, daß die Flüssigkeit im Sammelgefäß *S* stets stark, die des Extraktionskolbens *E* nur schwach sieden muß.

Die Brauchbarkeit des Apparates prüften wir u. a. durch Extraktion von Protocatechualdehyd mit Toluol. Von diesem

Extraktionsapp. für feste Stoffe. Berichtigungen. 357

Aldehyd lösen sich, wie wir feststellten, in 100 g Toluol bei 19,6° nur 0,09 g, in der Siedehitze dagegen 0,99 g. Wenn auch diese Daten allein schon die Extraktion in der Hitze wesentlich günstiger erscheinen lassen, so verglichen wir doch noch die Extraktionsgeschwindigkeit unseres Apparates mit dem Soxhlets. In beiden Fällen wurden etwa 45 g des technischen Protocatechualdehyds extrahiert. Im Verlauf von 3 Stunden hatten sich im Kolben des Soxhletschen Apparates nur etwa 6 g Protocatechualdehyd abgeschieden. Im Sammelgefäß unseres Apparates waren in derselben Zeit dagegen etwa 12 g des Aldehyds auskrystallisiert. Er leistet also hier etwa das Doppelte wie der Soxhletsche Extraktionsapparat.

Berichtigungen.

Band 107.

- S. 44, Z. 21 v. o. statt: $C_{10}H_{18}N_8$ lies: $C_{10}H_{16}N_8$.
 S. 98, Z. 2 v. u. statt: $C_{16}H_{14}O_5N_8$ lies: $C_{15}H_{17}O_5N_8$.

Band 108.

- S. 94, Z. 9 v. u. statt: $C_{18}H_{18}N_8$ lies: $C_{18}H_{18}NJ$.
 S. 103, Z. 18 v. u. statt: $C_{13}H_9OBr$ lies: $C_{13}H_9OBr_3$.
 S. 120, Z. 8 v. o.: $\frac{NO_2 - H}{N}$ statt: $\frac{NO_2 \cdot H}{N}$.
 S. 128, Tabelle. VII. Nitrierung: 2 Stunden 0° statt: 2 Stunden 10.
 S. 129, Formel: $y = \frac{100bx}{100c - bx}$ statt: $y = \frac{100bx}{100x - bx}$.
 S. 159, Tabelle 2, letzte Spalte: 10,85 statt: 10,84.
 S. 168, Tabelle 1, letzte Spalte im Kopf: Pentosan statt: Phloroglucid.
 S. 211, Z. 2 v. u. statt: $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} NC_6H_5 \dots$ lies: $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} NC_6H_3 \dots$
 S. 218, Z. 12 v. o. statt: $H_{12}H_9O_2N_3$ lies: $C_{13}H_9O_2N_3$.
 S. 226, Z. 12 v. u. statt: $C_6H_4N_3C_6H_5N \dots$ lies: $C_6H_4N_3C_6H_4N \dots$
 S. 264, Z. 19 v. u. statt: $C_{10}H_{15}N_3S_2J$ lies: $C_{11}H_{15}N_3S_2J$.



Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1924.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 107 und 108.



Autorenregister.

- Ahlberg-Örebro (Schweden), R., Stereoisomerie u. sterische Umlagerungen bei α -Thio- u. α -Sulfondicarbonsäuren 107, 241.
- Armbruster, G. s. P. Pfeiffer.
- Auwers, K. v. und O. Jordan, Über Anilido-flavone 107, 330.
- Auwers, K. v. u. W. Kohlhaas, Zur Spektrochemie der Thiophenderivate 108, 321.
- Auwers, K. v. u. A. Lohr, Über alkylierte und halogenierte Indazole 108, 297.
- Auwers, K. v. u. G. Wittig, Zur Kenntnis d. o-Oxy-biphenyls. 108, 99.
- Backes, P. s. P. Pfeiffer.
- Bagdassarjanz, O. S. s. A. E. Tschitschibabin u. —
- Benrath, A., Beiträge zur Kenntnis d. Dibenzoylhydrazins und seiner Metallverb. 107, 211.
- Blanc, K. s. G. Heller.
- Bleicher, P. A. s. Th. Curtius —
- Brand, K. u. W. Groebe, Über 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinole 108, 1.
- Brand, K. u. O. Stallmann, Über Thiophenoläther d. Triphenylmethans und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercapto-gruppen 107, 358.
- Brand, K. u. H. Stein, Über o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinole 108, 19.
- Brand, K. u. W. Vogt, Eine einfache Darstellungsweise von p-Methylmercapto- und p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol 107, 388.
- Bredt-Savelsberg, Maria, Über d. Enolisierung d. Camphers (gemeinsam mit C. A. Heinemann, P. Catharinus u. H. Eibel) 107, 65.
- Catharinus, P. s. Maria Bredt-Savelsberg.
- Chochrjakoff, Frl. W. s. S. Nametkin u. —
- Curtius, Th. u. P. A. Bleicher, Über d. Hydrazid d. m-Nitrozimtsäure u. sein Verh. gegen Salpetrigsäure 107, 86.
- Curtius, Th. u. R. Gund, Überführung d. n-Butan- α - β , β -tricarbonsäure in ihr Triazid u. in Aminomethyläthylketon 107, 177.
- Curtius, Th. u. E. Kenngott, Über d. Azid d. m-Nitrozimtsäure 107, 99.
- Dilthey, W., Zur Kenntnis d. N-Alkylchinopyridone. (Über arylierte Pyridine IV) 107, 7; zur Kenntnis der N-Alkylchinopyridane. (Über arylierte Pyridine VI. 108, 832.
- Dörr, E. s. B. Rassow u. —
- Ebert, R. s. E. Fromm u. —
- Eibel, H. s. Maria Bredt-Savelsberg.
- Elbs, K., Zur Kenntnis der Phen-triazole 108, 209.

- Elbs, K. u. M. Gaumer, Über die elektrochemische Reduktion v. Nitrobenzylanilinen in schwach alkalischer Lösung 108, 234.
- Elbs, K., H. Nacken u. H. Hofmann, Über Dianilido-p-azoxystilben 108, 240.
- Elflein, Friedr. s. O. Fischer, — u. Kurt Müller.
- Fischer, O., Zur Konstitutionsfrage d. aus o-Aminoazokörpern mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (II) 107, 16.
- Fischer, O., Friedr. Elflein u. Kurt Müller, Über d. Einw. von Benzylchlorid auf Ortho-amino- β -naphthylamin 107, 45.
- Fischer, O. u. Friedr. v. Mann-Tiechler, Einw. von Aldehyden auf Chrysoidin 107, 39.
- Fischer, O., G. Seufert u. H. Hojer, Carboxybenzol-azo- β -naphthylamine u. Aldehyde 107, 82.
- Fischer, O. u. E. Thiel, Kondensation von Benzol-azo- β -naphthylamin mit Acetaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd und Salicylaldehyd 107, 17.
- Fischer, O., Friedr. Stauber u. W. Hild, Überführung d. N-Arylidobenz- bzw. Naphthimidazole in Benz- bzw. Naphthimidazole durch Jodwasserstoff 107, 21.
- Fromm, E. u. R. Ebert, Über Abkömmlinge d. 2,6-Dinitrophenols 108, 75.
- Gaumer, M. s. K. Elbs u. —
- Grafenberger, Th. s. E. Rosenhauer.
- Groebe, W. s. K. Brand u. —
- Gund, R. s. Th. Curtius u. —
- Hägglund, E., Zur Kenntnis d. Acetonbildung aus Acetaten.
- Hachnel, Otto, Über d. Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlenstoffhaltigem Wasser unter hohen Drucken 107, 165; Über d. Löslichkeit d. Magnesiumcarbonats in kohlenstoffhaltigem Wasser unter höheren Kohlendioxyddrucken 108, 61; Über d. Löslichkeit d. Carbonate d. Strontiums, d. Bariums u. d. Schwermetalle in Wasser unter hohen Kohlendioxyddrucken 108, 187.
- Heinemann, C. A. s. Maria Bredt-Savelsberg.
- Heller, G., Über organische Thio-sulfonsäuren 108, 257.
- Henrich, A. s. K. Elbs.
- Heuser, E., Beiträge zur Kenntnis d. Pentosane 107, 1.
- Heuser, E. u. J. Roth, Die Kalischmelze d. Xylans 107, 1.
- Hild, W. s. O. Fischer, Friedr. Stauber u. —
- Himmler, K. s. K. Elbs.
- Hirschel, O. s. K. Elbs.
- Hofmann, H. s. K. Elbs, H. Nacken u. —
- Hoyer, H. s. O. Fischer, G. Seufert u. —
- Jordan, O. s. K. v. Auwers u. —
- Ishiwara, F., Beiträge zur Kenntnis d. Indenreihe 108, 194.
- Kanewskaja, S. J., Über ein neues Trennungsverfahren der wichtigsten Opiumalkaloide 108, 247.
- Kenngott, E. s. Th. Curtius u. —
- Kötz, A. u. Th. Steche, Über d. stufenweise Oxydation d. Citronellols u. Geraniols 107, 193.
- Kohlhaas, W. s. K. v. Auwers u. —
- Krüger, A., Über normales und basisches Kupfersulfat 108, 278.
- Lehmann, E. s. K. Elbs.
- Lietz, U., Untersuchungen über d. Darst. d. Nickelkatalysators u. seine Wirksamkeit 108, 52.
- Lohr, A. s. K. v. Auwers u. —
- Lübowzoff, Fr. K. s. S. Nametkin u. —
- Mann-Tiechler, Friedr. von, s. O. Fischer.
- Mauthner, F., Die Synthese d. Metadimethoxyphenyläthyl- und -methylketons 107, 103; die Synthese des Divarins 108, 275.
- Mohr, E., Die Bayersche Spannungstheorie u. d. Struktur d. Diamanten 107, 391
- Moschkin, P. A. s. A. E. Tschitschibabin u. —, und A. E.

- Tschitschibabin, — u. L. S. Tjaschelowa.
 Müller, Kurt s. O. Fischer, Friedr. Elflein u. —.
- Nacken, H. s. K. Elbs, — u. H. Hofmann.
- Nametkin, S., Über d. Nitrofenchone 108, 29; Über d. Mechanismus d. Chamäleonwirkung auf ungesättigte Verbb. 46.
- Nametkin, S. u. Frh. W. Chochrjakoff, Über d. tertiäre Nitrofenchon u. sein Reduktionsprodukt „Oxyfenchon“ 108, 85.
- Nametkin, S. u. Frh. K. Lübowski, Über d. sekundäre Nitrofenchon u. einige seiner Derivate 108, 40.
- Oberlin, H., s. P. Pfeiffer.
- Oparina, M. P. s. A. E. Tschitschibabin u. —.
- Pfeiffer, P., Über die saure Natur der Ketoxime 108, 341.
- Quast, J. s. G. Heller.
- Rassow, B. u. E. Dörr, Zur Kenntnis d. Nitrocellulose 108, 113.
- Rosenhauer, E., Über Chinolinfarbstoffe 107, 232.
- Rosenhauer, E. u. Th. Grafenberger, Über d. 2-Methyl-4-benzylchinolin 108, 91.
- Rosenhauer, E., A. Schmidt u. W. Schleifenbaum, Bromierung d. gelben Chinaldinisobase 107, 236.
- Schaefer, A. s. W. Dilthey.
- Schleicher, A., Der Molekülkristall. Röntgenspektroskopie u. Konstitution 107, 225.
- Schleifenbaum, W. s. E. Rosenhauer, A. Schmidt u. —.
- Schmalfuß, H., Über ein neues Darstellungsverfahren von Methylmagnesiumchlorid für Grignardierungen 108, 88.
- Schmalfuß, H. u. H. Werner, Über einen äußerst einfachen und wirksamen Extraktionsapparat für feste Stoffe bei erhöhter Temperatur 108, 355.
- Schmidt, A. s. E. Rosenhauer, — u. W. Schleifenbaum.
- Seufert, G. s. O. Fischer, — u. H. Hojer.
- Stallmann, O. s. K. Brand u. —.
- Stauber, F. s. O. Fischer, — u. W. Hild.
- Steche, Th. s. a. Kötze u. —.
- Stein, H. s. K. Brand u. —.
- Thiel, E. s. O. Fischer u. —.
- Tjaschelowa, L. S. s. A. E. Tschitschibabin, P. A. Moschkin u. —.
- Tschitschibabin, A. E., Über Kondensationen d. Aldehyde mit Ammoniak zu Pyridinbasen 107, 122; Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd 129.
- Tschitschibabin, A. E. u. O. S. Bagdassarjanz, Kondensation d. Acetylens mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd 108, 200.
- Tschitschibabin, A. E. u. P. A. Moschkin, Über die Kondensation d. Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd 107, 109.
- Tschitschibabin, A. E., P. A. Moschkin u. L. S. Tjaschelowa, Kondensation von Acetaldehyd mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd 107, 132.
- Tschitschibabin, A. E. u. M. P. Oparina, Die Untersuchung von Reaktionsprodukten, d. beim Erwärmen d. Paraldehyds mit Aldehydammoniak sich bilden 107, 138; Kondensation d. Propionaldehyds mit Ammoniak 145; Über d. Synthese d. Pyridins aus Aldehyden u. Ammoniak 154.
- Türk, W. s. K. Elbs.
- Vogt, W. s. K. Brand u. —.
- Wagner, F. s. K. Elbs.
- Werner, H. s. H. Schmalfuß u. —.
- Wittig, G. s. K. v. Auwers.
- Wolff, Friedr., Vergiftungsversuche an Nickelkatalysatoren 107, 159.



Sachregister.



- Acetaldehyd, Kond. von ~ mit Ammoniak (A. E. Tschitschibabin, P. A. Moschkin u. L. S. Tjaschelowa) 107, 132.
- Acetessigester - m - nitrozimtsäurehydrazid (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 93.
- Aceton, ~-bildung aus Acetaten (E. Hägglund) 107, 50.
- o-Aceto-p-Kresol, Äthyläther (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 355.
- 3-Aceto-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 106; Semicarbazon 106; Oxim 107.
- 5-Aceto-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 105; Semicarbazon 106.
- 5-Aceto-2-oxy-biphenyl-methyläther (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 105; Semicarbazon 105.
- Acetophenonoxim (P. Pfeiffer) 108, 346.
- o-Acetylamido- μ -methylbenzoxalol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 79.
- Acetylamino-phenolphentriazol (K. Elbs) 108, 216.
- Acetylamino-phenyläthylätherphen-triazol, Phenacetinphen-triazol (K. Elbs) 108, 216.
- Acetyldiphenylaminophentriazol (K. Elbs) 108, 228.
- Acetylen, Kond. mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd (A. E. Tschitschibabin u. P. A. Moschkin) 107, 109; Kond. mit Schwefelwasserstoff (A. E. Tschitschibabin u. O. S. Bagdassarjanz) 108, 200.
- N-Acetyl-o-phenylglycyl-p-kresol (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 357.
- Acetylsalicylsäurephen-triazol (Aspirinphen-triazol (K. Elbs) 108, 214.
- α -Äthyl- β, β -dimethylpyridin (A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina) 107, 148; Pikrat 148.
- o-Äthylmercapto-benzoesäureäthyl-ester (K. Brand u. H. Stein) 108, 27.
- o-Äthylmercapto-triphenyl-carbi-nole (K. Brand u. H. Stein) 108, 19, 24.
- o-Äthylmercapto-triphenyl-chlor-methan (K. Brand u. H. Stein) 108, 25.
- o-Äthylmercapto-triphenyl-methan (K. Brand u. H. Stein) 108, 25.
- 5-Äthyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 107; Phenylurethan 107.
- Äthylphenylketoxim (P. Pfeiffer) 108, 346.
- γ -Äthylpyridin- β, β -dicarbonsäure (A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina) 107, 154.
- Aldehyde, Zur Konstitutionsfrage d. aus o-Aminoazokörpern mit ~ entstehenden Einwirkungspro-dukte (II) (O. Fischer) 107, 16; Kond. der ~ mit Ammoniak zu Pyridinbasen (A. E. Tschitschi-babin) 107, 122.
- Aldehydkollidin (A. E. Tschitschi-babin u. P. A. Moschkin) 107, 117.
- N-Alkylchinopyridone, Zur Kennt-nis d. ~ (W. Dilthey) 107, 7.
- Alkylmercaptogruppen, die farb-vertiefende Wirkung der ~ (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 358.
- 1-Allyl-5-methyl-indazol (K. v. Au-wers und A. Lohr) 108, 307; Pikrat 307.
- 3-Allyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Au-wers u. G. Wittig) 108, 108; Phenylurethan 108.
- 1-(3-Amidophenyl)-2,6-diphenyl-4-chinopyridan (W. Dilthey) 108, 336.
- 1-(4-Amidophenyl)-2,6-diphenyl-4-chinopyridan (W. Dilthey) 108, 337.
- μ -o-Amidophenyl-p-tolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 25.
- μ -3-Amidophenyl-p-tolimidazol \leftarrow N- μ -Toluido- μ -3-Nitrophenyltol-

- imidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 25.
- o-Aminoazokörper, Zur Konstitutionsfrage d. aus ~ mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (II) (O. Fischer) 107, 16.
- o-Aminoazo- β -naphthylamin, Einw. von Benzylchlorid auf ~ (O. Fischer, Friedr. Elflein u. Kurt Müller) 107, 45.
- Aminobenzolazodimethylanilin (K. Elbs) 108, 223.
- Aminobenzolpenthiazole (K. Elbs) 108, 220.
- 1-Amino-4-diäthylanilin-2-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 270.
- 1-Amino-4-N-dimethylanilin-2-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 261.
- 1-Amino-4-dimethylanilin-2-thiosulfonsäuremethylester (G. Heller) 108, 262.
- p-Aminodiphenylaminpenthiazol (K. Elbs) 108, 228.
- 1-Amino-5-methyl-4-äthylanilin-2-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 271.
- p-Aminophenolpenthiazol (K. Elbs) 108, 215.
- o-Aminophenyl-äthylsulfid (K. Brand u. H. Stein) 108, 22.
- p-Aminophenyl-methylsulfid (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 371.
- μ -p-Aminophenyltolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 26.
- Anilido-flavone (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 330, 354.
- N-Anilido- μ -methylnaphtimidazol (O. Fischer u. E. Thiel) 107, 17.
- N-Anilido- μ -phenylamidobenzimidazol (O. Fischer u. Friedr. v. Mann-Tiechler) 107, 39.
- N-Anilido- μ -phenylnaphtimidazol, Red. zu μ -Phenylnaphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 27.
- N-Anilido- μ -3-Phenyl- u. N-Anilido- μ -4-Phenyltolimidazole, Red. (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 25.
- Anilinpenthiazol (K. Elbs) 108, 221.
- Anilinpenthiazoloxyd (K. Elbs) 108, 221.
- Anisolpenthiazol (K. Elbs) 108, 210.
- Apparatur für Grignardierung mit Methylmagnesiumchlorid (H. Schmalfuß) 108, 89.
- N-Arylidobenz- bzw. -naphtimidazole, Überführung in Benz- bzw. Naphtimidazole durch Jodwasserstoff (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 21.
- Aspirinpenthiazol (K. Elbs) 108, 214.
- o-Azobenzylanilin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 236.
- o-Azobenzyl-p-toluidin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 238.
- p-Azoxybenzoesäure (K. Elbs, H. Nacken u. H. Hofmann) 108, 242.
- Azoxybenzol-bis-azodimethylanilin (K. Elbs) 108, 224.
- o-Azoxybenzylanilin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 236.
- o-Azoxybenzyl-o-toluidin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 237.
- p-Azoxybenzylidenanilin, Schmp. 185° (K. Elbs, H. Nacken u. H. Hofmann) 108, 240.
- o-Azoxybenzyl-p-toluidin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 238.
- 2-Benzal-4-Benzylchinaldin (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 94; Salze 95.
- Benzal-m-Nitrozimtsäurehydrazid (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 92.
- Benzol-azo- β -benzyl-naphtylamin (O. Fischer, Friedr. Elflein u. Kurt Müller) 107, 48.
- Benzol-azo- β -naphtylamin, Kond. v. ~ mit Acetaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd und Salicylaldehyd (O. Fischer u. E. Thiel) 107, 17; Kond. mit o-Chlorbenzaldehyd (O. Fischer u. E. Thiel) 107, 20; Kond. mit Salicylaldehyd 20; Kond. mit p-Oxybenzaldehyd 21.
- 5-[Benzol-azo]-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 112.
- o-Benzoylamino- μ -phenylbenzoxazol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 77.
- Benzoyl-4-brom-2,6-dinitrophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 76.
- Benzoyl-2,6-dinitrophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 75.

- Benzoyl-m-nitrozimtsäurehydrazid (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 93.
- 4-Benzylchinophtalon (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 98.
- Bis-(Dimethylaminobenzothiazol)-disulfid (G. Heller) 108, 284.
- Brillantalarinblau (G. Heller) 108, 268.
- 2-Brom-4-Chlorphenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 8.
- 4-Brom-2,6-dinitroanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 76.
- 4-Brom-2,6-dinitrophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 75.
- 2-Brom-1-hydrindon (F. Ishiwara) 108, 195.
- 3-Brom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 313.
- Bromnitrofenchon (S. Nametkin u. K. Lübowzoff) 108, 41.
- o-Bromphenyl-äthylsulfid (K. Brand u. H. Stein) 108, 22.
- p-Bromphenyl-methylsulfid (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 372.
- o-[α -Brompropio]-p-kresol, Anissäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 356.
- Butan- α - β , β -tricarbaminsäureester (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 189.
- Butylphenylketoxim (P. Pfeiffer) 108, 347.
- Calciumcarbonat, Über die Löslichkeit d. \sim in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken (O. Haehnel) 107, 165.
- Campher, Über die Enolisierung d. \sim (Maria Brodt-Savelsberg) 107, 65.
- Carbonate, Über die Löslichkeit d. \sim d. Strontiums, Bariums u. d. Schwermetalle in Wasser unter hohen CO_2 -Drucken (O. Haehnel) 108, 187.
- N-4-Carboxyanilido- μ -furylnaphtimidazol (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 38.
- N-4-Carboxyanilido- μ -methylnaphtimidazol (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 38; Dinitro-körper 38.
- Carboxybenzol-azo- β -naphtylamine u. Aldehyde (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 32.
- p-Carboxybenzol-azo- β -naphtylamin, Kond. (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 34.
- N-4-Carboxybenzol- μ -phenylnaphtimidazol, Kond. (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 34.
- N-3-Carboxyl- μ -furylnaphtimidazol (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 34.
- N-m-Carboxyl-azo- β -naphtylamin u. Aldehyde (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 33.
- N-3-Carboxy- μ -methylnaphtimidazol (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 34.
- Chinaldinisobase, Bromierung der gelben \sim (E. Rosenhauer, A. Schmidt u. W. Schleifenbaum) 107, 236.
- Chinolinfarbstoffe, Über \sim (E. Rosenhauer) 107, 282.
- Chinonthiosulfonsäure (G. Heller) 108, 272.
- o-Chloraceto-p-kresyl-benzoat, Kond. mit Anilin (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 345.
- 2-Chloraceto-5-methoxy-phenol, Anissäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 356.
- o-Chloraceto-p-methoxy-phenol, Anissäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 354.
- o-Chloraceto-p-methoxy-phenol, Benzoessäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 352.
- o-Chloraceto-phenol, Benzoessäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 354.
- 4-Chlor-2-acetylaminophenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 7.
- 4-Chlor-2-aminophenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 5.
- 4-Chlor-2-benzoylamino-phenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 8.
- 4-Chlor-2-formylamino-phenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 7.
- 3-Chlor-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 313.
- 4-Chlor-2-nitrophenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 4.
- 4-Chlorphenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 18.
- μ -o-Chlorphenylnaphtimidazol \leftarrow N-p-Nitranilido- \sim (O. Fischer,

- Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 81.
 μ -o-Chlorphenylnaphtimidazol \leftarrow N-p-Oxyanilido-~ (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 29.
 μ -(2-Chlorphenyl)-tolimidazol \leftarrow N-Paratoluido- μ -(2-chlorphenyl)-tolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 24; Pikrat 24.
 Chrysoidin, Einw. von Aldehyden auf ~ (O. Fischer u. Friedr. von Mann-Tiechler) 107, 89.
 Citronellol, Über die stufenweise Oxydation d. ~ u. Geraniols (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 193.
 2-Cyan-4-chlorphenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 11.
 o-Cyanphenyl-äthylsulfid (K. Brand u. H. Stein) 108, 23.
 p-Cyanphenyl-methylsulfid (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 378.
 Cyclohexandiole, Schmelzpunkte d. ~ (S. Nametkin) 108, 48.
- Desoxybenzoinoxim** (P. Pfeiffer) 108, 347.
 Di-o-acetylamidoanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 81.
 Di-o-acetylamido-p-Kresol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 83.
 Di-o-acetylamidophenetol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 83.
 Diacetylamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 79.
 Diacetyldianilidoazoxystilben (K. Elbs, H. Nacken u. H. Hofmann) 108, 241.
 Diacetyldianilidoazoxystilbenbromid (K. Elbs, H. Nacken u. H. Hofmann) 108, 244.
 o,N-Diacetyl-o-phenylglycyl-p-Kresol (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 356.
 9-Diäthylamino-6-oxy-5-oxo-benzonaphtoparathiazin (G. Heller) 108, 271.
 Diäthyl-dianilidoazoxystilben, äthylschwefelsaur. Salz (K. Elbs, H. Nacken u. H. Hofmann) 108, 242.
 o, o'-Diäthyl-dimercapto-triphenylcarbinol (K. Brand u. H. Stein) 108, 25.
 o, o'-Diäthyl-dimercapto-triphenylmethan (K. Brand u. H. Stein) 108, 26.
 Diamant, d. Baeyersche Spannungstheorie u. d. Struktur d. ~ (E. Mohr) 107, 391.
 Di-o-aminoanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 80.
 Di-o-amino-p-Kresol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 83.
 Di-o-aminophenetol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 82.
 2,6-Diaminophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 76; Verb. mit Formaldehyd 85.
 Dianilidoazoxystilben \leftarrow p-Nitrobenzylanilin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 234.
 p-Dianilidoazoxystilben (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 235.
 Dianilidodiaminostilben (K. Elbs, H. Nacken u. H. Hofmann) 108, 241.
 Dibenzoylamidotoluolsulfonylphenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 80.
 Dibenzoylhydrazin, Beiträge zur Kenntnis d. ~ u. seiner Metallverbb. (A. Benrath) 107, 211; Ausbildungsformen d. ~ 217; Metallverbb. d. ~ 218.
 5,7-Dibrom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 815, 816.
 3,5-Di-[brommethyl]-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 104.
 3,5-Dibrom-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 102.
 Dibromphenolphentriazol (K. Elbs) 108, 210.
 Dibromresorcinphentriazol (K. Elbs) 108, 219.
 Dichlorphenolphentriazol (K. Elbs) 108, 210.
 2,4-Dichlor-phenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 9.
 1,2-Diketo-hydrinden, Osazon (F. Ishiwara) 108, 198.
 6,4'-Dimethoxy-3-anilido-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 353.
 m-Dimethoxybenzoylessigester (F. Mauthner) 107, 104.
 4,4'-Dimethoxyhydrochalkonoxim (P. Pfeiffer) 108, 351.
 m-Dimethoxy- α -methylzimtsäure (F. Mauthner) 107, 108.

- m-Dimethoxyphenyläthylcarbinol (F. Mauthner) 107, 107.
- m-Dimethoxyphenyläthyl-u.methylketon, Synthese (F. Mauthner) 107, 108, 105, 106.
- 3,5-Dimethoxy-1-propylbenzol (F. Mauthner) 108, 276.
- β,β_1 -Dimethyl- γ -äthylpyridin (A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina) 107, 150.
- N-p-Dimethylamidoanilido-tolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauer u. W. Hild) 107, 26.
- 2-p-Dimethylaminobenzal-4-benzylchinaldin (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 96.
- 5-Dimethylaminobenzothiazol (G. Heller) 108, 266.
- 3-Dimethylamino-3'-chlorindophenol-1-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 267.
- 5-Dimethylamino-1-iminobenzothiazol (G. Heller) 108, 265.
- 3-Dimethylaminoindophenol-1-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 266.
- 5-Dimethylamino-1-mercapto-benzothiazol (G. Heller) 108, 262.
- 11-Dimethylamino-2-oxyindonaphthol-6-sulfosäure-13-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 269.
- 9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxo-benzonaphthoparathiazim (Brillantalarinblau) (G. Heller) 108, 268.
- 9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxonaphthoparathiazim-2-sulfosäure (G. Heller) 108, 269.
- 9-Dimethylaminophenthiazon (Dimethylthionolin) (G. Heller) 108, 267.
- Dimethylanilinphentriazol (K. Elbs) 108, 222.
- 2,3-Dimethyl-1-benzyl-indazoliumjodid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 311.
- 1,3-Dimethyl-2-benzyl-indazoliumjodid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 310.
- 1,5-Dimethyl-3-brom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 319.
- 2,5-Dimethyl-3-brom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 318, 319, 320.
- Dimethyldianilidoazoxystilbenbromid (K. Elbs, H. Naecken u. H. Hofmann) 108, 245.
- 1,2-Dimethyl-3,5-dibrom-indazoliumbromid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 315.
- 1,2-Dimethyl-5,7-dibrom-indazolium-bromid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 316.
- o,o'-Dimethyldimercapto-biphenyl (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 371.
- 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlorbiphenyl (K. Brand u. W. Groebe) 108, 10.
- 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-carbinol (K. Brand u. W. Groebe) 108, 15.
- 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenylchlormethan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 16.
- 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenylmethan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 15.
- p,p'-Dimethyldimercapto-triphenylcarbinol (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 374, 383.
- o,o'-Dimethyldimercapto-triphenylchlormethan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 367.
- p,p'-Dimethyldimercapto-triphenylchlormethan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 377.
- o,o'-Dimethyldimercapto-triphenylmethan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 367.
- p,p'-Dimethyldimercapto-triphenylmethan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 377.
- 1,5- und 2,5-Dimethyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 306, 318.
- 1,2-Dimethyl-3-jod-indazoliumjodid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 318.
- α,α' -Dimethyltricarballysäure (S. Nametkin u. U. Lübowzoff) 108, 43.
- N-2,4-Dinitroanilido- μ -phenyl-naphthimidazol (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 36.
- Di-o-nitrobenzoldisazoresorcin (K. Elbs) 108, 217.
- 2,2'-Dinitro-4,4'-dichlor-diphenyl-disulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 4.
- 2,4-Dinitrodiphenylaminphentriazol (K. Elbs) 108, 228.
- 2,6-Dinitrophenol, Abkömmlinge d. ~ (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 75.
- Dinitroresorcinphentriazol (K. Elbs) 108, 218.

- Dinitroresorcinphentriazol - naphthalin (K. Elbs) 108, 218.
 Dinitrosodianilidoazoxystilben (K. Elbs, H. Nacken u. H. Hofmann) 108, 241.
 Dioxycitronellol (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 205; Oxydation mit Kaliumpermanganat 206, mit Chromsäure 207.
 1, 4-Dioxynaphthalin - 2 - thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 273.
 1, 2-Dioxynaphthalin - 4 - thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 272.
 3, 5-Dioxy-1-propylbenzol (Divarin) (F. Mauthner) 108, 276.
 Diphenylaminphentriazol (K. Elbs) 108, 225.
 Diphenylaminphentriazoloxyl (K. Elbs) 108, 226.
 Diphenyl - methyl - carbinol, Darst. (H. Schmalfuß) 108, 89.
 Diphenylnitrosaminphentriazol (K. Elbs) 108, 227.
 Diphenylnitrosaminphentriazoloxyl (K. Elbs) 108, 227.
 3, 5-Di-[benzol-azo]-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 112.
 Di-o-toluolsulfonylamidoanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 81.
 Di-o-toluolsulfonylamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 80.
 Divarin, die Synthese des ~ (F. Mauthner) 108, 275, 276.
- Extraktionsapparat für feste Stoffe bei erhöhter Temp.** (H. Schmalfuß u. H. Werner) 108, 355.
- Farbvertiefende Wirkung d. Alkylmercaptogruppen** (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 358.
- Geraniol, Über d. stufenweise Oxydation d. Citronellols u. ~** (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 198.
 Geranylacetat, Oxydation d. ~ (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 207.
 Grignardierung, Neues Darstellungsverfahren von Methylmagnesiumchlorid für ~ (H. Schmalfuß) 108, 88.
 p - Homosalicylsäure - äthylester, Äthyläther (K. v. Auwers u. O. Jordan) 108, 355.
- o-Hydrazobenzylanilin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 236.
 o-Hydrazobenzyl-o-toluidin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 237.
 o-Hydrazobenzyl-p-toluidin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 238.
 Hydrochalkonoxim (P. Pfeiffer) 108, 347.
 Hydrochinonthiosulfonsäure (G. Heller) 108, 271.
- Indazole, Über alkylierte u. halogenierte ~** (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 297.
 Indendibromid (F. Ishiwara) 108, 194.
 Indenoxybromid (F. Ishiwara) 108, 194.
 Indenreihe, Beiträge zur Kenntnis d. ~ (F. Ishiwara) 108, 194.
 2-Jod-4-chlorphenylmethylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 10.
 3-Jod-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 314.
 o-Jodphenyl-äthylsulfid (K. Brand u. H. Stein) 108, 23.
 Isocamphoronsäure (S. Nametkin u. K. Lübowzoff) 108, 44.
- Ketoxime, Über die saure Natur der ~** (P. Pfeiffer) 108, 341.
 Kupfersulfat, normales und basisches (A. Krüger) 108, 278.
- Langit** (A. Krüger) 108, 284.
- Magnesiumcarbonat, Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck** (O. Haehnel) 108, 61.
 6-Methoxy-8-anilido-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 352.
 6-Methoxy-3-[2'', 4-dimethyl-anilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 358.
 2-Methoxy-biphenyl-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 110.
 4-Methoxyhydrochalkon (P. Pfeiffer) 108, 350.
 6-Methoxy-3-[2''-methyl-anilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 358.
 6-Methoxy-3-[4''-methoxy-anilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 358.

- o-[p-Methoxy-phenylglycyl]-p-Kresol, N-Anisylderivat (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 352.
- 6-Methyl-8-anilido-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 345.
- Methyl-N-Anilido- μ -methyl-naphtimidazol (O. Fischer u. E. Thiel) 107, 19.
- 2-Methyl-4-benzylchinolin (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 91, 93; Salze 94.
- 6-Methyl-3-[p-bromanilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 347.
- Methyl-brom-indazole (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 314.
- 6-Methyl-4,4'-dimethoxy-8-anilido-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 351.
- 1-Methyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 318.
- 5-Methyl-indazol-2-carbonsäure (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 308.
- 1-Methyl-3-jod-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 318.
- 2-Methyl-3-jod-indazol (A. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 317.
- Methylmagnesiumchlorid, Neues Darstellungsverfahren von \sim für Grignardierungen (H. Schmalfuß) 108, 88.
- p-Methylmercapto-benzophenon (K. Brand u. W. Vogt) 107, 389.
- 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure (K. Brand u. W. Groebe) 108, 11.
- 2-Methylmercapto-5-chlortriphenylcarbinole (K. Brand und W. Groebe) 108, 1, 12.
- 2-Methylmercapto-5-chlortriphenylchlormethan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 14.
- 2-Methylmercapto-5-chlortriphenylmethan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 13.
- p-Methylmercapto-triphenyl-carbinol (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 373; einfache Darstellungsweise von \sim (K. Brand u. W. Vogt) 107, 389, 387.
- 6-Methyl-4'-methoxy-8-anilido-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 351.
- 6-Methyl-3-[2''-methyl-anilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 350.
- 6-Methyl-3-[8''-methyl-anilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 350.
- 6-Methyl-3-[4''-methyl-anilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 350.
- 1-Methyl-2-phenyläthylen-4-phenylmethylen-chinaldin-dihydrid-1,4 (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 96.
- 1-(4-Methylphenyl)-2,6-diphenyl-4-chino-1,4-dihydropyridin (W. Diltthey) 107, 14.
- o-[N-Methyl-phenylglycyl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 355.
- o-[α -Methyl-phenylglycyl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 356.
- 1-(4-Methylphenyl)-4-(4-oxypheyl)-2,6-diphenylpyridiniumchlorid (W. Diltthey) 107, 13.
- 2-Methyl-3,5,7-tribrom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 317.
- Molekülkristall, d. \sim . Röntgenspektroskopie u. Konstitution (A. Schleicher) 107, 225.
- Monotoluolsulfonyldiaminophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 79.
- 1,4-Naphtochinon-2-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 274.
- 1,2-Naphtochinon-4-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 273.
- Naphtol- u. Naphtylaminphentriazole (K. Elbs) 108, 220.
- 1-(β -Naphtyl)-2-(4-oxypheyl)-4,6-diphenylpyridiniumsalze (W. Diltthey) 107, 15.
- Nickelkatalysatoren, Vergiftungsversuche an \sim (F. Wolff) 107, 159; Darst. u. Wirksamkeit (U. Lietz) 108, 52.
- N-p-Nitranilido- μ -o-chlorphenyl-naphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 31.
- Nitroanisolphentriazol (K. Elbs) 108, 211.
- 2-m-Nitrobenzal-4-benzylchinaldin (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 97.
- o-Nitrobenzolazo-p-aminophenol (K. Elbs) 108, 215.
- o-Nitrobenzolazoanilin (K. Elbs) 108, 220.

- o-Nitrobenzolazodimethylanilin (K. Elbs) 108, 221.
- o-Nitrobenzolazodiphenylamin (K. Elbs) 108, 224.
- o-Nitrobenzolazodiphenylnitrosamin (K. Elbs) 108, 225.
- o-Nitrobenzolo- α -naphtol (K. Elbs) 108, 230.
- o-Nitrobenzolo- α -naphtylamin (K. Elbs) 108, 231.
- Nitrobenzolazophenol (K. Elbs) 108, 209.
- m-Nitrobenzolazophenolphentriazol (K. Elbs) 108, 211.
- o-Nitrobenzolzoresorcin (K. Elbs) 108, 217.
- o-Nitrobenzolzosalicylsäure (K. Elbs) 108, 213.
- stab. o-Nitrobenzoyl-3-brom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 313.
- stab. o-Nitrobenzoyl-3-methyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 311.
- Nitrobenzylaniline, Über d. elektrochem. Reduktion von ~ in schwach alkalischer Lösung (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 234.
- o-Nitrobenzyltoluidine (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 237.
- Nitrocellulose, Zur Kenntnis d. ~ (B. Rassow u. E. Dörr) 108, 113; Trübungserscheinungen 139, 176.
- m-Nitrocinnamyl-phenyl-thiosemicarbazid (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 94.
- Nitrofenchone, Über ~ u. einige ihrer Umwandlungen (S. Nametkin) 108, 29.
- Nitroholzgummi, Über ~ (R. Rassow u. E. Dörr) 108, 144, 177.
- m-Nitrophenylacetaldehyd (Th. Curtius u. E. Kenngott) 107, 102.
- o-Nitrophenyl-äthylsulfid (K. Brand u. A. Stein) 108, 21.
- 3-m-Nitrophenyl-4-brom-5-pyrazolon (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 97.
- 1-(3-Nitrophenyl)-2,6-diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyridiniumbromid (W. Dilthey) 108, 335.
- 3-m-Nitrophenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 90, 97.
- 1-Nitroso-2-äthyl-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 96.
- p-Nitrosodiphenylaminphentriazol (K. Elbs) 108, 227.
- β -Nitroso- α -naphtolphentriazol (K. Elbs) 108, 231.
- 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 86, 94.
- Nitroxylan, Über ~ (B. Rassow u. E. Dörr) 108, 144, 177.
- m-Nitrozimtsäure, Über d. Hydrazid d. ~ u. sein Verh. gegen Salpetrigsäure (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 86.
- m-Nitrozimtsäureazid, Darst. (Th. Curtius u. E. Kenngott) 107, 100.
- m-Nitrozimtsäuredihydrazid (Th. Curtius u. P. A. Schleicher) 107, 91 ff.
- m-Nitrozimtsäure-p-tolylharnstoff (Th. Curtius u. E. Kenngott) 107, 101.
- Opiumalkaloide, Über ein neues Trennungsverfahren der wichtigsten ~ (S. I. Kanewskaja) 108, 247.
- Oxidocitronellol (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 204.
- Oxidodioxygeraniol (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 208; Oxydation mit Kaliumpermanganat 209.
- N-p-Oxyanilido- μ -o-chlorphenyl-naphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 29.
- N-p-Oxyanilido- μ -furylnaphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 30.
- p-Oxybenzol-azo- β -naphtylamin, Darst. (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 27.
- 2-Oxy-4-chlorphenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 12.
- 4'-Oxy-2,3-dimethoxychalkon (P. Pfeiffer) 108, 351; Acetylierung, Methylierung 352.
- o-Oxybiphenyl, Zur Kenntnis d. ~ (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 99.
- „Oxyfenchon“ (S. Nametkin u. W. Chochrjakoff) 108, 35.
- 2-Oxy-1-keto-hydrinden (F. Ishiwara) 108, 197.

- 2-Oxy-3-methoxychalkon (P. Pfeiffer) 108, 854.
- N-p-Oxy- μ -o-oxyphenylnaphtimidazol \rightarrow μ -o-Oxyphenylimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 80.
- 4-(4-Oxyphenyl)-2,6-diphenylpyryliumbromid (W. Dilthey) 108, 335.
- Paraldehyd, Unters. von Reaktionsprodukten, d. beim Erwärmen d. \sim mit dem Aldehydammoniak sich bilden (A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina) 107, 138.
- Pentaacetyldiamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 78.
- Pentanitrodiphenylaminphentriazole (K. Elbs) 108, 229.
- Pentosane, Beiträge zur Bildung d. \sim (E. Heuser) 107, 1; Best. in Nitrocellulose (B. Rassow u. E. Dörr) 108, 118, 161; Anwendung zur Unterscheidung d. Nitrocellulosen aus Baumwolle oder Holz 124; Verhalten d. \sim bei d. Nitrierung 125, 171.
- Phenacetinphentriazol (K. Elbs) 108, 216.
- Phenolblanthiosulfonsäure (G. Heller) 108, 266.
- Phenolphentriazole (K. Elbs) 108, 209, 210.
- Phentriazole, Zur Kenntnis d. \sim (K. Elbs) 108, 209.
- μ -Phenylbenzimidazol (O. Fischer u. Friedr. von Mann-Tiechler) 107, 44.
- 1-Phenyl-2,6-diphenyl-4-(4-Chino)-1,4-dihydropyridin (W. Dilthey) 107, 11.
- Phenylglyoxalosazon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 349.
- μ -Phenylnaphtimidazol \leftarrow N-Anilido- μ -Phenylnaphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 27.
- μ -Phenylnaphtimidazol \leftarrow N-p-Oxyanilido- \sim (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 29, 48.
- 1-Phenyl-4-(4-oxyphenyl)-2,6-diphenylpyridiniumchlorid (W. Dilthey) 107, 10.
- μ -Phenyltolimidazol \leftarrow N-Paratoluido- μ -phenyl-3,4-tolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 22.
- 3-Propenyl-2-oxy-diphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 108.
- Propionaldehyd, Kond. d. \sim mit Ammoniak (A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina) 107, 145.
- 5-Propionyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 111.
- 3-Propyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 109.
- 5-Propyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 111.
- Propylphenylketoxim (P. Pfeiffer) 108, 346.
- Pyridinbasen, Über d. Kond. d. Aldehyde mit Ammoniak zu \sim (A. E. Tschitschibabin) 107, 122.
- Pyridine, Über arylierte \sim . IV. (W. Dilthey) 107, 7.
- Reduktion, Über die elektrochem. \sim von Nitrobenzylanilinen in schwach alkalischer Lösung (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 284.
- Resorcindiphenyltriazol (K. Elbs) 108, 219.
- Resorcinphentriazol (K. Elbs) 108, 218.
- Salicylsäurephentriazol (K. Elbs) 108, 218.
- Spannungstheorie, d. Baeyersche \sim u. d. Struktur d. Diamanten (E. Mohr) 107, 391.
- Stereoisomerie und sterische Umlagerungen bei α -Thio- u. α -Sulfondicarbonsäuren (R. Ahlberg) 107, 241.
- α -Sulfondibuttersäure (R. Ahlberg) 107, 282 ff.
- α -Sulfondiisovaleriansäure (R. Ahlberg) 107, 298 ff.
- Tetraacetylamidodiphenochinon (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 84.
- Tetraacetylamidodiphenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 84.
- Tetrahydrocinnamylidenacetophenon (P. Pfeiffer) 108, 348.
- α -Thiodibuttersäure (R. Ahlberg) 107, 251.
- α -Thiodiisovaleriansäure (R. Ahlberg) 107, 259.
- Thiophenderivate, Zur Spektrochemie d. \sim (K. v. Auwers u. W. Kohlhaas) 108, 321.

- Thiophenoläther, Über ~ d. Triphenylmethans u. d. farbvertiefende Wirkung d. Alkylmercaptogruppen (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 358.
- Thiosulfonsäuren, Über organische ~ (G. Heller) 108, 257.
- N-p-Toluido- μ -(2-chlorphenyl)-tolimidazol, Darst. (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 22; \rightarrow μ -2-Chlorphenyl-tolimidazol 24.
- N- μ -Toluido- μ -3-Nitrophenyltolimidazol, Darst. (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 24; Nitrosamin 24; \rightarrow μ -3-Amidophenyl-p-tolimidazol 25.
- N-p-Toluido- μ -phenyl-3,4-tolimidazol \rightarrow μ -Phenyltolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 22.
- Triacetyl-o-diamido-p-kresol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 83.
- Triacetyldiamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 78.
- o, o', o''-Triäthyltrimercapto-triphenylcarbinol (K. Brand und H. Stein) 108, 26.
- o, o', o''-Triäthyltrimercapto-triphenylchlormethan (K. Brand u. H. Stein) 108, 28.
- Triaminoanisol, Chinoxalinderivat (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 86.
- Tribenzoylamidoanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 86.
- Tribenzoyldiamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 77.
- 3,5,7-Tribrom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 316.
- 3,5,4'-Tribrom-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 108.
- 2,3,4-Trimethoxychalkon (P. Pfeiffer) 108, 351.
- 1,2,5-Trimethyl-3-brom-indazoliumjodid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 320.
- Trimethylphenylammoniumjodid-phenotriazol (K. Elbs) 108, 223.
- 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenyl-carbinol (K. Brand u. W. Groebe) 108, 16.
- 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylchlormethan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 18.
- 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylmethan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 17.
- p, p', p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 378.
- o, o', o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 370.
- p, p', p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 381.
- 2,4,6-Trinitrodiphenylaminphenotriazol (K. Elbs) 108, 228.
- Triphenylmethan, Über Thiophenoläther d. ~ u. d. farbvertiefende Wirkung d. Alkylmercaptogruppen (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 358.
- Xylan, D. Kalischmelze d. ~ (E. Heuser u. J. Roth) 107, 1.



Formelregister.

**C₆-Gruppe.**

- C₈H₄N₂** Phentriazol (K. Elbs) 108, 218.
 — 6 III —
C₆H₄O₂S₂ Chinonthiosulfonsäure (G. Heller) 108, 272.
C₆H₂O₂S₂ Hydrochinonthiosulfonsäure (G. Heller) 108, 272.

C₇-Gruppe.

- C₇H₃N₂Br₃** 3,5,7-Tribrom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 317.
C₇H₃N₂Br₂ 5,7-Dibrom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 316.
C₇H₇ClS 4-Chlorphenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 18.
C₇H₅Cl₂S 2,4-Dichlor-phenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 9.
C₇H₁₀O₂N₂ Butantricarbonsäurehydrazid (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 184.
 — 7 IV —
C₇H₅O₂N₂Br 4-Brom-2,6-dinitroanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 76.
C₇H₅ClBrS 2-Brom-4-Chlorphenylmethylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 9.
C₇H₅ClJS 2-Jod-4-chlorphenylmethylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 10.
C₇H₅NCIS 4-Chlor-2-aminophenylmethylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 6.
C₇H₁₁ON₂Cl₂ Di-o-aminoanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 81.
 Di-o-amino-p-Kresol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 83.

— 7 V —

- C₇H₅O₂NCIS** Chlornitrophenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 5.

C₈-Gruppe.

- C₈H₁₂O₂** α,α-Dimethyltricarbaldehydsäure (S. Nametkin u. K. Lübowski) 108, 48.
 — 8 III —
C₈H₅N₂Br₃ 2-Methyl-3,5,7-tribrom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 317.
C₈H₅N₂Br₂ 2-Methyl-5,7-dibrom-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 316.
C₈H₇N₂J 2-Methyl-3-jod-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 317.
C₈H₅BrS o-Bromphenyl-äthylsulfid (K. Brand u. H. Stein) 108, 23.
C₈H₅JS o-Jodphenyl-äthylsulfid (K. Brand u. H. Stein) 108, 23.
C₈H₁₁NS o-Aminophenyl-äthylsulfid (K. Brand u. H. Stein) 108, 22.

— 8 IV —

- C₈H₆NCIS** 2-Cyan-4-chlorphenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 11.
C₈H₇O₂ClS 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure (K. Brand und W. Groebe) 108, 11.
C₈H₅O₂NS o-Nitrophenyl-äthylsulfid (K. Brand u. H. Stein) 108, 22.
C₈H₁₂O₂N₂Cl₂ Diaminophenol, Verb. mit Formaldehyd (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 85.

$C_8H_{10}O_2N_2S_2$ 1-Amino-4-N-dimethylanilin-2-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 282.

$C_8H_{10}ONCl_2$ Di-o-aminophenetol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 82.

— 8 V —

C_8H_9ONClS 4-Chlor-2-formylamino-phenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 7.

C_9 -Gruppe.

$C_9H_8O_2$ 2-Oxy-1-Keto-hydrinden (F. Ishiwara) 108, 197.

$C_9H_{12}O_2$ 3,5-Dioxy-1-propylbenzol (Divarin) (F. Mauthner) 108, 277.

$C_9H_{14}O_2$ Isocamphoronsäure (S. Nametkin u. K. Lübowzoff) 108, 44.

— 9 III —

$C_9H_8O_4N_4$ 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 95.

$C_9H_8O_2N_2$ m-Nitrosimtsäurehydrazid (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 91.

$C_9H_8O_4N$ γ -Äthylpyridin- β, β_1 -dicarbonsäure (A. E. Tschitschibabin u. M. P. Oparina) 107, 153.

C_9H_8NS o-Cyanphenyl-äthylsulfid (K. Brand u. H. Stein) 108, 24.

$C_9H_8N_2Br$ 2,5-Dimethyl-3-bromindazol (K. v. Auwers und A. Lohr) 108, 319.

$C_9H_8N_2Br_2$ 1,2-Dimethyl-3,5-dibrom-indazolium-bromid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 315.

1,2-Dimethyl-5,7-dibrom-indazolium-bromid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 316.

$C_9H_{10}O_2S$ Methylmercapto-benzoesäure-methylester (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 379.

$C_9H_{10}N_2J_2$ 1,2-Dimethyl-3-jod-indazolium-jodid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 318.

$C_9H_{10}N_2S$ 5-Dimethylamino-benzothiazol (G. Heller) 108, 266.

$C_9H_{10}N_2S_2$ 5-Dimethylamino-1-mercapto-benzothiazol (G. Heller) 108, 268.

$C_9H_{11}N_2S$ 5-Dimethylamino-1-iminobenzothiazol (G. Heller) 108, 265.

— 9 IV —

$C_9H_8O_2N_2Br$ 3-m-Nitrophenyl-4-brom-5-pyrazolon (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 97.

$C_9H_8ONBr_2$ 3,5-Dibrom-o-toluidin, Acetylverb. (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 315.

$C_9H_8O_2ClS$ 2-Methylmercapto-5-chlorbenzoesäure-methylester (K. Brand u. W. Groebe) 108, 12.

— 9 V —

$C_9H_{10}ONClS$ 4-Chlor-2-acetylamino-phenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 8.

C_{10} -Gruppe.

$C_{10}H_{14}O_2$ Metadimethoxyphenyl-methylketon (F. Mauthner) 107, 106.

$C_{10}H_{12}N_2$ 1-Äthyl-5-methyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 307.

$C_{10}H_{16}O_2$ „Oxyfenchon“ (S. Nametkin u. W. Choehrjakoff) 108, 36.

$C_{10}H_{16}O_3$ Nitrofenchon, Ketonsäure (S. Nametkin u. K. Lübowzoff) 108, 42.

$C_{10}H_{14}O$ „Oxyfenchon“, Glykolyd (S. Nametkin u. W. Choehrjakoff) 108, 39.

- $C_{10}H_{10}O_3$ Oxidocitronellol (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 205.
„Oxyfenchon“, Glykol (S. Nametkin u. W. Chochrjakoff) 108, 38.
 $C_{10}H_{10}O_4$ Oxidodioxygeraniol (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 209.
 $C_{10}H_{12}O_3$ Dioxidocitronellol (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 205.

— 10 III —

- $C_{10}H_8O_3S_2$ 1,2-Naphtochinon-4-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 273.
1,4-Naphtochinon-2-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 274.
 $C_{10}H_8O_3S_2$ 1,2-Dioxynaphtalin-4-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 272.
1,4-Dioxynaphtalin-2-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 273.
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$ o-Acetylamido- μ -methyl-benzoxazol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 79.
5-Methyl-indazol-2-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 309.
 $C_{10}H_{10}O_4N_2$ Methylurethan d. m-Nitrozimtsäure (Th. Curtius u. E. Kenngott) 107, 102.
 $C_{10}H_{12}O_3N_2$ Diacetylamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 79.
 $C_{10}H_{12}O_3N_2$ α -Amido- β -Ketobutanpikrat (Th. Curtius und R. Gund) 107, 190.
 $C_{10}H_{12}O_3N$ Sekundäres Nitrofenchon (S. Nametkin u. K. Lübowzoff) 108, 40.
 $C_{10}H_{12}O_3N_2$ „Oxyfenchon“-Dioxim (S. Nametkin u. W. Chochrjakoff) 108, 37.

— 10 IV —

- $C_{10}H_{12}N_2BrJ$ 1,2,3-Trimethyl-3-brom-indazolium-jodid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 320.
 $C_{10}H_{10}O_3NBr$ Bromnitrofenchon (S. Nametkin und K. Lübowzoff) 108, 41.
 $C_{10}H_{12}O_3N_2S_2$ 1-Amino-4-diäthylanilin-2-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 270.

 C_{11} -Gruppe.

- $C_{11}H_{10}O_3$ 2-Oxy-1-Keto-hydrinden, Acetat (F. Ishiwara) 108, 196.
 $C_{11}H_{12}N_2$ 1-Allyl-5-methyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 307.
 $C_{11}H_{14}O_2$ o-Aceto-p-Kresol, Äthyläther (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 355.
 $C_{11}H_{14}O_3$ Metadimethoxyphenyläthylketon (F. Mauthner) 107, 106.
 $C_{11}H_{16}O_3$ 3,5-Dimethoxy-1-propylbenzol (F. Mauthner) 108, 276.
 $C_{11}H_{16}O_3$ Metadimethoxyphenyl-äthylcarbinol (F. Mauthner) 107, 107.

— 11 III —

- $C_{11}H_{11}NBr_2$ Chinaldinisobase, Dibromkörper (E. Rosenhauer, A. Schmidt u. W. Schleifenbaum) 107, 287.
 $C_{11}H_{11}NBr_3$ Chinaldinisobase, Tribromadditionsprodukt (E. Rosenhauer, A. Schmidt u. W. Schleifenbaum) 107, 286.
 $C_{11}H_{12}O_2N_2$ 5-Methyl-indazol-2-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 309.
 $C_{11}H_{12}O_4N_2$ 1-Nitroso-2-äthyl-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidon (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 96.
 $C_{11}H_{14}O_2N_2$ Di-o-acetylamidoanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 81.
 $C_{11}H_{14}O_2S$ o-Äthylmercapto-benzoesäureäthylester (K. Brand und H. Stein) 108, 27.
 $C_{11}H_{14}O_2N_2$ Di-o-acetylamido-p-Kresol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 84.
 $C_{11}H_{15}O_2N_2$ Metadimethoxyphenyl-methylketon, Semicarbazon (F. Mauthner) 107, 107.
 $C_{11}H_{15}O_2N_2$ „Oxyfenchon“-Monosemicarbazon (S. Nametkin und W. Chochrjakoff) 108, 37.

$C_{11}H_{10}O_3N_3$ Nitrofenchon, Semicarbazon d. Ketonsäure (S. Nametkin u. K. Lübowzoff) 108, 48.

— 11 IV —

$C_{11}H_{10}N_3S_2J$ Dimethylaminomercaptobenzothiazol. N-Methyläther, Jodmethylat (G. Heller) 108, 264; S-Methyläther 264.

$C_{11}H_{10}O_3N_3S_2$ 1-Amino-4-diäthylanilin-2-thiosulfonsäure-methylester (G. Heller) 108, 271.

C_{12} -Gruppe.

$C_{12}H_{14}O_4$ Metadimethoxy- α -methylzimtsäure (F. Mauthner) 107, 108.
 $C_{12}H_{16}O_3$ p-Homosalicylsäureäthylester, Äthyläther (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 355.

$C_{12}H_{20}O_6$ Oxidodioxygeranylacetat (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 208.
 $C_{12}H_{18}O_6$ Oxidodioxygeranylacetat (A. Kötze u. Th. Steche) 107, 208.

— 12 III —

$C_{12}H_7OBr_3$ 3,5,4'-Tribrom-2-oxy-diphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 103.

$C_{12}H_7O_3N_3$ Dinitroresorcinphentriazol (K. Elbs) 108, 218.

$C_{12}H_9OBr_2$ 3,5-Dibrom-2-oxy-diphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 102.

$C_{12}H_9O_3N_3$ Resorcinphentriazol (K. Elbs) 108, 218.

$C_{12}H_{10}ON_3$ p-Aminophenolphentriazol (K. Elbs) 108, 218.

$C_{12}H_{14}O_4N_3$ Triacetyldiamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 78.

$C_{12}H_{10}O_3N_3$ Di-o-acetylamidophenetol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 83.

$C_{12}H_{17}O_3N_3$ Metadimethoxyphenyläthylketon, Semicarbazon (F. Mauthner) 107, 106.

$C_{12}H_{22}O_3N_3$ „Oxyfenchon“, Disemicarbazon (S. Nametkin u. W. Choehrjakoff) 108, 87.

— 12 IV —

$C_{12}H_7ON_2Cl_2$ Dichlorphenolphentriazol (K. Elbs) 108, 210.

$C_{12}H_7ON_2Br_2$ Dibromphenolphentriazol (K. Elbs) 108, 210.

$C_{12}H_7O_2N_2Br_2$ Dibromresorcinphentriazol (K. Elbs) 108, 219.

C_{13} -Gruppe.

$C_{13}H_{10}N_3$ μ -Phenylbenzimidazol (O. Fischer u. Friedr. von Mann-Tiechler) 107, 45.

$C_{13}H_{16}O_6$ Metadimethoxybenzoylessigester (F. Mauthner) 107, 104.

— 13 III —

$C_{13}H_9O_3N_3$ Benzoyl-2,6-dinitrophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 75.

$C_{13}H_9OBr_3$ 3,5,4'-Tribrom-2-oxy-diphenyl, Methyläther (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 103.

$C_{13}H_9O_3N_3$ Salicylsäurephentriazol (K. Elbs) 108, 214.

$C_{13}H_{10}O_3N_4$ Nitroanisolphentriazol (K. Elbs) 108, 211.

$C_{13}H_{16}O_4N_3$ Triacetyl-o-diamido-p-kresol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 83.

$C_{13}H_{22}O_3N_3$ Butantricarbonsäurehydrazid, Acetylverb. (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 186.

$C_{13}H_{25}O_3N_3$ Butan- α - β , β -tricarbaminsäureester (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 189.

— 13 IV —

$C_{13}H_7O_3N_2Br$ Benzoyl-4-brom-2,6-dinitrophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 76.

$C_{13}H_{11}O_3N_2S$ Monotoluolsulfonyldiaminophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 79.

C₁₄-Gruppe.

- C₁₄H₁₁O₂** 3-Aceto-2-oxy-diphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 108.
5-Aceto-2-oxy-diphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 108.
- C₁₄H₁₁O₃** 2-Methoxy-diphenyl-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 111.
- C₁₄H₉N₃** μ -Phenyl-tolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 22.
- C₁₄H₁₁N₃** μ -3-Amidophenyl-p-tolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 25.
 μ -o-Amidophenyl-p-tolimidazol (dieselben) 107, 26.
 μ -p-Aminophenyltolimidazol (dieselben) 107, 26.
- C₁₄H₁₄O** 5-Äthyl-2-oxy-diphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 107.
- C₁₄H₁₄O₂** 3,5-Di-[oxymethyl]-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 104.
- C₁₄H₁₄S₂** o,o'-Dimethyl-dimercapto-triphenyl (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 371.
- C₁₄H₁₆N₄** Aminobenzolazodimethylanilin (K. Elbs) 108, 224.
- C₁₄H₁₄O₄** „Oxyfenchon“, Acetylderivat d. Glykols (S. Nametkin u. W. Chochrjakoff) 108, 38.

— 14 III —

- C₁₄H₁₁N₂Cl** μ -2-Chlorphenyltolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 24.
- C₁₄H₁₃OBr₂** 3,5-Di-[brommethyl]-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 104.
- C₁₄H₁₃OS** p-Methylmercapto-benzophenon (K. Brand u. W. Vogt) 107, 389.
- C₁₄H₁₃Cl₂S₂** 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlorbiphenyl (K. Brand u. W. Groebe) 108, 11.
- C₁₄H₁₃O₂N** 3-Aceto-2-oxy-biphenyl, Oxim (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 107.

— 14 IV —

- C₁₄H₉O₂N₂Br** stab. o-Nitrobenzoyl-3-bromindazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 313.
- C₁₄H₁₁O₂ClS** 2-Oxy-4-chlorphenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 12.
- C₁₄H₁₃ON₂S** 9-Dimethylaminophentiazon (Dimethylthionolin (G. Heller) 108, 267.
- C₁₄H₁₃ONS** p-Methylmercapto-benzophenon-Oxim (K. Brand u. W. Vogt) 107, 390.
- C₁₄H₁₄O₄N₂S₂** 3-Dimethylaminoindophenol-1-thiosulfonsäure (Phenolblau-thiosulfonsäure) (G. Heller) 108, 267.

— 14 V —

- C₁₄H₁₃ONClS** 4-Chlor-2-benzoylamino-phenyl-methylsulfid (K. Brand u. W. Groebe) 108, 8.
- C₁₄H₁₃O₂N₂ClS₂** 3-Dimethylamino-3'-chlorindophenol-1-thiosulfonsäure (G. Heller) 108, 268.

C₁₅-Gruppe.

- C₁₅H₁₁O** 3-Allyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 108.
o-Oxy-biphenyl-allyläther (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 108.
3-Propenyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 109.
- C₁₅H₁₁O₂** 5-Aceto-2-oxy-biphenyl-methyläther (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 105.

- $C_{15}H_{14}O_2$ 2-Oxy-biphenyl-propionat (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 111.
 5-Propionyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 111.
 $C_{15}H_{14}N_2$ 1-Benzyl-3-methyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 810.
 1-Benzyl-5-methyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 808.
 2-Benzyl-3-methyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 809.
 2-Benzyl-5-methyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 808.
 $C_{15}H_{16}O$ 8-Propyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 110.
 5-Propyl-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 111.

— 15 III —

- $C_{15}H_{11}O_2N_3$ stab. o-Nitrobenzoyl-3-methyl-indazol (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 811; lab. Form 811; stab. m-~; stab. p-~; lab. p-~.
 $C_{15}H_{11}O_2Cl$ o-Chloraceto-phenol, Benzoesäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 354.
 $C_{15}H_{11}O_4N_3$ Acetylsalicylsäurephentriazol (Aspirinphentriazol (K. Elbs) 108, 214.
 $C_{15}H_{13}O_5N_4$ m-Nitrophenylacetaldehyd, Kond.-Produkt mit m-Nitrobenzhydrazid (Th. Curtius u. E. Kennigott) 107, 102.
 $C_{15}H_{14}ON_2$? (F. Ishiwara) 108, 199.
 $C_{15}H_{14}O_4N_3$ Additionsprodukte von Pikrinsäure an d. Ammonsalz d. 1-Nitroso-5-m-nitrophenyl-3-pyrazolidons (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 97.
 $C_{15}H_{16}ON$ Hydrochalkonoxim (P. Pfeiffer) 108, 348.
 $C_{15}H_{16}O_2N_3$ 3-Aceto-2-oxy-biphenyl, Semicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 107.
 5-Aceto-2-oxy-biphenyl, Semicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 106.
 $C_{15}H_{17}O_5N_3$ Acetessigester-m-nitrozimtsäurehydrazid (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 93.

 C_{16} -Gruppe.

- $C_{16}H_{14}O_3$ Oxy-methoxy-chalkon (P. Pfeiffer) 108, 355.
 $C_{16}H_{16}O$ 8-Propenyl-2-oxy-biphenyl-methyläther (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 109.

— 16 III —

- $C_{16}H_{16}O_2N_4$ β -Nitroso- α -naphtholphentriazol (K. Elbs) 108, 281.
 $C_{16}H_{18}ON_3$ p-Oxybenzol-azo- β -naphthylamin (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 27.
 $C_{16}H_{18}O_5N$ 2-Oxy-1-keto-hydrinden, Phenylurethan (F. Ishiwara) 108, 198.
 $C_{16}H_{18}O_3N_3$ Benzal-m-Nitrozimtsäurehydrazid (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 92.
 $C_{16}H_{18}O_4N_3$ Benzoyl-m-nitrozimtsäurehydrazid (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 93.
 Metadimethoxyphenylmethylketon, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) 107, 106.
 $C_{16}H_{18}O_4Cl$ o-Chloraceto-p-methoxyphenol, Benzoesäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 352.
 $C_{16}H_{18}O_3N_3$ m-Nitrozimtsäure-p-tolylharnstoff (Th. Curtius u. E. Kennigott) 107, 101.
 $C_{16}H_{18}O_2N_4$ Acetylamino-phenyläthylätherphentriazol, Phenacetinphentriazol (K. Elbs) 108, 216.
 $C_{16}H_{17}O_2N$ o-[N-Methyl-phenyl-glycyl]-p-kresol (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 355.
 4-Methoxyhydrochalkonoxim (P. Pfeiffer) 108, 350.

- C₁₆H₁₇O₂N** o-[α -Methyl-phenylglycyl]-p-kresol (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 356.
C₁₆H₁₇O₂N₂ 5-Aceto-2-oxy-biphenyl-methyläther, Semicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 105.
C₁₆H₁₇N₂J 1,3-Dimethyl-2-benzyl-indazolium-jodid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 310.
 2,3-Dimethyl-1-benzyl-indazolium-jodid (K. v. Auwers u. A. Lohr) 108, 311.
C₁₆H₁₈O₅N₂ **C₁₆H₂₀O₅N₂** Pentaacetyldiamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 78.
 Butantricarbonsäurehydrazid, Acetonverb. (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 186.

— 16 IV —

- C₁₆H₁₄ON₂S** 5-Dimethylamino-1-mercaptobenzothiazol, Benzoylverb. (G. Heller) 108, 268.
C₁₆H₁₄O₂N₂S m-Nitrocinnamyl-phenyl-thiosemicarbazid (Th. Curtius u. P. A. Bleicher) 107, 94.
C₁₆H₁₄ON₂S 5-Dimethylamino-1-iminobenzothiazol, Benzoylverb. (G. Heller) 108, 266.

C₁₇-Gruppe.

- C₁₇H₁₅N₂** μ -Phenylnaphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Elflein u. Kurt Müller) 107, 49.
C₁₇H₁₅N 2-Methyl-4-benzylchinolin (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 98.
C₁₇H₁₅N₃ Chinolinfarbbase (E. Rosenhauer, A. Schmidt u. W. Schleifenbaum) 107, 238.
C₁₇H₁₆O₄ 4'-Oxy-2,3-dimethoxychalkon (P. Pfeiffer) 108, 352.
C₁₇H₁₆O Tetrahydrocinnamylidenacetophenon (P. Pfeiffer) 108, 349.

— 17 III —

- C₁₇H₁₁N₂Cl** μ -o-Chlorphenylnaphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 29.
C₁₇H₁₂ON₂ μ -o-Oxyphenylnaphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 30.
C₁₇H₁₄O₂N₄ Chinolinfarbbase (E. Rosenhauer, A. Schmidt u. W. Schleifenbaum) 107, 238.
C₁₇H₁₄N₃Br Chinolinfarbbase (E. Rosenhauer, A. Schmidt u. W. Schleifenbaum) 107, 238.
C₁₇H₁₆O₂Cl o-Chloraceto-p-methoxy-phenol, Anissäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 354.
 2-Chloraceto-5-methoxy-phenol, Anissäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 356.
C₁₇H₁₆N₃Br₂ Chinolinfarbbase, Kond.-Prod. mit p-Bromphenylhydrazin (E. Rosenhauer, A. Schmidt u. W. Schleifenbaum) 107, 238.
C₁₇H₁₆O₂N₂ Metadimethoxyberzoylessigester, Kond.-Produkt mit Phenylhydrazin (F. Mauthner) 107, 105.
C₁₇H₁₆N₃Br Bromadditionsprodukte d. Chinaldinisobase, Kond. mit Phenylhydrazin (E. Rosenhauer, A. Schmidt u. W. Schleifenbaum) 107, 237.
C₁₇H₁₇O₂N N-Acetyl-o-phenyl-glycyl-p-kresol (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 357.
C₁₇H₁₆ON Tetrahydrocinnamylidenacetophenonoxim (P. Pfeiffer) 108, 349.

— 17 IV —

- C₁₇H₁₅O₂N₄Br** Chinolinfarbbase, Kond.-Prod. mit p-Nitrophenylhydrazin (E. Rosenhauer, A. Schmidt u. W. Schleifenbaum) 107, 238.

C₁₈-Gruppe.

- C₁₈H₁₄N₄** Diphenylaminphentriazol (K. Elbs) 108, 226.
C₁₈H₁₆O₄ Oxymethoxychalkon, Acetylderivat (P. Pfeiffer) 108, 355.
C₁₈H₁₈O₄ o-Vanilliumethyläther (P. Pfeiffer) 108, 353.
 — 18 III —
C₁₈H₉O₁₀N₆ Pentanitrodiphenylamin-phentriazole (Schmp. 244° u. 249°)
 (K. Elbs) 108, 229, 230.
C₁₈H₁₂O₂N₆ Resorcindiphentriazol (K. Elbs) 108, 219.
C₁₈H₁₂O₃N₆ m-Nitrobenzolazophenolphentriazol (K. Elbs) 108, 212;
 p-Nitrobenzolazophenolphentriazol (K. Elbs) 108, 212.
C₁₈H₁₃ON₅ Diphenylnitrosaminphentriazol (K. Elbs) 108, 227.
C₁₈H₁₅O₄N₅ p-Nitrosodiphenylaminphentriazol (K. Elbs) 108, 228.
C₁₈H₁₄ON₅ N-4-Carboxyanilido- μ -methylnaphtimidazol (O. Fischer, G.
 Seufert u. H. Hojer) 107, 38.
C₁₈H₁₄ON₅ 5-[Benzol-azo]-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig)
 108, 112.
C₁₈H₁₄ON₄ N-Anilido- μ -methylnaphtimidazol, Nitrosamin (O. Fischer
 u. E. Thiel) 107, 18.
C₁₈H₁₄O₃N₄ Diphenylaminphentriazoloxyd (K. Elbs) 108, 227.
C₁₈H₁₄O₃N₄ o-Nitrobenzolazodiphenylamin (K. Elbs) 108, 224.
C₁₈H₁₄O₃N₄ m-Nitrozimtsäuredihydrazid (Th. Curtius u. P.A. Bleicher)
 107, 92.
C₁₈H₁₇O₄Br o-[α -Brompropio]-p-Kresol, Anissäureester (K. v. Auwers u.
 O. Jordan) 107, 356.
C₁₈H₁₉NJ 2-Methyl-4-benzylchinolin, Jodmethylat (E. Rosenhauer u.
 Th. Grafenberger) 108, 94.
C₁₈H₁₈N₄S₄ Bis-(Dimethylamino-benzothiazol)-disulfid (G. Heller) 108,
 265.
C₁₈H₂₁O₄N Metadimethoxyphenyl-äthylcarbinol, Phenylurethanderivat
 (F. Mauthner) 107, 107.
 Trimethoxyhydrochalkon, Oxim (P. Pfeiffer) 108, 354.

— 18 IV —

- C₁₈H₁₄O₂N₂S** 9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxo-benzonaphto-parathiazim
 (Brillantalarinblau) (G. Heller) 108, 268.
C₁₈H₁₄O₂N₂S₂ 9-Dimethylamino-6-oxy-5-oxo-naphtoparathiazim-2-sulfo-
 säure (G. Heller) 108, 270.
C₁₈H₁₆O₂N₂S₂ 11-Dimethylamino-2-oxindonaphtol-6-sulfosäure-13-thiosul-
 fonsäure (G. Heller) 108, 269.

C₁₉-Gruppe.

- C₁₉H₁₅N₃** N-Anilido- μ -phenylbenzimidazol (O. Fischer u. Friedr.
 von Mann-Tiechler) 107, 43.
C₁₉H₁₇N₃ Methyl-N-Anilido- μ -methylnaphtimidazol (O. Fischer u. E.
 Thiel) 107, 19.
C₁₉H₁₉O₅ 4'-Oxy-2,3-dimethoxychalkon, Acetylverb. (P. Pfeiffer) 108,
 352.

— 19 III —

- C₁₉H₁₁O₂Br₃** 3,5,4'-Tribrom-2-oxy-biphenyl, Benzoylderivat (K. v. Auwers
 u. G. Wittig) 108, 103.
C₁₉H₁₄ON₄ N-Anilido- μ -phenylbenzimidazol, Nitrosamin (O. Fischer
 u. Friedr. von Mann-Tiechler) 107, 44.
C₁₉H₁₅O₂N₃ N-4-Carboxyanilido- μ -methylnaphtimidazol (O. Fischer, G.
 Seufert u. H. Hojer) 107, 38.
C₁₉O₁₉O₄N O,N-Diacetyl-o-phenyl-glycyl-p-kresol (K. v. Auwers u. O.
 Jordan) 107, 357.

C₂₀-Gruppe.

C₂₀H₁₈N₄ Phenylglyoxalosazon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 849.
C₂₀H₁₈S o-Methylmercapto-triphenyl-methan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 865.

— 20 III —

C₂₀H₁₄O₂N₂ o-Benzoylamino- μ -phenylbenzoxazol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 77.
C₂₀H₁₈ON₄ Acetyldiphenylaminophentriazol (K. Elbs) 108, 226.
C₂₀H₁₈O₂N₂ Dibenzoylamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 78.
C₂₀H₁₈Cl₂S 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-chlormethan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 15.
C₂₀H₁₇ON₃ N-Anilido- μ -methylnaphthimidazol, Acetylverb. (O. Fischer u. E. Thiel) 107, 18.
C₂₀H₁₇ClS 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan (K. Brand und W. Groebe) 108, 14.
 o-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 866.
C₂₀H₁₈OS p-Methylmercaptotriphenyl-carbinol (K. Brand u. W. Vogt) 107, 887.
C₂₀H₂₀O₂N₄ Tetraacetylamidodiphenochinon (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 84.
C₂₀H₂₂O₂N₄ Tetraacetylamidodiphenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 85.

— 20 IV —

C₂₀H₁₄O₂N₂Cl μ -2-Chlorphenyl-tolimidazol, Pikrat (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 24.
C₂₀H₁₇OClS 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-carbinol (K. Brand u. W. Groebe) 108, 18.
C₂₀H₁₈O₂N₂S 9-Diäthylamino-6-oxy-5-oxo-benzonaphtho-parathiazim (G. Heller) 108, 271.
C₂₀H₂₀O₂N₂S₂ Di-o-toluolsulfonylamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 80.

C₂₁-Gruppe.

C₂₁H₂₀N₄ 1,2-Diketo-hydrinden, Osazon (F. Ishiwara) 108, 199.
C₂₁H₂₀S o-Äthylmercapto-triphenylmethan (K. Brand u. H. Stein) 108, 25.
C₂₁H₂₀S₂ o-o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 867.
 p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-methan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 877.

— 21 III —

C₂₁H₁₆O₂N 8-Anilido-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 854.
C₂₁H₁₆O₂N₃ N-p-Oxyanilido- μ -furylnaphthimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 80.
C₂₁H₁₇O₂N₆ N- μ -Toluido- μ -3-Nitrophenyltolimidazol, Nitrosamin (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 24.
C₂₁H₁₇Cl₂S₂ 2,2'-Dimethyl-dimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-chlormethan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 16.
C₂₁H₁₈O₂N₄ N- μ -Toluido- μ -3-Nitrophenyltolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 24.
C₂₁H₁₈O₂N₂ Di-o-benzoylamidoanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 81.
C₂₁H₁₈N₂Cl N-Paratoluido- μ -(2-chlorphenyl)-tolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 28.
C₂₁H₁₈Cl₂S₂ 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-methan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 16.

- $C_{21}H_{19}O_2N$ 5-Äthyl-2-oxy-diphenyl, Phenylurethan (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 107.
 $C_{21}H_{19}ClS$ o-Äthylmercapto-triphenyl-chlormethan (K. Brand und H. Stein) 108, 25.
 $C_{21}H_{19}ClS_2$ o-o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 868.
 p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-chlormethan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 877.
 $C_{21}H_{20}OS$ o-Äthylmercapto-triphenyl-carbinol (W. Brand u. H. Stein) 108, 24.
 $C_{21}H_{20}OS_2$ p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol (K. Brand u. W. Vogt) 107, 889.

— 21 IV —

- $C_{21}H_{17}ON_4Cl$ N-p-Toluido- μ -(2-chlorphenyl)-tolimidazol, Nitrosamin (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 23.
 $C_{21}H_{18}ON_3Cl$ Triaminoanisol, Chinoxalinderivat (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 87.
 $C_{21}H_{18}OCl_2S_2$ 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlortriphenyl-carbinol (K. Brand u. W. Groebe) 108, 15.
 $C_{21}H_{22}O_2N_2S_2$ Di-o-toluolsulfonyl-amidoanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 82.

 C_{22} -Gruppe.

- $C_{22}H_{13}S_2$ o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-methan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 870.
 p,p',p''-Trimethyl-trimercapto-triphenyl-methan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 882.

— 22 III —

- $C_{22}H_{18}O_2N_3$ N-4-Carboxyanilido- μ -furylnaphtimidazol (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 38.
 $C_{22}H_{17}O_2N$ 6-Methyl-3-anilido-flavon (III) (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 845.
 $C_{22}H_{17}O_2N$ 6-Methoxy-3-anilido-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 106, 852.
 $C_{22}H_{19}Cl_2S_2$ 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylchlor-methan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 18.
 $C_{22}H_{19}O_2N$ 8-Allyl-2-oxybiphenyl, Phenylurethan (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 108.
 3-Propenyl-2-oxy-biphenyl, Phenylurethan (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 109.
 $C_{22}H_{19}Cl_2S_2$ 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenylmethan (K. Brand u. W. Groebe) 108, 18.
 $C_{22}H_{21}O_2N$ 8-Propyl-2-oxy-biphenyl, Phenylurethan (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 110.
 5-Propyl-2-oxy-biphenyl, Phenylurethan (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 112.
 $C_{22}H_{21}ClS_2$ o,o',o''-Trimethyl-trimercapto-triphenyl-chlormethan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 871.
 p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-chlormethan (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 881.
 $C_{22}H_{23}OS_2$ o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carbinol (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 869.
 p,p',p''-Trimethyl-trimercapto-triphenyl-carbinol (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 879.
 $C_{22}H_{24}O_2S_2$ o-Methylmercapto-triphenyl-methan, Kond.-Prod. mit Dimethylsulfat (K. Brand u. O. Stallmann) 107, 866.
 $C_{22}H_{25}O_2N_2$ Dinitroresorcinpentriazol-naphtalin (K. Elbs) 108, 219.

— 22 IV —

- $C_{17}H_{16}O_2NBr$ 6-Methyl-3-[p-bromanilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 847.
 $C_{17}H_{16}OCl_3S_2$ 2,2',2''-Trimethyl-trimercapto-5,5'5''-trichlortriphenyl-carbinol (K. Brand u. W. Groebe) 108, 17.
 $C_{22}H_{22}O_4ClS_2$ 2-Methylmercapto-5-chlortriphenyl-methan-Dimethylsulfat (K. Brand u. W. Groebe) 108, 14.

 C_{22} -Gruppe.

- $C_{22}H_{19}N_3$ Benzol-azo- β -benzyl-naphtylamin (O. Fischer, Friedr. Elflein u. Kurt Müller) 107, 48.
 $C_{22}H_{21}N_4$ N-p-Dimethylamidoanilido-tolimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 28.
 $C_{22}H_{24}S_2$ o,o'-Diäthyl-dimercapto-triphenyl-methan (K. Brand u. H. Stein) 108, 26.

— 23 III —

- $C_{22}H_{16}O_4N_2$ N-2,4-Dinitroanilido- μ -phenylnaphtimidazol (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 86.
 $C_{22}H_{16}O_2N_4$ N-p-Oxyanilido- μ -phenylnaphtimidazol, Nitrosamin (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 28.
 $C_{22}H_{16}N_3Cl$ Benzol-azo- β -naphtylamin, Kond.-Prod. mit o-Chlorbenzaldehyd (O. Fischer u. E. Thiel) 107, 20.
 $C_{22}H_{17}ON_3$ Benzol-azo- β -naphtylamin, Kond. mit p-Oxybenzaldehyd (O. Fischer u. E. Thiel) 107, 21.
 p-Oxybenzol-azo- β -naphtylamin, Benzalderivat (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 28.
 $C_{22}H_{17}O_2N_3$ N-p-Oxy- μ -o-oxyphenyl-naphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 80.
 $C_{22}H_{19}O_2N$ 6-Methyl-3-[2''-methylanilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 350.
 6-Methyl-3-[3''-methylanilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 350.
 6-Methyl-3-[4''-methylanilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 350.
 $C_{22}H_{19}O_3N$ 6-Methoxy-3-[2''-methylanilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 353.
 6-Methyl-4'-methoxy-3-anilido-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 351.
 $C_{22}H_{19}O_4N$ 6-Methoxy-3-[4''-methoxy-anilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 353.
 $C_{22}H_{20}O_2N_4$ Diacetylverb. d. Base $C_{16}H_{16}N_4$ (O. Fischer u. Friedr. von Mann-Tiechler) 107, 40.
 $C_{22}H_{21}O_3N$ o-[N-Methyl-phenylglycyl]-p-kresol, Benzoesäureester (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 358.
 $C_{22}H_{24}OS_2$ o,o'-Diäthyl-dimercapto-triphenyl-carbinol (K. Brand u. H. Stein) 108, 26.
 $C_{22}H_{21}O_3N_2$ Butantricarbonsäure-p-toluidid (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 189.

— 23 IV —

- $C_{22}H_{16}O_2N_2Cl$ N-p-Nitranilido- μ -o-chlorphenylnaphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 31.
 $C_{22}H_{16}ON_2Cl$ N-p-Oxyanilido- μ -o-chlorphenylnaphtimidazol (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 29.

C₂₄-Gruppe.

C₂₄H₁₉N 2-Benzal-4-Benzylchinaldin (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 95.

— 24 III —

C₂₄H₁₆O₂N₄ N-4-Carboxybenzol- μ -phenylnaphtimidazol, Nitrosamin (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 86.

C₂₄H₁₆O₄N₄ N-2-Carboxyanilido- μ -phenylnaphtimidazol, Nitrokörper (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 88.

C₂₄H₁₆O₅N₆ o-Nitrobenzolzoresorcin (K. Elbs) 108, 217.

C₂₄H₁₇O₃N₃ N-2-Carboxyanilido- μ -phenylnaphtimidazol (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 82.

N-4-Carboxybenzol- μ -phenylnaphtimidazol, Kondensationsprod. mit Benzaldehyd (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 85.

C₂₄H₁₈ON₄ 3,5-Dis-[benzol-azo]-2-oxy-biphenyl (K. v. Auwers u. G. Wittig) 108, 112.

C₂₄H₁₈O₂N 6-Methyl-8-anilido-flavon, Acetylderivat (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 846.

C₂₄H₂₀NCl 2-Benzal-4-Benzylchinaldin, salzs. Salz (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 95.

C₂₄H₂₁O₂N 6-Methoxy-3-[2'',4-dimethyl-anilido]-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 858.

C₂₄H₂₃O₂N o-[p-Methoxy-phenylglycyl]-p-kresol, N-Anisylderivat (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 852.

C₂₄H₂₅O₂N₂ 2-m-Nitrobenzal-4-benzylchinaldin (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 98.

C₂₅-Gruppe.

C₂₅H₂₁N 1-Methyl-2-phenyläthyl-4-phenylmethylen-chinolindihydrid-1,4 (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 96.

— 25 III —

C₂₅H₁₇O₂N 4-Benzylchinophtalon (E. Rosenhauer u. W. Grafenberger) 108, 98.

C₂₅H₂₃NJ 2-Benzal-4-Benzylchinaldin, Jodmethylat (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 96.

C₂₅H₂₅O₂N₃ Butantricarbonsäuretrianilid (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 188.

C₂₅H₂₇ClS₃ o,o',o''-Triäthyltrimercapto-triphenyl-chlormethan (K. Brand u. H. Stein) 108, 28.

C₂₅H₂₉OS₃ o,o',o''-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbinol (K. Brand u. H. Stein) 108, 27.

C₂₅H₂₉O₂N₆ Butenyltriphenylharnstoff (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 192.

C₂₆-Gruppe.

C₂₆H₂₀N₄ Benzalverb. der Base C₁₀H₁₀N₄ (O. Fischer u. Friedr. von Mann-Tiechler) 107, 41.

C₂₆H₂₄N₂ 2-p-Dimethylaminobenzal-4-benzylchinaldin (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 97.

C₂₆H₂₆N o-Azobenzylanilin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 286.

— 26 III —

C₂₆H₁₈O₂N₆ Dinitrosodianilidoazoxystilben (K. Elbs, H. Nacken u. H. Hofmann) 108, 241.

- $C_{26}H_{19}ON_6$ Benzalverb. d. Base $C_{10}H_{16}N_4$, Nitrosamin (O. Fischer u. Friedr. von Mann-Tiechler) 107, 41.
 $C_{26}H_{19}O_2N_5$ N-4-Carboxybenzol- μ -phenylnaphtimidazol, Acetylverb. (O. Fischer, G. Seufert u. H. Hojer) 107, 35.
 $C_{26}H_{19}O_3N_5$ Oxybenzalverb. d. Körpers $C_{10}H_{16}ON_4$, Nitrosamin (O. Fischer u. Friedr. von Mann-Tiechler) 107, 42.
 $C_{26}H_{20}O_2N_4$ Oxybenzalverb. d. Körpers $C_{10}H_{16}ON_4$ (O. Fischer und Friedr. von Mann-Tiechler) 107, 42.
 $C_{26}H_{24}ON_4$ o-Azoxybenzylanilin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 236.

— 26 IV —

- $C_{26}H_{20}ON_4Br_2$ Dianilidoazoxystilbenbromid (K. Elbs, H. Nacken u. H. Hofmann) 108, 248.

 C_{27} -Gruppe.

- $C_{27}H_{20}O_4N_3$ Tribenzoyldiamidophenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 77.
 $C_{27}H_{21}O_3N_3$ Benzol-azo- β -naphtylamin, Oxybenzalverb., Diacetylverb. (O. Fischer u. E. Thiel) 107, 21.
 N-2-Oxyanilido- μ -phenylnaphtimidazol, Diacetylverb. (O. Fischer u. E. Thiel) 107, 21.
 $C_{27}H_{27}N_3J$ 2-p-Dimethylaminobenzal-4-benzylchinaldin, Jodmethylat (E. Rosenhauer u. Th. Grafenberger) 108, 97.

— 27 IV —

- $C_{27}H_{23}O_6N_3S$ Dibenzoylamidotoluolsulfonylphenol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 80.

 C_{28} -Gruppe.

- $C_{28}H_{26}N_4$ o-Azobenzyl-o-toluidin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 237.
 o-Azobenzyl-p-toluidin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 238.

— 23 III —

- $C_{28}H_{26}O_4N_3$ Tribenzoylamidoanisol (E. Fromm u. R. Ebert) 108, 86.
 $C_{28}H_{25}O_9N_3$ Butantricarbonsäurehydrazid, Nitrobenzalverb. (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 185.
 $C_{28}H_{26}ON_3$ Azoxybenzol-bis-azo-dimethylanilin (K. Elbs) 108, 224.
 $C_{28}H_{28}ON_4$ o-Azobenzyl-p-toluidin (K. Elbs u. M. Gaumer) 108, 238.
 $C_{28}H_{28}O_3N_6$ Butantricarbonsäurehydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 184.
 $C_{28}H_{26}O_6N_6$ Butantricarbonsäurehydrazid, Benzoylverb. (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 186.
 Butantricarbonsäurehydrazid, Salicylverb. (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 185.

— 28 IV —

- $C_{28}H_{25}O_9N_6Cl_2$ Butantricarbonsäurehydrazid, Chlorbenzalverb. (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 185.

 C_{29} -Gruppe.

- $C_{29}H_{21}ON$ 1-Phenyl-2,6-diphenyl-4-(4-Chino)-1,4-dihydropyridin, freie Anhydrobase (W. Dilthey) 107, 12.
 $C_{29}H_{21}O_3N$ 6-Methyl-8-anilido-flavon, Benzoylderivat (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 347.
 $C_{29}H_{21}O_4N$ 6-Methyl-4,4''-dimethoxy-8-anilido-flavon (K. v. Auwers u. O. Jordan) 107, 351.
 $C_{29}H_{25}ON_2$ 1-(8-Amidophenyl)-2,6-diphenyl-4-chinopyridan (W. Dilthey) 108, 336.

- $C_{20}H_{20}ON_2$ 1-(4-Amidophenyl)-2,6-diphenyl-4-chinopyridan (W. Dilthey) 108, 388.
 $C_{19}H_{18}O_4N$ 1-Phenyl-2,6-diphenyl-4-(4-Chino)-1,4-dihydropyridin, Monohydrat (W. Dilthey) 107, 12.
 $C_{20}H_{20}O_3N$ 1-Phenyl-2,6-diphenyl-4-(4-Chino)-1,4-dihydropyridin, Dihydrat (W. Dilthey) 107, 11.

— 29 IV —

- $C_{19}H_{21}O_3N_2Br$ 1-(8-Nitrophenyl)-2,6-diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyridiniumbromid (W. Dilthey) 108, 385.
 $C_{19}H_{22}ONCl$ 1-Phenyl-4-(4-oxyphenyl)-2,6-diphenylpyridiniumchlorid (neutral), . . . + $\frac{1}{2}$ HCl (halbsauer) (W. Dilthey) 107, 10.
 $C_{20}H_{22}O_3NBr$ 1-Phenyl-2,4,6-[tri-(4-oxyphenyl)]-pyridiniumbromid (W. Dilthey) 108, 340.
 $C_{20}H_{23}ON_2Cl$ 1-(4-Amidophenyl)-2,6-diphenyl-4-chinopyridan, Chlorid (W. Dilthey) 108, 388.

 C_{30} -Gruppe.

- $C_{30}H_{21}O_2N_2$ p-Oxybenzol-azo- β -naphthylamin, Dibenzoylverb. (O. Fischer, Friedr. Stauber u. W. Hild) 107, 28.
 $C_{30}H_{23}ON$ 1-(4-Methylphenyl)-2,6-diphenyl-4-chino-1,4-dihydropyridin (W. Dilthey) 107, 14.
 $C_{30}H_{24}ON_2$ Diacetyldianilidoazoxystilben (K. Elbs, H. Naeken u. H. Hofmann) 108, 241.
 $C_{30}H_{27}O_2N$ 1-(4-Methylphenyl)-2,6-diphenyl-4-chino-1,4-dihydropyridin, Hydrat (W. Dilthey) 107, 14.

 C_{31} -Gruppe.

- $C_{31}H_{23}O_2N_2$ 1-(8-Amidophenyl)-2,6-diphenyl-4-chinopyridan, Acetylderivat (W. Dilthey) 108, 387.
 1-(4-Amidophenyl)-2,6-diphenyl-4-chinopyridan, Acetylderivat (W. Dilthey) 108, 389.
 $C_{31}H_{24}O_2N_2$ Butantricarbonsäurehydrazid, Tolylverb. (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 185.

 C_{35} -Gruppe.

- $C_{35}H_{27}ON$ 1-Phenyl-2,6-diphenyl-4-(4-Chino)-1,4-dihydropyridin, Benzoladditionsprodukt (W. Dilthey) 107, 12.

 C_{36} -Gruppe.

- $C_{36}H_{29}ON$ 1-(4-Methylphenyl)-2,6-diphenyl-4-chino-1,4-dihydropyridin, Benzoladditionsprodukt (W. Dilthey) 107, 14.

 C_{46} -Gruppe.

- $C_{46}H_{40}O_2N_2$ Butantricarbonsäurehydrazid, Benzophenonverb. (Th. Curtius u. R. Gund) 107, 186.

 C_{59} -Gruppe.

- $C_{59}H_{43}O_2N_2Cl$ 1-Phenyl-4-(4-oxyphenyl)-2,6-diphenylpyridiniumchlorid (merichinoïdes Salz) (W. Dilthey) 107, 11.

